Thèse de Jean-François Robillard, Lille 1, 2008

N° d'ordre : 4202

Thèse

Présentée à

l'Université des Sciences et Technologies de Lille - Lille I
par

Jean-François ROBILLARD

pour l'obtention du

Grade de Docteur en Micro et Nano technologies, Acoustique et Télécommunications

Étude par Acoustique Picoseconde des Vibrations Individuelles et Collectives de Nanostructures Organisées

présentée et soutenue publiquement le 22 juillet 2008.

Membres du jury :	Bahram	DJAFARI-ROUHANI	**Président**
	Natalia	DEL FATTI	**Rapporteur**
	Bertrand	AUDOIN	**Rapporteur**
	Bernard	PERRIN	**Examinateur**
	Arnaud	DEVOS	**Directeur de thèse**

© 2009 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

© 2009 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

À Michel

© 2009 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

© 2009 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Merci...

Ce travail de thèse a été réalisé au sein de l'Institut d'Électronique, Microélectronique et de Nanotechnologie, dirigé par Alain Cappy *et de l'Institut Supérieur d'Électronique et du Numérique dirigé par* Pierre Giorgini *qui succède à* Léon Carrez. *Je les remercie, ainsi que tous les personnels de ces établissements, pour l'accueil et le cadre de travail stimulant et sympathique qu'ils m'ont offert.*

Je remercie chaleureusement les membres du jury, Bahram Djafari-Rouhani *président,* Natalia Del Fatti *et* Bertrand Audoin *rapporteurs et* Bernard Perrin *examinateur, pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail. Je fus très honoré de soutenir cette thèse devant eux.*

Arnaud Devos, *mon directeur de thèse, m'a proposé ce projet et a tout fait pour rendre possible sa réalisation. Merci pour tout ce que j'ai appris durant ces années, et pas seulement sur le plan scientifique.*

Rien n'eût été possible sans Pascal Ancey, *mon responsable chez STMicroelectronics. Tout d'abord parce que ce travail fut cofinancé par STMicroelectronics et le CNRS. Surtout,* Pascal *a suivi mes travaux avec beaucoup d'attention et je profite de cette page pour lui dire toute mon estime.*

Un très grand merci à Isabelle Roch-Jeune *pour m'avoir formé et aidé lors de mes travaux en salle blanche. J'apprécie sa rigueur et sa disponibilité.*

Je voudrais remercier également tous ceux qui m'ont apporté de l'aide en centrale de technologie : André Leroy, Annie Fattorini, Christophe Boyaval, Yves Deblock, Marc François, Michel Muller, François, Sophie, Billel *et je dois en oublier... Merci également à tous les membres du groupe acoustique pour leurs conseils dans tous les domaines et leur accueil. Merci à* Anne-Christine Hladky, Bertrand Dubus, *et* Pascal Mosbah *pour leur aide en simulation par éléments finis.*

Vient le moment de remercier tous mes anciens collègues doctorants, post-doctorants, ex-doctorants, stagiaires... Renaud, Eve, Madjid, Grégory, Alexandre, Olivier, Aurélien, Valérie, Patrick, Fanny, Maxime, Marc, Arnaud *et* Pierre-Adrien. *Chacun à sa manière apporta quelque chose à l'ambiance du bureau. Je ne donnerai pas plus précisions, mais je vous dit merci pour tout ! Merci à tous ceux avec qui j'ai partagé de nombreux déjeuners au Meurein... J'en garderai de très bons souvenirs.* Isabelle, Maxime, Didier, Christophe, Gautier, Mamadou... *tous faisaient des efforts pour rire de mes jeux de mots et moi de même pour leurs blagues !*

© 2009 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Je voudrais dire merci à mes amis, ceux du laboratoire, de Paris XI, du nord et les autres. François-Xavier, Jean-Claude, Anne-Laure, Thomas, Mickael, Emmanuel, Alexandra, Emmanuelle, François, Olivier, Sophie, Sylvain, Matthias, Mathieu, Aurore, Mattia, Yannis, Auxence*, durant ces années, ont eu la patience d'écouter mes récits de nanocubes en vibration et ont partagé avec moi des moments de détente salutaires...*

J'adresse également un merci particulier et affectueux à Fanny*. Enfin, je remercie les membres de ma famille pour leur soutien sans faille dans les bons moments comme dans les mauvais et pour leur affection.*

© 2009 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Table des matières

Introduction **11**

1 Vibrations acoustiques de nano-structures **15**
1.1 Généralités sur les modes acoustiques de nanostructures 16
1.1.1 Différents types de modes 16
1.1.2 Modes propres des nano-objets 18
1.1.3 Modes collectifs d'un ensemble de nano-objets 23
1.2 Techniques expérimentales 24
1.2.1 Pompe-sonde optique 24
1.2.2 Diffusions Brillouin et Raman 25
1.3 Ensembles de nano-objets sans organisation 27
1.3.1 Agrégats métalliques en matrice vitreuse 27
1.3.2 Colloïdes 29
1.3.3 Utilisation de la Résonance Plasmon de Surface 30
1.3.4 Semi-conducteurs et boîtes quantiques 31
1.4 Ensembles ordonnés de nano-objets 33
1.4.1 Opales synthétiques 33
1.4.2 Objets lithographiés 33
1.4.3 Cristaux phononiques hypersoniques 36
1.5 Synthèse 37

2 Aspects expérimentaux **39**
2.1 Problématique 40
2.1.1 Des problèmes de taille 40
2.1.2 La musique des nanos est inaudible ! 41
2.2 Elaboration des réseaux 42
2.2.1 Conception des réseaux 42
2.2.2 Procédé global de réalisation 43
2.2.3 Détournement d'un masqueur électronique ! 46
2.2.4 Illustration des réalisations 51
2.3 Acoustique Picoseconde 52
2.3.1 Généralités 52
2.3.2 Génération d'impulsions acoustiques 56

© 2009 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Jean-François Robillard, Lille 1, 2008

2.3.3 Détection . . . 59
2.3.4 Montage . . . 62
2.4 Nanostructures et acoustique picoseconde . . . 64
2.4.1 Régime « nano » . . . 64
2.4.2 Quelques éléments sur les paramètres expérimentaux . . . 65
2.5 Synthèse . . . 66

3 Modes acoustiques individuels de nano-objets 67
3.1 Expériences sur les cubes d'aluminium . . . 68
3.1.1 Faits expérimentaux . . . 68
3.1.2 Origine acoustique . . . 69
3.1.3 Une contribution des cubes . . . 71
3.1.4 Proportionnalité entre signal et nombre de cubes . . . 73
3.1.5 Interprétation acoustique . . . 74
3.1.6 Amortissement homogène . . . 74
3.2 Modélisation des modes individuels . . . 75
3.2.1 Modes de vibration d'un cube libre . . . 76
3.2.2 Modes de vibration d'un cube fixé par la base . . . 79
3.2.3 Conclusion sur les cubes d'aluminium . . . 80
3.3 Généralisation . . . 82
3.3.1 D'autres objets, des cubes en or . . . 82
3.3.2 Résultats expérimentaux . . . 82
3.3.3 Discussion . . . 84
3.4 Mécanisme de détection . . . 86
3.5 Synthèse . . . 88

4 Modes acoustiques collectifs de nano-objets en réseaux 89
4.1 Mise en évidence de nouveaux modes . . . 90
4.1.1 Faits expérimentaux . . . 90
4.1.2 Méthodologie . . . 94
4.2 Modèle élastique . . . 96
4.2.1 Génération . . . 96
4.2.2 Vitesse du mode collectif . . . 101
4.2.3 Généralisation . . . 104
4.3 Confrontation entre modèle et expériences . . . 107
4.3.1 Symétrie des réseaux . . . 107
4.3.2 Taille des motifs . . . 109
4.3.3 Influence de l'épaisseur de la plaque . . . 109
4.3.4 Autres résultats sur aluminium . . . 110
4.4 Simulation du système substrat - couche métallique . . . 111
4.4.1 Vitesse des ondes de surface . . . 112

© 2009 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Jean-François Robillard, Lille 1, 2008

4.4.2 Modélisation par éléments finis . . . 113
4.4.3 Une possibilité métrologique . . . 116
4.5 Mécanisme de détection . . . 118
4.5.1 Une détection non photo-élastique . . . 118
4.5.2 Critère de longueur d'onde . . . 119
4.5.3 Polarisation de la sonde . . . 120
4.5.4 Des réseaux plasmoniques ? . . . 122
4.6 Synthèse . . . 126

Conclusion **129**

Bibliographie **140**

Annexes **141**

A Liste des réalisations technologiques **143**

B Grandeurs élastiques des matériaux étudiés **145**

C Règles pour la détermination des vecteurs d'onde **147**
Appartenance au réseau réciproque . . . 147
Vecteurs du réseau réciproque . . . 148
Cas particuliers . . . 149
Réseau carré . . . 149
Réseau hexagonal . . . 149
Réseau rectangulaire . . . 149

D Liste de publications et communications **151**
Publications avec comité de lecture . . . 151
Conférences internationales . . . 151
Colloques et conférences nationales . . . 152

© 2009 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Jean-François Robillard, Lille 1, 2008

© 2009 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Introduction

Cette étude est consacrée aux modes acoustiques d'ensembles de nano-objets ordonnés en réseaux et s'inscrit dans un double contexte. Premièrement, la dimension des objets étudiés place ce sujet dans le cadre des *nanosciences*. Simultanément, l'organisation en réseau de structures élastiques entre dans la thématique des *cristaux phononiques*.

Depuis le début des années 80, l'essor des techniques d'élaboration et d'analyse aux très petites échelles a conduit à l'émergence d'objets nanométriques d'une très grande variété, aussi bien par la nature des matériaux utilisés que par leur forme. L'intérêt du physicien pour l'échelle nanométrique, entre 1 nm et quelques 100 nm, n'est pas uniquement lié aux conséquences de la miniaturisation dans le domaine de la microélectronique. Il s'agit surtout d'une échelle pertinente sur le plan fondamental. En dessous de cette échelle, la nature atomique de la matière domine ses propriétés, c'est le domaine de la *physique atomique* et *quantique*, branches assez anciennes et abouties de la physique. D'autre part, à l'échelle macroscopique, la *physique des solides* est capable de décrire efficacement les propriétés optiques, électroniques, thermiques et élastiques des matériaux. Il s'agit également d'une discipline mûre mais toujours en pleine ébullition. Les nanosciences ouvrent une échelle intermédiaire, celle des systèmes de taille suffisamment importante pour contenir un grand nombre d'atomes et suffisamment petits pour acquérir des propriétés différentes de celles des matériaux massifs. Il s'agit d'une *terra incognita* de la physique. Une autre explication de l'intérêt pour les nano-objets est la convergence d'échelle entre trois champs de la connaissance. La physique porte un intérêt croissant aux systèmes aux dimensions réduites. La chimie, tend à partir de molécules pour fabriquer des assemblages de plus en plus grands et complexes et rejoint ainsi l'échelle nanométrique « par le bas ». Enfin, le monde nanométrique est pertinent en biologie car il permet d'envisager des applications à l'échelle intra-cellulaire. L'échelle du nanomètre est aujourd'hui un point de convergence entre des communautés scientifiques jusque-là bien distinctes et donne lieu à de nombreuses études transversales. Notons que les nano-objets sont jugés très prometteurs pour leurs propriétés optiques et électroniques mais rarement envisagés pour leurs propriétés élastiques.

Parallèlement, les *cristaux phononiques* suscitent un intérêt grandissant depuis une dizaine d'années. Les cristaux phononiques désignent des matériaux dont l'impédance acoustique est modulée périodiquement. Cette périodisation induit des

© 2009 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Jean-François Robillard, Lille 1, 2008

propriétés acoustiques originales dont la plus connue est l'apparition de bandes de fréquences interdites dans la transmission du matériau. Physiquement, les cristaux phononiques sont la variante acoustique d'une propriété des matériaux périodiques dont l'origine, la réflexion de Bragg des ondes sur les multiples plans d'un réseau, a été identifiée par Brillouin [9]. Dans tous les cas, il s'agit d'affecter la propagation des ondes en modulant périodiquement la grandeur physique du matériau associée à sa propagation. Il est intéressant de faire le parallèle entre les cristaux phononiques et les cristaux photoniques. Dans un cristal photonique c'est l'indice optique qui est modulé périodiquement. Cette thématique est plus répandue et antérieure aux cristaux phononiques. De la même manière, dans un cristal atomique, c'est le potentiel électrique ressenti par les électrons qui est modulé périodiquement. Il en résulte une structure de bande qui donne au cristal sa nature conductrice, semi-conductrice ou isolante.

Ces deux contextes, nanostructures et cristaux phononiques, se rejoignent lorque l'on s'intéresse à la gamme de fréquence hypersonique, du GHz au THz. En effet, du point de vue élastique, les nano-objets ne sont pas très différents des objets classiques. Simplement, leurs vibrations acoustiques se situent dans le domaine hypersonore. Par ailleurs, dans tout matériau périodique, les gammes de fréquences et de longueurs d'ondes affectées sont définies par la période de modulation. La physique des ondes est la même quel que soit le pas de répétition du réseau, seule la gamme de fréquence concernée est modifiée. Ainsi, pour qu'un cristal phononique agisse dans le domaine hypersonore sa période doit être inférieure au micron. De telles dimensions font que le motif de base du cristal rejoint l'échelle nanométrique. Un phononique hypersonique est donc un *assemblage périodique de nano-objets*.

L'idée que nous voudrions mettre en avant dans ce manuscrit est qu'il existe un intérêt tout particulier à étudier un matériau périodisé à l'échelle sub-micronique. En effet, le pas de répétition de tels cristaux artificiels leur confère, en plus de leurs propriétés phononiques, un comportement photonique dans le domaine visible. Ce sont donc des matériaux privilégiés pour mettre en évidence de nouveaux phénomènes d'interactions photon-phonon. Nous affirmons également qu'utiliser l'*acoustique picoseconde*, une technique de pompe-sonde tout optique permettant de générer et détecter des ondes acoustiques hypersonores, est une solution adaptée pour mettre en évidence ces phénomènes. Cette technique est riche de nombreux mécanismes de détection acousto-optiques. On peut s'attendre à ce que les propriétés optiques originales des cristaux agissent sur ces mécanismes.

La motivation initiale de ce travail est la suivante : réaliser et caractériser acoustiquement des ensembles organisés de motifs nanométriques. Le but étant d'étudier l'influence de la mise en réseau de ces structures, il est important de pouvoir choisir les symétries et dimensions des réseaux ainsi que les matériaux des motifs. Ces réseaux doivent nous permettre à la fois de retrouver des résultats similaires à l'état de l'art sur les vibrations de nanostructures mais également d'observer des contributions acoustiques originales provenant de la mise en réseau. La méthode retenue pour leur

© 2009 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Jean-François Robillard, Lille 1, 2008

fabrication est la *lithographie électronique*.

Dans le chapitre 1, les propriétés acoustiques de nanostructures sont décrites. La taille finie des particules implique l'existence d'un spectre discret de *modes propres* de vibration. Nous distinguerons également les *modes acoustiques collectifs* qui résultent de la mise en réseau d'un grand nombre de ces objets. Ce chapitre permettra également de décrire les techniques de pompe-sonde optique et de diffusion inélastique, Brillouin et Raman, à même de mettre en évidence ces modes. Nous verrons que la littérature ne contient pas, dans le domaine temporel, d'observation de modes collectifs d'un réseau de nano-objets.

Le chapitre 2 est consacré aux aspects expérimentaux de ce travail. Le procédé d'élaboration des réseaux et plus particulièrement l'utilisation de la *lithographie électronique* y sont décrits. Cette technique autorise une grande liberté dans le choix des matériaux et la conception des échantillons. L'*acoustique picoseconde*, retenue pour la caractérisation des modes acoustiques de ces réseaux, est ensuite abordée. Cette technique utilise des lasers impulsionnels femtosecondes pour générer et détecter des ondes acoustiques de très hautes fréquences. La gamme de fréquence et les nombreuses possibilités de ces expériences en font un outil très adapté pour cette étude.

Les premiers résultats obtenus sur ces réseaux mettent en évidence des oscillations amorties attribuées aux *modes individuels* des objets. De nombreuses preuves expérimentales seront détaillées dans le chapitre 3 pour confirmer cette interprétation. L'utilisation de la simulation par éléments finis des cubes permet d'identifier plusieurs modes propres dans la bonne gamme de fréquences. Enfin, le mécanisme de détection de ces modes est identifié.

Des *modes collectifs* du réseau de nanostructures sont également observés. Leur étude systématique grâce à des séries de réseaux de pas différents fait l'objet du chapitre 4. Le comportement de ces nouveaux modes est très différent de celui des modes individuels. Grâce à de multiples séries de réseaux de différentes symétries, tailles et formes de motifs et différentes épaisseurs de sous-couches nous pouvons comprendre ces propriétés. En particulier, les modes collectifs se propagent parallèlement à la surface avec un vecteur d'onde défini par la symétrie du réseau. Nous montrerons la double nature de ces modes : collectifs lorsque les motifs sont suffisamment proches, ils tendent vers une onde de surface lorsque les motifs sont très espacés. Ces caractéristiques, reproduites par un modèle analytique et une simulation par éléments finis, permettent d'envisager une nouvelle méthode de mesure en acoustique picoseconde. Enfin, la détection de ces modes est très différente de celle des modes individuels. Nous discuterons de ces effets de détection et de leur probable origine dans le caractère *plasmonique* des échantillons.

© 2009 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Jean-François Robillard, Lille 1, 2008

© 2009 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Chapitre 1

Vibrations acoustiques de nano-structures

La grande variété de nanoparticules créées depuis les années 80 sont principalement étudiées pour leurs propriétés électroniques et optiques. Des effets de taille découlent du confinement des porteurs de charge dans les systèmes de dimension réduite. En revanche, sur le plan élastique il existe peu de différences entre un nano-objet et un objet macroscopique hormis la gamme de fréquences. Le spectre de vibration des objets se décompose en familles de modes propres. La mise en réseau à grande échelle d'objets identiques donne naissance à de nouveaux modes acoustiques résultant du mouvement collectif des nano-objets. L'objectif de ce travail est de mettre en évidence ces deux types de contributions au sein d'un ensemble organisé d'objets nanométriques.

Dans ce chapitre nous donnerons d'abord quelques généralités sur les modes élastiques de nano-structures individuelles et en réseaux. Puis nous nous intéressons aux approches expérimentales permettant d'accéder à ces modes dont la fréquence se situe au delà du GHz. L'état de l'art dans ce domaine est ensuite décrit en faisant la distinction entre deux catégories de structures. Premièrement il existe de nombreuses études portant sur des ensembles sans organisation de particules. Puis, les quelques études de véritables réseaux de nanostructures seront abordées.

Sommaire

1.1 Généralités sur les modes acoustiques de nanostructures 16
1.2 Techniques expérimentales 24
1.3 Ensembles de nano-objets sans organisation 27
1.4 Ensembles ordonnés de nano-objets 33
1.5 Synthèse 37

© 2009 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Jean-François Robillard, Lille 1, 2008

1.1 Généralités sur les modes acoustiques de nano-structures

Dans cette partie le cadre de l'élasticité est utilisé pour la description des vibrations de nanostructures. Nous nous intéresserons aux nouveautés qu'apporte la mise en réseau d'un grand nombre d'objets identiques par rapport au spectre d'un objet isolé.

1.1.1 Différents types de modes

Dans cette partie nous introduisons les notions pertinentes pour l'étude de vibrations d'objets. En particulier les propriétés acoustiques de nanostructures relèvent de la théorie de l'élasticité. Chaque particule possède un spectre de vibrations propres. Lors de la mise en réseau de particules identiques ce spectre persiste et de nouveaux modes s'y ajoutent.

De l'acoustique classique

Du point de vue élastique il y a peu de différences entre un nano-objet et un objet macroscopique. Le plus souvent les nano-objets sont étudiés pour leur capacité à confiner les photons ou les électrons ce qui leur confère des propriétés quantiques. Ces effets sont dûs au fait que l'échelle de l'objet étudié devient comparable voire inférieure à la longueur d'onde de l'excitation correspondante. Par exemple, une boite quantique constitue un puits de potentiel pour les électrons du semiconducteur. Les états quantiques pour les électrons sont localisés et leur énergie dépend de l'épaisseur de la boite et du matériau. Il s'agit d'un effet de confinement.

En ce qui concerne l'acoustique, les *phonons* sont également confinés par les limites des objets et les phonons de plus basse fréquence se répartissent sur un spectre discret, les *modes propres de l'objet*. Pour résumer, les *conditions aux limites* des objets impliquent une quantification des fréquences de vibration sans pour autant que les objets aient une quelconque nature quantique. Une particule aussi petite que 5 nm contient déjà plusieurs centaines d'atomes et la théorie de l'élasticité décrite par Landau [52] s'applique. Aussi, aux échelles qui nous intéressent, des objets de taille supérieure à 50 nm, l'acoustique reste ce qu'elle est dans la matière macroscopique.

Classique mais pas massif !

Si les objets étudiés ne sont pas quantiques cela ne veut pas dire que les propriétés élastiques des nano-objets soient identiques au matériau massif pour autant. En général la technique de *dépôt* employée pour obtenir le matériau lui confère des propriétés élastiques différentes du matériau massif. Plusieurs raisons expliquent ce phénomène. Dans notre cas on retiendra que les dépôts d'aluminium par évaporation par faisceau d'électrons sont réalisés à des températures inférieures à la température de recuit du métal. Si bien que les films obtenus ont une structure granulaire et non cristalline.

© 2009 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Jean-François Robillard, Lille 1, 2008

Ainsi, la vitesse du son et la densité des couches minces sont souvent inférieures à leurs valeurs dans le matériau massif. Par ailleurs pour un même matériau, obtenu avec des machines différentes, ces valeurs peuvent varier significativement. Les études de vibrations de nano-objets montrent souvent cette déviation des constantes élastiques par rapport au matériau massif.

Par nanostructures nous entendons ici tout objet ou collection d'objets de taille inférieure à 500 nm. Les modes acoustiques de telles structures peuvent avoir plusieurs origines.

Vibrations individuelles de nano-objets

Premièrement, pour une structure unique, le spectre de vibrations est un ensemble discret de modes propres dont la fréquence et le déplacement sont liés à la géométrie de l'objet. Ce sont ces modes que nous qualifierons d'*individuels*. Notons que lors de la résolution numérique des modes propres de l'objet unique, des degrés de liberté correspondant à la translation d'ensemble de l'objet sans déformation apparaîssent. Ce sont également des modes élastiques mais de fréquence nulle, appelés aussi « modes rigides ».

Les modes individuels sont observés dans le cas d'objets tels que les colloïdes lors d'expériences de pompe-sonde optique. Ces études portent le plus souvent un grand nombre d'objets de même taille sondés simultanément. Les modes propres de vibration des sphères métalliques sont alors observés. Ces objets sont très peu couplés entre eux et avec leur milieu et il n'existe pas d'ordre à grande distance. Ainsi un grand nombre d'objets identiques et indépendants sont excités de façon cohérente. Les caractéristiques des modes individuels sont décrites dans la partie 1.1.2. Leur étude expérimentale est l'objet du chapitre 3.

Vibrations collectives d'un ensemble ordonné de nano-objets

Dans le cas où un grand nombre d'objets identiques sont *ordonnés en réseau* de nouveaux modes font leur apparition. Une telle structure constitue un cristal artificiel. Le *couplage* entre objets conduit à la formation de branches dans les courbes de dispersion des ondes sonores dans le cristal. L'apparition de telles structures est intrinsèquement liée à la nature périodique d'un milieu comme l'a montré Brillouin [9]. Les modes propres des nano-objets subsistent et constituent des branches relativement plates autour des fréquences des modes individuels, comme illustré sur la figure 1.1. Même à vecteur d'onde nul ces modes ont une fréquence non nulle. Ce qui est la conséquence de leur localisation au niveau des motifs de base. Il s'agit des « modes moléculaires » du cristal.

Parallèlement de nouveaux modes de plus basse fréquence existent uniquement dans le cristal artificiel. Ces modes sont similaires aux branches acoustiques qui existent dans tout cristal. Ils se propagent dans le réseau et impliquent un mouvement d'ensemble des motifs par rapport à leurs positions d'équlibre, pour cette raison nous les appelerons *modes collectifs*. Pour de faibles valeurs du vecteur d'onde k, la pulsation

© 2009 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Jean-François Robillard, Lille 1, 2008

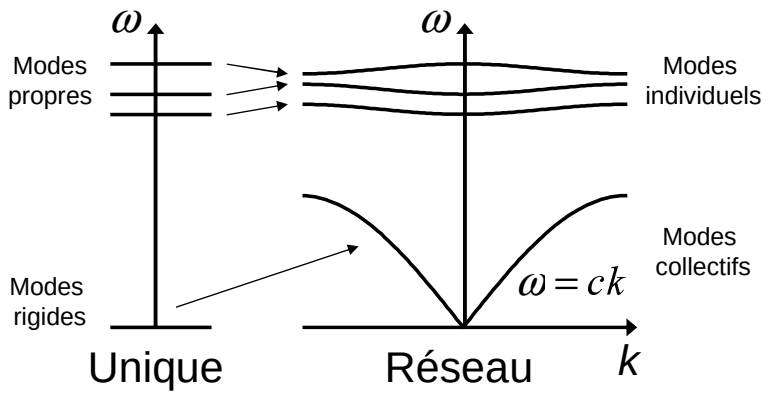


FIGURE *1.1: Du nano-objet au cristal artificiel. Le spectre de vibration d'un objet isolé est un ensemble discret de modes propres. Dans un réseau, le couplage entre objets affecte peu les modes propres si bien que les branches qui en résultent sont peu dépendantes du vecteur d'onde. En revanche les modes rigides des objets donnent naissance à des branches acoustiques.*

ω de ces modes dépend linéairement de k suivant :

$$\omega = ck, \tag{1.1}$$

où c est la vitesse du mode. Ces modes collectifs dérivent des modes rigides des objets. En effet, une fois couplés à un substrat commun les modes rigides sont modifiés et acquièrent un déplacement et une fréquence non nulle.

Les modes collectifs sont beaucoup plus rarement évoqués dans la littérature. Dans le domaine temporel aucune étude jusqu'à présent ne les a mis en évidence. Leurs propriétés sont décrites dans la partie 1.1.3 et leur étude expérimentale est l'objet du chapitre 4.

Ainsi, dans un cristal artificiel, on trouve deux catégories de modes acoustiques de natures différentes. Des modes individuels dérivant des vibrations propres des objets constituant le cristal et des modes collectifs dérivant du couplage de ces objets. Ce processus est décrit sur le schéma 1.1. Dans la suite de cette partie nous verrons les principales propriétés et les méthodes de détermination des modes individuels. Puis nous verrons quelques exemples de systèmes collectifs.

1.1.2 Modes propres des nano-objets

Généralités

Soit un objet de dimension finie. Le déplacement obéit à l'équation de l'élasticité à laquelle s'ajoutent les conditions aux limites du solide. Ces conditions pour un solide libre reviennent à imposer que la contrainte à la surface soit nulle à chaque instant. Les fréquences des solutions harmoniques de l'équation de propagation dans un domaine fini sont limitées à un certain nombre de valeurs discrètes. Le déplacement associé à chacune de ces valeurs est appelé *mode propre*.

© 2009 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Jean-François Robillard, Lille 1, 2008

Première propriété des modes propres, les lois de l'élasticité étant invariantes d'échelle, leur fréquence est inversement proportionnelle à la taille de l'objet. Ainsi la pulsation ω d'un mode peut toujours s'écrire sous la forme :

$$\omega = \xi \frac{v}{d}, \tag{1.2}$$

où d est la taille de l'objet, v est une vitesse du son et ξ un facteur sans dimension ne dépendant que de la géométrie de l'objet. ξ peut être un nombre complexe, dans ce cas il traduit également l'atténuation intrinsèque du mode. La pulsation complexe se décompose alors en :

$$\bar{\omega} = \omega + \frac{i}{\tau}, \tag{1.3}$$

où τ est le temps d'amortissement.

La valeur de la vitesse v dépend du mode. En effet selon la géométrie et le caractère isotrope ou non du matériau la fréquence d'un mode peut faire intervenir plusieurs composantes acoustiques, longitudinale ou transverse. Plus généralement le numérateur de l'équation 1.2 est une combinaison de ces vitesses. L'étude des modes élastiques est donc une voie pour enrichir la mesure acoustique car elle donne accès à plusieurs caractéristiques du matériau.

Le facteur ξ quant à lui est une conséquence de la géométrie de l'objet et des conditions aux limites qu'elle implique. Le plus souvent les différents modes forment des familles aux déplacements similaires. Les facteurs ξ des différentes harmoniques étant indexés. La détermination de la fréquence par la géométrie de l'objet via le respect des conditions aux limites est un autre aspect important des modes individuels. Cette propriété est par exemple utilisée à des fins métrologiques [15].

Pour tout solide élastique il existe un mode dit fondamental qui est le mode de plus basse fréquence. On peut estimer cette fréquence par la formule $f_0 = c_l/d$ où d est la taille caractéristique de l'objet et c_l la vitesse des ondes longitudinales. C'est le mode fondamental d'une sphère de diamètre d. Pour une particule d'aluminium de 200 nm on a $f_0 = 32$ GHz.

Des solutions analytiques parfois

Une première méthode employée pour décrire les modes élastiques d'un objet consiste à écrire l'équation de l'elasticité et les conditions aux limites dans un système d'axes convenant à la géométrie de l'objet. Cette démarche requiert que l'objet soit suffisament symétrique. Puis d'utiliser une famille d'harmoniques sur laquelle décomposer les solutions. Cette résolution a été réalisée par Lamb dans le cas de la sphère élastique en 1882 [51]. Dans ce cas le déplacement des modes propres a une partie radiale $\eta_n(\vec{r})$ et une partie angulaire appartenant à la base des harmoniques sphériques $Y_l^m(\theta, \phi)$. La pulsation de ces modes propres dépend du couple d'entiers (n, l) et s'écrit :

© 2009 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Jean-François Robillard, Lille 1, 2008

$$\omega_{n,l} = \xi_{n,l}\frac{c_L}{R}, \tag{1.4}$$

où c_L est la vitesse des ondes longitudinales et R le rayon de la sphère. On peut distinguer qualitativement :

Les modes sphéroïdaux $(n,\, l = 0)$ (ou modes *radiaux*) qui impliquent uniquement une déformation suivant le rayon de la sphère. Le mode n ayant n points nodaux le long du rayon. Le mode $(0, 0)$ correspond donc à une dilatation-compression de la sphère. C'est le mode de respiration, le mode de plus basse fréquence le plus souvent observé dans les expériences décrites dans ce chapitre.

Les modes torsionnels $(n,\, l > 0)$ sont des déformations plus complexes de la sphère avec une composante transverse du déplacement le long du rayon.

Un grand nombre de particules sont des agrégats, des colloïdes ou encore des boites quantiques qui peuvent être modélisées par de telles sphères élastiques libres. Par ailleurs, ce calcul peut-être étendu à des sphères incluses dans une matrice homogène [26]. Sur cette problématique particulière signalons les travaux de modélisation de Saviot et Murray sur l'atténuation des vibrations d'objets inclus dans une matrice [80, 81]. Des solutions analytiques sont possibles également pour des particules de type *coeur-coquille* constituées de plusieurs couches de matériaux différents et toujours à symétrie sphérique [71]. La résolution analytique des modes d'objets à géométrie simple comme des barres ou des plaques est également possible. En revanche dès que la symétrie du système est insuffisante ou qu'il est composé de nombreux éléments de nature différente alors la résolution analytique est impossible.

Des solutions numériques fréquemment

Dans ce cas on peut utiliser des algorithmes pour obtenir une valeur approchée de la solution. Les méthodes les plus utilisées sont celle des *éléments finis* et la *dynamique moléculaire*. Dans les deux cas l'objet à étudier est discrétisé ou « maillé ». Les éléments sont des volumes géométriques simples reliés en leurs sommets par les noeuds. La pertinence du résultat dépend de la finesse maillage. Plus le maillage est fin plus le calcul est long mais il est alors valable pour des fréquences plus élevées. En éléments finis pour évaluer la finesse de maillage nécessaire une règle simple s'applique. La longueur d'un élément doit être plus petite que le quart de la longueur d'onde du mode de plus haute fréquence que l'on doit calculer. Les éléments finis peuvent s'appliquer pour plusieurs types d'analyses. L'analyse modale est celle qui nous intéresse le plus ici. Pour résumer les équations de l'élasticité sont écrites dans le domaine fréquentiel. L'ensemble du système a $6N$ degrés de liberté où N est le nombre de noeuds. Les équations s'écrivent sous forme d'une matrice $6N \times 6N$ qu'il faut diagonaliser afin d'obtenir les fréquences des modes propres de la structure. Dans la pratique, on ne calcule qu'un nombre limité de valeurs propres, les plus basses. Par cette méthode on obtient également la déformation des modes.

© 2009 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Jean-François Robillard, Lille 1, 2008

Une grande difficulté existe pour modéliser les modes d'une structure couplée à un substrat semi-infini. En effet, le couplage avec un substrat est souvent important et modifie le spectre de vibration. Il est impossible de mailler une quantité infinie de substrat. Mailler une partie de substrat est possible mais dans ce cas les modes de plus basse fréquence doivent être discriminés. En effet la portion de substrat maillée étant bien plus grande que l'objet lui-même le spectre de ses modes propres commence à une fréquence inférieure. Ainsi, les modes de l'objet et du substrat sont mélangés.

Il est également possible d'étudier la réponse d'un solide soumis à une excitation harmonique ou temporelle. La solution des éléments finis est adoptée dans de nombreux cas évoqués plus loin. C'est une solution largement diffusée et prête à l'emploi. Pour nos calculs nous avons utilisé le code ATILA développé à l'ISEN [1].

Une illustration

Pour illustrer ces éléments sur les modes propres de nano-structures et leur modélisation par éléments finis, intéressons-nous au spectre des vibrations d'un cube d'aluminium. Le but de ce paragraphe est de montrer brièvement la répartition des modes et leur modification sous l'effet de différentes conditions aux limites. Pour une description plus détaillée des vibrations du cubes on se réfèrera au chapitre 3.

Sur la figure 1.2 les fréquences de vibration d'un cube d'aluminium obtenues par la méthode des éléments finis sont représentées. La fréquence du mode étant inversement proportionnelle aux dimensions de l'objet, c'est la pulsation réduite qui est tracée :

$$f^* = f/f_0 = f/\frac{c_T}{\pi d}, \tag{1.5}$$

avec c_T la vitesse des ondes transversales. La fréquence f_0 donne un ordre de grandeur des fréquences propres, ici $f_0 = 4.92$ GHz avec $d = 200$ nm et c_T =3.09 nm.ps^{-1}.

Dans un premier calcul aucune condition aux limites n'est appliquée. Le cube peut se déplacer librement. On notera que six modes rigides de fréquence nulle sont calculés. Ils correspondent aux degrés de liberté de l'objet dans son ensemble. Le mode fondamental est une torsion du cube autour d'un de ses axes. Plus on monte haut en fréquence et plus les modes sont proches. On notera que sans conditions aux limites de nombreux modes sont dégénérés trois fois en raison des symétries du cube. Ce mode de calcul est donc peu efficace. Dans un second temps nous imposons au déplacement d'être symétrique par rapport à deux plans médians du cube. Ces conditions sont par exemple compatibles avec une excitation uniforme sur la surface du cube. Ces considérations permettent de réduire la taille du maillage. L'ajout de cette symétrie sélectionne un certain nombre de modes dans l'ensemble calculé précédemment mais ne modifie en rien leurs fréquences et leurs déplacements. On notera l'élimination des modes rigides. Enfin si nous revenons en arrière et imposons cette fois-ci à l'une des faces du cube d'être immobile le résultat est différent. Certains modes sont éliminés et les modes

1. ATILA Finite Element Code, Version 6.0.0, ISEN Lille, France

© 2009 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Jean-François Robillard, Lille 1, 2008

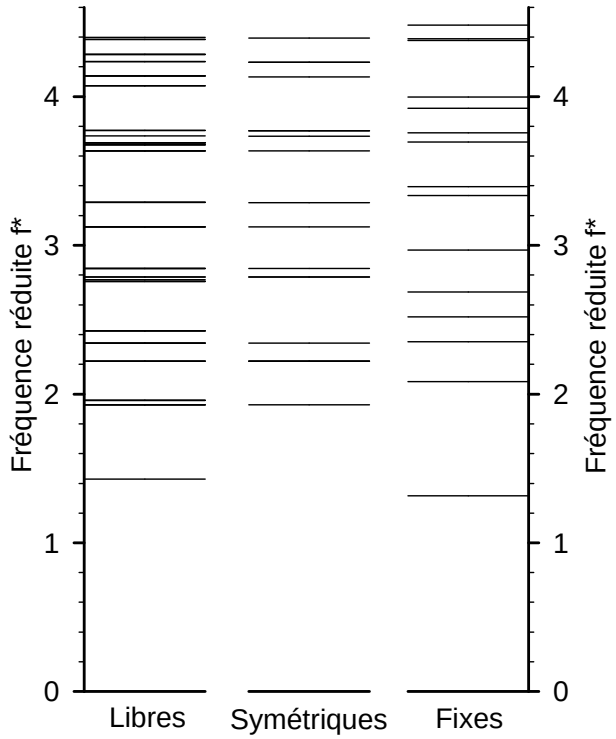


FIGURE *1.2: Modes propres d'un cube d'aluminium déterminés par la méthode des éléments finis avec trois jeux de conditions aux limites différents. A gauche : modélisation sans conditions aux limites. Au centre : l'ajout de conditions de symétrie sélectionne des sous-ensembles de modes. A droite : la fixation d'une face du cube sélectionne et modifie la fréquence des modes propres.*

restants sont à la fois modifiés en fréquence et en déplacement. Ceci illustre la grande sensibilité des vibrations de nanostructure au couplage avec leur environnement.

Ces trois exemples illustrent la méthode et ses difficultés. L'interprétation des résultats est soumise à la connaissance des conditions de symétrie raisonnables pour le système réel et la reproduction d'un couplage réaliste avec le support. Dans ce dernier cas la modélisation du substrat est une difficulté supplémentaire.

Dynamique moléculaire

Pour mémoire citons la dynamique moléculaire qui consiste à représenter le solide par N masses mobiles et à résoudre les équations du mouvement dans le domaine temporel à l'aide d'algorithmes pas-à-pas. La nature élastique de l'interaction entre masses est reproduite par des potentiels. Ces potentiels d'interaction peuvent avoir une portée courte (plus proches voisins) ou être plus élaborés. Ils sont ajustés en reproduisant les vitesses du son dans le cas massif du matériau étudié [95]. Le coût en temps de calcul est bien plus grand que pour les éléments finis.

© 2009 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Jean-François Robillard, Lille 1, 2008

1.1.3 Modes collectifs d'un ensemble de nano-objets

Principe

L'objet de cette partie n'est pas d'expliquer en détail le principe des phononiques mais d'en décrire brièvement la physique. Un cristal phononique est un matériau dont les propriétés élastiques sont modulées périodiquement dans l'espace. Il constitue pour les ondes sonores l'équivalent du cristal photonique pour les ondes électromagnétiques. Ou encore l'équivalent du réseau des cations dans un cristal pour les ondes de Bloch électroniques. L'effet le plus recherché dans les cristaux phononiques est l'apparition, autour de certaines fréquences, de bandes d'énergie interdites pour lesquelles aucune propagation sonore n'est possible [9, 65, 29, 48]. Cet effet résulte de la réflexion de Bragg des ondes sonores sur les couches périodiques du réseau. Dans la bande d'énergie interdite les ondes diffusées par les motifs de base du réseau interfèrent destructivement et l'intensité transmise chute. En revanche pour des longueurs d'ondes bien plus basses que la période du réseau les ondes sont insensibles à la structuration et ont une vitesse intermédiaire entre celles des deux matériaux. Les cristaux phononiques peuvent présenter d'autres propriétés dépendantes de leur symétrie et des matériaux comme la réfraction négative [99, 100]. Un paramètre important des cristaux phononiques est le constraste d'impédance acoustique entre les matériaux utilisés. En effet ce contraste influe directement sur la largeur des bandes d'énergie interdites. Or l'impédance acoustique, $Z = \rho c_L$, peut prendre des valeurs très différentes entre un liquide et un métal par exemple. Ceci explique que de nombreux cristaux phononiques sont des systèmes tels que des barres d'acier immergées dans l'eau. Cette grande facilité de l'acoustique à obtenir des constrastes d'impédance est à comparer avec le cas des cristaux photoniques pour lesquels des constrastes d'indice optique importants sont pratiquement impossibles à obtenir. L'intérêt pour les cristaux phononiques débute dans les années 90 et n'a cessé de croître depuis [1].

Exemples à une dimension

Les super-réseaux de semi-conducteurs sont des réseaux phononiques 1D. Ils sont réalisés par l'épitaxie alternative de deux semi-conducteurs. En épitaxie on peut contrôler la croissance d'un cristal au niveau de la monocouche atomique. Si bien que des super-réseaux dont l'épaisseur du bicouche est de quelques nanomètres sont réalisés. De ce fait la fréquence typique de la première bande d'énergie interdite se situe à quelques centaines de GHz ce qui les situe dans le domaine hypersonore.

Autre exemple, en microélectronique, certains dispositifs acoustiques utilisent la résonance d'une couche piézoélectrique pour réaliser des fonctions de filtrage électrique. La piézoélectricité permettant de faire appaître une résonnance électrique à la fréquence du mode d'épaisseur de la couche. C'est ce qu'on appelle un résonateur BAW (Bulk Acoustic Waves). La fréquence visée est de l'ordre de 2 GHz. Pour améliorer le facteur de qualité du système on a tout intérêt à l'isoler acoustiquement du substrat. Pour ce faire quelques bicouches de matériaux sont intercalés entre le résonateur et le substrat.

© 2009 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Jean-François Robillard, Lille 1, 2008

Ces bicouches, grâce aux épaisseurs et aux constantes élastiques des matériaux choisis, constituent une portion de cristal phononique 1D dont la première bande d'énergie interdite est accordée sur la fréquence de travail du résonateur. Ils constituent ainsi un mirroir de Bragg acoustique qui réfléchit l'énergie acoustique et la confine dans la partie active du résonateur [27].

Hypersoniques à deux dimensions

Un autre moyen de construire un réseau phononique est d'assembler des nano-objets périodiquement. La fréquence caractéristique du matériau, directement liée au pas de répétition, va dans ce cas du GHz au THz (du nanomètre au micromètre) on parle de cristaux phononiques hypersoniques. Les techniques permettant de modeler la matière à l'échelle nanométrique (les nanotechnologies) permettent d'envisager aujourd'hui de tels assemblages. C'est dans ce cadre qu'a été utilisée ici la lithographie électronique. Une conséquence importante de cette réduction de taille est que ces cristaux phononiques hypersoniques sont quasi automatiquement photoniques pour la lumière visible. Ces travaux de nanostructuration périodique ouvrent donc la voie des matériaux phono-photoniques.

1.2 Techniques expérimentales

Les techniques expérimentales permettant d'étudier les modes acoustiques individuels et collectifs qui viennent d'être décrits sont rares. L'objectif de cette partie est de décrire brièvement les deux grandes possibilités utilisées pour la résolution des modes vibratoires de nanoparticules. Les expériences d'ultrasons lasers et en particulier le pompe-sonde optique qui a été utilisé pour ce travail permettent d'exciter et de résoudre temporellement des contributions acoustiques. Puis nous verrons que les diffusions Brillouin et Raman résolvent directement dans le domaine fréquentiel les vibrations de structures.

1.2.1 Pompe-sonde optique

L'utilisation de faisceaux lasers pour la génération d'ondes ultrasonores a commencé quelques années après l'invention du laser. Pour ce faire on focalise un laser impulsionnel ou déclenché sur une surface absorbante [93, 94]. La thermoélasticité produit une déformation acoustique qui se propage dans l'échantillon. Le déplacement est alors détecté en surface soit par un capteur piézoélectrique soit par interférométrie laser. Les faibles fréquences des signaux permettent de suivre en temps réel la propagation acoustique. Ces expériences sont regroupées dans la famille des « ultrasons lasers » qui s'adressent à des objets de taille supérieure à quelques 10 μm.

Pour réaliser la même expérience dans le domaine hypersonore sur des objets sub-micrométriques, on utilise un laser impulsionnel de durée d'impulsion très courte,

© 2009 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Jean-François Robillard, Lille 1, 2008

de l'ordre de 100 fs. La faible durée d'impulsion permet la génération et la détection de très hautes fréquences. La durée typique des signaux acoustiques est de l'ordre de la picoseconde. La difficulté consiste à résoudre des durées inférieures au temps de réponse des détecteurs optiques usuels. Le passage à un schéma de type pompe-sonde permet de dépasser ce problème. En pompe-sonde le même laser est utilisé à la fois pour la génération et la détection du phénomène recherché. Grâce au taux de répétition élevé de la source, l'expérience se reproduit plusieurs millions de fois par seconde. Ainsi plutôt que de suivre l'expérience on extrait le déplacement à un instant donné, fixé par le décalage temporel entre pompe et sonde. En variant ce délai, on reproduit point par point la mesure. Le principe du montage pompe-sonde est décrit plus précisément dans la partie 2.3.

Le pompe-sonde n'est pas destiné à la seule étude de vibrations hypersonores. Il permet en premier lieu de résoudre la dynamique des porteurs dans les métaux et les semi-conducteurs et d'étudier ainsi le couplage électron-phonon. Le terme de spectroscopie optique femtoseconde est aussi employé et recouvre plus généralement les domaines d'application de la technique. Avec l'essor des nanotechnologies cette technique a été appliquée à des particules de plus en plus petites afin de rechercher des modifications de la dynamique des porteurs due à la réduction de taille. Bien souvent les équipes qui travaillent sur la dynamique électronique dans les matériaux se concentrent sur la réponse aux temps très courts (inférieurs à quelques picosecondes). Or la vibration de la particule qui résulte justement de ces phénomènes de relaxation a une période plus longue. Aussi, dans de nombreux cas, ces vibrations ont été observées fortuitement par des équipes dont la motivation initiale était d'étudier le couplage électron-phonon.

1.2.2 Diffusions Brillouin et Raman

Dans ce paragraphe une explication de la diffusion Raman (et Brillouin) dans le cadre de la mécanique classique est donnée. Un faisceau lumineux monochromatique continu traverse un milieu transparent. En sortie le faisceau a subi une certaine diffusion. Prenons un pinceau fin définissant un angle précis par rapport au faisceau incident. Le spectre du faisceau émergent est très largement dominé par un pic dit de diffusion Rayleigh. Ce pic correspond à tous les photons ayant été diffusés élastiquement dans le matériau, c'est-à-dire sans changer d'énergie donc de longueur d'onde. Dans ce spectre d'autres composantes apparaîssent à des longueurs d'onde légèrement décalées par rapport au faisceau incident. Ces photons ont subi une collision inélastique dans le milieu, c'est-à-dire ont échangé de l'énergie avec le bain de phonons. Deux cas de figure se présentent, le photon a émis un phonon, c'est le processus Stokes, le photon a perdu de l'énergie, la longueur d'onde correspondante est décalée vers le rouge. Second cas, le photon absorbe un phonon, gagne de l'énergie, sa longueur d'onde est décalée vers le bleu (processus anti-Stokes). Le spectre contient donc de part et d'autre de la diffusion

© 2009 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Jean-François Robillard, Lille 1, 2008

Rayleigh un doublet de pics symétriques correspondant à un processus de diffusion inélastique. Pour détailler ce processus écrivons les lois de conservation de l'énergie et de l'impulsion lors de la collision.

$$\begin{aligned} \hbar\omega_i &= \hbar\omega_d \pm \hbar\omega_{ph} \\ \vec{k_i} &= \vec{k_d} \pm \vec{k_{ph}} \end{aligned}$$

Dans cette collision l'angle d'incidence est connu, l'angle de diffusion du photon est fixé. Les longueurs d'ondes des faisceaux incidents et réfléchis sont connues. L'impulsion du phonon $\vec{k_{ph}}$ absorbé ou émis est :

$$k_{ph} = 2k_i \cos\theta \tag{1.6}$$

Ainsi, définir un angle de diffusion, c'est définir le vecteur d'onde des phonons analysés.

L'énergie des phonons est mesurée sur le spectre de transmission par le décalage de longueur d'onde entre les pics de diffusion Brillouin et la longueur d'onde incidente. Le plus souvent on l'exprime par le nombre d'onde σ ($\sigma = 1$ cm$^{-1} \equiv \nu = 30$ GHz). Ce processus est résumé sur la figure 1.3.

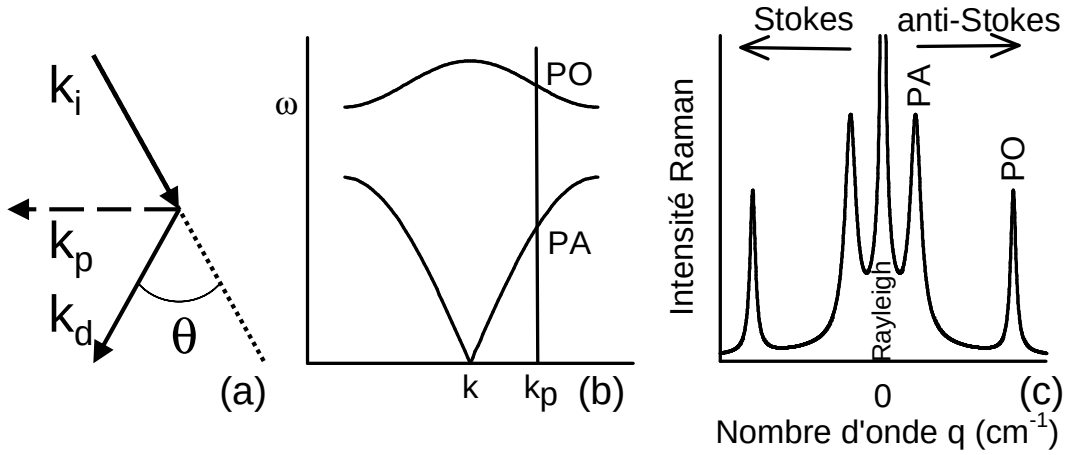


FIGURE *1.3: Principe de la diffusion Brillouin ou Raman. A gauche : schéma de la diffusion. Le vecteur d'onde des phonons sondés est défini par l'angle entre faisceau incident et diffusé. Au centre : courbe de dispersion des phonons dans un solide. A droite : allure du spectre Raman correspondant.*

A vecteur d'onde donné plusieurs phonons peuvent être impliqués dans la diffusion. A basse fréquence les phonons acoustiques (PA) sont les modes propagatifs dans ce cas on parle de diffusion Brillouin (Brillouin Light Scattering). A haute fréquence, les phonons optiques (PO) qui sont des modes localisés de vibrations moléculaires, c'est la diffusion Raman. La distinction porte essentiellement sur la nature des modes et la gamme de fréquence ainsi que sur le type de spectromètres utilisés. En effet en BLS la difficulté consiste à extraire les pics de diffusion de l'intense pic central de diffusion Rayleigh. Pour cela on utilise des interféromètres à grand pouvoir séparateur. Ce

© 2009 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Jean-François Robillard, Lille 1, 2008

problème fixe une limite basse sur les fréquences acoustiques détectées de l'ordre de 1 GHz dans le meilleur des cas.

La brève description qui vient d'être faite ne tient pas compte de la nature quantique des interactions phonon-photon. Les mécanismes microscopiques en jeu dans ces diffusions sont plus complexes en réalité et font intervenir obligatoirement les porteurs de charge. Pour conclure les diffusions Brillouin et Raman sont des outils capables d'étudier les modes vibratoires d'objets de taille suffisamment réduite. Le régime n'est pas impulsionnel et des règles de sélection s'appliquent pour la détection des différents modes.

1.3 Ensembles de nano-objets sans organisation

Les techniques expérimentales de type pompe-sonde et de diffusion Brillouin et Raman qui viennent d'être décrites ont déjà été utilisées depuis le début des années 90 pour l'étude des modes acoustiques de nanostructures. Dans cette partie, les études sur des ensembles de particules sans organisation et faiblement couplées sont décrites. Beaucoup de ces objets sont issus de méthodes dites « bottom-up » , c'est-à-dire d'une croissance chimique. Les agrégats métalliques et les colloïdes furent l'objet des toutes premières mesures acoustiques à l'échelle nanométrique. Les techniques de synthèse apportant la possibilité d'un nombre croissant de formes et de matériaux cette catégorie est toujours en pleine ébullition. Rappelons que dans ces systèmes seuls les modes individuels peuvent être mis en évidence.

1.3.1 Agrégats métalliques en matrice vitreuse

En 1996, Stella, Nisoli et De Silvestri travaillent sur la dynamique électronique dans des nanoparticules d'étain et de germanium dont le rayon est compris entre 2 et 30 nm. Ces particules sont obtenues par évaporation-condensation de vapeur sous ultravide. Les particules sont ensuite recouvertes d'une matrice diélectrique. Ils recherchent un effet de taille sur le couplage électron-phonon [82, 63]. A cette occasion, ils vont observer une oscillation amortie sur quelques dizaines de picosecondes. Conscients de l'existence de l'acoustique picoseconde le groupe identifie la vibration des sphères comme l'origine de ce signal grâce à la proportionnalité entre période et taille des particules [62].

Plusieurs éléments propres aux vibrations de nanoparticules étudiées par acoustique picoseconde sont montrés dans ces études. Premièrement le mode de génération et son lien avec la profondeur de pénétration optique est évoqué. En effet dans le cadre du mécanisme *photo-thermique* l'excitation initiale a la même extension que l'*effet de peau* dans les particules. Si la taille des objets est du même ordre de grandeur que l'épaisseur de peau alors les modes propres de l'objet sont excités. Il est également montré que le signal résulte de la détection simultanée d'un grand nombre d'objets. La

© 2009 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Jean-François Robillard, Lille 1, 2008

cohérence du signal est liée à la faible dispersion en taille des particules qui leur donne des fréquences de vibration suffisament proches.

Toujours sur des particules incluses dans une matrice vitreuse, l'équipe de Vallée a fourni une grande contribution. En 1998, Vallée et Del Fatti étudient des agrégats d'argent en matrice vitreuse (BaO - P_2O_5) [31]. Avec une sonde proche de la résonance de plasmon de surface (RPS) des particules, ils mettent en évidence une modulation de transmitivité dont la période est proportionnelle à la taille des particules. La présence d'une RPS dans ces agrégats est utile pour détecter les modes acoustiques, ce point est détaillé dans la partie 1.3.3. L'oscillation détectée est à rapprocher du mode sphéroïdal $n = 0$ d'une sphère libre de pulsation $\omega_{0,0} = \xi_{0,0} c_L/R$. L'effet de la matrice a aussi été étudié à la fois sur des agrégats d'or et d'argent [90]. Dans une matrice homogène les modes de vibration d'une sphère diffèrent peu du cas libre. Dans leur cas l'approximation d'une sphère libre se justifie car le calcul montre que la présence d'une matrice influe fortement sur l'atténuation des vibrations mais assez peu sur leur fréquence. Par ailleurs la répartition entre modes sphéroïdaux et torsionnels existe toujours.

Vallée et Del Fatti proposent également un mécanisme d'excitation par déplacement [31, 30, 10, 101]. Pour cela ils s'appuient sur un constat : l'oscillation correspondant au mode de respiration des agrégats peut être décrite par un cosinus amorti de phase nulle. Ce comportement est analogue à celui d'un oscillateur amorti dont la position d'équilibre serait déplacée à l'instant initial. L'interprétation est la suivante : l'énergie transférée aux porteurs par le faisceau pompe se transmet aux phonons du réseau sur une durée de l'ordre de la picoseconde. A cet instant le rayon d'équilibre de la particule change pour un rayon correspondant à la sphère dilatée alors qu'aucun mouvement ne s'est produit. La particule est donc compressée et le mouvement de relaxation qui suit a une phase nulle. Il faut noter que cette génération est en tout point analogue au mécanisme usuel en acoustique picoseconde. L'échauffement de la surface provoquant une contrainte à l'instant zéro [86].

Toutes ces expériences n'ont permis d'observer que le mode de respiration de la sphère $(0, 0)$, les modes radiaux d'ordres supérieurs n'étant jamais détectés. Pour une énergie acoustique donnée le mode de respiration est celui qui entraine la plus grande variation de volume de la particule, phénomène à l'origine de la détection par la RPS des particules. Il paraît dont naturel que la détection de modes radiaux d'indice n supérieur soit moins efficace. Cependant leur symétrie est suffisante et aucune règle de sélection n'empêche a priori leur détection. Il est donc possible que ces modes soient présents tout en étant occultés par la détection du mode $(0, 0)$. Pour le prouver il faut couper le souffle du mode de respiration. En utilisant deux faisceaux de pompe, décalés dans le temps il est possible d'opérer un contrôle cohérent sur le mouvement des particules. En ajustant le délai sur une demi-période du mode $(0, 0)$ et la puissance relative des pompes, Del Fatti et Arbouet ont pu supprimer le mode fondamental au profit du de la première harmonique du mode radial $(1, 0)$ [30, 5].

Pour terminer ce paragraphe sur les particules incluses dans des matrices et mon-

© 2009 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Jean-François Robillard, Lille 1, 2008

trer la variété des systèmes utilisés citons également les travaux de Qian et al. [72] sur des particules d'or dans de l'oxyde de titane. Hamanaka a fait cette même observation dans des matrices de silice, Al_20_3 et TiO_2 [36]. Enfin récemment Van Dijk et al. ont résolu deux modes de vibration d'une sphère d'or *unique* incluse dans une résine [89]. L'examen d'une particule unique permet entre autres de s'affranchir de l'amortissement inhomogène dû à la dispersion en taille.

1.3.2 Colloïdes

Très proche de la problématique des agrégats métalliques on note des expériences de pompe-sonde optique dans des colloïdes. Un colloïde est une suspension de particules métalliques dont la taille peut varier de quelques nanomètres à la centaine de nanomètres. Ce sont des objets obtenus par réduction d'ions métalliques en solution. La difficulté consiste à contrôler la dispersion et la taille des agrégats. Cette taille est définie par la stoechiométrie des réactifs.

En 1998, Hodak et Hartland étudient eux aussi le couplage électron-phonon mais dans des colloïdes d'or. Dans des échantillons de diamètre 14 à 17 nm ils observent une modulation de réflectivité. Ils attribuent ces oscillations à des battements entre différents modes de vibration des sphères [39]. Cette interprétation est appuyée par le fait que le modes élastiques sphéroïdaux décrits en 1.1.2 sont régulièrement espacés en fréquence. D'après la formule :

$$f_{n,l=0} \approx (n+1)\frac{c_L}{d}, \tag{1.7}$$

la période d'un battement entre deux modes acoustiques consécutifs est de d/c_L, valeur en accord avec l'observation. C'est Hodak qui fournit également l'explication de la détection de ces battements par la RPS des particules décrit en 1.3.3.

Le principal inconvénient des colloïdes est la dispersion en taille qui atteint quelques pourcents dans les meilleurs cas. Les particules vibrent à des fréquences différentes il en résulte un amortissement *inhomogène* dû à la décohérence des vibrations. La valeur de cet amortissement est comparable à l'amortissement *intrinsèque* des vibrations et il est difficile de séparer ces deux contibutions. Hodak montre dans une publication ultérieure [38, 37] que la décroissance des oscillations est dominée par l'amortissement *inhomogène* dû à la dispersion en taille des colloïdes.

Une autre étude de Devos et Perrin sur les colloïdes d'or [22] s'intéresse spécifiquement à ces contributions acoustiques. En particulier la possibilité de l'excitation du mode $(0, 2)$ y est évoquée ainsi que l'influence de l'environnement des particules.

Un inconvénient des colloïdes est l'existence de voies de réaction spécifiques avec des paramètres expérimentaux propres pour chaque matériau. La fabrication de particules comparables avec des matériaux différents est quasiment impossible. Cependant, les développements récents de la chimie des colloïdes permettent aujourd'hui

© 2009 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Jean-François Robillard, Lille 1, 2008

la réalisation d'objets à géométrie non sphérique dans les matériaux de prédilection des colloïdes, principalement l'argent et l'or. Le pompe-sonde optique permet aussi de résoudre les vibrations de ces objets toujours sur le même principe. Citons les récents travaux de Bonacina sur des nano-prismes en argent [7] et de Petrova sur des cubes en argent [69] de taille inférieure à 100 nm. Enfin, citons les agrégats « coeur-coquille » de l'équipe de F. Vallée [34]. Dans ces particules un coeur diélectrique en AuS est entouré d'une coquille en or.

Tous les types de nanoparticules étudiées en spectroscopie femtoseconde l'ont été aussi en diffusion Brillouin et Raman. Les colloïdes [67], les agrégats métalliques en matrice vitreuse, des colloïdes de type coeur-coquille [71]. Très récemment Lim et al. ont caractérisé le spectre de phonons acoustiques de cubes d'oxyde de germanium GeO_2 par diffusion Brillouin. Ce travail est d'autant plus intéressant que cet oxyde est anisotrope [54].

1.3.3 Utilisation de la Résonance Plasmon de Surface

Dans les deux types de nano-objets métalliques qui viennent d'être abordés la détection repose sur les propriétés optiques spécifiques des particules. Le spectre d'absorption d'une nanoparticule métallique d'argent ou d'or possède un pic d'absorption correspondant à une Résonance de Plasmon de Surface (RPS).

Un plasmon est une oscillation collective longitudinale du plasma électronique d'un métal [44]. Pour préciser cette notion prenons l'exemple d'une couche métallique. A l'équilibre, les électrons libres sont répartis de telle sorte que le gaz électronique soit uniformément réparti autour des cations qui constituent le réseau cristallin de sorte qu'en chaque point, la densité de charge totale est nulle. Imaginons que le gaz électronique subisse un déplacement d'ensemble à partir de sa position d'équilibre. Alors sur les deux faces de la couche métallique des excès de charges opposées apparaissent. Cette distribution de charge crée un champ électrique proportionnel au déplacement du gaz électronique et la force électrique qu'il exerce sur le gaz est une force de rappel. Le système cations-gaz d'électrons constitue alors un oscillateur harmonique de pulsation :

$$\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{\epsilon_0 m}} \tag{1.8}$$

appelée pulsation plasma où n est la densité électronique, e et m respectivement la charge et la masse de l'électron. L'existence et la fréquence des plasmons sont très dépendantes de la fonction diélectrique du matériau $\epsilon(\omega)$. En effet les oscillations longitudinales du plasma ne sont possibles que pour $\epsilon(\omega) = 0$. Le plasmon de surface est une oscillation électronique localisée à la surface du métal. C'est un autre mode d'oscillation du gaz électronique dont la fréquence correspond à une longueur d'onde optique dans le domaine visible. La présence d'une résonance de plasmon de surface (RPS) dans les colloïdes de métaux nobles induit un fort pic d'absorption dans le do-

© 2009 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Jean-François Robillard, Lille 1, 2008

maine visible et confère ainsi à la solution une coloration intense même à très faible concentration.

C'est cette même RPS qui peut influer sur la détection en acoustique picoseconde. Les énergies des plasmons de surface et de volume de l'or, de l'argent et de l'aluminium sont reportées dans le tableau 1.1. L'aluminium est mentionné ici pour son intérêt particulier en acoustique picoseconde. Utilisé en couche mince pour sa grande capacité de génération comme transducteur acoustique, il permet aussi une détection très efficace par ses couplages photo-élastiques. Par ailleurs, de nombreux objets étudiés dans ce travail sont réalisés en aluminium. On remarquera que les valeurs de l'aluminium sont significativement éloignées des longueurs d'ondes utilisées dans le montage d'acoustique picoseconde (350 - 1000 nm). Il nous est donc impossible de sonder au voisinage des plasmons de l'aluminium. Ceci exclut a priori le mécanisme de détection par modulation de la résonance de plasmon de surface dans le cas de nos échantillons.

Métal	Plasmon de volume		Plasmon de surface	
	eV	nm	eV	nm
Ag	8,98	138	3,5	354
Au	9,01	137	2,45	506
Al	15,3	81	10,3	120

TABLE *1.1: Energie du plasmon de volume et de surface des métaux nobles, usuels en chimie des colloïdes, et de l'aluminium.*

La présence d'une RPS se traduit par un pic d'absorption assez large. Dans le cas d'une particule métallique isolée, un mode de vibration impliquant le volume de la particule par exemple le mode fondamental d'une sphère qui est une dilatation-compression isotrope, va moduler périodiquement la densité électronique n et la constante diélectrique ϵ. La modulation de la constante diélectrique ϵ est à l'origine d'une variation de réflectivité et correspond au mécanisme de détection photo-élastique décrit en 2.3.3. La modulation de la densité électronique, quant à elle, décale la fréquence de la RPS vers le bleu lors de la compression et vers le rouge lors de la dilatation. Ainsi la réflexion (ou transmission) de la sonde est modulée à la fréquence du mode de vibration. Cette détection, dont le principe est résumé sur la figure 1.4, est d'autant plus efficace lorsque la longueur d'onde de sonde se situe en léger décalage par rapport à la RPS c'est-à-dire lorsque la pente $\frac{\partial R}{\partial \lambda}$ est la plus forte. Ces deux mécanismes de détection, photo-élastique et décalage de la RPS, sont à l'oeuvre dans les expériences de pompe-sonde sur les colloïdes et agrégats métalliques [39, 91].

1.3.4 Semi-conducteurs et boîtes quantiques

Des nano-objets semiconducteurs ont également été étudiés. Ces agrégats, inclus dans des matrices vitreuses, de très petite taille (quelques nm), de forme quasiment

© 2009 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Jean-François Robillard, Lille 1, 2008

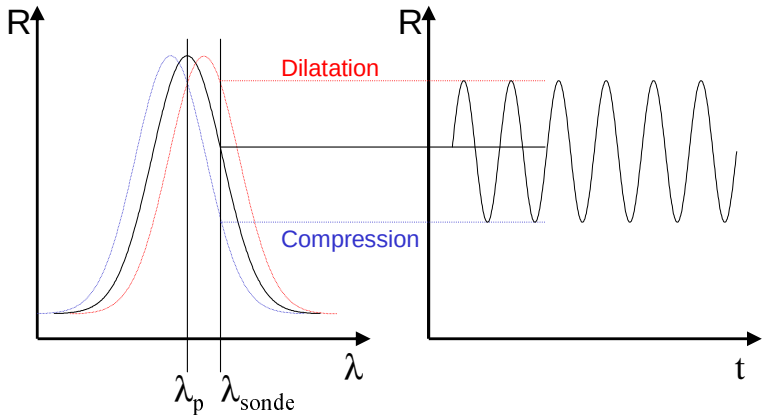


FIGURE *1.4: Mécanisme de détection plasmonique dans les agrégats métalliques. A longueur d'onde donnée, le décalage périodique de la résonance plasmon module la réflectivité à la fréquence du mode acoustique.*

sphérique sont parfois appelés boîtes quantiques.

Une première étude en pompe-sonde sur des agrégats de PbTe de diamètre 3 nm montre qu'un mode élastique peut être détecté et décrit par le mode de respiration des sphères [85]. La longueur d'onde du laser utilisée est accordable entre 1,48 et 1,58 μm. Les résultats mettent en évidence une dépendance de la fréquence de vibration par rapport à la longueur d'onde interprétée par une sélection en taille des particules par l'énergie de leur transition électronique. Des effets similaires peuvent être observés en diffusion Raman [78] et sont propres aux particules semi-conductrices.

Une seconde étude sur PbS [45] est très intéressante à deux points de vue. Premièrement les mêmes échantillons y sont soumis à des expériences de pompe-sonde et de diffusion Raman avec un accord remarquable. Par ailleurs un mode sphéroïdal $(0, 2)$ est détecté. La théorie de Lamb sur la vibration des sphères élastiques permet de reproduire la fréquence des vibrations de ces très petits objets (1,5 à 3 nm).

Enfin, en 1996, Saviot et al. ont étudié le spectre Raman d'agrégats d'un semi-conducteur II-VI, le CdSe [79, 78]. Ce sont des boites quantiques de rayon inférieur à 4 nm dans une matrice vitreuse. Trois modes de sphères sont détectés pour différentes tailles de particules.

Pour résumer, les études acoustiques sur des ensembles d'objets nanométriques désordonnés sont nombreuses aussi bien en diffusion Raman et Brillouin qu'en pompe-sonde. Une grande variété de matériaux et de formes ont été étudiées. Les modes propres de colloïdes, agrégats et boîtes quantiques ont été le plus souvent décrits avec succès par les modes de vibration de sphères élastiques. Dans de nombreux cas, la détection dans les objets métalliques repose sur l'utilisation d'une RPS.

© 2009 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Jean-François Robillard, Lille 1, 2008

1.4 Ensembles ordonnés de nano-objets

Dans cette partie nous nous intéressons désormais à des ensembles d'objets organisés en réseaux. Le plus souvent il s'agit de réalisations utilisant des techniques de lithographie, approches dites « top-down » . Ces structures, moins abondantes dans la littérature, sont intéressantes pour la mise en évidence de modes collectifs.

1.4.1 Opales synthétiques

L'équipe de Lim et Kuok à Singapour a travaillé en diffusion Brillouin sur des échantillons de microsphères de silice. Ces ensembles de particules de taille remarquablement homogène peuvent être ordonnés en un réseau hexagonal compact. Ce cristal artificiel constitue une *opale synthétique*. Matériau extrêmement intéressant pour ses propriétés optiques et acoustiques puisqu'il constitue un cristal photo-phononique. Plusieurs tailles de sphères de 200 à 340 nm ont été utilisées [47]. L'expérience a montré jusqu'à huit modes de sphère différents en accord avec la théorie de Lamb. La même expérience a été renouvelée sur des ensembles monodisperses volontairement

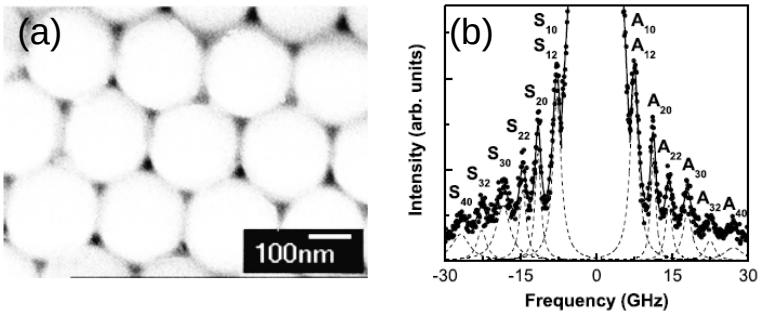


FIGURE *1.5: Les opales synthétiques peuvent être étudiées par diffusion Brillouin comme l'ont montré Kuok et al. (a) Une image MEB de sphères de silice de 204 nm de diamètre. (b) Spectre Brillouin d'une opale (340 nm), chaque doublet de pics correspond à un mode de vibration de sphère. Figures extraites de [47].*

désordonnés de microsphères [56] avec un résultat identique. Ainsi aucun effet de réseau n'a été observé dans ces expériences, les modes observés sont bien de nature individuelle et non collective. Récemment, Fytas a observé des résultats similaires dans des opales dont les billes de base sont en polystyrène [11] (diamètre compris entre 170 et 860 nm).

1.4.2 Objets lithographiés

Structures métalliques en or

Maris a encore joué le rôle de pionnier en montrant que l'acoustique picoseconde pouvait être utilisée pour exciter et détecter les modes de motifs métalliques submicroniques. Ces motifs, d'une épaisseur de 40 à 50 nm, sont des lignes et des disques

© 2009 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Jean-François Robillard, Lille 1, 2008

en or [57] réalisés par lithographie électronique sur du quartz. Les lignes comme les disques sont répétés périodiquement sur la silice avec des pas de l'ordre de quelques centaines de nanomètres ce qui fait de ces échantillons de véritables réseaux organisés de nanostructures. Décrivons brièvement ces résultats. Les bandes d'or ont un pas de répétition de 400, 600 et 800 nm. Pour chaque pas, la largeur des lignes est égale à la moitié du pas. Par ailleurs l'expérience est réalisée avec plusieurs angles d'incidence de la sonde. Maris observe des variations de réflectivité transitoire sur au moins 2 ns visibles sur la figure 1.6. En analysant les transformées de Fourier plusieurs fréquences sont détectées et leur comportement en fonction des conditions expérimentales suggère un classement en deux groupes.

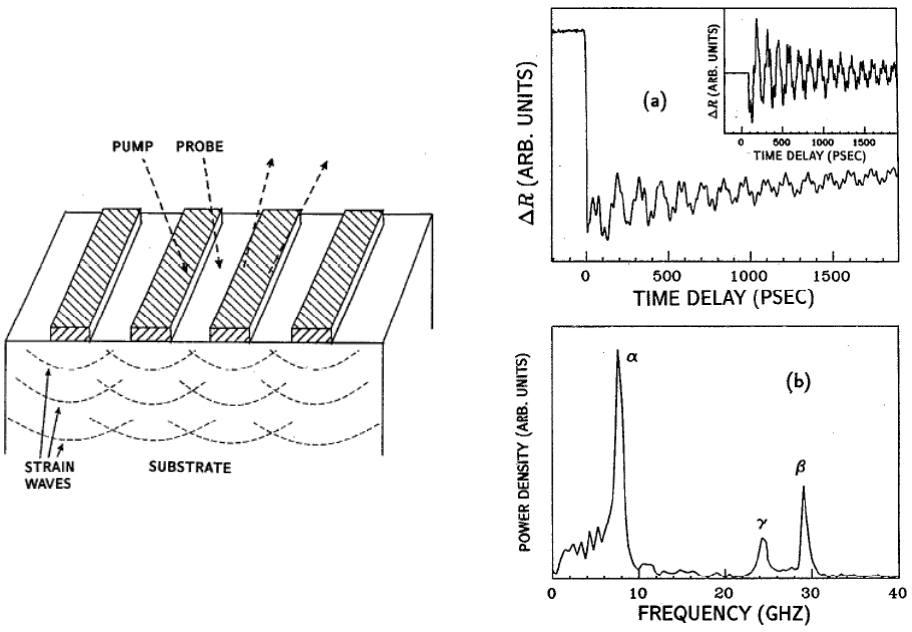


FIGURE *1.6: Etudes de l'équipe de H.J. Maris sur des lignes en or obtenues par lithographie électronique. Figures extraites de [57].*

Un premier groupe de fréquences, notées α, est interprété en termes de modes de vibration des lignes métalliques. Il ne dépend pas de l'angle d'incidence mais de la largeur de la bande uniquement. Deux autres catégories de modes correspondent quant à eux à la détection d'ondes se propageant vers la profondeur du substrat de quartz. Cette composante, les oscillations Brillouin, habituelle en acoustique picoseconde dans les matériaux transparents, est décrite en 2.3.3. Les oscillations Brillouin résultent de l'interférence entre la sonde réfléchie par la surface de l'échantillon et la fraction de sonde réfléchie par tout front d'onde acoustique se propageant dans un matériau transparent. Le front d'onde se propageant, la différence de phase entre ces deux fractions de sonde réfléchie varie au cours du temps et l'intensité mesurée est modulée. Grâce à la détection d'oscillations Brillouin, Maris a montré que les motifs métalliques rayonnent acoustiquement dans le substrat et a pu suivre les ondes rayonnées.

© 2009 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Jean-François Robillard, Lille 1, 2008

Lignes d'interconnexion en cuivre

Plus tard cette technique sera employée par la même équipe sur des lignes d'interconnexion [3, 4]. Ces objets, situés dans les étages supérieurs d'un composant électronique, relient les transistors de base entre eux. Ils constituent des nappes de lignes parallèles en cuivre. Avec la constante réduction de taille des composants, ces objets atteignent des dimensions de l'ordre de la centaine de nanomètres. Cette miniaturisation amène quantité de problèmes nouveaux. Plutôt que de constituer un matériau continu le cuivre des lignes s'organise en cristaux. La mesure des propriétés mécanique de tels assemblages est un enjeu industriel. Avec les assemblages de bandes d'or, Maris a fait la démonstration des possibilités de la méthode sur un objet d'étude. Avec les lignes de cuivre, qui sont des objets issus d'une application industrielle et donc assez complexes, la méthode voit son champ d'application élargi. En 2001, cette application est revendiquée dans un brevet : « Optical Method for the Characterization of Integrated Circuits » [59]. La procédure est la suivante : les fréquences et coefficients d'atténuation sont extraits du signal grâce à un algorithme appelé MUSIC [55]. La modélisation des modes normaux est réalisée soit par la méthode des éléments finis soit par un algorithme de dynamique moléculaire. Le brevet revendique la possibilité de relier les vibrations détectées aux dimensions des objets testés.

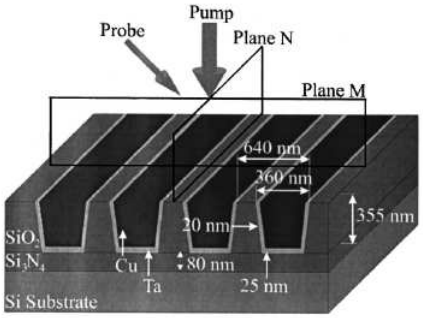


FIGURE *1.7: La géométrie des lignes d'interconnexion en cuivre est complexe. Antonelli et Maris ont analysé leurs vibrations par acoustique picoseconde. Extrait de [3].*

Par ailleurs, l'influence de la polarisation des faisceaux pompe et sonde a été étudiée. La polarisation de la pompe et de la sonde sont alignées indépendamment parallèlement ou normalement aux lignes. Les résultats sont les suivants :

- Les fréquences ne dépendent pas de la polarisation.
- L'orientation de la pompe influe peu sur le spectre de vibration.
- L'amplitude des différents modes change avec la polarisation de sonde.

Ces éléments confirment la nature purement acoustique du signal. La génération équivalente quelle que soit la polarisation de pompe appuie une génération photothermique usuelle. Signalons que ces travaux ont été réalisés avec une sonde rouge (800 nm) et une sonde bleue (400 nm) sans qu'il soit noté de différence significative. En particulier les fréquences détectées restent identiques.

© 2009 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Jean-François Robillard, Lille 1, 2008

Dans ces travaux sur les lignes d'interconnexion comme sur les motifs en or seuls des modes individuels des objets ont donc été observés, et ce en dépit de l'organisation à grande échelle des objets. Nous pouvons émettre l'hypothèse que bien que générés par l'absorption optique dans les nanostructures, les conditions de détection de modes collectifs ne sont pas réunies.

Autres objets lithographiés

D'autres objets issus des techniques de lithographie ont été conçus et étudiés avec des techniques de pompe-sonde résolues en temps. Dans le cas de Bonello et al. [8] des lignes en or et en aluminium de différentes largeurs sont disposées avec une période de 1 μm. Un mode individuel des lignes est observé ainsi qu'une fréquence indépendante des lignes interprétée comme une onde de Rayleigh dans le substrat.

Plus récemment, Comin et al. [12, 32] ont étudié simultanément la dynamique élastique et magnétique d'aimants sub-micrométriques en permalloy, un alliage de fer et de nickel ($Fe_{0.2}Ni_{0.8}$). Ces motifs, obtenus par lithographie électronique, ont une forme cylindrique d'épaisseur 30 nm et de diamètre 600 nm. Ils sont organisés en réseaux carrés de période 0.6 à 2.1 μm. Dans un montage pompe-sonde optique, la rotation de la polarisation, l'ellipticité et l'intensité sont mesurées sur le premier ordre de diffraction. Cette expérience constitue une mesure d'effet Kerr magnéto-optique résolue en temps. Les résultats montrent qu'une oscillation dont la période dépend du pas du réseau apparaît. Cette composante est attribuée à l'excitation d'une onde à la surface du substrat dont la fréquence dépend de la vitesse transverse du substrat et du pas du réseau de nano-aimants.

Enfin la lithographie est aussi utilisée pour réaliser des structures en résine transparente comme dans le cas de Dhar et al [25]. Dans ce cas, les lignes constituent un réseau optique capable de diffracter la pompe sur la surface. La génération périodique qui en résulte fixe la longueur d'onde des ondes de surface générées. Ce mécanisme est à rapprocher de la technique des réseaux transitoires [61, 13] dans laquelle les faisceaux incidents sont également diffractés sur la surface de l'échantillon. Dans l'exemple de Dhar et al. la plus petite période de réseau utilisée est de 3 μm si bien que les fréquences observées restent inférieures au gigahertz.

1.4.3 Cristaux phononiques hypersoniques

Penchons nous maintenant sur l'étude par diffusion Brillouin d'un objet ordonné qui a donné des résultats autres que des modes individuels. Gorishnyy et al. ont réalisé des cristaux phononiques hypersoniques [33]. Ces objets sont réalisés dans une épaisseur de 6 μm de résine sur un substrat de silice par une technique dite de lithographie par interférences. Des lasers continus interfèrent pour former un motif de diffraction périodique qui va insoler la résine qui sera ensuite gravée. Les réseaux de trous sont hexagonaux et ont un pas de 1,36 μm. Des images MEB ainsi que les principaux

© 2009 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Jean-François Robillard, Lille 1, 2008

résultats sont présentés sur la figure 1.8.

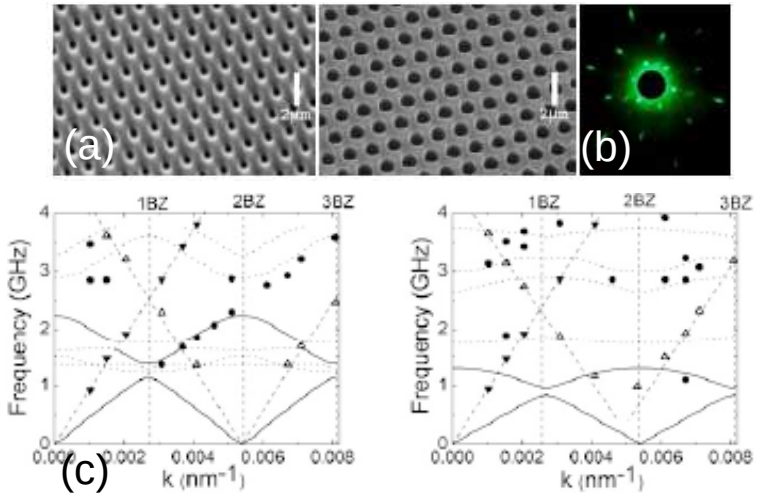


FIGURE *1.8: (a) Echantillons de Gorishnyy et al. (b) Figure de diffraction donnée par le réseau sous faisceau. (c) Courbes de dispersion théoriques des échantillons et points expérimentaux. Figures extraites de [33].*

En changeant l'angle d'analyse et l'orientation de l'échantillon la première zone de Brillouin est balayée. Pour chaque vecteur d'onde plusieurs fréquences de diffusion inélastique sont détectées. Ces résultats sont comparés à une simulation par éléments finis du cristal phononique avec un bon accord. L'interprétation des différentes fréquences est la suivante. Les droites (triangles pleins) sont les phonons acoustiques du substrat qui est sondé lui aussi mais n'a rien à voir avec le réseau qu'il supporte. Les ronds noirs sont en accord avec les modes optique du cristal phononique. Quant aux triangles vides leur origine n'est pas clairement établie. En revanche les branches acoustiques du cristal phononique ne sont pas retrouvées dans les expériences, probablement en raison de leur fréquence trop basse pour les distinguer de la diffusion Rayleigh. Ces résultats complexes établissent cependant la possibilité d'observer des modes phononiques hypersoniques en diffusion Brillouin.

Hormis ces travaux sur les cristaux phononiques hypersoniques, toutes les études sur des nanostructures en réseaux précédentes n'ont pas mis en évidence d'effets acoustiques de l'organisation. Le plus souvent les modes individuels des objets sont détectés, aussi bien en diffusion inélastique qu'en pompe-sonde optique.

1.5 Synthèse

Dans ce chapitre nous avons évoqué les propriétés acoustiques d'objets nanométriques isolés et en réseaux. En particulier certains modes de vibration existent uniquement dans les réseaux et impliquent un mouvement *collectif* des objets. Par ailleurs le spectre des vibrations *individuelles* des objets est peu modifié et persiste dans le réseau.

© 2009 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Jean-François Robillard, Lille 1, 2008

Sur le plan expérimental, deux familles d'expériences acoustiques ont été utilisées sur les nanostructures : le pompe-sonde optique et les diffusions Brillouin et Raman. En pompe-sonde optique, la génération et la détection sont assurées par un laser impulsionnel. Cette technique s'adresse essentiellement à des objets absorbants optiquement, condition nécessaire à la génération d'ondes hypersonores. Les modes acoustiques contribuent plus ou moins efficacement à la détection selon leurs symétries. La plupart des études ne mettent en évidence que le mode fondamental des objets.

Les expériences de diffusions inélastiques quant à elles sondent les phonons du matériau dans le domaine fréquentiel. La détection des modes est soumise à des règles de sélection. Contrairement au pompe-sonde, le plus souvent de nombreux modes sont mis en évidence par cette méthode. De plus la diffusion inélastique est bien adaptée aux matériaux transparents. En raison de ces spécificités expérimentales, ces deux techniques sont tout à fait complémentaires pour ce type d'études.

En ce qui concerne les objets eux-mêmes une grande variété de matériaux (métaux, semi-conducteurs et oxydes) et de formes (colloïdes, agrégats et boites quantiques) a été étudiée. Les modes propres de ces objets présentent un intérêt sur le plan acoustique. Cependant, étant désordonnés et découplés, aucun effet collectif n'est détectable dans ces cas. Plus rares sont les cas de véritables systèmes organisés (opales, lignes métalliques, cristaux phononiques). Dans ces exemples, dans le domaine temporel, seuls des modes individuels des motifs de base du réseau ont été identifiés.

C'est vers ces effets de mise en réseau des nanostructures dans le domaine temporel que ce travail se tourne. En termes de technologie et de matériaux, le lithographie électronique a retenu toute notre attention dans la mesure où elle permet aujourd'hui d'atteindre des tailles ultimes tout en conservant un bon contrôle des paramètres de objets nécéssaire à la conception de réseaux.

© 2009 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Chapitre 2

Aspects expérimentaux

Ce travail est un enjeu technique à deux points de vue. Tout d'abord il a fallu réaliser des ensembles ordonnés d'objets à l'échelle nanométrique. Le besoin de contrôler précisément la forme des objets et les caractéristiques géométriques de l'ensemble tout en ayant une certaine liberté dans le choix des matériaux a guidé le choix de la méthode de réalisation et la conception des objets. Les échantillons sont des réseaux de motifs métalliques à deux dimensions et ont été réalisés par lithographie électronique. Le second volet de cette étude est la caractérisation des propriétés acoustiques de ces réseaux. La gamme de fréquence envisagée est inaccessible par des méthodes acoustiques conventionnelles. Nous avons utilisé l'acoustique picoseconde une expérience d'optique ultra-rapide pour générer et détecter de l'acoustique dans ces réseaux.

Dans ce chapitre j'expliquerai tout d'abord ce double choix de la lithographie électronique et de l'acoustique picoseconde. Puis nous décrirons les étapes technologiques de réalisation des échantillons et la technique d'acoustique picoseconde. Enfin les spécificités de cette technique appliquée aux nanostructures et quelques pistes sur les paramètres pouvant jouer un rôle dans cette expérience sont décrites.

Sommaire

2.1 Problématique **40**
2.2 Elaboration des réseaux **42**
2.3 Acoustique Picoseconde **52**
2.4 Nanostructures et acoustique picoseconde **64**
2.5 Synthèse **66**

© 2009 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Jean-François Robillard, Lille 1, 2008

2.1 Problématique

2.1.1 Des problèmes de taille

Les mécanismes qui régissent la physique des ondes dans un cristal phononique ne dépendent pas de sa gamme de fréquence c'est-à-dire de sa taille caractéristique. De ce point de vue les difficultés qui freinent l'étude des cristaux phononiques dans le régime hypersonore, c'est-à-dire pour des fréquences au delà du GHz, sont principalement d'ordre expérimental. En effet un réseau ayant des propriétés phononiques dans la gamme du GHz doit avoir une distance de répétition inférieure au micron. La réalisation de tels objets à trois dimensions reste largement inaccessible aujourd'hui. Les opales synthétiques peuvent être considérées comme un exemple d'objets phononiques 3D [11]. Elles sont obtenues à partir d'une suspension monodisperse de sphères de silice. A deux dimensions, des techniques de lithographie par interférences lumineuses [33] ou de gravures profondes [53] permettent de réaliser des matériaux périodiques 2D dont l'épaisseur est suffisament grande pour y observer la propagation de modes volumiques. Enfin à une dimension citons les super-réseaux de semiconducteurs obtenus par épitaxie par jet moléculaire (MBE). Bien qu'étudiés initialement pour leurs propriétés électroniques, ces objets ont rejoint naturellement la thématique des matériaux phononiques hypersoniques. Leurs propriétés et de possibles applications sont étudiées par des techniques expérimentales proches de celle utilisée ici [42, 66, 43].

La limitation est donc liée principalement au manque de méthodes de fabrication pour des objets de si petite taille caractéristique. De ce point de vue nous avons adopté une attitude exploratoire, en recherchant une technique capable d'atteindre des résolutions suffisantes tout en ne limitant pas les possibilités notamment en termes de matériaux et de géométrie. L'objectif est de construire un ensemble d'objets nanométriques dont la taille soit bien définie. Cet ensemble étant ordonné avec un pas de répétition inférieur au micron afin de lui conférer des propriétés acoustiques dans la bonne gamme de fréquence. L'exigence sur la résolution porte à la fois sur ce pas de répétition et sur la taille des objets.

Dans le cadre de la distinction entre objets « technologiques » et « chimiques » du chapitre précédent nous n'avons pas retenu la voie chimique. Des études précédentes menées par A. Devos avaient pourtant montré tout l'intérêt d'utiliser un montage d'acoustique picoseconde accordable pour étudier les colloïdes d'or [22]. Malgré de très faibles concentrations ces solutions donnent un signal aisément détectable. Parmi les regrets que l'on peut avoir on compte la dispersion en taille des objets (quelques 5% dans les meilleurs cas) et les contraintes liées à leur élaboration. En effet pour chaque matériau il existe une méthode d'obtention particulière et des colloïdes de matériaux différents sont peu comparables.

Conscients de ces contraintes, nous nous sommes tournés vers une technique « top-

© 2009 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Jean-François Robillard, Lille 1, 2008

down » la lithographie électronique. Cette technique utilise un faisceau d'électrons pour sensibiliser une résine. Comme pour toute lithographie la résolution de l'écriture est limitée par la longueur d'onde des particules utilisées. Ainsi là où la lithographie UV atteint difficilement une résolution de l'écriture inférieure à 200 nm la lithographie électronique atteint aisément les 10 nm. La réalisation d'une grande densité de motifs organisés et peu dispersés en taille est alors possible. Enfin les objets sont réalisés grâce au dépôt d'un métal par évaporation par faisceau d'électrons ce qui autorise un grand choix de matériaux. Par ailleurs la lithographie électronique fait partie des savoir-faire disponibles à l'IEMN : l'institut est équipé de deux nanomasqueurs électroniques. La partie 2.2 décrit le principe du masqueur électronique et la réalisation des réseaux phononiques 2D.

2.1.2 La musique des nanos est inaudible !

Le second challenge en ce qui concerne les cristaux phononiques hypersoniques est leur caractérisation. Il n'existe pas de « nan-haut-parleur » prêt à l'emploi et le problème de la confection d'une source de phonons de très haute fréquence est un enjeu majeur pour les années à venir. Les phonons haute fréquence (GHz - THz) sont des outils pour sonder la matière à l'échelle nanométrique. Côté détection, la situation n'est pas meilleure. On peut citer les bolomètres. Ces détecteurs de phonons sont très sensibles et mesurent l'énergie vibratoire incidente sur leur surface. Cependant ils ne sont pas capables de caractériser l'énergie des phonons incidents et leur mise en oeuvre est délicate. Ils fonctionnent à basse température et les objets qui nous intéressent nécessiteraient la construction de bolomètres directement sur l'échantillon. Une solution consiste à venir sonder le bain de phonons existant dans la structure avec un laser. Les (rares) collisions inélastiques photon-phonon permettent alors de mesurer l'énergie des phonons incidents par le décalage en longueur d'onde entre photon incident et photon diffusé. On parle de diffusion Brillouin (photon-phonon acoustique) ou Raman (photon-phonon optique). Ces techniques demandent des temps d'intégration importants pour recueuillir suffisamment de signal. Leur point critique est le grand pouvoir séparateur nécessaire pour distinguer les photons diffusés inélastiquement de l'intense pic de diffusion élastique de Rayleigh. Plusieurs aspects de ces techniques spectroscopiques sont discutés dans le chapitre 1.

Nous avons choisi d'aborder les réseaux phononiques dans le domaine temporel. La technique expérimentale choisie est l'acoustique picoseconde. Il s'agit également d'une technique tout optique mais cette fois-ci résolue en temps et non en fréquence. Elle repose sur l'utilisation de lasers impulsionnels pour générer et détecter des ondes acoustiques. La philosophie est très différente car le matériau n'est pas étudié dans l'état stationnaire mais dans un schéma pompe-sonde. Le principe et les caractéristiques de ce montage sont décrites dans la partie 2.3. En particulier j'évoquerai les mécanismes de génération et de détection usuels et les particularités des études de nanostructures

© 2009 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Jean-François Robillard, Lille 1, 2008

avec cette technique. Les raisons de ce double choix expérimental étant éclaircies nous allons maintenant décrire la conception et la réalisation des échantillons.

2.2 Elaboration des réseaux

2.2.1 Conception des réseaux

A son commencement ce projet faisait l'objet d'une collaboration avec l'équipe de Bernard Perrin à l'Institut des Nanosciences de Paris (INSP) dans le cadre du réseau RTB des centrales de technologie. Le montage de l'INSP est également un montage pompe-sonde optique, la sonde étant guidée par une fibre optique se terminant en pointe. Ce montage a pour but de sonder en champ proche la surface de l'échantillon. L'objectif était de réaliser des mesures complémentaires sur les mêmes réseaux. Le montage en champ proche de l'INSP est adapté à l'observation des modes individuels d'un nano-objet unique. Le montage de l'IEMN étant quant à lui accordable en longueur d'onde permet de rechercher des effets de couleur de sonde. Les caractéristiques de nombreux échantillons décrits dans ce manuscrit découlent des contraintes liées à cet objectif. Pour des raisons pratiques, en champ proche, pompe et sonde ne peuvent arriver du même côté de la surface.

L'idée a donc été retenue d'utiliser un substrat transparent sur lequel une couche suffisamment opaque serait déposée. De cette façon, on évite de collecter la pompe. Par ailleurs, en acoustique picoseconde la génération et la détection d'ondes acoustiques sont réalisées suivant plusieurs mécanismes (cf 2.3) mais dans tous les cas la génération exige qu'une couche absorbante optiquement soit présente. Pour ces raisons les structures à étudier sont réalisées sur une couche d'aluminium. En effet tous les matériaux n'ont pas la même capacité à convertir l'énergie de pompe en déformation acoustique. L'aluminium est un champion aussi bien en matière de génération que de détection. Cet ensemble substrat transparent et couche métallique permet la génération par une pompe « classique » en face arrière et la détection en champ proche en face avant sur les structures. Ces considérations expliquent la conception des premières séries d'échantillons schématisée sur la figure 2.1. Un exemple d'images obtenue au microscope électronique à balayage y est également présenté. En ce qui nous concerne pompe et sonde sont deux faisceaux focalisés au même point à la surface du réseau. C'est pourquoi plus tard d'autres séries n'entrant pas dans le cadre de cette collaboration furent réalisées sur silicium avec ou sans sous-couche.

L'échantillon est bâti sur un substrat de pyrex ou de silicium recouvert d'une couche mince (< 500 nm) d'aluminium d'épaisseur h. Certaines séries sont dépourvues de cette couche. Le réseau en lui même est constitué d'un arrangement de période a comprise entre 100 et 1400 nm de motifs à base carrée de côté d compris entre 50 et 500 nm et de hauteur d_z. La symétrie du réseau est carrée, rectangulaire, hexagonale

© 2009 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Jean-François Robillard, Lille 1, 2008

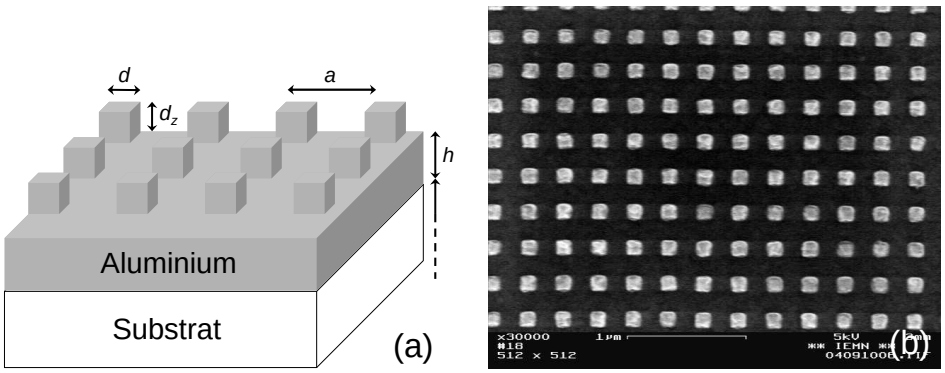


FIGURE *2.1: (a) Géométrie des réseaux de nanostructures. Supporté par un substrat de pyrex ou de silicium le réseau est constitué de motifs à base carrée déposés sur une éventuelle sous-couche d'aluminium d'épaisseur h. Les paramètres géométriques comme le pas du réseau a, le côté d et la hauteur d_z des motifs peuvent être contrôlés précisément. (b) Image MEB d'un échantillon de cubes en aliminium sur sous couche h = 100 nm le substrat est en pyrex. a = 300 nm, d = d_h = 100 nm.*

ou encore en nids d'abeilles. Le matériau utilisé pour la réalisation des motifs est le plus souvent l'aluminium (Al) mais aussi le platine (Pt), le nickel (Ni) ou l'or (Au). Les notations introduites ici seront utilisées tout au long du manuscrit. La taille totale d'un réseau est fixée à 500 μm pour être largement supérieure à la taille de la tache focale de la sonde, quelques 10 μm, utilisée pour les mesures. Cette taille les rend aisément visibles à l'oeil nu ce qui facilite leur positionnement.

2.2.2 Procédé global de réalisation

Le procédé commence par la préparation d'un substrat. Des substrats de pyrex de diamètre deux pouces et d'épaisseur 500 μm ont été utilisés. Ces plaques nécessitent un nettoyage soigneux dans une solution détergente. Les nombreuses impuretés compromettent la qualité du premier dépôt métallique. Pour les séries sur silicium des substrats standards de deux pouces d'épaisseur 275 μm sont employés. L'ensemble de la série de réseaux tient sur une surface de 1.5 × 1.5 cm^2, il est donc possible également de travailler sur des fragments de substrat. On privilégie toujours un substrat entier pour minimiser les effets de bords sur l'épaisseur des résines.

Sous-couche métallique

La première étape de réalisation d'un échantillon consiste à réaliser l'éventuel dépôt de la sous-couche d'aluminium. Après préparation du substrat, le dépôt est réalisé dans un bâti d'évaporation de cibles métalliques par faisceau d'électrons [1]. Ce premier dépôt n'est pas une étape critique.

1. Bâti Meca 2000

© 2009 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Jean-François Robillard, Lille 1, 2008

Bicouche électronique

Le masqueur est utilisé pour sensibiliser une résine positive, ce qui signifie que c'est la partie sensibilisée de la résine qui est éliminée. De cette façon des ouvertures dont la taille va définir la taille des motifs doivent être réalisées. Pour définir ces ouvertures on utilise un empilement de deux résines appelé bicouche électronique. La première couche est en copolymère de glycidyl méthacrylate et éthyle acrylate (COPO 13% ou EL13) c'est la plus épaisse, elle représente la hauteur du motif. L'épaisseur totale de résine est choisie de façon à être de l'ordre de deux à trois fois la hauteur du motif à déposer. Pour exemple dans le cas des motifs de 200 nm de hauteur un bicouche d'épaisseurs (COPO 490 nm/PMMA 50 nm) est utilisé. La deuxième couche en polyméthyl méthacrylate (PMMA 3% 495K) est fine ($\approx$ 50 nm) elle sert à définir précisément l'ouverture du motif. En effet sa dissolution par le révélateur est légèrement plus lente que celle de la couche inférieure. De cette façon le profil de l'ouverture, plus large dans la couche épaisse, est dit en « casquette ». Cela est recherché pour que le dépôt ultérieur n'adhère pas aux parois de l'ouverture ce qui provoquerait des bavures de métal sur les motifs.

La réalisation d'un bicouche électronique pour l'obtention d'un profil casquette est une étape courante qui se réalise à l'aide d'une « tournette »[2] ou « spin-coater ». Le substrat est maintenu sur un support rotatif et la résine liquide est déposée à sa surface. Un programme de rotation est alors utilisé dont la vitesse va définir l'épaisseur du film de résine. Enfin la polymérisation de la résine se fait par un recuit d'une demi-heure à 170 °C.

Ecriture

Vient alors la phase d'écriture au masqueur électronique[3]. Bien que rapide dans son exécution c'est l'étape qui demande le plus de préparation, elle constitue le coeur et la partie variable du procédé. Le principe de la lithographie électronique et la préparation de l'écriture sont décrits dans la partie 2.2.3. Grâce aux possibilités de cette lithographie la réalisation de motifs très précis sur de grandes surfaces est possible. Nous verrons cependant que l'utilisation qui en est faite ici est assez différente des applications courantes du masqueur électronique.

Révélation

Le révélateur utilisé est le 4-Methyl-2-Pentanone (MIBK). Le substrat insolé est plongé dans une dilution de MIBK pour une durée déterminée. La réaction de gravure qui en résulte est ensuite stoppée par trempage dans l'alcool. Les doses d'électrons utilisées sont déterminées pour ce temps de gravure donné. Cette étape préliminaire, les essais de dose, est détaillée en même temps que l'écriture électronique dans la partie 2.2.3.

2. Karl Süss RC8 Gyrset
3. EBPG 5000+ de Vistec Lithography Inc.

© 2009 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Jean-François Robillard, Lille 1, 2008

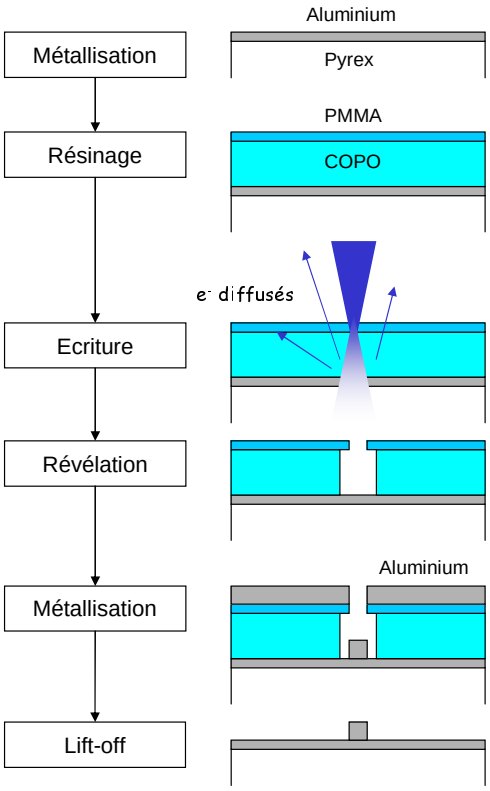


FIGURE *2.2: Succession des différentes étapes technologiques de la réalisation d'un échantillon.*

Dépôt des motifs métalliques

L'évaporation est également utilisée pour la réalisation des motifs. Ici une légère gravure aux ions argon (etching) est pratiquée avant la métallisation pour assurer l'adhérence du dépôt sur la sous-couche. La durée et l'énergie de l'attaque sont des paramètres déterminants car un etching trop fort dégrade les ouvertures dans la résine alors qu'en l'absence d'etching les motifs n'adhèrent pas. Dans notre cas la gravure la plus légère possible (30", 150 eV) est le meilleur compromis.

Libération

La libération ou lift-off consiste à éliminer la résine et le métal en surplus par trempage dans un solvant [49]. Plus généralement le lift-off désigne le transfert additif d'un matériau au travers d'ouvertures dans la résine. C'est la technique la plus couramment associée à la lithographie électronique. Elle est très efficace pour l'obtention de petits motifs. Pour réussir la libération, la couche de métal déposée doit être discontinue aux bords des ouvertures. C'est pourquoi on utilise une certaine épaisseur de résine et un profil en casquette. Enfin ce procédé réussit d'autant mieux que la hauteur du motif n'est pas trop importante devant sa largeur. L'utilisation d'un dépôt directionnel comme l'évaporation est favorable également.

Dans la pratique cette ultime étape s'est souvent révélée délicate. Plusieurs

© 2009 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Jean-François Robillard, Lille 1, 2008

solvants (acétone, remover PG) sont utilisables avec des résultats différents suivant le matériau à libérer. L'utilisation d'ultrasons et le chauffage du bain solvant sont également possibles pour réduire le temps de libération et assurer un bon nettoyage de la surface. Là encore le dosage des ultrasons est délicat car leur utilisation prolongée tend à détacher les motifs de la surface.

FIGURE *2.3: Photographie d'une plaquette d'échantillons de motifs d'aluminium sur silicium. Le pas de répétition des différents réseaux est indiqué en nanomètres. Ces dimensions étant dans la gamme de longueur d'onde du visible les réseaux apparaissent irisés.*

Les six étapes technologiques qui viennent d'être décrites et mentionnées sur le schéma 2.2 sont nécessaires à la réalisation d'une plaquette contenant des réseaux d'un même matériau, de taille de motifs identique et de pas variable. Un exemple de ces réalisations est visible sur la figure 2.3. Le type et le pas des réseaux sont définis par l'écriture électronique dont le déroulement fait l'objet de la partie suivante.

2.2.3 Détournement d'un masqueur électronique !

Principe de la lithographie électronique

L'idée principale du masqueur électronique est d'utiliser un faisceau d'électrons pour obtenir une meilleure résolution d'écriture. En effet, dans tout processus de lithographie la résolution ultime est liée à la longueur d'onde de l'élément sensibilisant la résine. En lithographie ultra-violet on utilise couramment des longueurs d'onde de 250 nm (5 eV). La longueur d'onde en nanomètres d'un électron d'énergie E en eV est :

$$\lambda = \frac{1.22}{\sqrt{E}} \tag{2.1}$$

Un électron acceléré à 50 keV a une longueur d'onde de quelques picomètres. La limitation intrinsèque de résolution n'est alors plus le facteur limitant. En pratique des faisceaux électroniques de diamètre 1 nm sont aisément obtenus. Il devient possible de réaliser des motifs avec une résolution inférieure à 10 nm. L'autre particularité des électrons est leur « maniabilité » par l'intermédiaire de champs électriques et magnétiques si bien que l'on peut « écrire » au sens propre en balayant le faisceau sur la surface de l'échantillon. On parle de lithographie séquentielle et non globale. Ainsi

© 2009 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Jean-François Robillard, Lille 1, 2008

en lithographie électronique il n'y a pas de masque physique à préparer donc moins d'étapes et pas de problèmes de fiabilité du masque. Cela permet aussi de moduler la dose d'électrons délivrée d'un point à l'autre de la surface via le contrôle du temps d'exposition. En lithographie optique une lampe insole la surface à travers un masque avec la même intensité en tout point.

Le masqueur électronique découle des travaux de Ruska en 1930 sur les faisceaux d'électrons. Il consiste en une colonne sous vide dans laquelle les éléments sont tout à fait similaires à ceux d'un microscope électronique à balayage. Une source d'électrons est constituée par une pointe métallique dont les électrons sont extraits par effet de champ. Divers éléments agissent en créant des champs électromagnétiques pour mettre en forme le faisceau et le moduler. Le contrôle de la dose électronique se fait via la fréquence de modulation. Enfin le faisceau est dévié pour balayer la surface à insoler. Pour éviter les aberrations le faisceau ne peut être dévié que sur une zone limitée appelée taille de champ typiquement de l'ordre de quelques centaines de microns de côté. La taille de champ dépend de l'énergie du faisceau et de la résolution utilisée. Pour écrire sur des zones qui s'étendent au delà d'un champ, le porte échantillon est déplacé sous le faisceau. Ce positionnement est délicat et ne peut-être accompli avec la précison nécessaire. L'erreur est mesurée au nanomètre près par interférométrie laser et la correction est obtenue en déviant le faisceau.

L'action des électrons sur la matière est essentiellement chimique et non mécanique en raison de leur faible masse. Dans notre cas, la résine utilisée, le PMMA, est constituée de chaines d'un polymère obtenu par recuit. L'action des électrons consiste en la séparation des monomères dans la zone insolée. Ainsi en utilisant un solvant faible de la résine on grave sélectivement la zone écrite. L'énergie nécessaire pour casser les chaines est de l'ordre de quelques électron-volts. L'énergie de quelques dizaines de keV du faisceau est nécessaire pour des raisons de résolution et largement suffisante pour sensibiliser le PMMA. Les électrons traversent les résines et sont ensuite assez largement diffusés par le substrat. Les électrons rétrodiffusés sont assez énergétiques pour continuer à casser les chaines de polymère, ils sont responsables du phénomène appelé effets de proximité. La dose délivrée en un point est augmentée lorsque d'autres motifs sont proches de ce point.

Une des principales applications de la lithographie électronique est la réalisation de masques pour la lithographie optique. La grande résolution du faisceau d'électrons permet de dessiner des masques de très grande qualité pour la lithographie UV. Ces masques sont ensuite utilisés pour la répétition de motifs en série à très grande échelle. En revanche, à cause du caractère séquentiel de l'écriture directe avec le faisceau d'électrons, la lithographie électronique est une méthode trop lente pour une utilisation industrielle. Le masqueur électronique grâce à sa polyvalence et sa souplesse est un outil très utilisé en recherche et développement.

© 2009 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Jean-François Robillard, Lille 1, 2008

Conception du masque

Comme il a été dit plus haut le masque électronique est donc purement logiciel et non physique. Il est réalisé grâce à un logiciel graphique [4] qui permet de matérialiser les surfaces devant être écrites à l'aide de formes géométriques simples. Ce premier fichier généré est assez différent du fichier final utilisé par le masqueur. En particulier il ne contient aucune donnée concernant la résolution souhaitée ni les doses. Ce fichier est ensuite converti en un fichier motif qui par exemple contient un réseau de pas donné directement interprétable par la machine. C'est ce motif qui sert de brique de base à l'écriture. L'opération basique d'écriture consiste à choisir un motif, indiquer une position de départ et répéter le motif un certain nombre de fois en x et y avec des distances données entre ces motifs. Cette possibilité de répétition est très adaptée pour les applications usuelles de la microélectronique. Des motifs identiques sont répétés à des distances assez grandes devant leur taille pour constituer des séries de dispositifs de test.

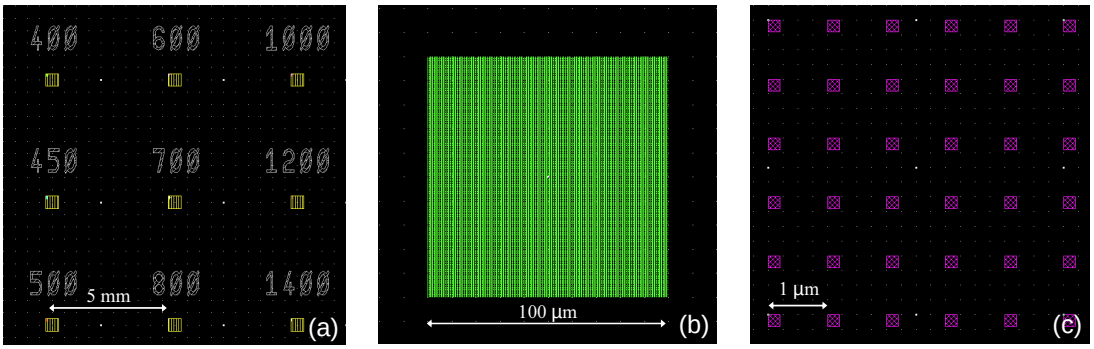


FIGURE *2.4: Masque utilisé pour les réseaux carrés de cubes d = 200 nm. (a) Vue d'ensemble des différents masques et de leur position relative. Chacun des neufs réseaux de pas différents est représenté par une zone de 100 μm dont un exemple est visible sur la figure (b). Cette cellule contient une portion de réseau dont le détail est représenté sur la figure (c).*

Lors de la conception du masque on aura intérêt à prendre en compte les tailles de champ. Il est recommandé d'utiliser des motifs d'extention inférieure à la taille de champ pour éviter une discontinuité sur les limites de champ. Par ailleurs la description d'un réseau complet en un seul motif donnerait un fichier trop volumineux. Les réseaux couvrent en effet une surface carrée de 500 μm de côté. Avec un motif tous les 0.4 μm cela représente 1.5 million de rectangles identiques à écrire.

Pour cette raison nous avons utilisé la répétition d'un motif de base contenant une partie de réseau. Le réseau complet est obtenu grâce à une zone de base de 100 μm environ contenant un nombre entier de pas du réseau. Contrairement aux applications usuelles, le pas de répétition de cette zone doit être défini soigneusement pour recréer un réseau de pas donné à grande échelle. En définitive la réalisation d'une série de neuf réseaux différents demande de préparer neuf travaux d'écriture différents sur la même

4. WaveMaker 5.004, Barnard Microsystems Ltd

© 2009 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Jean-François Robillard, Lille 1, 2008

plaque. La figure 2.4(a) présente une vue d'ensemble du masque utilisé le plus souvent pour ce travail. Le positionnement des différents réseaux et les marques sont visibles. Ce positionnement est utile pour la conception mais non définitif. Dans la réalité la position finale de chacun de ces éléments est indiquée à la machine avant l'écriture. Chacun des réseaux de pas différent est représenté par une zone de 100 μm de côté visible sur la figure 2.4(b). Cette zone, vue en détail sur la figure 2.4(c) contient le dessin des cubes.

Essais de dose

Comme il a été dit plus haut en lithographie électronique on peut agir sur la dose d'électrons délivrée. Ce paramètre est la charge par unité de surface déposée par le faisceau en μC.cm^{-2}. La dose nécessaire pour impressionner correctement la résine dépend certes de la résine mais dépend aussi dramatiquement du support de cette résine et de la géométrie des motifs à écrire. En effet le substrat peut rétrodiffuser plus ou moins fortement les électrons. La rétrodiffusion croît avec le numéro atomique du matériau du substrat. Un matériau très réfléchissant va demander une dose moindre car les électrons vont transiter deux fois à travers la résine. Quant à la géométrie des motifs elle détermine les effets de proximité qui jouent dès que les distances entre motifs sont inférieures à quelques microns. Dans notre cas ces effets sont donc importants.

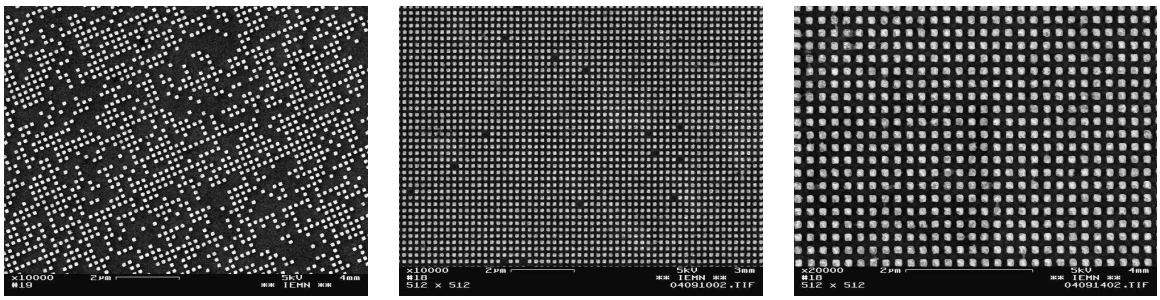


FIGURE *2.5: Résultat des essais de dose sur aluminium. Les cubes ont une taille d = 100 nm et le pas du réseau est a = 200 nm. Les doses sont de gauche à droite 270, 285 et 300 $\mu C.cm^{-2}$. Pour des doses insuffisantes les motifs n'ont pas adhéré à la surface.*

Pour cette raison on est obligé de déterminer la dose nécessaire à une bonne écriture des motifs. En cas de surexposition de la résine, les ouvertures sont trop larges et les bords du motifs sont mal définis. En cas de sous-exposition, il peut rester de la résine dans le fond des ouvertures ce qui compromet l'adhérence des motifs. Ce dernier phénomène est illustré sur la figure 2.5. On le voit pour tester les doses d'électrons on doit réaliser le processus jusqu'à son terme une première fois pour différentes doses et observer le résultat. Cette étape d'essais de dose est à faire pour chaque type de substrat différent. Pour déterminer les doses nécessaires on réalise une succession d'écritures de la zone de base de 100 μm avec un incrément de dose. On réalise le processus jusqu'à son terme pour ensuite caractériser le résultat au microscope électronique à balayage (MEB). La bonne dose est celle pour laquelle les motifs sont corrects sur la plus grande

© 2009 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Jean-François Robillard, Lille 1, 2008

partie du centre de la zone.

Dans beaucoup de cas un logiciel permet de simuler l'écriture et de moduler le masque par une fonction de dose qui tient compte des effets de proximité. Ce calcul est assez long et dans notre cas nous pouvons passer outre ce traitement. En effet tous les plots situés loin du bord d'une zone d'écriture ont une écriture rigoureusement équivalente. Ainsi il suffit de déterminer la dose pour laquelle le centre de la zone de 100 μm est correctement écrite sans tenir compte des bords. Lors de la réalisation de la matrice les déficits de dose en bord de champ se compenseront lors de l'écriture des champs voisins. En quelques sorte la grande régularité géométrique du réseau nous évite le traitement des effets de proximité.

A priori la dose dépend du pas du réseau. En particulier pour les pas faibles, les effets de proximité agissent alors au maximum. Deux types de surfaces ont été utilisées, l'aluminium et le silicium. Le comportement en fonction du pas est assez différent dans les deux cas. Ces résultats d'essais de dose sont reportés sur la figure 2.6. La dose d'écriture sur aluminium dépend assez finement du pas de réseau désiré. En particulier la fenêtre de dose correcte est très petite. Dans le cas du silicium au contraire on doit atteindre une dose suffisante mais il n'y a pas de vraie détérioration du résultat si on augmente encore la dose. De plus il n'y a pas de véritable dépendance suivant le pas. Il est très probable que ce comportement très différent résulte de la nature de la surface. Entre silicium et aluminum l'un est un véritable substrat cristallin et l'autre une surface granulaire.

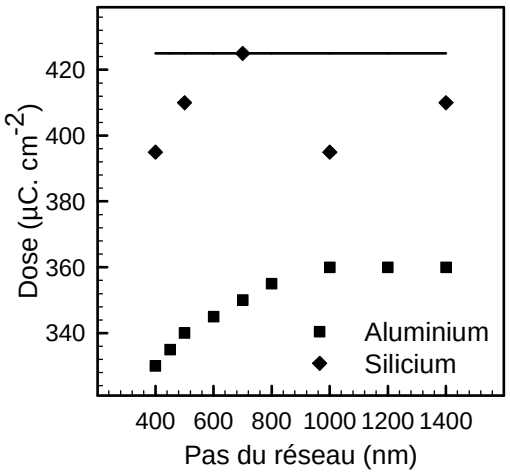
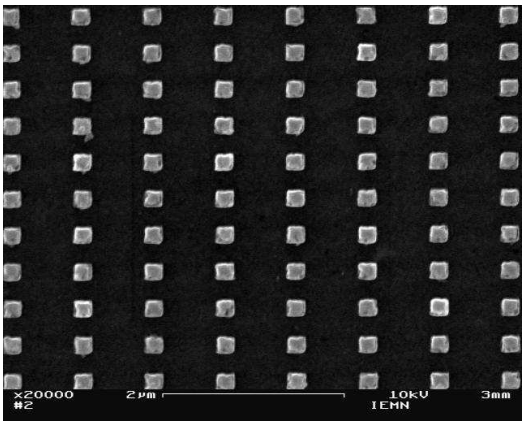


FIGURE *2.6: Résultats des essais de dose en fonction du pas du réseau. Le cas de l'aluminium et du silicium sont très différents. La ligne continue représente la dose retenue pour tous les réseaux sur silicium.*

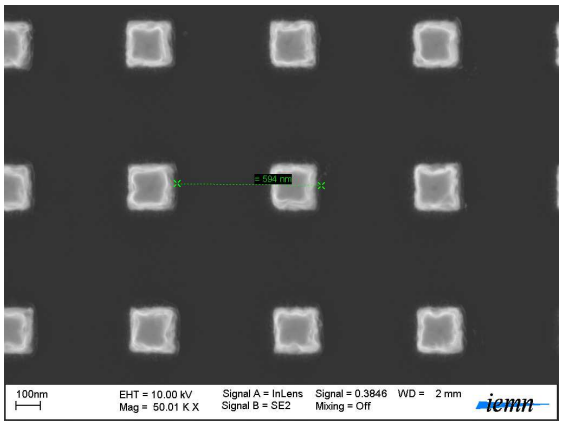
L'utilisation du masqueur électronique pour la réalisation d'ensembles de nano-objets dont la taille et l'organisation sont bien contrôlées a donné de très bons résultats. Il faut noter cependant que le découpage d'un réseau en sous-parties répétées par le masqueur est un usage inhabituel de la machine qui demande beaucoup de soin dans la préparation des écritures. Par ailleurs à chaque changement de matériau, de support ou

© 2009 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

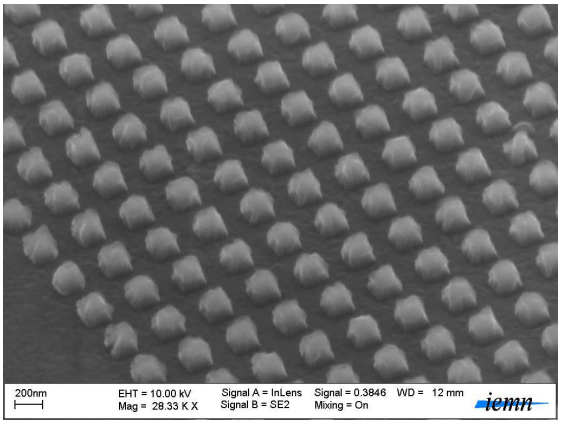
Thèse de Jean-François Robillard, Lille 1, 2008



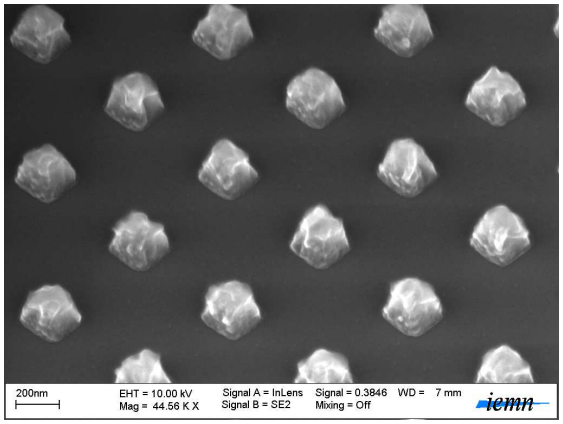
Rectangulaire $a_x = 800$ *nm* $a_y = 400$ *nm*
pyrex, sous-couche $h = 100$ *nm*
aluminium $d = d_h = 200$ *nm*



Carré $a = 600$ *nm*
silicium
or sur titane(20 nm) $d = d_h = 200$ *nm*



Carré $a = 400$ *nm*
silicium
aluminium $d = d_h = 200$ *nm*



Carré $a = 400$ *nm*
silicium, sous-couche $h = 100$ *nm*
aluminium $d = d_h = 200$ *nm*

FIGURE *2.7: Diverses réalisations observées au MEB. Pour chaque image sont indiqués le type de réseau, le pas a, le substrat, l'éventuelle sous-couche d'aluminium, le matériau des motifs et leurs dimensions d et* d_h.

de taille des motifs, un processus complet doit être recommencé pour les essais de dose. Une fois ces essais réalisés, l'écriture sur des substrats similaires est très reproductible, rapide et peut être réutilisée pour tout type de dépot.

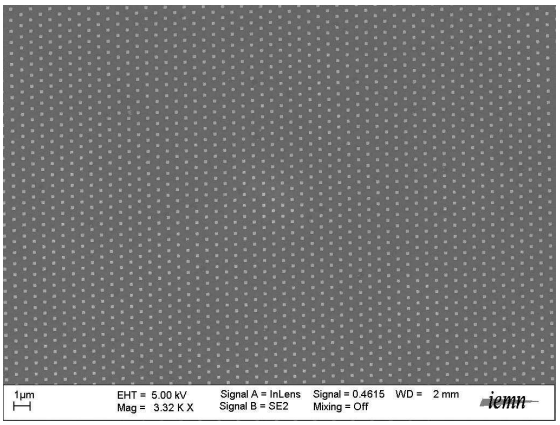
2.2.4 Illustration des réalisations

L'ensemble des échantillons réalisés pour cette thèse est résumé dans l'annexe A. Pour illustrer ces réalisations des images obtenues au MEB de différents réseaux sont présentées sur les figures 2.7 et2.8. Ces séries de réseaux ont ensuite été testées sur le banc d'acoustique picoseconde de l'IEMN.

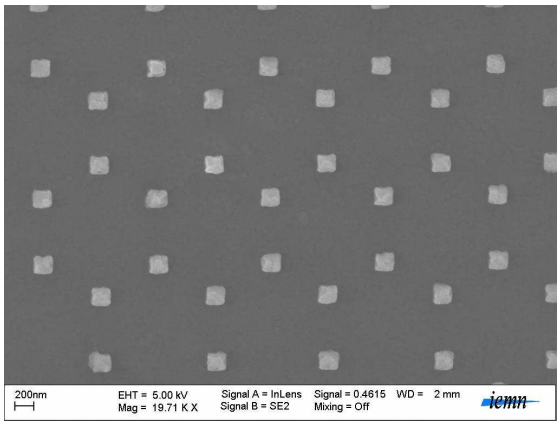
© 2009 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

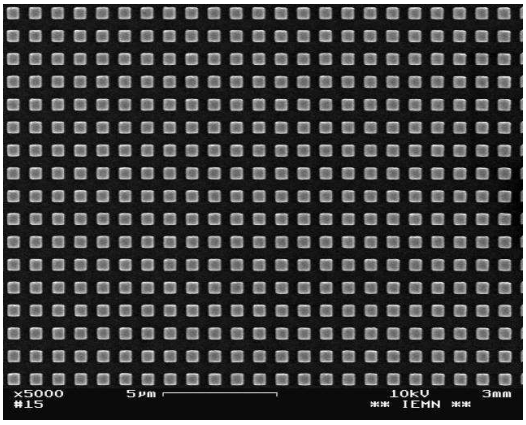
Thèse de Jean-François Robillard, Lille 1, 2008



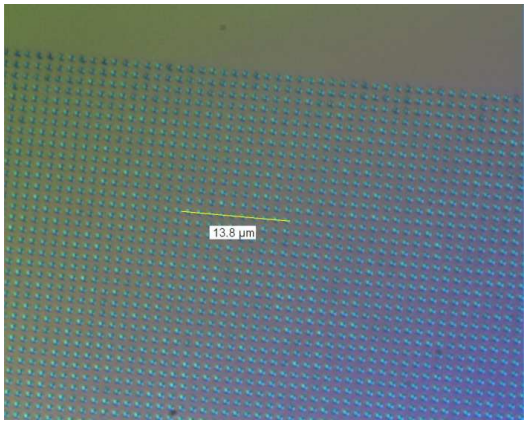
Hexagonal $a = 700$ nm
pyrex, sous-couche $h = 100$ nm
aluminium $d = d_h = 200$ nm
MEB



Nids d'abeilles $a = 700$ nm
pyrex, sous-couche $h = 100$ nm
aluminium $d = d_h = 200$ nm
MEB



Carré $a = 1000$ nm
pyrex, sous-couche $h = 100$ nm
platine $d = 500$ nm $d_h = 100$ nm
MEB



Carré $a = 1400$ nm
pyrex, sous-couche $h = 100$ nm
aluminium $d = 400$ nm $d_h = 100$ nm
microscope optique

FIGURE *2.8: Diverses réalisations observées au microscope. Pour chaque image sont indiqués le type de réseau, le pas a, le substrat, l'éventuelle sous-couche d'aluminium, le matériau des motifs et leurs dimensions d et d_h.*

2.3 Acoustique Picoseconde

2.3.1 Généralités

Historique

La technique d'*acoustique picoseconde* a été mise au point en 1984 à l'université de Brown (USA) par H. J. Maris et ses collaborateurs [88]. Elle découle de l'observation lors d'une expérience de *pompe-sonde optique* sur un film mince d'As_2Te_3 d'une

© 2009 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Jean-François Robillard, Lille 1, 2008

oscillation amortie dans la transmitivité. Maris attribue cette oscillation à la vibration mécanique de cette fine couche. La période T est reliée à la vitesse du son c_l et à l'épaisseur e suivant la relation :

$$T = \frac{2e}{c_l}, \tag{2.2}$$

qui correspond au temps d'aller et retour d'une onde acoustique longitudinale dans le film. Les possibilités de cette méthode pour la mesure d'épaisseurs, de vitesses du son ou d'atténuation hypersonore furent rapidement montrées [86]. Parallèlement, ces possibilités métrologiques ont été brevetées [84] et sont aujourd'hui exploitées par l'industrie micro-électronique pour le contrôle non-destructif de couches minces (submicroniques). Aujourd'hui, ce schéma pompe-sonde optique est largement diffusé à travers le monde, il constitue le seul moyen de générer des ondes acoustiques de fréquences aussi élévées (1 GHz-1 THz) et de résoudre temporellement leur propagation. De nombreuses équipes de recherche utilisent la technique dans des thématiques fondamentales telles que les solitons acoustiques, l'atténuation hypersonore ou encore comme c'est le cas ici, l'étude d'objets nanométriques du point de vue élastique. Cette fois encore H. J. Maris a joué un rôle de pionnier en utilisant les possibilités de l'acoustique picoseconde pour exciter et détecter les modes vibrationnels de lignes de cuivre et autres motifs métalliques [3, 57].

Principe

L'acoustique picoseconde est une technique pompe-sonde *résolue en temps* permettant de générer et détecter des ondes acoustiques de très hautes fréquences, du GHz au THz, à l'aide de lasers impulsionnels. Une source laser dont la durée des impulsions peut être femto ou picoseconde est utilisée pour fournir un premier faisceau intense appelé *pompe*, focalisé sur la surface à étudier. L'absorption de l'impulsion pompe par l'échantillon génère suivant plusieurs mécanismes détaillés dans le paragraphe 2.3.2 une contrainte élastique qui se propage, une onde acoustique. Ces ondes se propagent dans les matériaux et se réfléchissent sur toutes les interfaces rencontrées. A leur passage, elles modifient localement les propriétés optiques des matériaux si bien que la réflectivité totale de l'échantillon varie au cours du temps. C'est cette variation de réflectivité qui est détectée par un second faisceau moins intense, la *sonde*.

La sonde est retardée par rapport à la pompe grâce à un miroir monté sur un plateau mobile qui permet de fixer le délai entre ces deux impulsions. Elle est ensuite focalisée au même point que la pompe sur l'échantillon et renvoyée après réflexion vers une photodiode. La durée des phénomènes acoustiques détectés ici étant de l'ordre de la picoseconde, il serait impossible de les résoudre directement avec la photodiode. En revanche, grâce à la possibilité de fixer le délai entre pompe et sonde il est possible de mesurer la réflectivité de la surface à un instant donné après l'absorption de la pompe. En répétant l'expérience pour différentes positions du mirroir mobile on reconstruit la réflectivité transitoire en fonction du temps, c'est le principe du pompe-sonde.

© 2009 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Jean-François Robillard, Lille 1, 2008

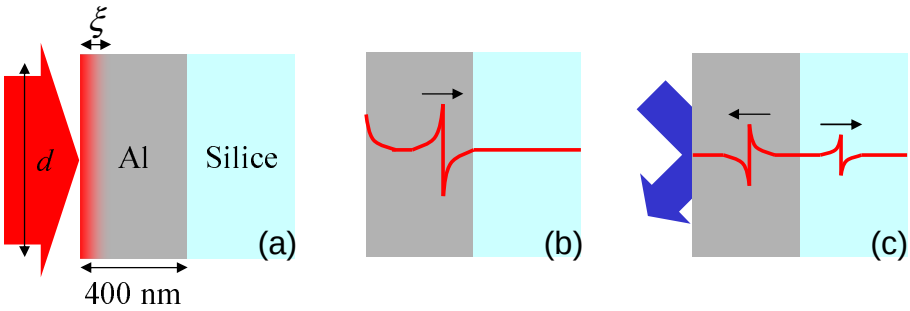


FIGURE *2.9: Principe de l'acoustique picoseconde. (a) L'impulsion pompe génère une déformation. (b) Cette déformation se propage dans les couches de l'échantillon et se réfléchit sur les interfaces. (c) Une seconde impulsion sonde l'état de réflectivité après un temps variable de propagation.*

Les infimes variations de réflectivité (10^{-4}-10^{-7}) au cours du temps traduisent la propagation des ondes sonores. Ce principe est résumé sur la figure 2.9. Un substrat de silice est recouvert d'une couche mince d'aluminium de 400 nm d'épaisseur. La pompe est fortement absorbée et génère une contribution acoustique en surface de l'échantillon et se propageant vers la profondeur normalement à la surface. Après un certain temps de propagation, cette déformation acoustique se réfléchit à l'interface entre aluminium et silice. Après un certain délai, défini par une différence de chemin optique, la sonde se réfléchit en surface. La perturbation locale de l'indice optique de l'aluminium lorsque l'onde acoustique revient en surface provoque un changement de réflectivité de la sonde.

Un exemple...

L'expérience correspondant au schéma précédent a été réalisée et la courbe de réflectivité obtenue est visible sur la figure 2.10. Il s'agit d'une mesure sur la plaque d'aluminium servant de support aux réseaux. Cette plaque d'une épaisseur de 400 nm est déposée sur un substrat de silice. La longueur d'onde de la pompe et de la sonde est de 800 nm. Un brusque changement de réflectivité marque le temps zéro de l'expérience, pompe et sonde atteignent simultanément l'échantillon. Ce soudain changement de réflectivité correspond à l'absorption de l'énergie de pompe par les électrons du métal. Sur une échelle de temps de l'ordre de la picoseconde, cette excitation électronique est convertie en énergie thermique. La décroissance exponentielle qui suit sur quelques centaines de picosecondes correspond à la thermalisation de l'échantillon. Parallèlement l'élévation instantanée de température a induit une contrainte du métal qui se propage dans l'épaisseur de la couche. Dans la géométrie de la figure 2.9, remarquons que le diamètre de la tache focale d est de quelques dizaines de microns. L'épaisseur de la couche est de 400 nm et la profondeur d'absorption ξ de la pompe à 800 nm dans l'aluminium est de l'ordre de 7 nm. On a donc $\xi, e \ll d$ si bien que l'on peut considérer le problème comme étant à une dimension, la profondeur. Dans cette géométrie dite « piston » seules des ondes longitudinales sont générées.

C'est à la vitesse des ondes longitudinales que la contrainte élastique se propage

© 2009 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Jean-François Robillard, Lille 1, 2008

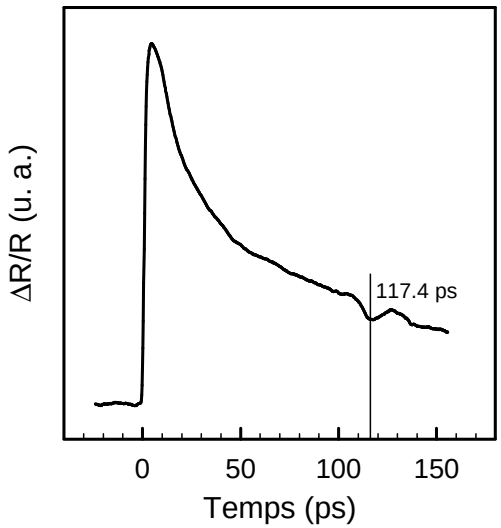


FIGURE *2.10: Acoustique picoseconde dans un film d'aluminium de 400 nm.*

comme en témoigne l'écho acoustique. Pour être rigoureux, il faut comprendre le terme « écho » comme « changement de la réflectivité dû à l'arrivée en surface d'un écho acoustique » . Il apparaît à $t_{echo} = 117.4$ ps soit un aller et retour avec une vitesse 6.4 nm.ps^{-1} dans une épaisseur de 376 nm d'aluminium. L'acoustique picoseconde transpose à l'échelle nanométrique, hypersonique, le principe du sonar. A $2t_{echo}$ un second écho devrait apparaître mais son amplitude est très faible. Cela est dû aux caractéristiques élastiques de la silice et de l'aluminium résumées dans le tableau 2.1.

	Vitesse du son nm.ps^{-1}	Densité kg.m^{-3}	Impédance kg.m^{-2}.s^{-1}	Indice optique @800 nm
Al	6.43	2700	1.74×10^7	$2.80 + 8.45i$
SiO_2	6.17	2200	1.36×10^7	1.46

TABLE *2.1: Données élastiques et optiques de l'aluminium et de la silice.*

L'*impédance acoustique* d'un matériau est définie par :

$$Z = \rho c_l, \tag{2.3}$$

où ρ est la masse volumique et c_l la vitesse des ondes longitudinales. L'impédance acoustique est l'analogue pour les ondes sonores de l'indice optique pour les ondes lumineuses. Le coefficient de réflexion des ondes sonores à l'interface Al-SiO_2 est défini par :

$$R = \frac{Z_{SiO_2} - Z_{Al}}{Z_{SiO_2} + Z_{Al}}, \tag{2.4}$$

soit -0.12. Cette valeur négative de la réflexion à l'interface porte sur la déformation, une compression devient une dilatation et inversement. Bien qu'étant complètement différents optiquement, la silice et l'aluminium sont largement comparables du point

© 2009 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Jean-François Robillard, Lille 1, 2008

de vue élastique et seuls 12 % de la déformation reviennent vers la surface. Aussi lorque nous testons les plaques d'aluminium sur substrat de silice seul le premier écho est aisément détectable.

Variantes

Le montage réflectométrique qui a été utilisé ici est une variante parmi les nombreuses autres mesures possibles en acoustique picoseconde. Plus généralement la propagation acoustique dans des films minces peut moduler de nombreuses grandeurs optiques. Il est courant de s'intéresser à la phase de la sonde grâce à un montage interférométrique par exemple [68, 75]. Pour résumer disons que l'interférométrie est un moyen particulièrement sensible à la détection des déplacements de la surface de l'échantillon. Autre possibilité, la déflexion du faisceau sonde par la déformation de la surface peut être détectée [98]. Il est également possible de détecter le changement de polarisation de la sonde.

Pour élargir encore les possibilités, on peut modifier le profil temporel et spatial des faisceaux de pompe et de sonde de façon à privilégier certains comportements acoustiques. Par exemple F. Vallée et N. Del Fatti ont utilisé des pompes constituées de deux impulsions légèrement décalées dans le temps pour contrôler les vibrations d'agrégats métalliques [30, 5]. Autre exemple, la technique des réseaux transitoires introduite par K. Nelson [61, 13]. Les faisceaux traversent des réseaux de diffraction avant d'atteindre la surface à étudier. Leur profil est alors un réseau de raies de pas défini favorable à la génération d'ondes de surface.

2.3.2 Génération d'impulsions acoustiques

L'objectif de cette partie est d'expliquer comment l'absorption d'une impulsion lumineuse ultracourte conduit à la génération d'une impulsion acoustique. Dans tous les cas l'énergie de la pompe est déposée dans la première couche absorbante rencontrée. Si bien qu'il est possible par exemple de générer de l'acoustique en profondeur au travers d'un film transparent. Cette énergie est cédée aux électrons du métal puis convertie suivant différentes voies dépendant de la nature du matériau. C'est pourquoi en acoustique picoseconde il existe plusieurs « mécanismes » de génération.

Thermo-élastique

Le principal de ces mécanismes, dit *thermo-élastique*, concerne tout matériau susceptible d'absorber l'impulsion de pompe. Les métaux, le plus souvent très absorbants pour les longueurs d'ondes utilisées, sont principalement concernés. La pompe pénètre et s'atténue dans le métal suivant un profil exponentiellement décroissant avec une longueur caractéristique ξ, c'est l'*effet de peau* :

$$\xi = \frac{\lambda}{4\pi k}, \tag{2.5}$$

© 2009 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Jean-François Robillard, Lille 1, 2008

où k est la partie imaginaire de l'indice optique $n + \imath k$ et λ la longueur d'onde. L'énergie transmise aux électrons suit ce même profil exponentiel. Les électrons se désexcitent sur une durée inférieure à la picoseconde en créant un échauffement du métal. Ainsi sur une échelle de temps très courte par rapport à tout mouvement mécanique le métal est échauffé sans avoir eu le temps de se dilater, il est contraint thermiquement. Cette contrainte thermique donne naissance à une impulsion acoustique dont l'extension spatiale est l'épaisseur de peau ξ. Dans l'aluminium avec une longueur d'onde de 800 nm cette épaisseur est de 7.5 nm. Grâce à la vitesse du son $c_l = 6.4$ nm.ps^{-1} on déduit une durée d'impulsion $\tau = 1.2$ ps dont l'ordre de grandeur explique le terme d'acoustique *picoseconde*. Par ailleurs on remarquera que la fréquence centrale du spectre d'une telle impulsion est de 425 GHz. Pour ces raisons l'acoustique picoseconde est une technique adaptée en termes de fréquence à l'étude d'objets de taille nanométrique.

Dans certains cas les électrons diffusent dans le matériau avant de céder leur énergie aux phonons à une certaine distance de leur lieu d'excitation. Ceci a pour effet d'élargir l'impulsion acoustique générée [83]. Dans l'aluminium l'effet de cette diffusion n'est pas très important [75] il concerne essentiellement les métaux nobles.

Propriétés de ces impulsions acoustiques

La génération détermine le profil de l'impulsion acoustique. La description détaillée du mécanisme thermo-élastique et la résolution de l'équation de propagation sont dus à White [94] et ont été adaptés au cas de l'acoustique picoseconde par Thomsen [86].

Ici quelques éléments de cette résolution sont présentés ainsi que le profil des impulsions usuellement générées. L'accroissement de température qui résulte de l'absorption de la pompe a un profil exponentiel et s'écrit :

$$\Delta T(z,t) = (1-R)\frac{Q}{S\xi c}e^{-\frac{z}{\xi}}H(t), \tag{2.6}$$

où R est le coefficient de réflexion de la surface, Q l'énergie de l'impulsion pompe, S la surface de la tache focale, c la capacité calorifique volumique et $H(t)$ la fonction de Heaviside. Cette description suppose que la diffusion de la chaleur est suffisamment faible. La contrainte thermique σ_{th} induite est dirigée suivant l'axe normal à la surface.

$$\sigma_{th} = -3B\beta\Delta T(z,t), \tag{2.7}$$

où B est le module de compressibilité et β le coefficient de dilatation. Cette contrainte initiale sert de terme source à l'équation de propagation des ondes sonores.

$$\frac{\partial^2\eta}{\partial t^2} - c_l^2\frac{\partial^2\eta}{\partial z^2} = \frac{1}{\rho}\frac{\partial^2\sigma_{th}}{\partial z^2} \tag{2.8}$$

Sa résolution se fait dans l'espace de Fourier avec une condition de contrainte nulle à la surface libre $\sigma(z=0,t) = 0$. On retiendra que la solution comporte deux parties indiquées sur la figure 2.11 par :

© 2009 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Jean-François Robillard, Lille 1, 2008

1 La première partie est non propagative et localisée en surface, c'est la dilatation thermique de la surface. En présence de diffusion thermique cette élongation va décroitre. Elle contribue à la lente décroissance exponentielle sur la courbe de réflectivité 2.10. La décroissance thermique est également due à la thermo-réflectance

2 La seconde, propagative, est l'onde acoustique proprement dite. Cette impulsion acoustique comporte une dilatation suivie d'une compression on parle d'impulsion bipolaire. En effet la dilatation initiale proche de la surface se propage vers la profondeur de l'échantillon mais aussi vers la surface. Elle rencontre donc immédiatement la surface et s'y réfléchit en changeant de signe car l'interface solide/air a un coefficient de réflexion acoustique de valeur -1. L'onde qui se propage dans le métal est donc à intégrale nulle, elle n'induit pas de déplacement de la surface.

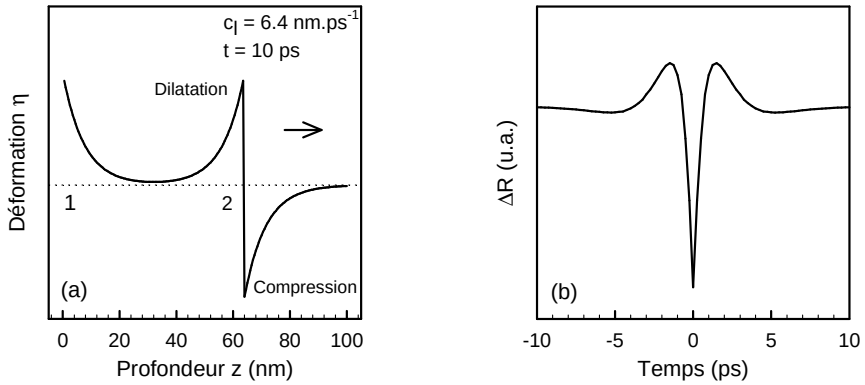


FIGURE *2.11: (a) Profil de l'impulsion générée en surface dans une couche d'aluminium. La déformation est formée d'une zone de compression suivie d'une dilatation. Son déplacement total est nul. Son extension est définie par l'absorption optique de la pompe. (b) Changement de réflectivité occasionné par la détection en surface de l'impulsion acoustique 2 dans l'aluminium.*

Notons que si la génération opère en profondeur au travers d'une couche transparente la réflexion acoustique n'est pas totale et il est possible d'obtenir une impulsion acoustique dont le déplacement est non nul. Le déplacement δ est défini par :

$$\delta = \int_0^\infty \eta(z)dz \tag{2.9}$$

Ces *déplacements* sont à l'origine d'un mécanisme de détection décrit en 2.3.3.

Autres mécanismes

D'autres mécanismes de génération existent et parfois s'ajoutent au thermo-élastique notamment dans les semi-conducteurs dans lesquels on parle de *potentiel de déformation*. Donnons quelques éléments sur la génération par potentiel de déformation. Dans un semi-conducteur, l'excitation des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction est responsable de la forte absorption de la pompe si l'énergie des photons

© 2009 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Jean-François Robillard, Lille 1, 2008

incidents est supérieure à celle de la bande interdite. Ces électrons perdent de l'énergie et tombent dans le bas de la bande de conduction en créant des phonons thermiques. Cet échauffement génère de l'acoustique suivant le mécanisme décrit précédemment. Mais les électrons sont toujours dans la bande de conduction et cet état hors d'équilibre crée par couplage électron-phonon une contrainte élastique. Ce lien entre électrons excités et contrainte, c'est le potentiel de déformation. Une contrainte proportionnelle à ce potentiel et à la densité d'électrons excités, donc à la puissance de pompe, apparaît. Le potentiel de déformation peut prendre des valeurs négatives ce qui signifie que l'impulsion résultante peut-être une dilatation contrairement au mécanisme thermo-élastique qui donne toujours une compression.

Enfin citons également un mécanisme *piézoélectrique* [35, 58]. Dans un matériau *simultanément* semiconducteur, piézoélectrique et siège d'un champ électrique permanent, l'excitation des porteurs de charge peut écranter le champ. Le matériau étant piézoélectrique un déplacement résulte de cette variation brutale du champ électrique.

2.3.3 Détection

Dans un montage réflectométrique les contributions acoustiques sont détectées par leur action sur la réflectance de l'échantillon. Notons que dans une expérience d'ultrason-laser usuelle c'est le déplacement de la surface qui est détecté par interférométrie avec un laser continu. Aucun phénomène ne sonde dans l'épaisseur du matériau. En acoustique picoseconde en revanche le couplage entre sonde optique et acoustique opère sur une certaine profondeur. Ce point très important, expliqué dans ce paragraphe, justifie la richesse et la variété des signaux obtenus par acoustique picoseconde. Suivant la nature des matériaux sondés, la modulation de réflectivité peut avoir plusieurs origines. Le mécanisme de détection le plus important est dit *photo-élastique* dont l'origine est véritablement dans la variation de la constante diélectrique en présence d'une déformation. Nous verrons aussi que des effets de déplacement de nature interférométrique contribuent aux changements de réflectivité.

Mécanisme photo-élastique

Le modèle photo-élastique repose sur l'existence d'un couplage entre impulsion acoustique et indice optique. En effet la déformation acoustique peut être vue au niveau microscopique comme un déplacement des plans cristalins. Ces variations de distances interatomiques agissent sur la structure électronique et l'indice optique s'en trouve modifié. Concrètement la variation de l'indice optique Δn est reliée à la déformation η par les coefficients photo-élastiques :

$$\Delta n + \imath \Delta k = \left(\frac{\partial n}{\partial \eta} + \imath \frac{\partial k}{\partial \eta} \right) \eta. \tag{2.10}$$

Plaçons-nous dans le cas d'un matériau très absorbant, typiquement un métal. Comme pour la pompe le champ électromagnétique de la sonde pénètre dans

© 2009 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Jean-François Robillard, Lille 1, 2008

l'échantillon sur une certaine épaisseur de peau. La variation de réflectivité totale en fonction du temps $\Delta R(t)$ est définie par la somme sur la profondeur de toutes les perturbations de réflectivité locales :

$$\Delta R(t) = \int_0^\infty f(z)\eta(z,t)dz, \tag{2.11}$$

où la fonction de sensibilité $f(z)$ contient les coefficients photo-élastiques ainsi qu'une sinusoïde exponentiellement amortie qui rend compte de l'étendue sur laquelle la sonde pénètre dans l'échantillon. Par conséquent la sonde sera sensible à la variation d'indice dès que l'impulsion acoustique et le profil exponentiel de la fonction de sensibilité se recouvrent au moins partiellement. Cette détection explique la forme des « échos » détectés en acoustique picoseconde dont un exemple est présenté sur la figure 2.11. L'écho issu de l'impulsion bipolaire décrite précédemment est symétrique. Ses deux « ailes » ont la forme d'une sinusoïde très amortie. Ceci vient de la fonction de sensibilité en particulier l'amortissement est dû à la faible pénétration de la sonde dans le métal.

Pour un matériau plus transparent, l'impulsion est détectée plus en profondeur dans l'échantillon et l'écho s'élargit laissant apparaître plusieurs oscillations. Dans le cas limite d'un matériau transparent, l'écho se mue en sinusoïde dite oscillation Brillouin. Dans ce cas la propagation de l'impulsion est suivie dans toute l'épaisseur du matériau. Les oscillations Brillouin sont donc un motif couramment détecté en acoustique picoseconde et très utile [87, 19, 18]. Leur période est caractéristique du matériau :

$$f_B = \frac{2nc_l cos\theta}{\lambda}, \tag{2.12}$$

où n est l'indice optique du mileu, c_l la vitesse du son, λ la longueur d'onde et θ l'angle d'incidence. Cette oscillation est un « écho délocalisé » mais peut aussi être décrite très simplement en se représentant le front d'onde acoustique comme une fine couche mobile dont l'indice est différent de l'indice du milieu. Sur cette discontinuité d'indice la sonde se réfléchit partiellement. Une autre réflexion intervient sur la surface de l'échantillon. Les deux faisceaux réfléchis interfèrent entre eux à l'infini. Leur différence de phase dépend de la distance entre la surface et l'impulsion. Par conséquent la différence de phase varie au cours de la propagation acoustique et l'intensité est modulée à la fréquence Brillouin.

Déplacement

L'effet du déplacement de la surface lors de la propagation d'une déformation acoustique peut aussi être détecté en réflectométrie. Le déplacement, défini par l'équation 2.9 est l'intégrale de la déformation acoustique. C'est le faible changement d'épaisseur de la couche provoqué par la présence de l'impulsion acoustique. Si le matériau est au moins partiellement transparent alors la sonde peut le traverser et se réfléchir partiellement sur la face d'entrée et sur la face arrière. Ce système est similaire

© 2009 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Jean-François Robillard, Lille 1, 2008

à la lame mince d'un interféromètre de Fabry-Pérot. Les faisceaux se réfléchissant sur les deux faces de la lame interfèrent et l'intensité réfléchie est dépendante de l'épaisseur de la couche. Ainsi la présence d'un déplacement modifie la réflectivité. Lorsqu'une impulsion se réflechit en surface de l'échantillon, le déplacement change de signe et l'épaisseur de la couche est modifiée. La différence de réflectivité résultante se traduit par un « saut » dans la courbe de réflectivité. Ce saut est extrêmement sensible à l'épaisseur, à l'indice du matériau et à la longueur d'onde [24]. Suivant ces paramètres la hauteur et le signe du saut peuvent changer.

Détection et longueur d'onde

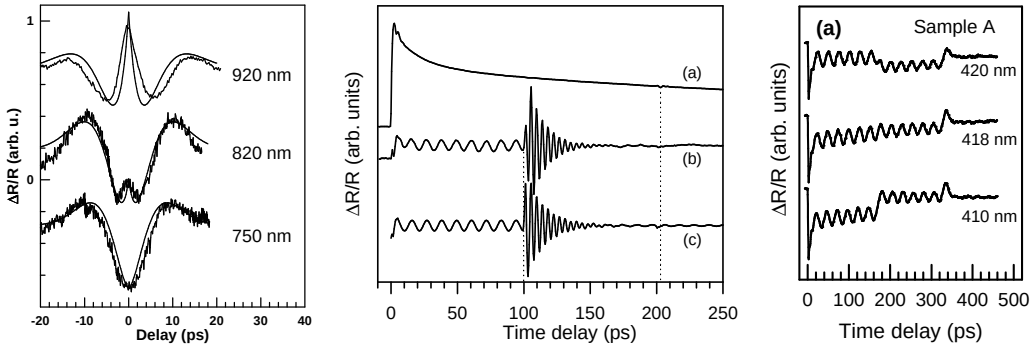


FIGURE *2.12: Illustration des effets de longueur d'onde dans la détection en acoustique picoseconde. De gauche à droite : 1. Inversion des échos dans le tungstène suivant la longueur d'onde d'après [20]. 2. Oscillations Brillouin dans la silice et le silicium d'après [19]. 3. Sauts de réflectivité dus à la detection du déplacement. Le signe du saut s'inverse avec la longueur d'onde [24].*

Il est très important de noter qu'en ce qui concerne la détection aussi bien les contributions *photo-élastiques* que de *déplacement* sont sensibles à la longueur d'onde de la sonde. Les coefficients photo-élastiques tout d'abord, sont liés à la structure électronique du matériau et vont changer avec la longueur d'onde utilisée. Il a été montré notamment qu'au voisinage d'une transition interbande ces coefficients peuvent subir un changement de signe. En changeant la longueur d'onde les échos sont tout simplement inversés [20, 21]. En particulier, dans le cas de l'aluminium, une telle inversion se produit au voisinage de 850 nm. Les oscillations Brillouin également sont très sensibles à la longueur d'onde de sonde. Directement par leur période proportionnelle à λ mais aussi par la possibilité de choisir judicieusement la longueur d'onde pour favoriser leur apparition [19, 14]. En ce qui concerne le déplacement, la nature interférométrique de la détection est intrinsèquement liée à la longueur d'onde. Cette grande sensibilité est d'ailleurs favorable à la mesure précise d'épaisseurs [24, 17]. Ces différents effets de longueur d'onde sont illustrés sur la figure 2.12. On y retrouve l'inversion des échos au voisinage d'une transition interbande du tungstène, les oscillations Brillouin en pompe rouge et sonde bleue ainsi que les effets de déplacement.

Nous verrons dans la suite de ce manuscrit que ces élements sur la détection servi-

© 2009 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Jean-François Robillard, Lille 1, 2008

ront de repères lorsqu'il faudra identifier l'origine des signaux issus des nanostructures. Avant cela expliquons les principaux éléments du banc d'acoustique picoseconde utilisé pour ces mesures.

2.3.4 Montage

Source laser

L'objectif de cette partie est de décrire brièvement les principaux éléments du montage. Le coeur de l'expérience est constitué d'un oscillateur femtoseconde titane-saphir [5] dont le taux de répétition est de 76 MHz et la durée d'impulsion de 120 fs. Grâce au large spectre d'émission du cristal de saphir dopé et des miroirs de cavité à large bande ce laser est accordable dans la gamme 700-990 nm. Aujourd'hui un second montage est également disponible autour d'une source dont le spectre est encore plus large (690-1050 nm) et accordable automatiquement [6]. En sortie le laser peut être complété par un oscillateur paramétrique optique (OPO) qui permet d'élargir encore la gamme de longueurs d'ondes accessibles dans l'infra-rouge jusque 1600 nm. La puissance moyenne de sortie à 800 nm est de l'ordre de 2 W, soit 26 nJ par impulsion. Une lame séparatrice divise le faisceau en deux lignes optiques destinées à fournir la pompe et la sonde.

Doublage de fréquence

Il est souvent utile d'utiliser une pompe ou une sonde bleue/ultra-violette. Pour ce faire, on focalise le faisceau de sonde dans un cristal non-linéaire. Etant donné la forte puissance crête des impulsions, la génération de seconde harmonique est relativement aisée. Nous utilisons un cristal de béta-borate de baryum (β BaB_2O_4 ou BBO) épais de 0.5 mm, et coupé à 29.2°, c'est-à-dire tel qu'en incidence normale, à la longueur d'onde 800 nm, l'accord de phase soit réalisé. Ce cristal, placé dans le plan focal d'une lentille, génère un faisceau bleu dont l'intensité typique est de quelques mW. Ce faisceau est néanmoins amplement suffisant pour constituer une sonde bleue. En outre ce cristal est monté sur une rotation qui permet d'ajuster l'accord de phase à la fois pour l'optimisation du rendement mais aussi pour pouvoir accorder sur une large gamme de longueur d'onde. Grâce à ce système la sonde peut être comprise dans la fenêtre 350-450 nm.

Ligne à retard

La sonde traverse ensuite une ligne à retard constituée d'un réflecteur en coin de cube large bande et d'une platine de translation motorisée. Cette platine de translation d'une longueur de 60 cm a une résolution de déplacement de 1 μm et de mesure de la position de 0.1 μm grâce à une règle optique. Un aller et retour sur cette ligne

5. Coherent MIRA 900f
6. Coherent Chameleon XR

© 2009 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Jean-François Robillard, Lille 1, 2008

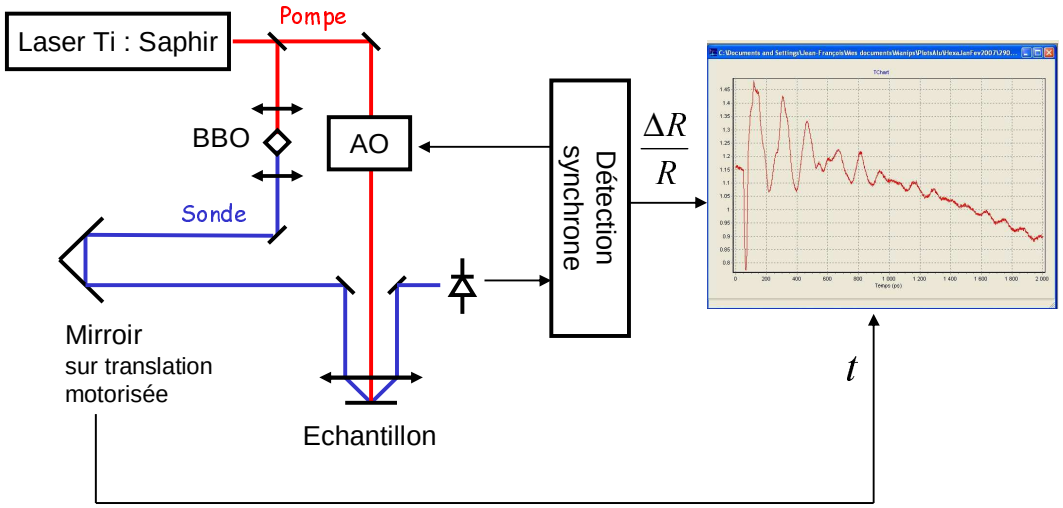


FIGURE *2.13: Schéma du montage d'acoustique picoseconde utilisé pour l'étude des réseaux de nanostructures.*

correspond donc à un délai de 4 ns. Un second coin de cube est le plus souvent utilisé pour « doubler » la ligne et pouvoir résoudre ainsi la réflectivité sur 8 ns.

Modulation et détection

La propagation des ondes acoustiques est détectée par le changement de réflectivité qu'elles provoquent. Dans ce but la sonde est focalisée au même point que la pompe sur la surface et collectée après réflexion dans une photodiode. Le signal de photodiode contient une importante composante continue. De plus la déformation due aux ondes hypersonores à la surface d'un métal étant infime, le changement de réflectivité qui en résulte a pour ordre de grandeur 10^{-5}-10^{-7}. Pour résoudre un signal si faible plongé dans divers bruits, on a recours à un schéma *modulation-détection synchrone*. Grâce au taux de répétition élevé du laser le processus de génération et de détection se répète 76 millions de fois par seconde. Ce grand nombre d'expériences autorise l'ajout d'une modulation optique au faisceau de pompe pour obtenir des paquets d'impulsions plutôt qu'un train continu. Dans le signal de photodiode issu de la sonde la partie liée à la pompe sera alors modulée à la même fréquence que la pompe. Une détection synchrone permet d'extraire cette composante fréquentielle. Ce procédé rend l'expérience complètement insensible à toute lumière non modulée. La réjection du bruit par ce système est très efficace.

Pour moduler la pompe le faisceau traverse un modulateur acousto-optique avant de parvenir à la surface de l'échantillon. Dans un tel modulateur, un transducteur piézoélectrique convertit une radio-fréquence en une onde stationnaire acoustique au sein d'un cristal de TeO_2. La présence de cette onde module périodiquement l'indice optique du cristal qui se comporte donc comme un réseau de diffraction optique pour la pompe. Le faisceau utilisé pour l'expérience est récupéré à l'ordre 1 de diffraction. A ce stade, le faisceau n'est pas encore modulé. C'est en modulant la radio-fréquence par

© 2009 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Jean-François Robillard, Lille 1, 2008

une tension en créneau que le faisceau est haché. Le choix de l'ordre 1 assure l'obtention d'une pompe modulée à 100%.

A retenir...

De ce montage de réflectométrie schématisé sur la figure 2.13 on retiendra sa grande accordabilité en longueur d'onde, faculté qui sera utile dans l'identification des signaux obtenus sur les réseaux de nanostructures. Par ailleurs de nombreux paramètres expérimentaux peuvent être contrôlés tels la polarisation des faisceaux et leur angle d'incidence sur l'échantillon. Les effets potentiels de ces paramètres seront discutés dans la partie 2.4.2.

2.4 Nanostructures et acoustique picoseconde

Des expériences pompe-sonde résolues en temps ont déjà été utilisées sur des objets de taille nanométrique. On se réfèrera au chapitre 1 pour une revue de ces différentes études. Dans cette partie les principales différences entre l'acoustique picoseconde « usuelle » sur des films minces telle qu'elle a été décrite jusqu'à maintenant et son application à des objets à trois dimensions sont décrites.

2.4.1 Régime « nano »

Les objets décrits dans ce travail sont métalliques, si bien que la génération thermo-élastique est a priori à l'oeuvre. Quand la taille de l'objet est comparable à la profondeur de pénétration optique de la pompe ($\xi \sim e$), l'excitation initiale est répartie dans tout le volume de la particule. Par exemple dans une particule de colloïde métallique de quelques nanomètres de diamètre, l'énergie déposée par la pompe est presque uniformément répartie si bien que la relaxation de la contrainte est particulièrement favorable au lancement du mode de respiration de la sphère (Mode sphéroïdal $l = 0$). Ainsi la génération dans un nano-objet est favorable à l'excitation des modes propres. L'acoustique picoseconde passe du régime longitudinal et relativement simple des couches minces à un régime plus riche grâce au volume réduit des objets.

Dans le cas de structures déposées sur une surface, on s'attend aussi à la génération d'ondes nouvelles se propageant non plus suivant selon la profondeur mais dans toutes les directions. La polarisation de ces ondes acoustiques également peut être enrichie par une composante transverse. En effet l'approximation d'une génération à une dimension ou « piston » est désormais fausse. Les tailles caractéristiques des échantillons étudiés ici nous placent dans ce régime complexe.

En ce qui concerne la détection, la modulation de réflectivité due aux vibrations des structures est détectable suivant des mécanismes comparables à ceux décrits précédemment. Il peut s'y ajouter dans les colloïdes et particules métalliques un

© 2009 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Jean-François Robillard, Lille 1, 2008

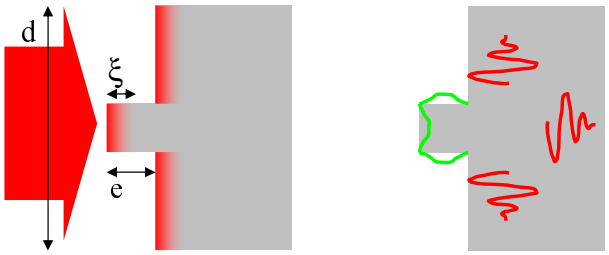


FIGURE *2.14: Géométrie de l'expérience pour un nano-objet. Les faisceaux de pompe et de sonde sont tous deux focalisés sur une zone contenant des nanostructures. La profondeur d'absorption et la taille des objets sont comparables. Cette géométrie permet la génération des modes propres de la particule (vert) et de lancer des ondes de polarisations longitudinales et transverses (rouge).*

mécanisme de détection assisté par la présence d'une résonance de plasmon de surface. Cette détection a été décrite dans le paragraphe 1.3.3.

2.4.2 Quelques éléments sur les paramètres expérimentaux

Le comportement élastique de la structure est défini par sa géométrie et les propriétés de l'excitation initiale. En aucun cas, les modes acoustiques générés ne peuvent dépendre de paramètres tels que la longueur d'onde ou la polarisation dans le cadre de la génération thermo-élastique. En revanche les voies de détection sont naturellement sensibles à ces paramètres. Nous pouvons discuter de l'influence *a priori* de ces paramètres.

Longueur d'onde

La longueur d'onde peut intervenir par plusieurs biais. Outre les effets décrits dans la paragraphe 2.3.3, la structuration à des échelles sub-microniques de la surface confère des propriétés optiques nouvelles aux matériaux. Par exemple les réseaux diffractent naturellement les faisceaux pompe et sonde. De tels effets sont évidemment sensibles au rapport entre longueur d'onde et pas du réseau.

Polarisation

Lors de l'étude de lignes d'interconnexion en cuivre, Antonelli et Maris ont montré que l'orientation de la polarisation de la pompe et de la sonde par rapport aux lignes avait une importance particulière dans la détection des vibrations [3]. Ce résultat n'est pas surprenant étant donné que la géométrie en réseau de lignes parallèles avec un pas de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde optique constitue un polariseur. Dès lors la structure influence le champ électromagnétique de la sonde et le résultat y est sensible. Encore une fois, l'acoustique est inchangée, c'est un *effet de sonde*. Le modèle de détection photo-élastique trouve ici ses limites puisque l'orientation relative des champs optiques et acoustiques doit être prise en compte. Dans notre étude également nous verrons que la polarisation joue un rôle.

© 2009 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Jean-François Robillard, Lille 1, 2008

Angle d'incidence

Enfin le montage peut être employé dans une géométrie où pompe et sonde ne sont pas en incidence normale. C'est une possibilité pour confirmer la nature vibratoire d'un signal. En effet dans un matériau transparent la propagation d'ondes peut être détectée via les oscillations de Brillouin. Rien ne permet de les distinguer d'une vibration de nano-objet déposé en surface. Réaliser une expérience en incidence oblique permet de les différencier. Alors que le mode propre de la particule ne change pas de fréquence avec l'angle de détection, la fréquence Brillouin y est sensible (cf. 2.3.3). Cette méthode a été également utilisée par Lin [57].

2.5 Synthèse

Au terme de ce chapitre nous disposons des outils nécessaires à la recherche de modes collectifs de vibration de nano-objets. Grâce à la *lithographie électronique* des ensembles organisés à deux dimensions de motifs métalliques ont été fabriqués. Cette technique autorise une grande souplesse dans le choix des matériaux et des paramètres géométriques. Ces objets sont étudiés par *acoustique picoseconde*, une technique pompe-sonde résolue en temps, adaptée aux gammes de fréquence et aux dimensions du problème. Lors de ces expériences une large zone du réseau est excitée et sondée. Acoustiquement cette géométrie est favorable aussi bien à la détection des modes propres des objets que d'un comportement collectif. Par ailleurs avec ce montage nous disposons d'un outil riche de possibilités en termes de paramètres expérimentaux.

© 2009 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Chapitre 3

Modes acoustiques individuels de nano-objets

Les modes propres d'objets nanométriques ont été largement étudiés par acoustique picoseconde dans de nombreux systèmes. Retrouver ces modes et les différencier d'éventuels modes collectifs fait partie des objectifs de ce travail. La plupart des résultats existants dans la littérature concernent des objets peu couplés à leur milieu et dont les modes peuvent être décrits par ceux d'une sphère élastique. Nos systèmes se différencient de ces études à deux points de vue. Premièrement la forme cubique des objets est originale et nécessite un traitement différent sur le plan élastique. Enfin le couplage entre les objets et leur support est important. L'observation et la compréhension des modes individuels, détaillées dans ce chapitre, présentent donc un intérêt supplémentaire.

Dans une première partie, nous exposons les arguments expérimentaux qui prouvent l'origine individuelle de ces modes dans des cubes d'aluminium. Puis nous détaillerons les modes acoustiques sous différentes conditions d'un cube en nous appuyant sur la littérature et la simulation par la méthode des éléments finis. La troisième partie de ce chapitre généralise ces résultats à un système différent, constitué de cubes en or déposés sur un substrat de silicium. Enfin, grâce à des études en longueur d'onde nous avons pu montrer l'origine photoélastique de la détection des modes individuels dans l'aluminium.

Sommaire

3.1 Expériences sur les cubes d'aluminium 68
3.2 Modélisation des modes individuels 75
3.3 Généralisation 82
3.4 Mécanisme de détection 86
3.5 Synthèse 88

© 2009 Tous droits réservés.

Thèse de Jean-François Robillard, Lille 1, 2008

3.1 Expériences sur les cubes d'aluminium

Dans cette première partie nous étudions des réseaux carrés de cubes d'aluminium déposés sur une sous-couche également en aluminium. Les expériences d'acoustique picoseconde sur ces réseaux ont révélé un signal dont nous montrerons qu'il provient de vibrations propres des cubes. Pour cela nous discuterons de l'influence de la taille des cubes d et de leur organisation en réseau de pas a sur ce signal.

3.1.1 Faits expérimentaux

Considérons un échantillon de cubes en aluminium d'arête $d = 50$ nm disposés en un réseau carré de pas $a = 100$ nm. On réalise une expérience d'acoustique picoseconde sur ce réseau avec une pompe et une sonde infra-rouges de même longueur d'onde $\lambda = 905$ nm. Les taches focales de pompe et de sonde ont un diamètre de l'ordre de 50 μm bien supérieur au pas du réseau ce qui assure que la zone d'excitation et de détection englobe un grand nombre de cubes. La courbe de réflectivité, visible sur la figure 3.1(a), comporte plusieurs motifs. Certains d'entre eux ont déjà été décrits en 2.3.1. Le niveau de réflectivité avant le temps zéro de l'expérience est la thermoréflectance moyenne de la surface de l'échantillon. Le pic électronique nous permet de définir le temps zéro. Puis, très rapidement, la réflectivité marque un palier vers le bas. A cet instant l'énergie des électrons a été tranférée sous forme de chaleur. La température du métal correspond à une nouvelle position d'équilibre alors que la surface est toujours à sa position initiale. De cette différence résulte une *contrainte thermique*. Le relâchement de cette contrainte lance le mouvement de la structure.

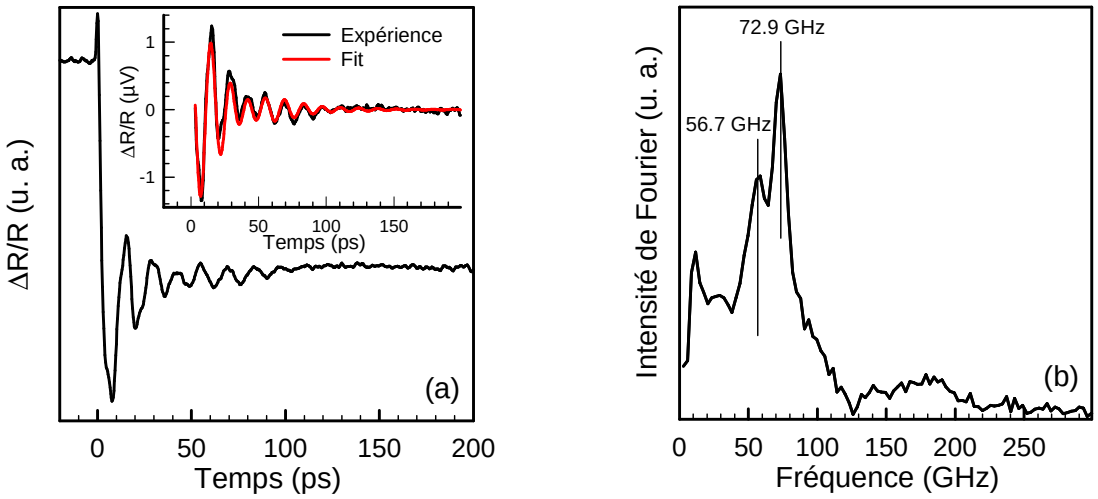


FIGURE *3.1: (a) Courbe de réflectivité obtenue avec pompe et sonde infra-rouges ($\lambda = 905$ nm) sur un réseau carré de cubes d'aluminium d =50 nm, a =100 nm. Dans l'encart un ajustement par deux sinusoïdes amorties de périodes 13.7 et 17.6 ps est utilisé. (b) Transformée de Fourier de la réflectivité.*

© 2009 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Jean-François Robillard, Lille 1, 2008

La partie intéressante du signal est l'oscillation amortie. Cette contribution vient de la structuration de la surface car la même expérience renouvelée sur la même plaque hors du réseau ne contient pas cette structure. L'oscillation amortie a une période de l'ordre de 13 ps soit une fréquence de l'ordre de 77 GHz. Le temps d'amortissement est de l'ordre de 30 ps. Dans l'encart de la figure 3.1(a) une exponentielle décroissante a été soustraite pour retirer la décroissance thermique et ne conserver que la partie oscillante.

Est-il possible de faire un véritable spectre à partir de ce signal ? Etudions sa transformée de Fourier, présentée sur la figure 3.1(b). La résolution Δf de la transformée est directement liée à la durée de signal disponible T par :

$$\Delta f = 1/T \tag{3.1}$$

Réciproquement, l'étendue F du spectre obtenu est :

$$F = 1/\Delta t, \tag{3.2}$$

où Δt est la résolution temporelle du signal. Dans notre cas Δt est fixé par l'intervalle entre deux positions de la ligne à retard et vaut par exemple 0.2 ps. L'étendue de la transformée de Fourier est alors de 5 THz, ce qui est bien plus que nécessaire puisque la partie utile du spectre va jusqu'à quelques 100 GHz au plus. En revanche, la résolution de la transformée est souvent moyenne car les signaux sont fortement amortis et nous disposons de peu de signal à analyser.

La transformée de Fourier de ce premier signal contient une structure large centrée autour de 70 GHz. En revanche on constate qu'il ne sagit pas d'un simple pic mais d'un motif plus complexe contenant au moins deux fréquences. Cette structure fine se confirme grâce à l'ajustement présenté dans l'encart de la figure 3.1(a) qui a été obtenu en utilisant deux fonctions sinusoïdales amorties de périodes 13.7 et 17.6 ps. La résolution fréquentielle ne permet pas de conclure sur le nombre exact de fréquences présentes dans ce signal. En revanche nous pouvons affirmer que ces oscillations ne sont pas monochromatiques mais ont une structure complexe.

Ces premières expériences sur des réseaux de nanocubes d'aluminium avec pompe et sonde infrarouges montrent que la structuration de la surface produit un signal oscillant fortement amorti et dont le contenu fréquentiel est complexe. Nous allons maintenant établir deux faits. Premièrement ces oscillations ont bien une origine acoustique. Ensuite nous verrons que leur fréquence est indépendante de l'organisation en réseau des cubes et que ces oscillations sont bien la manisfestation des modes individuels des cubes.

3.1.2 Origine acoustique

Nous avons réalisé des cubes en aluminium de différentes tailles. Les cubes des échantillons utilisés ont pour taille $d = 50$, 100 et 200 nm. Pour chaque réseau le pas a

© 2009 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Jean-François Robillard, Lille 1, 2008

est le double de la taille des cubes. Les cubes sont toujours déposés sur une sous-couche de 100 nm d'aluminium. La même expérience dans les mêmes conditions a fourni les signaux de la figure 3.2. Ces signaux ont été normalisés en amplitude. Les échantillons donnent des traces similaires avec une partie oscillante amortie. De même que pour les cubes de 50 nm, le signal contient toujours une composante oscillante avec la différence suivante. La période des oscillations dépend clairement de l'échantillon. Plus la taille des cubes est grande, plus la période des oscillations est grande.

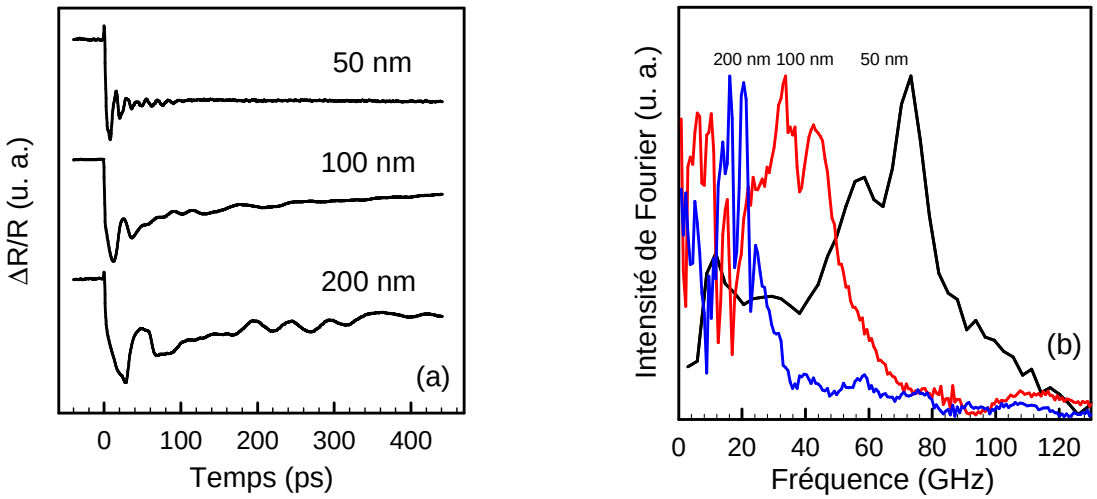


FIGURE *3.2: (a) Courbes de réflectivité obtenues sur des cubes d'arête d = 50, 100 et 200 nm. (b) Transformées de Fourier de ces signaux. Le facteur d'échelle entre les échantillons se retrouve dans le décalage des pics de la transformée.*

Après avoir procédé au même traitement des données pour ces courbes nous pouvons également déterminer au moins deux périodes pour chaque taille de motifs. Ces périodes sont reportées en fonction de la taille des cubes sur la figure 3.3. Ces périodes sont proportionnelles à la taille des cubes comme le montrent les régressions linéaires passant par l'origine.

De cette proportionnalité ont tire plusieurs informations. Premièrement, comme il a été discuté dans le chapitre 1, pour un mode acoustique donné la période de vibration est proportionnelle à la taille de l'objet. Plus un objet est petit, plus haute est sa fréquence de vibration. Ce premier argument va dans le sens d'une origine acoustique du signal. Deuxièmement, l'ordre de grandeur de la période est en accord lui aussi avec une origine acoustique. Le coefficient de proportionnalité correspond à des vitesses de 3.23 et 4.06 nm.ps^{-1}. L'aluminium ayant une vitesse du son longitudinale de 6.4 nm.ps^{-1} et transverse de 3.10 nm.ps^{-1}, l'ordre de grandeur correspond donc bien à de l'acoustique et le plus probablement aux plus basses fréquences du spectre de vibration des cubes. En revanche, puisque le pas du réseau est toujours le double de la taille des cubes les réseaux sont complètement proportionnels entre eux. Ainsi même si la proportionnalité entre période et taille prouve que le signal est de nature acoustique, elle ne prouve pas que la vibration soit liée aux seuls cubes. Il pourrait en effet s'agir d'un mode impliquant

© 2009 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

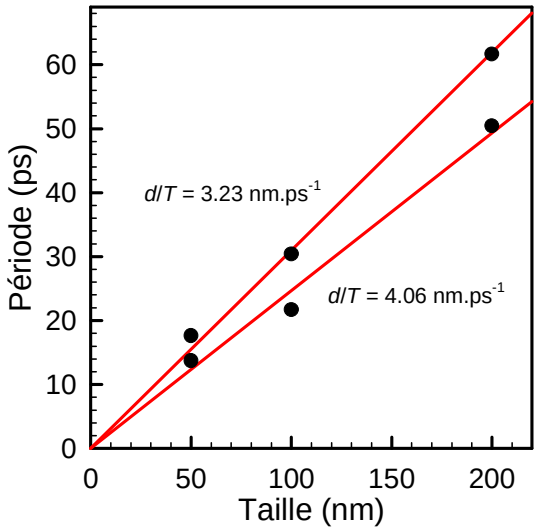


FIGURE *3.3: Pour chaque taille de cubes au moins deux périodes sont identifées. Ces périodes sont proportionnelles à la taille d des cubes.*

l'ensemble de la structure.

3.1.3 Une contribution des cubes

Des fréquences indépendantes du pas des réseaux

Pour montrer que la contribution élastique mise en évidence ici est bien une vibration des cubes nous allons maintenant l'étudier pour une taille de cubes donnée mais avec des pas de répétition différents. C'est ce qui est fait sur la figure 3.4 qui représente les signaux obtenus sur deux réseaux de cubes de 50 nm et dont les pas sont $a = 100$ et 150 nm.

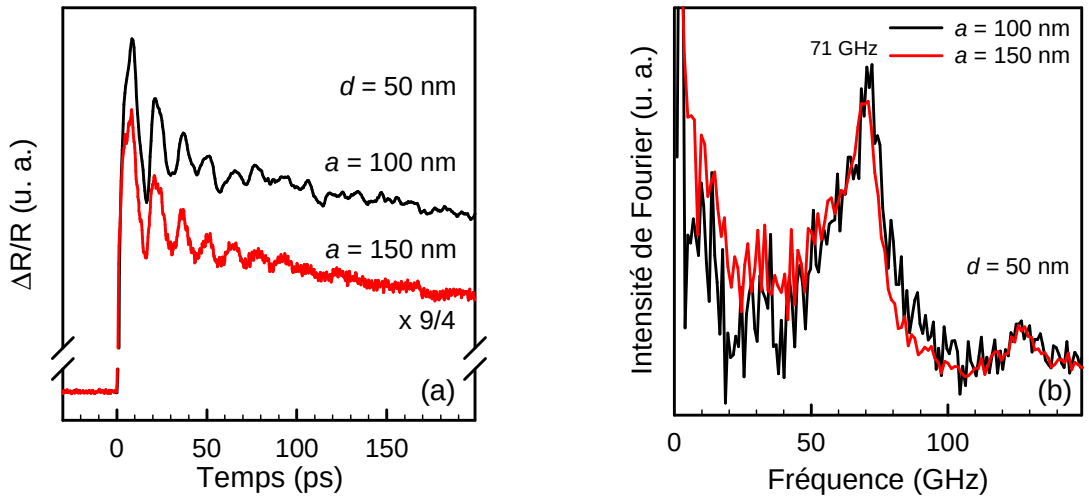


FIGURE *3.4: (a) Courbes de réflectivité obtenues sur des échantillons de cubes d'aluminium de taille 50 nm et de pas 100 et 150 nm. ($\lambda = 800$ nm) (b) Transformée de Fourier de ces signaux.*

© 2009 Tous droits réservés.

Thèse de Jean-François Robillard, Lille 1, 2008

Les traces ont été obtenues avec une pompe et une sonde toutes deux infrarouges mais de longueur d'onde 800 nm. Cette longueur d'onde est différente de celle utilisée jusqu'à présent. On remarque tout de suite que le changement de réflectivité initial et les oscillations ont changé de signe. Cela est dû au changement de longueur d'onde. Ce fait très important sera discuté dans la partie 3.4. Mis à part ce changement, le signal reste qualitativement identique, une oscillation non monochromatique amortie en une centaine de picosecondes. Nous allons ici comparer la période de ces oscillations pour les deux réseaux de pas différents. Cette période apparaît être la même pour les deux échantillons. Ceci est confirmé par les transformées de Fourier qui présentent le même profil sur la figure 3.4 centré autour de 71 GHz.

Bien que ces deux échantillons aient des espacements entre les cubes différents, la même fréquence de vibration est retrouvée. Ce fait montre que les modes détectés jusqu'à présent sont bien uniquement liés aux cubes et non à un caractère phononique du réseau. La fréquence des déplacements impliqués dans ce signal est indépendante du pas du réseau a.

Indépendance vis-à-vis du réseau

Si ces tests montrent que les modes détectés sont indépendants du réseau, il doit être possible de les détecter sur des cubes désorganisés. Nous n'avons pas réalisé volontairement des ensembles de cubes sans arrangement symétrique. Cependant, grâce aux essais de dose nécessaires avant l'élaboration des échantillons, nous disposons de nombreux réseaux défectueux. En particulier lorsque la dose d'électrons est insuffisante le dépôt métallique n'adhère pas à la sous-couche en raison de la résine non-sensibilisée qui n'a pas été gravée. Dans ce cas des réseaux à trous sont obtenus. Pour vérifier que les vibrations observées jusqu'à présent n'ont rien à voir avec le réseau nous avons testé ces échantillons.

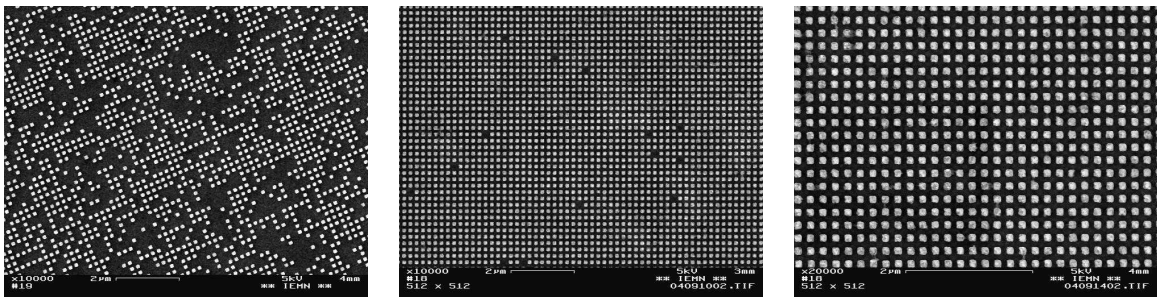


FIGURE *3.5: Réseaux défectueux obtenus lors des essais de dose. Les cubes sont en aluminium sur une sous-couche d'aluminium (d = 100 nm, a = 200 nm). Les doses sont de gauche à droite 270, 285 et 300 $\mu C.cm^{-2}$.*

Sur les images MEB de la figure 3.5, on peut voir trois échantillons de cubes de 100 nm avec un pas de 200 nm. Ces réseaux ont été réalisés avec des doses différentes. Sur l'échantillon de dose 275 μC.cm^{-2} il manque un nombre important de motifs.

Le signal correspondant à chacun de ces échantillons pour une longueur d'onde de

© 2009 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Jean-François Robillard, Lille 1, 2008

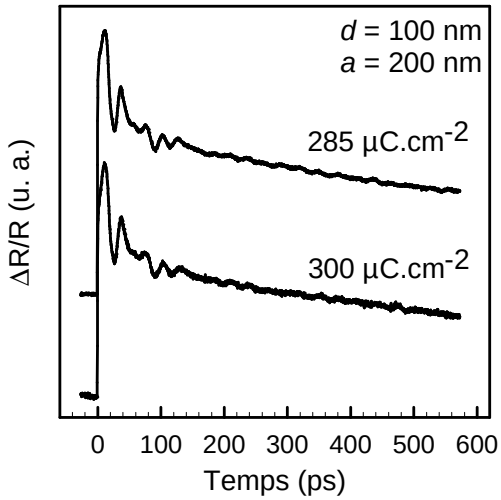


FIGURE *3.6: Résultats sur les réseaux de cubes de 100 nm issus des essais de dose présentés figure 2.6. Le nombre de défauts est d'autant plus grand que la dose est faible. L'organisation en réseau n'a pas d'influence sur la fréquence des oscillations.*

800 nm est présenté sur la figure 3.6. Invariablement les oscillations produites par ces échantillons sont les mêmes. La quantité de signal est plus ou moins importante suivant l'état de l'échantillon mais en ce qui concerne la fréquence il n'y a pas de changement. Ainsi même si l'organisation en réseau est altérée, les modes sont toujours excités et détectés. Ce fait est un argument de plus pour montrer que les cubes sont à l'origine de cette vibration.

3.1.4 Proportionnalité entre signal et nombre de cubes

Un autre argument en faveur de la nature individuelle de ces modes est la proportionnalité entre les oscillations détectées et le nombre de cubes par unité de surface sur l'échantillon. En effet, si la modulation de réflectivité n'est due qu'à la vibration propre des cubes excités en cohérence, alors le signal est la somme de N signaux d'un seul cube. Ainsi l'amplitude est directement proportionnelle au nombre de motifs excités et sondés. Pour être comparables les signaux doivent être obtenus dans des conditions expérimentales similaires, en particulier la même taille de tache focale, et leurs amplitudes doivent être normalisées par les puissances des faisceaux de pompe et de sonde. En effet en acoustique picoseconde l'amplitude des signaux est proportionnelle à l'intensité des faisceaux.

Cette proportionnalité est mise en évidence sur la figure 3.4 avec deux échantillons de pas différents. Le ratio entre la surface occupée par les cubes et la surface de la maille est différent. Dans les deux cas la surface occupée par la base d'un cube est de 50×50 nm^2. La surface d'une maille du réseau est de 100×100 nm^2 et 150×150 nm^2 dans l'autre cas. Ainsi les facteurs de remplissage des réseaux valent respectivement $1/4$ et $1/9$. Ainsi pour comparer ces deux signaux nous avons multiplié, sur la figure 3.4, les

© 2009 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Jean-François Robillard, Lille 1, 2008

oscillations obtenues sur le réseau de pas 150 nm par un facteur 9/4. De cette façon les oscillations ont la même amplitude. L'amplitude des signaux est bien proportionnelle au nombre de cubes sondés, ce qui est en accord avec la nature individuelle des modes décrits dans ce chapitre.

3.1.5 Interprétation acoustique

La réflectivité transitoire des réseaux de cubes en aluminium montre un signal oscillant amorti contenant plusieurs fréquences. La fréquence des oscillations est inversement proportionnelle à la taille des cubes. Le coefficient de proportionnalité correspondant est du même ordre de grandeur que les vitesses du son de l'aluminium. Ce comportement est caractéristique d'une contribution élastique. Par ailleurs la distance entre cubes et l'organisation en réseau n'ont pas d'influence sur cette contribution. Enfin l'amplitude des oscillations est proportionnelle à la densité de motifs sur la surface. Ces faits montrent que les oscillations viennent des cubes et non du réseau. Les cubes illuminés par le faisceau laser entrent en vibration en phase et contribuent tous de la même façon. Si l'organisation en réseau était à l'origine de cette contribution, il n'y aurait pas de raison d'observer cette proportionnalité. Nous pouvons conclure de ces éléments que nous avons observé des *modes individuels de vibration des cubes*, fortement amortis et excités de façon cohérente.

3.1.6 Amortissement homogène

Intéressons-nous à la durée de vie des oscillations. Nous aurions pu nous attendre à l'absence d'amortissement *inhomogène* en raison de la faible dispersion en taille des cubes. Or les signaux sont amortis après quelques oscillations. Pour mesurer l'amortissement des oscillations nous avons ajusté les signaux obtenus sur des cubes de différentes tailles par des fonctions sinusoïdales amorties de la même façon que sur la figure 3.1 pour les cubes de 50 nm. Ces valeurs d'amortissement sont reportées sur la figure 3.7 en fonction de la taille. Les lignes continues sont obtenues en ajustant par une relation linéaire.

On constate que le temps d'atténuation des modes propres est croissant avec la taille des cubes. Ce résultat est compatible avec les propriétés des modes propres d'une structure élastique. En effet, dans le chapitre 1 nous avons vu que la pulsation ω d'un mode propre peut s'écrire sous forme complexe :

$$\bar{\omega} = \xi \frac{v}{d} = \omega + \frac{i}{\tau}, \tag{3.3}$$

où d est la taille de l'objet, v est une vitesse du son, τ le temps d'amortissement et ξ un nombre complexe ne dépendant que de la géométrie de l'objet. Nous en déduisons

© 2009 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Jean-François Robillard, Lille 1, 2008

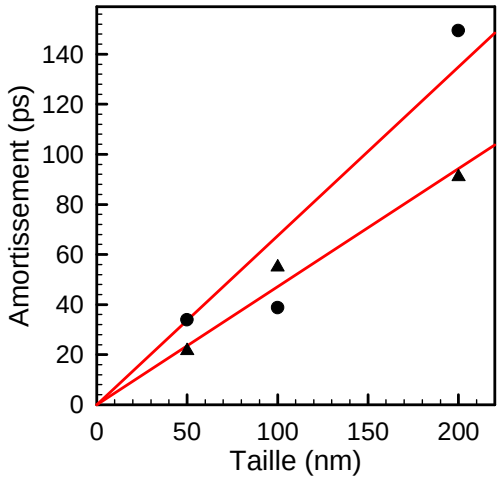


FIGURE *3.7: Amortissement des vibrations propres des cubes d'aluminium en fonction de leur taille d.*

que le temps d'amortissement est proportionnel à la taille des objets.

$$\tau = \frac{1}{Im(\xi)} \frac{d}{v}, \tag{3.4}$$

où $Im(\xi)$ désigne la partie imaginaire de ξ. Dans notre cas l'atténuation importante des vibrations peut s'expliquer par le fort couplage des structures avec leur substrat. En effet, la sous-couche d'aluminium réalise le meilleur couplage possible entre les cubes et leur substrat ! Ainsi l'atténuation *intrinsèque* par radiation vers le substrat est importante. Pour améliorer le temps de vie des modes propres, des matériaux contrastés acoustiquement, comme l'or et le silicium seraient beaucoup plus favorables.

3.2 Modélisation des modes individuels

Pour confirmer et comprendre ces résultats nous devons connaître les modes de vibration des cubes. Pour les cubes comme pour tout solide élastique isotrope en général, à l'exception des sphères, il n'existe pas de résolution analytique complète des modes propres. En cela les objets étudiés ici se démarquent des études antérieures pour lesquelles l'utilisation des modes d'une sphère élastique était possible. Des méthodes numériques sont souvent employées pour le calcul des modes propres. Nous avons utilisé la méthode des éléments finis pour calculer les fréquences propres avec d'autres conditions aux limites plus proches de la réalité expérimentale et constater les modifications apportées par le couplage avec le support.

© 2009 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Jean-François Robillard, Lille 1, 2008

3.2.1 Modes de vibration d'un cube libre

Classification des modes

Seul le problème de la sphère élastique a été résolu analytiquement par Lamb [51] en 1882. Concernant les cubes, Lamé a déterminé un nombre restreint de fréquences propres [50] appelés modes de Lamé. Cette problématique des cubes a été reprise par Holland [40] et Demarest [15] et a donné lieu à des resolutions numériques du problème dans le cadre d'une méthode de mesure des constantes élastiques.

Expliquons cette méthode en quelques mots. Pour déterminer les constantes élastiques d'un matériau, un échantillon sphérique était placé entre des transducteurs et soumis à une excitation acoustique. Les transducteurs étant à la fois utilisés comme émetteurs et récepteurs, ils permettent de déterminer les résonances de la sphère qui sont comparées à la théorie de Lamb. Il suffit par exemple de comparer la fréquence de deux modes qui dépendent différemment du coefficient de poisson pour déterminer ce dernier. Pour des questions de facilité de fabrication et de contact avec les transducteurs il était intéressant de pouvoir utiliser cette méthode sur des cubes de préférence aux sphères. Ceci explique le besoin d'une résolution des modes propres de vibrations des cubes.

De toutes ces études, retenons les propriétés suivantes des modes propres d'un cube. En raison de la symétrie du cube les modes propres peuvent se décomposer sur huits groupes de symétrie. Ces groupes sont nommés suivant le type de déplacement qu'ils impliquent. Il y a un groupe de Dilation (D), Torsion (T), trois groupes Transverses (S) et trois groupes de Flexion (F). Dans le cas isotrope les six derniers groupes T et F ne constituent plus que deux groupes dégénérés. Le groupe D désigne des modes de respiration, qui impliquent un changement de volume du cube.

Considérations géométriques

Ce dernier groupe est très intéressant car il correspond à la géométrie de notre expérience. En effet, les différents groupes de modes propres sont liés à la parité des fonctions de bases sur lesquelles ils peuvent être décomposés. Or dans notre cas, l'excitation comme la détection sont uniformes sur la surface du cube. En effet les taches focales sont grandes devant la dimension d'un cube et la même énergie est déposée en tout point de la surface du cube. On peut également considérer que l'absorption du faisceau entre les cubes participe au lancement des modes propres. Au final si l'on considère une cellule du cristal artificiel, c'est-à-dire un cube avec la portion de substrat de section carrée de côté a sur lequel il est déposé, alors l'excitation est parfaitement symétrique par rapport à chaque plan de symétrie du cube. C'est-à-dire qu'il y a quatre plans de symétrie, indiqués sur la figure 3.8.

Compte tenu de ces symétries le seul groupe pertinent dans notre cas est le groupe D, celui des modes de respiration. Dans chacun des groupes D,T,S et F, les modes sont répartis en sous-groupes symétrique (s), anti-symétrique (a) et doublet (d). Enfin dans chaque sous-groupe les harmoniques sont indexées dans l'ordre des fréquences

© 2009 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Jean-François Robillard, Lille 1, 2008

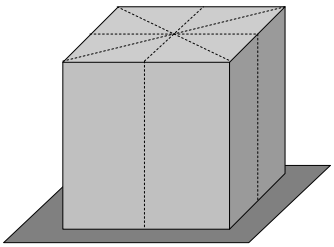


FIGURE *3.8: Les quatres plans de symétrie imposés aux modes du cube fixé sur un substrat.*

croissantes. Ce résultat sera très utile par la suite car les modes fournis par l'analyse éléments finis sont nombreux et proches dans la gamme de fréquence considérée. Ce critère permet d'en écarter un grand nombre.

Eléments finis

Nous allons maintenant retrouver les modes propres du cube libre avec la simulation par éléments finis. Puis nous les examinerons afin de déterminer lesquels d'entre eux sont susceptibles d'être excités.

La simulation utilisée ici est une analyse modale. Aucune condition aux limites n'est imposée aux cubes. Bien qu'éloignée de la réalité, ce calcul sans conditions aux limites doit permettre de donner des ordres de grandeur des fréquences propres et d'obtenir une base de travail comparable aux résultats existants.

Un cube de taille arbitraire est maillé. Les fréquences obtenues seront normalisées de la façon suivante :

$$f^* = f/f_0 = f/\frac{c_T}{\pi d}, \tag{3.5}$$

avec c_T la vitesse transverse des ondes sonores et d l'arête du cube. Ainsi l'influence de la taille disparaît complètement du résultat. Les fréquences normalisées sont directement comparables aux résultats de la littérature. La valeur de f_0, 4.92 GHz pour un cube d'aluminium d'arête $d = 200$ nm, donne un ordre de grandeur des fréquences propres. Dans la suite, les fréquences seront données par leur valeur normalisée f^* suivie de leur valeur en GHz pour un cube en aluminium d'arête 200 nm.

Rappelons que nous disposons de valeurs expérimentales de f^* grâce aux coefficients de proportionnalité entre taille et périodes de vibration observables sur la figure 3.3. Ces fréquences ont pour valeur 3.93 (16.5 GHz) et 4.06 (20 GHz).

Sur la figure 3.9, les résultats de simulation par éléments finis sont comparés aux calculs de Demarest [15]. Remarquons que pour un métal comme l'aluminium dont le coefficient de poisson est de 0.344 certaines fréquences sont très voisines et donc difficilement discernables. C'est surtout le cas pour des valeurs de f^* proches de 2.8 et 3.7 autour desquelles des modes se groupent.

Examinons les premiers modes de ce spectre :

1) Le mode fondamental, Td1, est un mouvement de torsion du cube. Il est indiqué ici pour mémoire mais ne correspond pas aux symétries du problème.

© 2009 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Jean-François Robillard, Lille 1, 2008

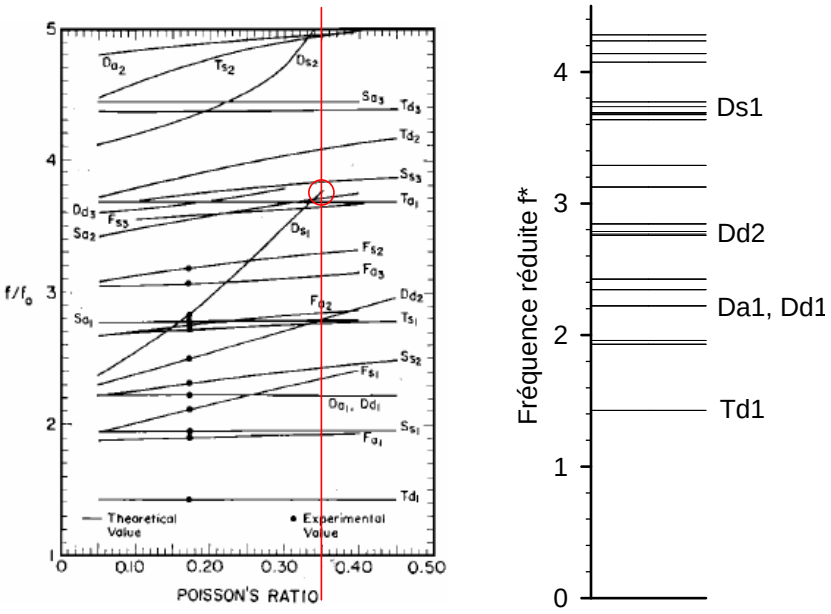


FIGURE *3.9: Fréquences propres d'un cube libre en fonction du coefficient de Poisson selon Demarest [15]. La ligne verticale correspond au coefficient de poisson de l'aluminium.*

2) Les premiers modes du groupe D sont Da1 et Dd1 qui ont la même fréquence 2.22 (10.93 GHz). La déformation du mode Da donne à chacune des faces un profil en « selle de cheval ». Ce mode est anti-symétrique et ne convient donc pas. Dans le mode Dd1 deux faces opposées du cube semblent gonfler simultanément alors que les quatre autres se rétractent. Il s'agit du premier mode qui pourrait contribuer au signal détecté.

3) Le mode Dd2 a les mêmes symétries que Dd1 et se situe à 2.79 (13.71 GHz).

4) Enfin le premier mode D complètement symétrique, Ds1, a pour fréquence 3.73 (18.38 GHz). Cette valeur est beaucoup plus proche des valeurs expérimentales. Il pourrait bien s'agir du mode qui contribue au signal détecté vers 20 GHz. Cependant rien ne permet d'affirmer que le mode excité est le mode fondamental d'un sous-groupe en particulier. Le sous-groupe Dd possède suffisamment de symétries pour convenir lui aussi.

5) Enfin, à la fréquence 3.77 (18.56 GHz), on trouve le mode Dd3 qui convient également.

Tous les autres modes ont été éliminés en raison de leurs symétries insuffisantes. Les fréquences des modes retenus, ceux du groupe D, sont reportées dans le tableau 3.1 et sur la figure 3.11 à gauche.

De ces résultats dans le cas du cube libre on peut conclure que l'ordre de grandeur des fréquences observées expérimentalement est compatible avec les modes de vibration d'un cube d'aluminium. Cependant plusieurs modes sont possibles dans la gamme de fréquence et aucun n'est vraiment en accord avec les valeurs mesurées. Les conditions aux limites libres sont probablement inadaptées pour décrire le système.

© 2009 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Jean-François Robillard, Lille 1, 2008

Mode	Fréquence simulée				Expérience	
	Cube libre		Cube fixé			
	f^*	GHz	f^*	GHz	f^*	GHz
compression	-	-	1.32	6.48		
Dd1	2.22	10.93	2.97	14.60	3.28	16.15
Dd2	2.79	13.71	3.69	18.17		
Ds1	3.73	18.38	3.92	19.29		
Dd3	3.77	18.56	4.00	19.66	4.12	20.30

TABLE *3.1: Fréquences des premiers modes d'un cube d'aluminium obtenues par simulation et compatibles avec la géométrie de l'expérience. La fréquence est calculée en GHz pour un cube d'arête 200 nm. Les conditions aux limites du cube libre et fixé par la base sont utilisées.*

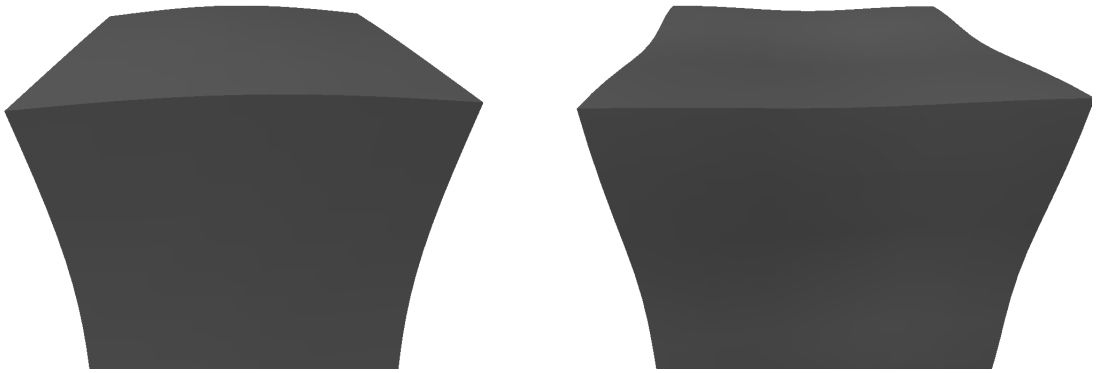


FIGURE *3.10: Déformées des modes Dd1 et Ds1 du cube libre. Le mode Dd1, à gauche, est symétrique uniquement par rapport à un plan médian. Le mode Ds1, à droite, est invariant par permutation des trois axes de coordonnées.*

3.2.2 Modes de vibration d'un cube fixé par la base

Désormais nous allons étudier des maillages pour lesquels la face inférieure du cube est fixée. Les noeuds de cette face n'ont plus de degrés de liberté. L'idée est d'obtenir un comportement plus réaliste de la structure en modélisant le support par un contact infiniment rigide. Les conséquences sur le spectre de vibrations d'un objet du contact avec une surface sont de plusieurs natures :

1) De nouveaux modes peuvent apparaître. En effet le solide complètement libre a six degrés de liberté de translations et rotations. Ce sont en réalité des modes propres de fréquence nulle de la structure nommés *modes rigides*. Lorsque le solide est rigidement lié les six degrés de liberté sont perdus et les modes rigides deviennent de véritables modes de fréquences non nulles.

2) La fréquence et la déformation des modes propres est affectée. Elles se décalent vers les plus hautes fréquences. Toutes les vibrations ne sont pas également sensibles à la rigidification due au contact avec une surface. L'effet le plus fort est obtenu quand le contact est une véritable fixation comme c'est le cas ici.

© 2009 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Jean-François Robillard, Lille 1, 2008

3) Des dégénérescences se lèvent en raison de la suppression de certaines symétries du problème.

En raison de ces effets il n'est plus possible d'interpréter les résultats directement à partir de la littérature. Cependant, en comparant les déformées des modes du cas fixe et du cas libre, il est possible de réaliser certaines associations.

Décrivons maintenant les résultats de cette nouvelle simulation. Pour faciliter l'interprétation et réduire les calculs seuls les modes qui possèdent la symétrie par rapport aux plans médians et diagonaux du cube, tels que sur la figure 3.8, sont envisagés. Les fréquences correspondantes sont présentées sur la figure 3.11 à droite et dans le tableau 3.1. Décrivons ces nouveaux résultats :

1 Le nouveau mode fondamental n'a pas d'équivalent dans le cas libre, il dérive d'un mode rigide. C'est une compression-dilatation du cube dans la direction normale à la surface.

2 On observe par exemple la levée de dégénérescence des modes Da1 et Dd1.

3 On observe également la forte montée en fréquence du mode Dd2 à 3.69 (18.17 GHz).

4 On observe une autre conséquence intéressante, les modes Dd3 3.92 (19.29 GHz) et Ds1 4.00 (19.66 GHz) se rapprochent de la valeur expérimentale à 20 GHz.

Mis à part le mode fondamental, les modes suivants peuvent être associés aux modes D du cas libre décrits plus haut. Le décalage de fréquence entre le mode D libre et le mode correspondant dans le cas fixe est important et variable. Ces associations sont matérialisées sur la figure 3.11 par des flèches. Les deux valeurs expérimentales de $f^\star$ sont indiquées par les deux lignes.

Ce nouveau résultat confirme l'intuition selon laquelle l'influence du support rigide des cubes est importante. Plusieurs modes restent de bons candidats pour expliquer les résultats expérimentaux, sans toutefois qu'il soit possible de déterminer si l'un ou plusieurs de ces modes sont effectivement détectés. Les oscillations de réflectivité étant très amorties le pic de Fourier est large et l'écart entre les fréquences proposées par la simulation et les valeurs expérimentales est déjà en deçà de la précision sur la position du pic. Par ailleurs un mode de compression-dilatation apparaît dans la simulation à une fréquence plus basse, 1.32 (6.48 GHz). Aucune raison expérimentale n'explique qu'il ne soit pas observé.

3.2.3 Conclusion sur les cubes d'aluminium

Dans cette partie nous avons confronté les résultats expérimentaux sur les cubes d'aluminium avec le calcul. Deux cas limites sont étudiés. Dans le premier, le cube est complètement isolé. Ce cas est disponible dans la littérature et adapté ici pour les cubes d'aluminium. Puis, avec la simulation par éléments finis, nous envisageons le couplage rigide du cube à son support.

© 2009 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Jean-François Robillard, Lille 1, 2008

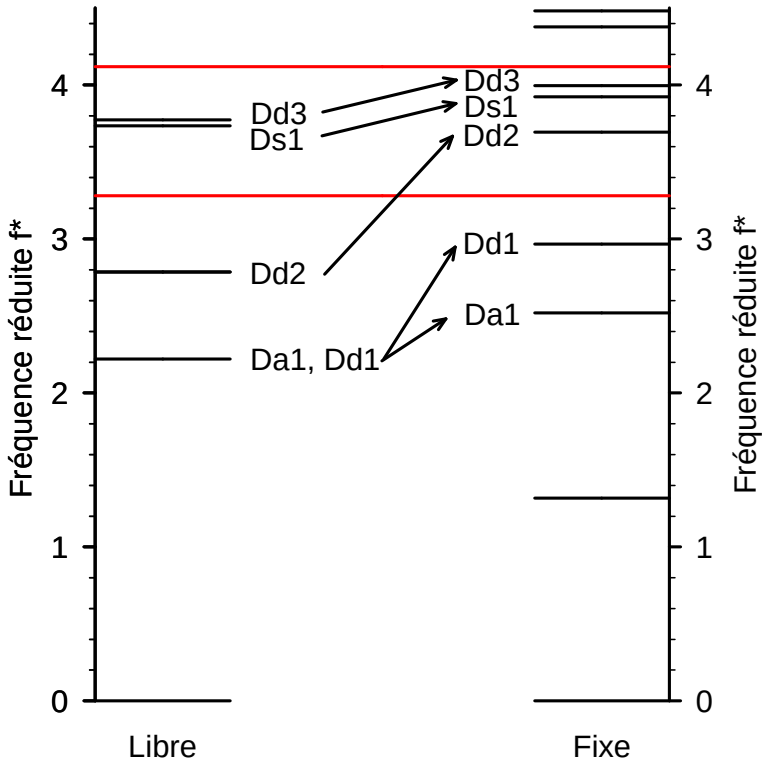


FIGURE *3.11: Modes propres symétriques d'un cube isotrope obtenus par éléments finis dans le cas libre à gauche et le cas d'un cube fixé par sa base à droite. On peut établir des associations entre ces modes matérialisées par des flèches. Les deux fréquences propres expérimentales sont indiquées par deux traits horizontaux.*

Les ordres de grandeurs obtenus sont compatibles avec l'observation expérimentale. Par des considérations de symétrie il est possible d'identifier les sous-groupes de modes compatibles avec les conditions d'excitation. En dépit de ce traitement, un désaccord entre valeurs expérimentales et théoriques persiste. Nos objets sont fixés par la base à un support, et cette situation, opposée à la plupart des exemples de la littérature, doit être prise en compte. L'utilisation de conditions aux limites plus proches de la réalité donne un bien meilleur accord.

Finalement plusieurs modes compatibles restent présents dans la bonne gamme de fréquences. Dans certains cas la différence de fréquence entre ces modes est trop faible. En raison de l'amortissement important des vibrations il est impossible de déterminer le ou les modes qui contribuent effectivement au signal. En effet la largeur du pic de Fourier observé reste bien supérieure à l'écart entre les deux modes propres les plus probables.

Concluons cette partie en ajoutant que les modes propres d'un cube, libre ou couplé à un substrat, sont beaucoup plus riches et complexes que ceux de la sphère élastique. L'amortissement des oscillations est un frein pour la compréhension du système. L'utilisation de motifs mieux isolés acoustiquement de leur support doit améliorer cette situation.

© 2009 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Jean-François Robillard, Lille 1, 2008

3.3 Généralisation

Les résultats précédents concernaient des cubes d'aluminium déposés sur une sous-couche en aluminium. Les différentes études en fonction de la taille et de l'espacement des cubes ont montré que les premiers signaux détectés ont pour origine des modes individuels de vibration des cubes. L'objet de cette partie est de généraliser ces résultats à des objets de nature différente.

3.3.1 D'autres objets, des cubes en or

La série de réseaux utilisée est constituée de cubes en or sur un substrat de silicium. Pour assurer une bonne adhérence des motifs sur le substrat une couche d'accroche de titane de 20 nm d'épaisseur constitue la base des cubes. Un dépôt de 180 nm d'or est ensuite réalisé pour former le volume des cubes. Cette structure est réprésentée sur la figure 3.12. Il y a deux raisons au choix de ces matériaux. Premièrement, l'or est un matériau très différent acoustiquement de l'aluminium. Il est notamment près de sept fois plus dense et ses vitesses du son sont plus faibles. Les fréquences propres seront donc plus basses, ce qui est un facteur favorable pour augmenter le temps de vie des vibrations. Par ailleurs, l'or et le silicium sont des matériaux constrastés acoustiquement. De cette façon on peut espérer un rayonnement de l'énergie acoustique dans le substrat plus faible et augmenter par ce biais également la durée des oscillations.

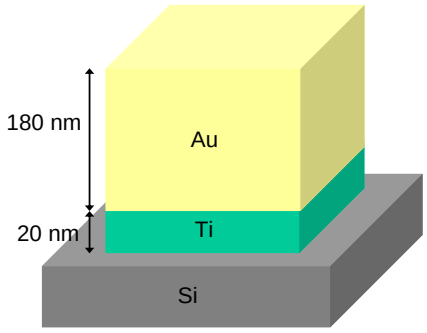


FIGURE *3.12: Géométrie des cubes en or sur silicium. Ces échantillons ne comportent pas de sous-couche métallique. En revanche la base de chaque cube est constituée d'une couche d'accroche en titane de 20 nm.*

3.3.2 Résultats expérimentaux

Modes individuels

En premier lieu, nous avons étudié la réflectivité des réseaux avec une longueur d'onde de sonde supérieure au pas des réseaux. Nous verrons au chapitre 4 que de cette façon nous sommes dans les bonnes conditions pour ne mettre en évidence que les modes individuels.

© 2009 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Jean-François Robillard, Lille 1, 2008

Sur la figure 3.13(a) la réflectivité de deux réseaux de pas 500 et 600 nm obtenue avec une longueur d'onde de sonde de 860 nm est représentée. Les signaux obtenus sont tout à fait similaires. En particulier on remarque une oscillation amortie de période 160 ps. Le temps de vie comme la période de cette oscillation sont bien supérieurs à ceux observés jusqu'à présent dans les cubes d'aluminium. La fréquence de cette oscillation ne dépend pas du pas du réseau. Ceci est illustré sur la figure 3.13(b) où les transformées de Fourier pour des réseaux de trois pas différents sont tracées. Les spectres des signaux sont superposables. En particulier on note un pic étroit à 6.2 GHz. On retrouve ici une des caractéristiques des modes individuels : leur indépendance par rapport au réseau.

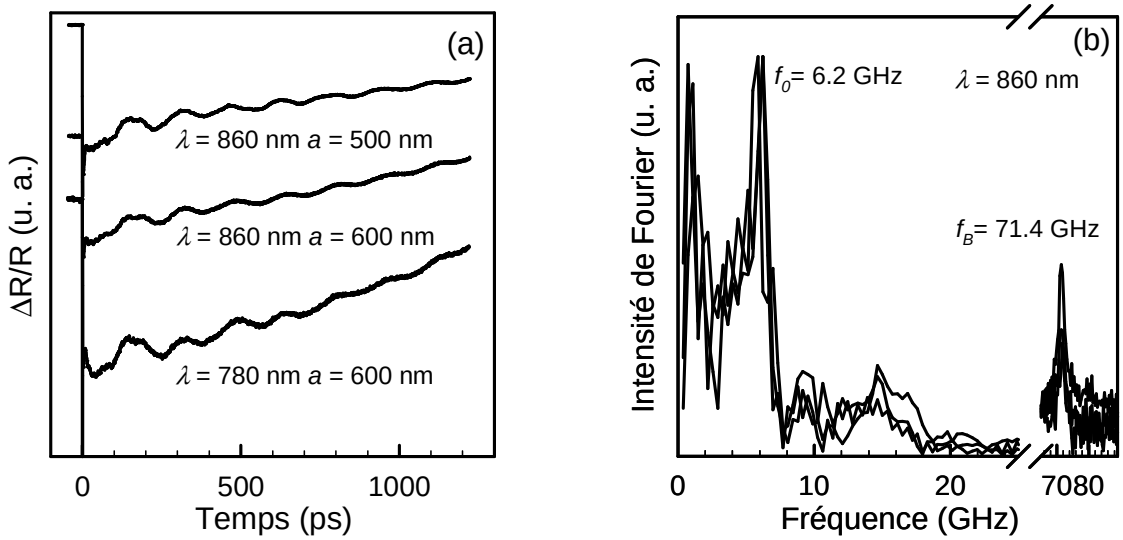


FIGURE *3.13: Résultats sur les cubes d'or sur silicium. (a) Courbes de réflectivité obtenues sur deux échantillons de pas 500 et 600 nm. Quels que soient le pas et la longueur d'onde on observe les mêmes oscillations amorties. (b) Les transformées de Fourier de signaux obtenus sur trois réseaux de pas 500, 600 et 800 nm sont similaires. On note un pic à 6,2 GHz correspondant au mode individuel.*

Si maintenant nous reprennons le réseau de pas 600 nm et que nous faisons la mesure à une autre longueur d'onde $\lambda = 780$ nm. Toujours sur la figure 3.13(a) on constate qu'il n'y a pas de différence sur un même échantillon suivant la longueur d'onde. Ce second résultat est illustré sur la figure 3.14(a) avec les transformées de Fourier des signaux d'un même réseau pour différentes longueurs d'onde. Les spectres sont similaires et le pic à 6.2 GHz ne change pas. Ceci est aussi compatible avec la nature élastique du signal. En raison de cette indépendance vis-à-vis du pas et de la longueur d'onde nous attribuons ces oscillations amorties à 6.2 GHz aux modes individuels des cubes d'or.

Oscillations Brillouin dans le silicium

Sur les transformées de Fourier des figures 3.13(b) et 3.14(a) sont mises en valeur des pics de hautes fréquences (70-80 GHz) correspondant à une faible oscillation de

© 2009 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Jean-François Robillard, Lille 1, 2008

période 15 ps. A longueur d'onde donnée, ce pic ne change pas de position quel que soit le pas du réseau. Inversement, pour un réseau donné, cette haute fréquence varie avec la longueur d'onde. Pour identifier l'origine de cette contribution nous avons tracé sa fréquence en fonction de la longueur d'onde sur la figure 3.14(b). Il s'agit d'oscillations Brillouin détectées dans le silicium. Rappelons que l'oscillation Brillouin est une détection dans un matériau transparent de la propagation d'un front d'onde acoustique. L'interférence entre la sonde réfléchie par la surface et la sonde réflechie par l'impulsion acoustique donne lieu à une modulation de réflectivité à la fréquence donnée par l'équation 2.12. Les résultats expérimentaux sont en accord avec cette formule comme le montre la ligne continue représentant la fréquence Brillouin calculée en fonction de la longueur d'onde. Ce calcul tient compte de la dispersion optique du silicium [2, 41].

Rappelons que dans notre expérience, la pompe et la sonde sont toutes deux focalisées au même point sur la surface nanostructurée. Dans le cas présent c'est l'absence de sous-couche métallique entre les cubes et le substrat qui permet à la sonde de pénétrer dans le substrat de silicium, peu absorbant pour la sonde rouge, et de détecter les oscillations Brillouin. Ainsi il est possible de suivre une onde générée en surface se propageant vers la profondeur du substrat. Dans les échantillons précédents cette contribution n'apparaissait pas à cause de la présence de la sous-couche métallique, absorbante pour la sonde, qui empêchait la détection dans le substrat.

Bien que très peu intense l'oscillation Brillouin détectée dans les cubes d'or sur silicium est originale car générée grâce aux motifs d'or. En effet, il a été impossible de l'obtenir en dehors des réseaux. La raison est la suivante : en pompe rouge la génération dans le silicium est généralement inefficace en raison de la faible absorption optique. Ici grâce aux cubes nous générons une onde longitudinale dans le silicium. Et cette onde est détectée par la fraction de sonde passant à travers le réseau de cubes. Cette observation est similaire aux résultats de Lin et Maris obtenus avec des structures d'or sur du quartz [57] et évoqués en 1.4.2.

3.3.3 Discussion

Fréquence et nature du mode

Tout d'abord, on remarque une différence de fréquence importante avec les vibrations à 20 GHz des cubes de 200 nm en aluminium. Cela est dû aux différences de constantes élastiques entre aluminium et or. La fréquence de référence $f_0 = \pi c_T/d$ d'un cube de 200 nm d'or est 1.88 GHz contre 4.92 GHz pour le même cube en aluminium. D'après ce qui a été dit précédemment la fréquence des modes de cube peut se déduire quelle que soit la vitesse du son et la masse volumique par $f = f^* f_0$.

Dans le cas de l'aluminium nous avons pu mesurer expérimentalement deux fréquences telles que $f^* = 3.28$ et $f^* = 4.12$. Un premier calcul simple indique que dans un cube d'or de 200 nm nous devrions observer deux modes individuels à 6.17 et 7.74 GHz. L'accord entre la première de ces valeurs et la fréquence observée à 6.2 GHz

© 2009 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Jean-François Robillard, Lille 1, 2008

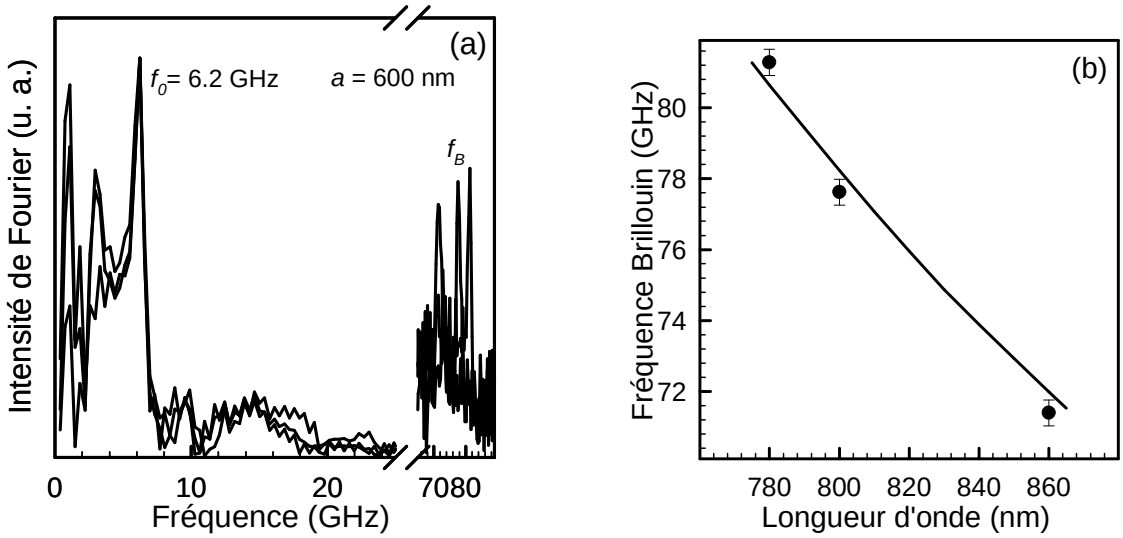


FIGURE *3.14: Résultats sur les cubes d'or sur silicium. (a) Pour un même réseau, le mode individuel ne change pas de fréquence avec la longueur d'onde, contrairement aux oscillations Brillouin. Longueurs d'ondes : 780, 800, 860 nm. (b) Fréquence de oscillations Brillouin en fonction de la longueur d'onde. Valeurs expérimentales issues de (a). La ligne continue est obtenue à partir de l'équation 2.12 en tenant compte de la dispersion du silicium.*

est très bon. Ce calcul confirme l'ordre de grandeur comme étant celui des modes individuels des cubes d'or. Par ailleurs la nature du mode excité dans le cas de l'or est probablement la même que celle du premier mode observé dans les cubes d'aluminium.

Cependant deux points viennent limiter la validité de cette estimation. Premièrement le système réel comporte une sous-couche de titane dont l'influence n'est probablement pas négligeable en raison des importantes différences élastiques entre ces deux matériaux. La seconde raison est le coefficient de Poisson de l'or, dont la valeur, 0.44, est assez forte pour un métal et différente de celle de l'aluminium. Pour la plupart des métaux ce coefficient se situe entre 0.3 et 0.35. Comme il est indiqué sur la figure 3.9 les fréquences des modes propres du cube libre varient avec le coefficient de Poisson. Par exemple, la fréquence des modes Ds croît rapidement avec le coefficient de Poisson alors que les modes Da1 et Dd1 sont peu affectés. Ainsi il est impossible de déduire directement le spectre des objets en or à partir des calculs sur l'aluminium. Les résultats de la partie 3.2 sur les cubes d'aluminium montrent que la plus basse des fréquences observées est probablement liée à un mode dérivant de Dd1 ou Dd2 du cube libre. Dans la mesure où la fréquence du mode de cubes d'or se retrouve avec le calcul simple avec les fréquences normalisées on peut penser que ce mode est peu dépendant du coefficient de Poisson. Ce qui, d'après la figure 3.9, va dans le sens du mode Dd1.

Amortissement

L'amortissement est également beaucoup plus faible dans les cubes d'or que dans l'aluminium. Les oscillations sont visibles sur plus d'une nanoseconde. Ce fait est traduit par la finesse du pic dans la transformée de Fourier. Toujours en ajustant les si-

© 2009 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Jean-François Robillard, Lille 1, 2008

gnaux par des sinusoïdes amorties nous mesurons un temps de vie de 1.23 ns±0.26 ns. Contre 90 ps pour le mode de plus basse fréquence des cubes de 200 nm d'aluminium. 13.66 fois plus élevé.

Nous avons vu au chapitre 2 que le coefficient de réflexion de la déformation acoustique à l'interface entre deux matériaux est donné par la différence d'impédance acoustique entre les deux matériaux. De ce point de vue nous pouvons nous faire une idée de l'amortissement des vibrations propres dû à la fuite de l'énergie acoustique dans le substrat. Les cubes d'aluminium sont déposés sur une plaque d'aluminium. Le couplage entre ces deux éléments est donc maximal. Si l'on excepte les éventuels défauts à l'interface entre le cube et la couche, le coefficient de réflexion est de 0 %. La couche d'aluminium est elle-même déposée sur un substrat de pyrex. Le coefficient de réflexion acoustique de cette interface est faible (12 %). En revanche pour les cubes d'or sur du silicium ce coefficient de réflexion vaut 56 %. On peut se demander si la couche d'accroche de titane ne couple pas acoustiquement le cube au substrat. Le coefficient de réflexion de l'interface Ti/Si est lui-même assez élevé (43 %). Dans tous les cas le contraste acoustique entre le motif et son substrat est beaucoup plus favorable dans le cas de l'or sur silicium.

3.4 Mécanisme de détection

La longueur d'onde n'influe pas, a priori, sur la nature des modes observés. En revanche elle peut apporter une modification du mécanisme de détection. En effet, dans les métaux la détection de la déformation repose souvent sur le mécanisme photo-élastique. Ce modèle introduit des couplages entre la déformation η et l'indice optique $\bar{n}$. Ces coefficients dits photo-élastiques sont définis par :

$$\Delta\bar{n} = \frac{\partial\bar{n}}{\partial\eta}\eta \tag{3.6}$$

Ce mécanisme décrit, en 2.3.3, rend compte phénoménologiquement des effets d'une perturbation mécanique sur les propriétés optiques du matériau. L'indice optique et par suite la réflectivité sont perturbés localement au passage de l'impulsion acoustique. Le changement de réflectivité total qui est une convolution entre la déformation et une fonction de sensibilité proportionnelle à ce couplage est lui aussi proportionnel à $\frac{\partial\bar{n}}{\partial\eta}$. Dans de précédents travaux il a été montré que ces couplages dépendent de la longueur d'onde utilisée [20, 21]. En particulier dans des métaux comme le tungstène, le cuivre et l'aluminium à l'approche des transitions électroniques une inversion de ces coefficients est observée. Le contenu acoustique est le même, seule la manifestation optique est modifiée. En pratique le signal change tout simplement de signe, il est même possible de trouver une longueur d'onde d'annulation de ces coefficients pour laquelle aucune détection n'est possible. Dans le cas de l'aluminium une transition interbande à 1.5 eV (830 nm) est responsable de ce changement de signe. D'après Devos et al. [21]

© 2009 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Jean-François Robillard, Lille 1, 2008

une annulation du coefficient photo-élastique est observable à 850 nm.

Nous avons soumis les échantillons de cubes en aluminium à des expériences avec différentes longueurs d'ondes de sonde. La première observation résulte de la comparaison des figures 3.1 et 3.4. Le même échantillon ($d = 50$ nm, $a = 100$ nm) est étudié avec un faisceau de longueur d'onde 905 nm sur la figure 3.1 et 800 nm sur la figure 3.4. Les deux longueurs d'ondes utilisées sont situées de part et d'autre de la transition interbande évoquée précédemment. Entre ces deux courbes, on remarque un changement de signe alors que les fréquences des oscillations restent identiques. Ce même comportement est mis en évidence pour tout échantillon de cubes en aluminium. Nous relions cet effet au changement de signe du coefficient photo-élastique de l'aluminium.

Pour le prouver, sur la figure 3.15 les courbes obtenues pour un même échantillon de cubes de 100 nm avec différentes longueurs d'onde autour de 840 nm sont tracées. Ces courbes ont été réalisées dans les mêmes conditions et normalisées de façon à ce qu'elles correspondent à des puissances de pompe et sonde identiques. De cette manière les amplitudes des signaux peuvent être directement comparées.

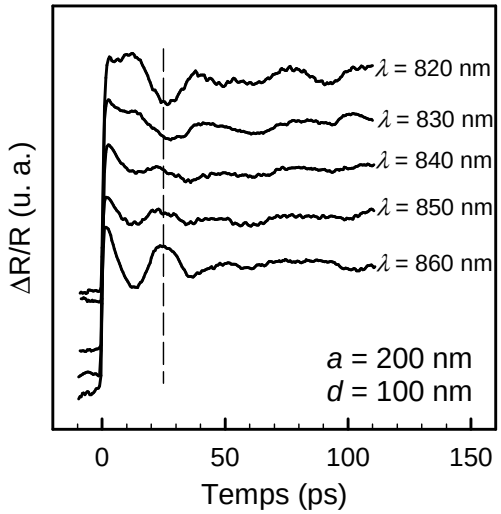


FIGURE *3.15: Courbes de réflectivité obtenues avec différentes longueurs d'ondes sur un échantillon de cubes d'aluminium ($d = 100$ nm $a = 200$ nm). L'inversion du signe des oscillations est à relier au changement du coefficient photo-élastique au voisinage de la transition interbande à 850 nm de l'aluminium.*

Intéressons nous uniquement aux oscillations, composantes dues aux modes individuels. Elles sont similaires d'une courbe à l'autre, en particulier elles ont la même période. Le point remarquable est que ces oscillations changent de signe avec la longueur d'onde de sonde. Pour les longueurs d'ondes de 820 et 830 nm le premier minimum de l'oscillation, matérialisé par une ligne pointillée est à $t = 25$ ps. Or à ce même délai, pour les longueurs d'ondes de 840, 850 et 860 nm on observe un maximum de l'oscillation. Ainsi entre les oscillations réflectivité obtenues à 830 et 840 nm il y a un déphasage de π. Par ailleurs remarquons que l'amplitude des oscillations est décroissante quand la longueur d'onde passe de 820 à 840 nm où elle atteint un minimum puis est de nouveau

© 2009 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Jean-François Robillard, Lille 1, 2008

croissante. Ainsi tout comme le coefficient photo-élastique les oscillations dues au mode individuel subissent au voisinage de la transition interbande à 830 nm de l'aluminium un changement de signe avec une annulation vers 840 nm.

Cet effet prouve la nature *photo-élastique* de la détection des modes individuels dans l'aluminium. Le changement de longueur d'onde ne change en rien le contenu fréquentiel du signal détecté. Ce comportement est conforme à nos attentes car le déplacement généré dans la structure ne dépend que de la génération qui elle est toujours photothermique. En revanche, la détection relève du mécanisme *photo-élastique*. Ce résultat a un double intérêt. Premièrement il constitue une nouveauté par rapport à l'état de l'art dans la mesure où ce mécanisme n'a jamais été invoqué dans la détection des modes propres d'objets lithographiés tels que les motifs métalliques de Maris. Ceci montre la validité du modèle photo-élastique dans ces nano-objets. Enfin, nous verrons dans le chapitre suivant que la détection simultanée d'autres contributions acoustiques ne relève pas de ce mécanisme.

3.5 Synthèse

Dans ce chapitre nous avons mis en évidence la détection de *modes individuels* des motifs de base des réseaux. Ces vibrations se traduisent par des oscillations de réflectivité rapidement amorties lors des mesures d'acoustique picoseconde. De nombreuses expériences sur des cubes d'aluminium de tailles différentes ont prouvé le caractère individuel de ces oscillations et leur indépendance par rapport au réseau. Les modes de nos objets ne peuvent être décrits par les vibrations élastiques de sphères. La simulation par la méthode des éléments finis permet de retrouver l'ordres de grandeur des fréquences mesurées. Ces calculs montrent une importance cruciale des conditions aux limites, donc du couplage avec le substrat. Le fort amortissement des modes individuels empêche la mesure de leur fréquence avec une précision suffisante. Cependant, les résultats obtenus par la simulation sont compatibles avec l'expérience. Nous avons généralisé ces résultats à des systèmes de nature différente, cubes d'aluminium sur aluminium et cubes en or sur silicium. Pour terminer le mécanisme de détection des modes individuels est de type *photo-élastique*. Ce mécanisme est usuel dans les expériences d'acoustique picoseconde et particulièrement fort dans l'aluminium mais pour la première fois évoqué ici dans la détection de modes acoustiques de nano-objets.

© 2009 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Chapitre 4

Modes acoustiques collectifs de nano-objets en réseaux

Dans le chapitre précédent, nous avons traité des modes de vibration individuels des cubes constituant les réseaux. Sous certaines conditions expérimentales d'autres contributions acoustiques peuvent être détectées. Ce chapitre est consacré à ces modes nouveaux qui résultent d'un comportement collectif des nano-objets.

Après avoir mis en évidence ces modes et leur caractère collectif, nous décrirons la méthode utilisée pour leur étude. Puis nous les interpréterons comme un mode propagatif dans le plan du cristal artificiel et leur fréquence sera reproduite par un modèle analytique. Ce modèle sera testé expérimentalement sur différentes séries d'échantillons. Nous verrons que ces modes dérivent d'une onde de surface dont la vitesse peut être déterminée par la méthode des éléments finis.

Enfin nous reviendrons sur les spécificités de la détection de ces modes. En effet, nombre d'indices montrent que le mécanisme à l'oeuvre ici est différent du photo-élastique mis en évidence pour les modes individuels. Pour finir nous discuterons du possible rôle de la nature plasmonique des objets étudiés dans la détection acoustique.

Sommaire

4.1 Mise en évidence de nouveaux modes 90
4.2 Modèle élastique 96
4.3 Confrontation entre modèle et expériences 107
4.4 Simulation du système substrat - couche métallique . . . 111
4.5 Mécanisme de détection 118
4.6 Synthèse 126

© 2009 Tous droits réservés.

Thèse de Jean-François Robillard, Lille 1, 2008

4.1 Mise en évidence de nouveaux modes

4.1.1 Faits expérimentaux

La détection d'un comportement collectif était la motivation initiale de cette étude. Dans une première phase de ce travail les expériences réalisées ont permis d'accumuler de nombreux résultats sans qu'une idée claire de l'origine des signaux se dessine. Puis une petite découverte a eu lieu alors que nous testions un même échantillon une première fois avec une sonde infra-rouge puis avec une sonde bleue. C'est à partir de cette expérience qu'un second type de contributions acoustiques va être mis en évidence.

La découverte...

L'échantillon concerné est un réseau de cubes en aluminium sur sous-couche d'aluminium dont le pas a est de 400 nm. Cet échantillon a déjà été étudié dans le chapitre 3 et présente une vibration individuelle à 20 GHz. L'expérience a été renouvelée en utilisant une pompe infra-rouge de 800 nm et une sonde doublée de longueur d'onde 400 nm. Le doublage de fréquence de la sonde est réalisé grâce à un cristal non-linéraire comme décrit en 2.3.4. Le résultat est représenté sur la figure 4.1(a) à gauche et comparé avec l'expérience en sonde rouge (905 nm).

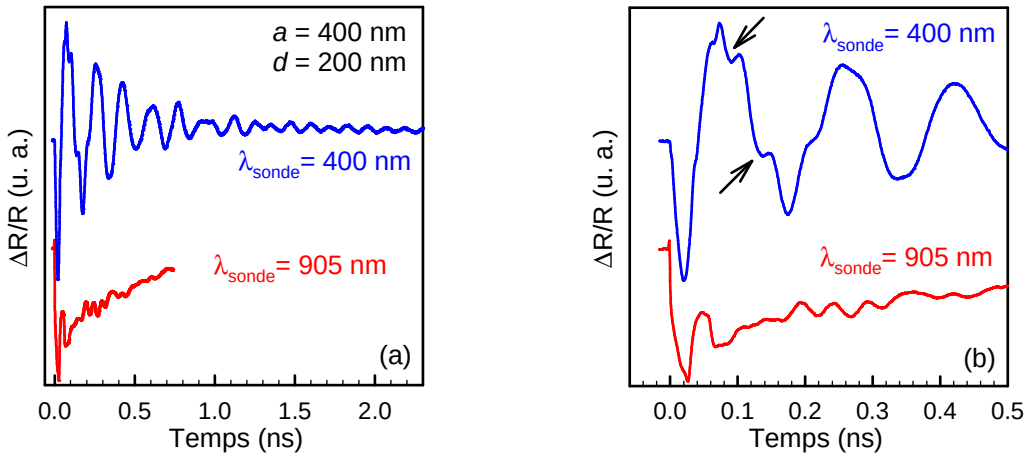


FIGURE *4.1: (a) Courbes de réflectivité d'un même échantillon (a = 400 nm d = 200 nm) en pompe rouge-sonde rouge (800 nm) et pompe rouge-sonde bleue (400 nm). Les signaux sont qualitativement très différents. A droite, on retrouve dans le début du signal la trace de la vibration individuelle à 20 GHz.*

Qualitativement, la variation de réflectivité est complètement différente en sonde bleue. Là où une faible oscillation était amortie en quelques centaines de picosecondes, on observe une large oscillation qui dure plusieurs nanosecondes et dont la période est plus longue. Par ailleurs, cette oscillation contient clairement plusieurs fréquences. Si

© 2009 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Jean-François Robillard, Lille 1, 2008

l'on regarde le signal aux temps courts, on remarque de petites oscillations indiquées par les flèches dont la période de 50 ps est compatible avec celle du mode individuel. Le mode individuel est toujours présent dans ce signal, cela est également visible sur la transformée de Fourier de la figure 4.2.

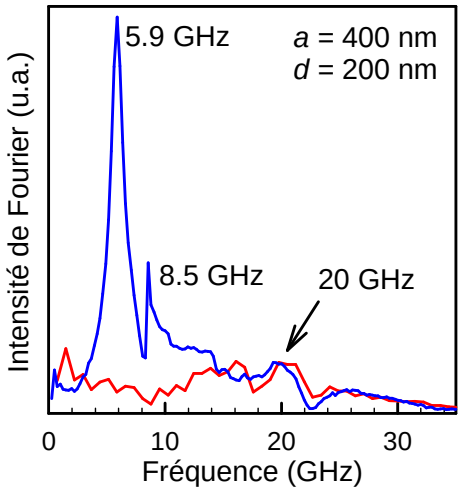


FIGURE *4.2: Transformée de Fourier des signaux de la figure 4.1. On remarque que le mode individuel à 20 GHz est toujours présent malgré le changement de longueur d'onde alors que des composantes à plus basse fréquence dominent le signal en sonde bleue.*

Les transformées de Fourier présentent toutes deux une même structure autour de 20 GHz qui correspond au mode individuel. Dans le cas d'une sonde bleue tout le contenu fréquentiel est dominé par deux pics assez étroits à plus basse fréquence qui correspondent aux oscillations de grande amplitude. Ce sont ces fréquences qui seront décrites dans la suite de ce chapitre. Nous montrerons d'abord en quoi il s'agit d'un autre type de modes acoustiques. En nous appuyant sur des exemples nous établirons que :

1) Ces modes sont observés dans tout réseau dont le pas est supérieur à la longueur d'onde de sonde.

2) Leurs caractéristiques les différencient clairement des modes individuels.

3) Leurs fréquences dépendent du pas du réseau et de la taille des motifs.

Un résultat général

Dans l'exemple suivant trois réseaux de pas et de taille de motifs différents sont utilisés. Dans tous les cas, la longueur d'onde de 800 nm utilisée est inférieure au pas des réseaux. Cette fois-ci les motifs sont des parallélépipèdes de côté $d = 400$ ou 500 nm et de hauteur 100 nm. Les caractéristiques des échantillons et les courbes de réflectivité sont présentées sur la figure 4.3.

On retrouve un signal de forme oscillante, chacune des traces contient plusieurs fréquences. On remarquera l'échelle de temps supérieure à 7 ns. Si on regarde attentivement avant la coïncidence pompe-sonde (t = 0) on s'aperçoit que des oscillations

© 2009 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Jean-François Robillard, Lille 1, 2008

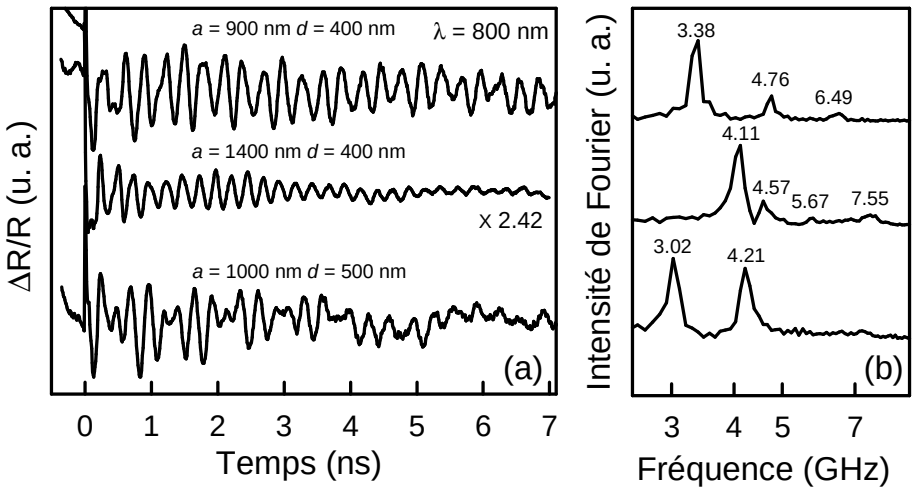


FIGURE *4.3: (a) Observation des nouveaux modes sur des réseaux de différents pas et tailles de motif. Dans chacun des cas la longueur d'onde de 800 nm est inférieure au pas du réseau. (b) La tranformée de Fourier montre que leurs fréquences dépendent de la taille des motifs et du pas du réseau.*

sont encore présentes. Ce signal est issu de l'impulsion de pompe précédente. En effet la durée entre deux impulsions laser est de 13 ns, la présence d'oscillations avant le temps zéro indique que les modes ont une durée de vie supérieure au délai entre deux impulsions. Sur les transformées de Fourier de la figure 4.3 ces oscillations se manifestent par plusieurs pics de fréquences bien distinctes. Ces fréquences sont plus basses d'un ordre de grandeur à ce que nous avons observé précédemment pour les modes individuels. Les pics sont également assez fins car le temps de vie des oscillations est important. On note enfin que les deux premiers réseaux, ayant pourtant une même taille de motifs de 400 nm, ont des fréquences différentes. Ceci montre que pour ces modes le *pas du réseau a* compte dans la détermination des fréquences.

Notons que la détection dépend des conditions expérimentales. Alors que la longueur d'onde n'est pas censée jouer un rôle a priori sur le contenu fréquentiel du signal nous observons une grande différence entre le signal obtenu avec une longueur d'onde supérieure au pas du réseau et celui obtenu avec une longueur d'onde inférieure. Remarquons qu'une fois ce critère satisfait, la fréquence des nouveaux modes ne change plus. Il s'agit d'un phénomène binaire suivant la longueur d'onde de sonde le mode est détectable ou non. Ce critère de détection fera l'objet de la section 4.5.

Des fréquences à dépendances multiples

Dernier exemple, comparons des réseaux de même pas mais réalisés avec des cubes d'aluminium de tailles différentes. Le réseau de cubes de 200 nm d'arête déjà étudié est comparé à un réseau similaire mais constitué de cubes de 100 nm sur la figure 4.4. Nous avons utilisé une sonde de 400 nm de manière à pouvoir observer les basses fréquences ce qui montre une fois de plus le critère $\lambda \leq a$ nécessaire à la détection des modes collectifs.

© 2009 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Jean-François Robillard, Lille 1, 2008

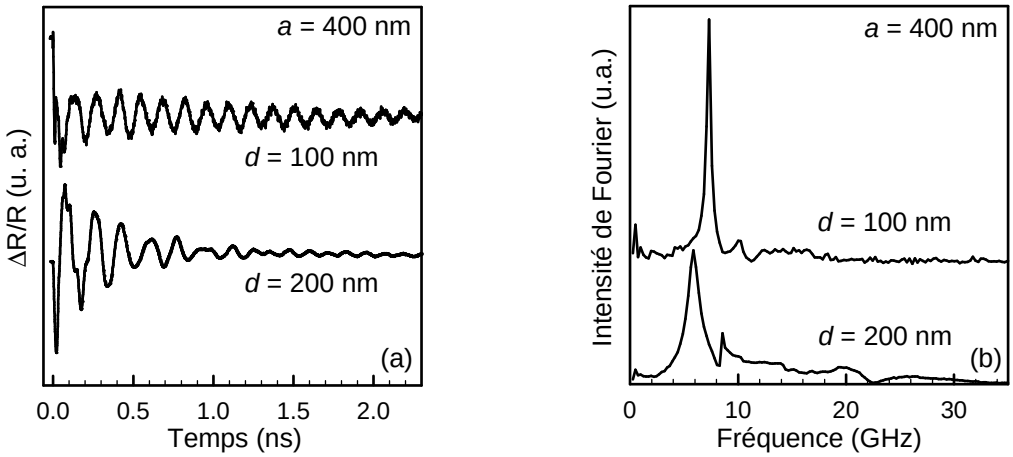


FIGURE *4.4: (a) Deux réseaux de pas commun $a = 400$ nm mais dont les cubes ont pour arête $d = 100$ et 200 nm observés avec une sonde bleue. (b) Malgré leurs pas identiques les basses fréquences pour ces deux réseaux sont différentes.*

Les nouveaux modes se manifestent par des pics de fréquence plus basse et bien résolus qui dominent le signal par leur amplitude. Bien que le pas du réseau soit commun aux deux réseaux, les fréquences sont différentes. La fréquence des nouveaux modes est donc également sensible à la *taille des motifs d*. La période de ces modes est reportée en fonction de la taille d sur la figure 4.5. On note que plus la taille des cubes est grande plus les fréquences sont basses. Ceci est en accord avec la nature élastique du signal. Cependant, contrairement au cas des modes individuels, il n'existe pas de proportionnalité entre la période des oscillations et la taille des cubes. Nous avons donc affaire à des contributions à dépendances multiples, pas du réseau *et* taille des cubes. Sur la figure 4.5 les lignes continues sont obtenues grâce au modèle développé dans la partie 4.1.2.

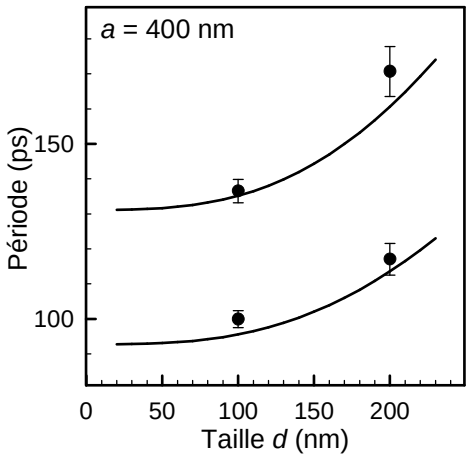


FIGURE *4.5: Périodes des nouveaux modes dans deux réseaux de pas commun $a = 400$ nm et de cubes d'arête $d = 100$ et 200 nm. La période de ces modes dépend à la fois de la taille des cubes d et du pas du réseau a. Les lignes continues sont obtenues avec le modèle développé dans la partie 4.2.*

© 2009 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Jean-François Robillard, Lille 1, 2008

Bilan

Les trois exemples précédents permettent d'affirmer que ces nouvelles oscillations, de plus basse fréquence que les modes individuels, sont à la fois dépendantes de la taille des motifs et du pas du réseau. Pour cette raison nous qualifierons ces modes de *collectifs* dans la mesure où leur existence dépend de l'organisation en réseau. Dans la partie 4.1.2 nous verrons une confirmation de cette double condition d'existence. La conjugaison de motifs et d'un réseau donne naissance aux modes collectifs. Pour résumer ces faits expérimentaux les modes individuels et collectifs sont comparés sur le plan qualitatif dans le tableau 4.1.

Modes	Individuels	Collectifs
Observation	Toujours	Possible si $\lambda \leq a$
Détection	Photo-élastique	?
Temps de vie	Court $<$ 500 ps	Long $>$ 4 ns
Fréquence	Une centrale	Plusieurs distinctes
	$\propto 1/d$	Dépendent de a et d

TABLE *4.1: Tableau comparatif des deux types de modes observés sur les réseaux de nanostructures. Ces différences qualitatives du nouveau type de vibrations nous permet de les relier à la fois aux motifs de base et au réseau.*

Ces nombreuses différences nous conduisent à admettre l'existence de deux situations expérimentales différentes. Les *modes individuels*, toujours observables, ont été décrits dans le chapitre 3. Sous certaines conditions expérimentales, dans les mêmes réseaux, des *modes collectifs* sont observés simultanément. Qualitativement ces modes se caractérisent par une fréquence plus basse que les modes individuels et un temps de vie bien plus long. Pour un réseau donné, plusieurs d'entre eux sont observés. Leurs fréquences dépendent à la fois de la taille des motifs d et du pas du réseau a. Les résultats décrits dans le paragraphe suivant ont pour but d'expliquer cette double dépendance.

4.1.2 Méthodologie

Pour étudier les modes collectifs nous nous sommes focalisés sur ce rôle nouveau du pas du réseau. Dès lors nous avons choisi de fabriquer des séries de réseaux identiques par toutes leurs caractéristiques excepté le pas a qui prend différentes valeurs entre 400 et 1400 nm [1]. De cette façon, en utilisant toujours une sonde bleue pour répondre au critère $\lambda < a$, nous pouvons exciter et détecter des modes collectifs dans toute la série de réseaux. Ces échantillons sont bâtis à 5 mm les uns des autres sur la même plaque de base si bien que l'épaisseur de la sous-couche et plus généralement toutes les caractéristiques élastiques du support sont les mêmes pour tous les réseaux.

1. Les plaquettes comprennent neuf réseaux de pas 400, 450, 500, 600, 700, 800, 1000, 1200 et 1400 nm

© 2009 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Jean-François Robillard, Lille 1, 2008

L'exemple de la figure 4.6 explique la procédure pour des motifs cubiques en aluminium d'arête 200 nm et déposés sur une plaque de 100 nm d'aluminium le tout étant construit sur un substrat de pyrex. Pour chacun des réseaux, l'expérience est réalisée dans des conditions identiques et des exemples de courbes temporelles sont présentés sur la figure 4.6 à gauche. La transformation de Fourier pour chacun des pas donne différentes fréquences des modes collectifs qui sont reportées en fonction de l'inverse du pas du réseau $1/a$. Rappelons que chaque pas donne plusieurs fréquences en général. Sur le graphique obtenu on remarquera que les différentes fréquences s'ordonnent remarquablement en « branches » semblant devoir se prolonger vers l'origine. Les lignes continues ont été obtenues grâce au modèle décrit dans la partie suivante.

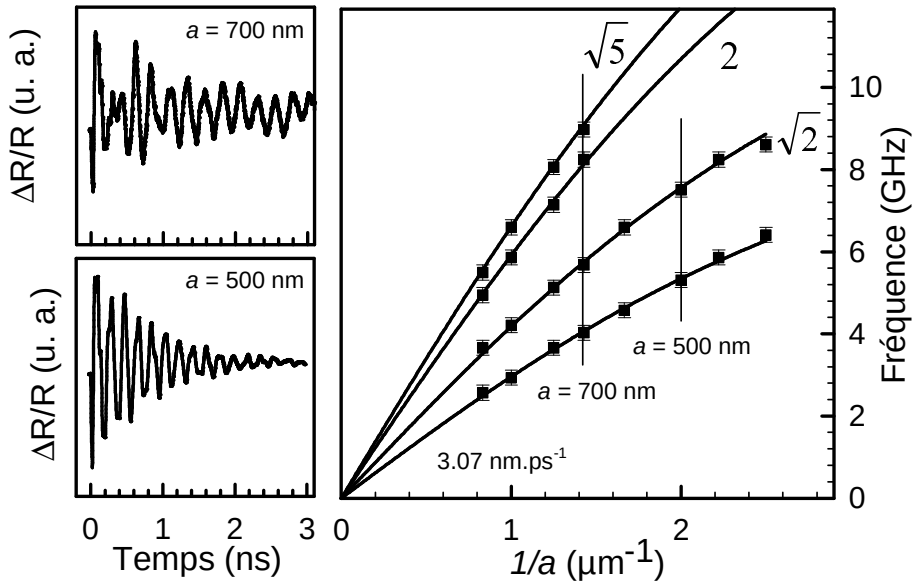


FIGURE *4.6: Méthode employée pour l'étude des modes collectifs. Pour chaque pas de la série de réseaux, les fréquences obtenues sont reportées en fonction de l'inverse du pas du réseau* $1/a$.

Toutes les séries étudiées ensuite permettent d'obtenir des graphiques similaires. Plusieurs de leurs caractéristiques sont récurrentes et servent de point de départ à la discussion de la nature acoustique de ces modes :

1) Toutes les branches passent par l'origine. Pour des réseaux de motifs très espacés, $(1/a \to 0)$, la fréquence des modes collectifs tend continuement vers zéro. En extrapolant, dans des réseaux de pas infiniment grand, les modes collectifs n'existent pas. Cela confirme leur double origine dans les motifs et le réseau, ainsi que leur caractère collectif. Ce constat suggère que cette contribution dérive d'un mode rigide ayant acquis une fréquence non nulle en raison du couplage entre motifs.

2) Lorsque $1/a$ est proche de zéro les branches tendent à devenir des droites. L'analogie entre ce comportement asymptotique et la dispersion d'un mode acoustique est remarquable et sera discutée plus loin. Par ailleurs cette pente a la dimension

© 2009 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Jean-François Robillard, Lille 1, 2008

d'une vitesse et sa valeur, 3.07 nm.ps^{-1} dans le cas de la figure 4.6, est comparable à une vitesse du son.

3) Pour des valeurs intermédiaires de $1/a$, les branches sont de plus en plus courbées.

4) Les différentes branches présentent entre elles des rapports proches de valeurs régulières. Dans l'exemple de la figure 4.6, les branches se déduisent de la première par les rapports $\sqrt{2}$, 2 et $\sqrt{5}$ dans ce cas.

Notons dès à présent que tous ces éléments appuient la nature acoustique et le caractère collectif des nouveaux modes. Il existe une ressemblance troublante entre ces courbes et un graphique de dispersion acoustique. La pente à l'origine ayant la dimension et l'ordre de grandeur d'une vitesse du son. L'inverse du pas $1/a$ en abscisse est très similaire à un nombre d'onde. Mais l'analogie ne peut aller plus loin, en effet sur ces courbes sont représentés des modes de plusieurs réseaux différents. Aussi une branche ne correspond pas à un mode acoustique à différents vecteurs d'onde mais bien à un mode dont la fréquence dépend du pas du réseau. Le modèle suivant va rendre compte de toutes ces caractéristiques.

4.2 Modèle élastique

Les courbes précédentes peuvent être décrites en deux temps. Premièrement nous allons voir que pour un pas de réseau donné les multiples fréquences observées correspondent à un même mode se propageant en surface avec différents *vecteurs d'onde* $\vec{k}$. Cette interprétation va rendre compte des facteurs réguliers entre les branches. Puis nous expliquerons la *courbure des branches*. Cette courbure traduit la variation, en fonction du pas du réseau, de la vitesse du mode collectif $c(a)$. Les fréquences des modes collectifs sont déterminées pour un réseau donné de pas a par la relation de dispersion :

$$f(k) = \frac{1}{2\pi} c(a) k. \tag{4.1}$$

4.2.1 Génération

La présence de facteurs réguliers entre les différentes branches est le premier fait qui attire notre attention. Dans les transformées de Fourier les pics correspondant aux modes collectifs sont d'amplitude décroissante avec la fréquence. Bien souvent seuls deux pics sont discernables. La fréquence la plus basse servant de référence les suivantes peuvent être déduites en appliquant $\sqrt{2}$, 2 et $\sqrt{5}$ pour un réseau carré. Ces facteurs sont clairement reliés à la symétrie du réseau et aux distances entre motifs. Cette similitude avec des facteurs liés au plan du cristal amène l'idée d'une propagation *dans le plan du réseau*.

© 2009 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Jean-François Robillard, Lille 1, 2008

Spectre discret et réseau réciproque

Le raisonnement suivant s'appuie sur l'hypothèse qu'il n'existe qu'un seul et même mode se propageant à la surface du réseau, les différentes fréquences étant dues à son excitation avec un ensemble *discret* de vecteurs d'onde. Ce sont ces vecteurs d'onde que nous allons déterminer en examinant le processus de génération dans la structure.

Le profil de l'excitation initiale créée par l'absorption de la pompe a nécessairement la même périodicité que le réseau. Ainsi quels que soient les modes excités, le déplacement respectera lui aussi cette périodicité. En quelque sorte les solutions du problème appartiennent au sous-ensemble des modes ayant la périodicité du réseau. Nous allons utiliser cette périodicité du déplacement sur une onde de surface. Une onde propagative parallèlement à la surface, de pulsation ω et de vecteur d'onde $\vec{k}$ peut être décrite par son déplacement acoustique noté $\vec{e}(\vec{r},t)$:

$$\vec{e}(\vec{r},t) = \sum_{i=x,y,z} e_i(\vec{r},t)\vec{u_i}, \tag{4.2}$$

où $\vec{r}$ est le vecteur position qui se décompose perpendiculairement et parallèlement à la surface en :

$$\vec{r} = \vec{r}_\perp + \vec{r_\parallel}. \tag{4.3}$$

Par exemple, dans le cas d'un matériau occupant un demi-espace, les solutions sont les ondes de Rayleigh. Le vecteur déplacement associé à ces ondes décrit une ellipse au cours du temps. Chacune des composantes du déplacement peut s'écrire sous la forme :

$$e_i(\vec{r},t) = e_{0i}(\vec{r}_\perp)e^{i(\omega t - \vec{k}.\vec{r_\parallel})}, \tag{4.4}$$

La fonction $e_{0i}(\vec{r}_\perp)$ décrit l'amplitude du déplacement qui ne dépend que de la profondeur et tend vers zéro dans l'épaisseur du substrat. Elle décrit la pénétration du déplacement dans la couche.

Soit $\vec{A}$ un vecteur du réseau direct de nano-objets. Le déplacement *doit* être $\vec{A}$-périodique soit :

$$e_i(\vec{r}+\vec{A},t) = e_i(\vec{r},t) \tag{4.5}$$

De cette condition on déduit l'égalité de la phase de l'onde en $\vec{r}+\vec{A}$ et $\vec{r}$ qui donne directement :

$$\forall \vec{A} \;\; \exists n \in \mathbf{Z} \;\; \vec{k}.\vec{A} = 2n\pi \tag{4.6}$$

Cette condition étant valable quel que soit $\vec{A}$, le vecteur d'onde $\vec{k}$ est défini comme étant un vecteur du réseau réciproque [9]. La périodicité du réseau implique la génération de modes de surface dont *le vecteur d'onde appartient au réseau réciproque* du réseau de motifs.

Examinons les conséquences de ce résultat dans le cas du réseau carré. La détermination des vecteurs du réseau réciproque est détaillée dans l'annexe C. Dans le

© 2009 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Jean-François Robillard, Lille 1, 2008

cas du réseau carré de pas a décrit sur le schéma 4.7, le réseau réciproque est lui-même un réseau carré dont les vecteurs de base sont :

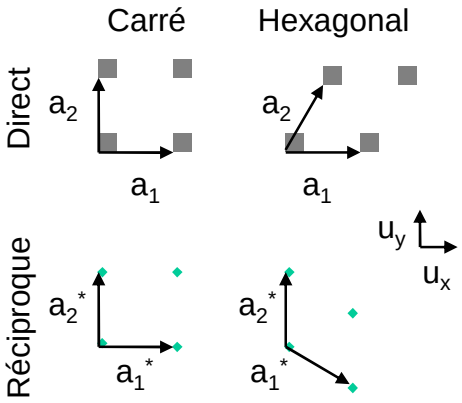


FIGURE *4.7: Bases directes et réciproques des réseaux carré et hexagonal.*

$$\vec{a_1^\star} = \frac{2\pi}{a}\vec{u_x} \tag{4.7}$$

$$\vec{a_2^\star} = \frac{2\pi}{a}\vec{u_y} \tag{4.8}$$

$$\tag{4.9}$$

Les vecteurs du réseau réciproque carré sont simplement les :

$$\vec{k}_{i,j} = \frac{2\pi}{a}(i\vec{u_x} + j\vec{u_y}), \tag{4.10}$$

avec i et j deux entiers relatifs. Leur norme vaut :

$$||\vec{k}_{i,j}|| = \frac{2\pi}{a}\sqrt{i^2+j^2} \tag{4.11}$$

Les normes des quatre vecteurs du réseau réciproque les plus faibles sont :

$$\begin{aligned} ||\vec{k}_{1,0}|| &= \frac{2\pi}{a} \times 1 \\ ||\vec{k}_{1,1}|| &= \frac{2\pi}{a} \times \sqrt{2} \\ ||\vec{k}_{2,0}|| &= \frac{2\pi}{a} \times 2 \\ ||\vec{k}_{2,1}|| &= \frac{2\pi}{a} \times \sqrt{5} \end{aligned}$$

On remarque que les rapports entre les normes des premiers vecteurs du réseau réciproque carré sont en parfait accord avec les facteurs géométriques observés entre les différentes branches de la figure 4.6. Ces rapports sont les :

$$\xi_{i,j} = \sqrt{i^2+j^2}. \tag{4.12}$$

© 2009 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Jean-François Robillard, Lille 1, 2008

En effet, pour un réseau donné, la fréquence du mode est directement proportionnelle à la norme du vecteur d'onde comme indiqué par l'équation 4.1. En d'autres termes il n'y a pas de dispersion. Ainsi le rapport entre les fréquences associées à ces différents vecteurs d'ondes sont égaux aux rapports entre la norme des vecteurs d'ondes.

Ce résultat peut être généralisé à tout type de réseau. Quelle que soit la symétrie du réseau, la norme d'un vecteur du réseau réciproque peut toujours s'écrire :

$$||\vec{k}_{i,j}|| = ||\vec{k}_{1,0}||\xi_{i,j}, \tag{4.13}$$

où les $\xi_{i,j}$ sont des facteurs géométriques qui ne dépendent que de la symétrie du réseau. On se reportera à l'annexe C pour plus de détails. Sous cette forme les fréquences associées à la propagation du mode suivant les différents vecteurs du réseau réciproque s'écrivent :

$$f_{i,j} = f(||\vec{k}_{i,j}||) = \frac{1}{2\pi}c(a)||\vec{k}_{1,0}||\xi_{i,j}, \tag{4.14}$$

où la vitesse du mode $c(a)$ est une caractéristique du réseau. Elle dépend a priori de toutes les propriétés géométriques et élastiques du réseau, notamment du pas a. Ceci est d'ailleurs visible sur la figure 4.6. Pour chaque pas de réseau les quelques fréquences observées sont proportionnelles entre elles avec les facteurs qui viennent d'être déterminés mais le coefficient de proportionnalité, la vitesse du mode, est différente ce qui donne la courbure.

Pour un échantillon donné, il existe un mode acoustique non dispersif se propageant en surface. L'absorption de la pompe excite des modes respectant la périodicité du réseau ce qui a pour effet de contraindre le vecteur d'onde à appartenir au réseau réciproque. Les différentes fréquences observées pour un même pas sont dues à cet ensemble discret de vecteurs d'onde. Pour résumer, sur la figure 4.6, obtenir la branche de plus basse fréquence suffit à reproduire l'ensemble des données.

Un réseau transducteur ?

Avant de déterminer les fréquences de la première branche, on se propose de confirmer le rôle de transducteur du réseau de motifs. Pour cela, la simulation par éléments finis dans le domaine temporel a été utilisée pour vérifier qu'une dilatation initiale du motif est capable de générer une onde de surface sur la plaque de support. Le maillage de la figure 4.8 représente à deux dimensions une plaque d'aluminium de longueur 40 nm et d'épaisseur 10 nm. Sur cette plaque un motif de section carrée $d = 4$ nm est déposé. Pour le moment cette simulation n'a pas pour but de reproduire *quantitativement* le comportement des échantillons, par conséquent le fait que les proportions ne soient pas réalistes n'est pas important. Les conditions aux limites sont les suivantes :

1) Le plan médian du motif est un plan de symétrie, par conséquent tout mouvement normal à ce plan est impossible.

2) De même le plan en bout de plaque est un plan de symétrie ce qui correspond à une condition de réflexion totale pour les ondes.

© 2009 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Jean-François Robillard, Lille 1, 2008

3) Enfin le bas de la plaque est fixe. En effet nous ne pouvons modéliser un substrat semi-infini. Cependant puisque pour les ondes de surface le déplacement est nul en profondeur cette condition est réaliste.

L'excitation est une force uniforme appliquée sur la surface du motif durant 1 ps puis relachée. La déformation est intégrée sur une durée de 14 ps. Cette excitation bien que simplifiée est représentative de l'expérience car le principe de la génération thermo-élastique élève la température du matériau quasi instantanément par rapport à tout mouvement acoustique. La position de la surface du matériau est donc hors de sa nouvelle position d'équilibre et la résultante qui s'applique tend à l'y amener c'est-à-dire à dilater la couche.

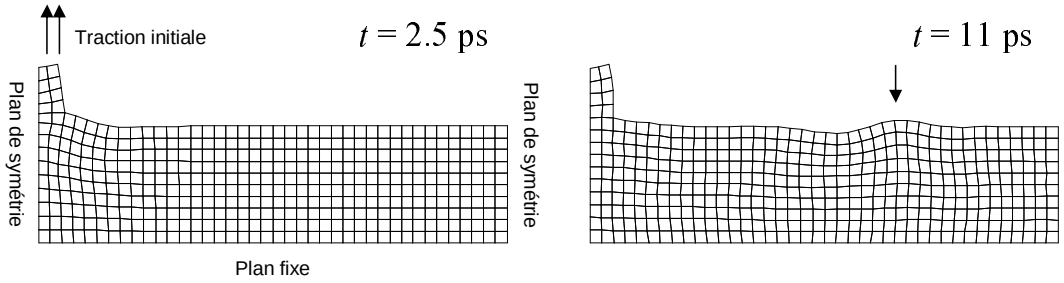


FIGURE *4.8: Simulation par éléments finis de la génération d'une onde de surface par l'intermédiaire d'une structure. Une force initiale est exercée sur le motif, après un certain temps d'intégration une onde se propage à la vitesse de l'onde de Rayleigh.*

Sur la figure 4.8 la déformée de gauche montre le déplacement après 2.5 ps de simulation. A cet instant la déformation imposée à la surface du cube s'est transmise jusqu'à la plaque comme en témoigne la bosse sous le motif. Puis une déformation se propage le long de la surface. Cette onde est illustrée par la déformée à 11 ps représentée sur la figure 4.8 à droite. On peut y voir le front d'onde matérialisé par une flèche. Cette composante montre qu'un mouvement en surface peut-être généré par une dilatation thermo-élastique du motif. Notons qu'une excitation plus réaliste sur toute la surface du réseau, motif et interstices compris donne des résultats tout à fait similaires.

Sur la figure 4.9 le déplacement vertical des noeuds au niveau de la surface est représenté en fonction du temps. On remarque à gauche que sous le cube la déformation arrive après un certain délai dû à sa propagation dans le motif. Puis partant de la base du motif l'onde de surface se traduit par une droite s'éloignant du cube. Une évaluation de la vitesse de cette onde d'après cette droite donne la valeur de 2.87 nm.ps^{-1} qui n'est autre que la vitesse de l'onde de Rayleigh dans l'aluminium 2.88 nm.ps^{-1} [2].

Pour terminer cette description on notera que l'alternance d'une dilatation et d'une compression sous le motif pendant toute la durée de la simulation est due à la

2. Cette valeur a été obtenue grâce à l'approximation de Viktorov pour les matériaux isotropes (équation 4.45) avec les constantes élastiques de l'aluminium utilisées pour la simulation. Ces valeurs sont disponibles dans l'annexe B.

© 2009 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Jean-François Robillard, Lille 1, 2008

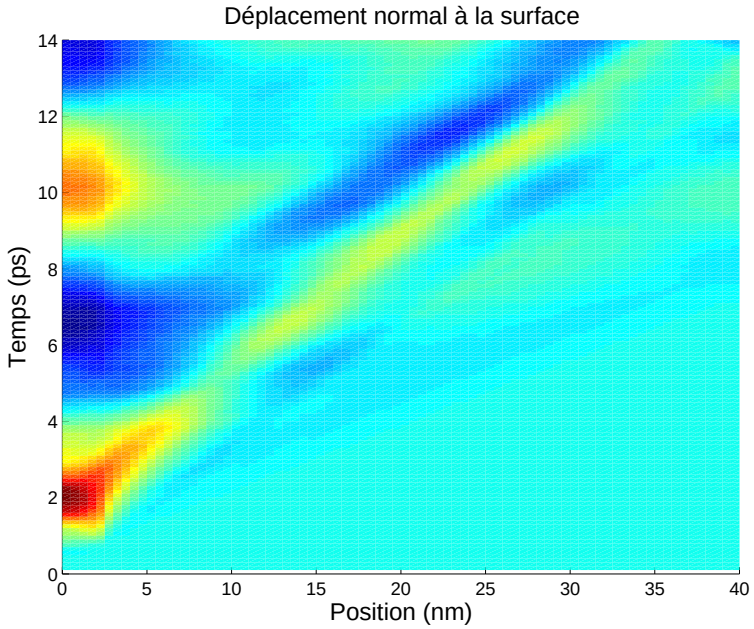


FIGURE *4.9: Déplacement au niveau de la surface en fonction du temps et de la position. Sur cette simulation l'excitation initiale du motif à gauche lance une onde de Rayleigh.*

résonance en épaisseur de la plaque à la vitesse des ondes longitudinales dans l'aluminium. Cette composante est liée à la réflexion de la déformation entre le fond de la plaque et sa surface. Cette composante est l'onde longitudinale générée par l'expérience d'acoustique picoseconde usuelle.

Pour résumer, en simulant le déplacement induit par une contrainte initiale sur un motif du réseau nous pouvons montrer qu'une onde est générée à la base du motif. Cette onde est l'onde de Rayleigh dans le matériau de la plaque. Cela est dû au fait qu'un seul matériau semi-infini a été modélisé. Dans notre cas il ne peut s'agir d'une pure onde de Rayleigh car la vitesse mesurée n'est pas en accord avec la vitesse de Rayleigh de l'aluminium. Cependant, ce résultat de simulation vient confirmer le fait que la structuration des échantillons est à l'origine d'un mode se propageant en surface.

4.2.2 Vitesse du mode collectif

La simulation précédente n'est pas suffisante pour décrire convenablement le système car seul un substrat est présent sous les cubes. Par ailleurs elle ne prend pas en compte la périodicité du réseau. Si l'onde obtenue par la simulation est une onde de Rayleigh, dans le cas réel le mode généré est différent. En quelque sorte, la présence des cubes et d'une sous-couche va perturber l'onde de surface.

Toujours dans le cas du réseau carré, nous nous intéressons désormais à la description de la *vitesse* du mode en particulier en fonction du pas du réseau. Nous avons vu que la description des différentes fréquences pour un même pas peut se faire par un même mode excité avec des vecteurs d'onde différents. La figure 4.6 montre que cette

© 2009 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Jean-François Robillard, Lille 1, 2008

vitesse $c(a)$ est la plus grande quand les cubes sont très espacés puis diminue au fur et à mesure que la densité de cubes sur la plaque augmente. Nous pouvons supposer à partir de cette observation que c'est le chargement de la surface par les cubes qui va baisser la fréquence du mode.

Etape 1 : Un oscillateur harmonique

Pour traduire cette influence nous allons faire l'hypothèse suivante : la fréquence du mode collectif de plus basse fréquence, le mode de vecteur d'onde $\vec{k}_{1,0}$, est celle d'un oscillateur harmonique. La masse de cet oscillateur étant celle d'une cellule de base du réseau avec la portion de sous-couche correspondante et le cube qu'elle supporte. Le pas de répétition a et la taille des cubes d vont intervenir dans la masse de cet oscillateur et c'est par ce biais que la perturbation due aux cubes est prise en compte. Posons K la constante de raideur de cet oscillateur et M sa masse. Alors :

$$f_{1,0} = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{K}{M}} \tag{4.15}$$

Les cubes et la sous-couche ont la même masse volumique ρ, la masse s'écrit donc comme le produit de la masse volumique par le volume du cube et de son support. Nous obtenons :

$$f_{1,0} = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{K}{\rho}}\frac{1}{\sqrt{a^2h + d^3}} \tag{4.16}$$

Nous cherchons à faire apparaître la vitesse du mode $c(a)$ pour le réseau de pas a. Pour cela utilisons l'équation 4.14 qui donne :

$$f_{1,0} = \frac{1}{2\pi}c(a)||\vec{k}_{1,0}|| = \frac{c(a)}{a} \tag{4.17}$$

D'où :

$$c(a) = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{K}{\rho}}\sqrt{\frac{a^2}{a^2h + d^3}} \tag{4.18}$$

Etape 2 : Une vitesse limite

Sur les courbes de la figure 4.6 nous avons remarqué pour les faibles valeurs de $\frac{1}{a}$ un comportement linéaire de la fréquence. Dans le cadre d'une interprétation en termes de vecteurs d'onde et de vitesse ceci correspond à l'existence d'une vitesse intrinsèque c_0 du système constitué de la sous-couche et du substrat. Cette vitesse c_0 est la limite lorsque a tend vers l'infini de $c(a)$. Evidemment, en l'absence des motifs nous ne sommes pas capables de générer des modes de surface dans la structure mais si cela était possible l'onde de surface aurait pour vitesse c_0. Grâce aux motifs nous générons un mode qui dérive de cette onde de surface et dont la vitesse est affectée par la masse volumique de motifs sur la plaque. Utilisons maintenant cette vitesse limite.

$$c_0 = \lim_{a\to\infty} c(a) \tag{4.19}$$

© 2009 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Jean-François Robillard, Lille 1, 2008

En combinant 4.18 et 4.19 nous obtenons la vitesse du mode collectif pour un réseau carré de pas a :

$$c(a) = c_0\sqrt{\frac{ha^2}{ha^2+d^3}} = c_0\sqrt{\frac{a^2}{a^2+\frac{d^3}{h}}} \tag{4.20}$$

Conclusion

Cette interprétation des modes collectifs repose sur deux pilliers. Premièrement un même mode collectif est excité et détecté avec un ensemble discret de vecteurs d'onde définis par la périodicité du réseau comme appartenant au réseau réciproque. Ce premier fait est à l'origine des différentes branches de fréquence. Le second pillier est l'existence d'une onde de surface dans le système constitué de la plaque et du substrat. Le mode collectif dérive de cette onde affectée par les motifs. Sa vitesse dépend de la masse des cubes et est déterminée en modélisant la cellule de base du réseau par un oscillateur harmonique. A partir de ces deux éléments, nous pouvons reproduire les différentes fréquences des modes collectifs observées dans les séries de réseaux avec des pas variables. C'est le cas pour les réseaux carrés avec les fréquences :

$$f_{i,j}(a) = \frac{1}{2\pi}c(a)||\vec{k}_{1,0}||\xi_{i,j} = \frac{c(a)\sqrt{i^2+j^2}}{a} \tag{4.21}$$

Ces fréquences, représentées par des courbes continues sur la figure 4.10 reproduisent les résultats expérimentaux avec un très bon accord. Le comportement à l'origine ainsi que la courbure sont également conformes à l'expérience. On remarquera que le seul paramètre d'ajustement de ce modèle est la vitesse à l'origine c_0 qui dans ce cas vaut 3.07 nm.ps^{-1}.

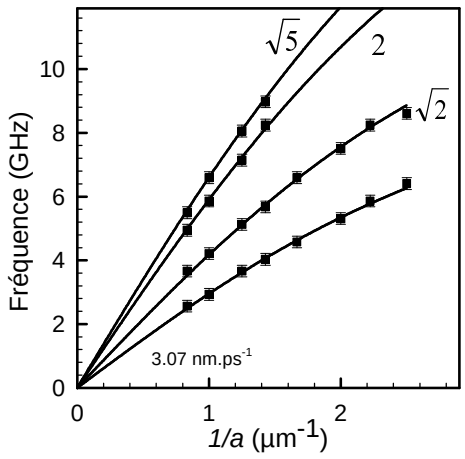


FIGURE *4.10: Confrontation entre modèle et expérience sur la série de réseaux carrés de cubes d'aluminium. (d = 200 nm, h = 100 nm)*

© 2009 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Jean-François Robillard, Lille 1, 2008

4.2.3 Généralisation

Le modèle qui vient d'être décrit englobe des informations sur l'influence de paramètres géométriques et élastiques des échantillons. Dans cette partie, nous généralisons ce modèle pour différentes symétries du réseau et rapports entre taille des motifs et épaisseur de la sous-couche. Enfin nous étudierons le cas où les matériaux de la sous-couche et des motifs sont différents.

Symétrie du réseau

La symétrie du réseau va changer les courbes de fréquence pour deux raisons. Dans un premier temps, examinons le cas du réseau hexagonal. La première conséquence, la plus importante, porte sur les vecteurs d'ondes excités. Le réseau hexagonal défini par les vecteurs de base :

$$\vec{a_1} = a\vec{u_x} \tag{4.22}$$

$$\vec{a_2} = a(\frac{1}{2}\vec{u_x} + \frac{\sqrt{3}}{2}\vec{u_y}) \tag{4.23}$$

$$\tag{4.24}$$

Le réseau réciproque est également un réseau hexagonal et ses vecteurs de base sont :

$$\vec{a_1^\star} = \frac{2\pi}{a}\frac{2}{\sqrt{3}}(\frac{\sqrt{3}}{2}\vec{u_x} - \frac{1}{2}\vec{u_y}) \tag{4.25}$$

$$\vec{a_2^\star} = \frac{2\pi}{a}\frac{2}{\sqrt{3}}\vec{u_y} \tag{4.26}$$

$$\tag{4.27}$$

Les vecteurs de ce réseau réciproque sont cette fois-ci les :

$$\vec{k}_{i,j} = \frac{2\pi}{a}\frac{2}{\sqrt{3}}\Big(\frac{\sqrt{3}}{2}i\vec{u_x} + (-i/2 + j)\vec{u_y}\Big), \tag{4.28}$$

avec i et j deux entiers relatifs. Et les facteurs géométriques sont :

$$\xi_{i,j} = \sqrt{i^2 - ij + j^2} \tag{4.29}$$

Remarquons que les vecteurs d'onde $\vec{k}_{1,0}$, $\vec{k}_{0,1}$ et $\vec{k}_{1,1}$ ont la même norme et contribuent donc à la même branche de fréquence. La seconde branche correspond quant à elle à $\vec{k}_{2,1}$ et $\vec{k}_{1,2}$ avec un facteur $\sqrt{3}$ par rapport à la première. Les premiers rapports entre les branches pour un réseau hexagonal sont $\sqrt{3}$, 2, $\sqrt{7}$. Ils sont différents des facteurs du réseau carré. On constate que c'est la symétrie du réseau qui fixe le rapport entre les branches de fréquences.

Le second effet, plus subtil, concerne la vitesse du mode de surface. Premièrement, la masse de l'oscillateur harmonique est modifiée car la cellule de base du réseau est

© 2009 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Jean-François Robillard, Lille 1, 2008

différente. La surface de cette cellule pour un réseau hexagonal vaut $\frac{\sqrt{3}}{2}a^2$ et nous devons écrire :

$$f_{1,0} = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{K}{\rho}}\frac{1}{\sqrt{\frac{\sqrt{3}}{2}a^2h + d^3}} \tag{4.30}$$

Puis, la vitesse $c(a)$ pour le réseau de pas a est obtenue avec l'équation 4.14 dans laquelle la norme du vecteur $\vec{k}_{1,0}$ intervient et donne cette fois-ci :

$$f_{1,0} = \frac{1}{2\pi}c(a)||\vec{k}_{1,0}|| = \frac{2}{\sqrt{3}}\frac{c(a)}{a} \tag{4.31}$$

Après passage à la limite comme dans l'équation 4.19 nous obtenons :

$$c(a) = c_0\sqrt{\frac{\frac{\sqrt{3}}{2}ha^2}{\frac{\sqrt{3}}{2}ha^2 + d^3}} = c_0\sqrt{\frac{a^2}{a^2 + \frac{2d^3}{\sqrt{3}h}}} \tag{4.32}$$

On remarque la modification du dénominateur sous la racine due à la symétrie du réseau. Par conséquent, en comparant des séries de réseaux hexagonaux et carrés de caractéristiques équivalentes la branche inférieure pour ces séries doit avoir la même tangente à l'origine de pente c_0 mais la courbure doit être différente. Nous discuterons de cet effet avec les résultats expérimentaux sur les réseaux hexagonaux de la partie 4.3.1.

Pour résumer la symétrie du réseau fixe les rapports entre les branches de fréquence, c'est son effet le plus évident. Par ailleurs la vitesse du mode est également modifiée. Ces résultats peuvent être généralisés pour des réseaux de symétrie quelconque à deux dimensions. De façon générale, pour tout réseau à deux dimensions on peut poser :

$$||\vec{a_1}|| = a \qquad ||\vec{a_2}|| = \alpha a \ (\alpha > 1) \qquad \theta = (\vec{a_1}, \vec{a_2}), \tag{4.33}$$

où θ est l'angle entre les vecteurs de base. Le calcul développé dans l'annexe C donne les facteurs géométriques :

$$\xi_{i,j} = \sqrt{i^2 - 2ij\alpha\cos\theta + j^2\alpha^2} \tag{4.34}$$

La surface de la cellule de base est $\alpha\sin\theta a^2$. De cette façon l'équation 4.20 s'écrit pour tout type de réseau :

$$c(a) = c_0\sqrt{\frac{a^2}{a^2 + \frac{d^3}{\alpha\sin\theta h}}} \tag{4.35}$$

En comparant les équations 4.20 et 4.35 on remarque que la symétrie du réseau modifie également la courbure des branches avec la présence du facteur $\alpha\sin\theta$ sous la racine.

Rapport géométrique entre motifs et sous-couche

De la même façon nous pouvons remarquer les rôles symétriques de la taille des motifs d et de l'épaisseur de la plaque h. En effet la courbure des branches décrites par le modèle dépend du rapport d^3/h qui traduit la concurrence entre la masse des cubes

© 2009 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Jean-François Robillard, Lille 1, 2008

et l'épaisseur de la plaque. Plus les cubes sont grands plus la courbure est importante. A l'opposé avec une plaque épaisse les branches tendent vers des droites de pente c_0. Dans le but d'avoir une courbure importante sans réaliser des motifs de taille démesurée par rapport à leur support on peut tirer alors parti d'un matériau plus dense.

Rapport de masse volumique entre motifs et sous-couche

Pour généraliser le modèle nous pouvons également introduire le cas de cubes d'une nature différente de la plaque. Définissons $\epsilon = \dfrac{\rho_c}{\rho_p}$ le rapport entre la masse volumique du matériau de la plaque et celle du matériau des cubes.

L'équation 4.18 devient :

$$c(a) = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{K}{\rho_p}}\sqrt{\frac{a^2}{a^2h + \epsilon d^3}} \tag{4.36}$$

et finalement :

$$c(a) = c_0\sqrt{\frac{ha^2}{ha^2 + \epsilon d^3}} = c_0\sqrt{\frac{a^2}{a^2 + \epsilon\frac{d^3}{h}}} \tag{4.37}$$

Comme attendu la différence de masse volumique entre plaque et motifs influe sur la courbure de façon équivalente à la taille des cubes.

Bilan

La symétrie du réseau détermine à elle seule les facteurs $\xi_{i,j}$ entre branches. En ce qui concerne la courbure trois facteurs entrent en jeu. Premièrement la taille des motifs et l'épaisseur de la sous-couche agissent de façon opposée. Puis le rapport entre la masse volumique du matériau des motifs et de leur support agit lui aussi sur la courbure. Enfin, la symétrie du réseau joue aussi un rôle même si nous verrons plus loin qu'il n'est pas très déterminant. La dépendance de la vitesse du mode collectif envers tous ces paramètres dans le cas le plus général s'écrit :

$$c(a) = c_0\sqrt{\frac{a^2}{a^2 + \chi}}, \tag{4.38}$$

où l'on a posé :

$$\chi = \frac{\epsilon d^3}{\alpha \sin\theta h}, \tag{4.39}$$

en μm^2. Ce facteur unique décrit la courbure des branches de fréquence. Pour illustrer cette dépendance la variation de la fréquence du mode $\vec{k}_{1,0}$ pour différentes valeurs du rapport χ est représentée sur la figure 4.11. On remarquera que pour une valeur donnée de ce rapport la fréquence du mode $\vec{k}_{1,0}$ a une valeur limite lorsque le pas tend vers 0 :

$$f_{lim} = c_0\sqrt{\frac{\alpha \sin\theta h}{\epsilon d^3}} \tag{4.40}$$

© 2009 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Jean-François Robillard, Lille 1, 2008

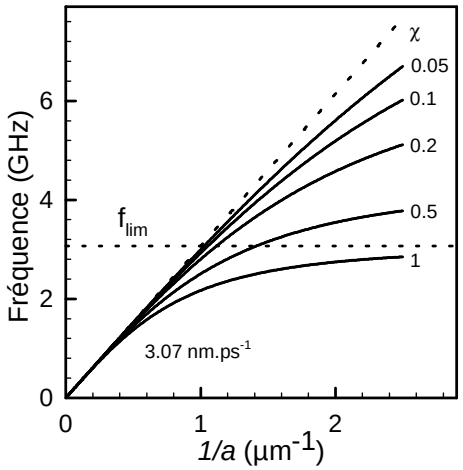


FIGURE *4.11: Fréquence du mode de surface $\vec{k}_{1,0}$ en fonction du pas pour différentes valeurs de χ en μm^2. La vitesse intrinsèque utilisée est de 3.07 $nm.ps^{-1}$ comme dans les résultats de la figure 4.6.*

Le cas des réseaux carrés examinés précédement est représentatif des autres échantillons étudiés ensuite, la taille des cubes est $d = 200$ nm et l'épaisseur de la plaque $h = 100$ nm le rapport χ vaut 0.08 μm^2 ce qui correspond à une courbure intermédiaire.

4.3 Confrontation entre modèle et expériences

Dans cette partie, la méthode détaillée en 4.1.2 est appliquée à des séries de réseaux aux caractéristiques différentes afin de tester toutes les implications du modèle qui vient d'être développé. Premièrement nous vérifierons l'influence de la symétrie du réseau sur les facteurs numériques entre les courbes de fréquence.

Puis les différents paramètres géométriques et élastiques influant sur la courbure seront testés. En particulier, la dimension des cubes et l'épaisseur de la sous-couche. On se reportera à l'annexe A pour une description des différents échantillons étudiés ici.

4.3.1 Symétrie des réseaux

Premièrement, vérifions l'influence de la symétrie du réseau. Dans l'exemple suivant, une série de réseaux hexagonaux ayant les mêmes paramètres géométriques que les réseaux carrés utilisés jusqu'ici est considérée. L'épaisseur de la sous-couche est $h = 100$ nm et la taille des cubes $d = 200$ nm. Chacun de ces réseaux hexagonaux a donné au moins une fréquence de mode collectif. Sur la figure 4.12, les deux premières branches obtenues sur ces réseaux hexagonaux sont comparées à celles otenues sur les réseaux carrés.

Le modèle présenté précédemment a été utilisé pour obtenir les lignes continues. Rappelons qu'entre ces deux types de réseaux le modèle prévoit une première différence

© 2009 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Jean-François Robillard, Lille 1, 2008

dans les rapports entre branches d'après les équations 4.29 pour le réseau hexagonal et 4.12 pour le réseau carré. Une seconde différence est prévue dans la courbure de ces branches en raison de la différence du facteur χ. Enfin la vitesse à l'origine c_0 est le seul paramètre ajustable, a priori dépendant de la symétrie.

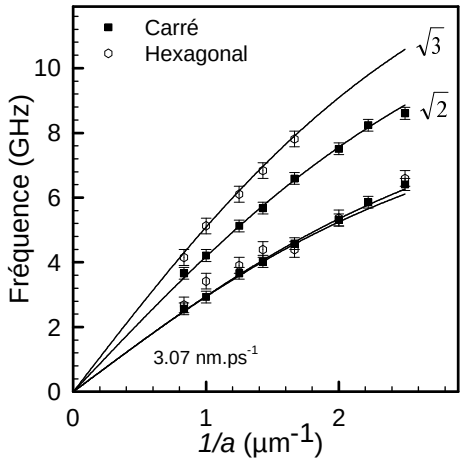


FIGURE *4.12: Le rapport entre les deux premières branches passe de* $\sqrt{2}$ *pour des réseaux carrés à* $\sqrt{3}$ *pour des réseaux hexagonaux comme attendu.*

Dans le cas des réseaux carrés, la branche du bas correspond au vecteur d'onde $\vec{k}_{1,0}$ et la seconde à $\vec{k}_{1,1}$. Le rapport $\xi_{1,1}$ entre ces deux vecteurs vaut $\sqrt{2}$ a été observé. Pour les réseaux hexagonaux nous observons un facteur proche de $\sqrt{3}$ en accord lui aussi avec le modèle décrit plus haut. Dans ce cas la branche du bas correspond aux vecteurs d'onde $\vec{k}_{1,0}$ et $\vec{k}_{1,1}$ qui ont la même norme. La seconde branche est liée au vecteur $\vec{k}_{2,1}$ dont la norme est $\xi_{2,1} = \sqrt{3}$. Ce premier constat sur les rapports entre branches confirme le principe suivant lequel les vecteurs d'onde du mode de surface généré sont fixés par la périodicité du réseau.

Remarquons maintenant que les branches de plus basses fréquences pour les deux types de réseaux sont presque identiques. La vitesse à l'origine c_0 utilisée pour ajuster le modèle aux données est la même pour les deux séries. Ce fait est naturel car le système sous-couche et substrat pour les réseaux carrés et hexagonaux est constitué des mêmes matériaux avec la même épaisseur. L'égalité des vitesses à l'origine montre qu'il s'agit d'une propriété du support des réseaux indépendante de la symétrie.

Enfin, intéressons-nous à la courbure des branches. D'après la discussion du paragraphe 4.2.3, la courbure est supposée différer entre les deux types de réseaux employés en raison de la différence entre les surfaces des cellules de base. Cependant on constate sur la figure 4.12 que l'écart est minime, les deux modèles sont très proches l'un de l'autre. Cela est dû au facteur de courbure qui est de 0.08 μm^2 dans le cas carré et 0.09 μm^2 dans le cas hexagonal. Cette différence est trop faible pour être significative. Aussi l'influence de la symétrie du réseau dans ce cas sur la courbure est négligeable.

© 2009 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Jean-François Robillard, Lille 1, 2008

4.3.2 Taille des motifs

La taille des cubes d entre directement dans la formule de la vitesse $c(a)$. Pour vérifier la dépendance de cette vitesse suivant d nous comparons ici deux séries de cubes de tailles 100 et 200 nm. Ces réseaux sont identiques en tout point hormis la taille d. Concernant les motifs de 200 nm les résultats ont déjà été présentés sur la figure 4.6. Pour la série de 100 nm des résultats similaires sont obtenus en particulier on retrouve plusieurs branches ayant entre elles les facteurs géométriques du réseau carré. Pour plus de clarté sur la figure 4.13 seule la première branche de chaque série est tracée.

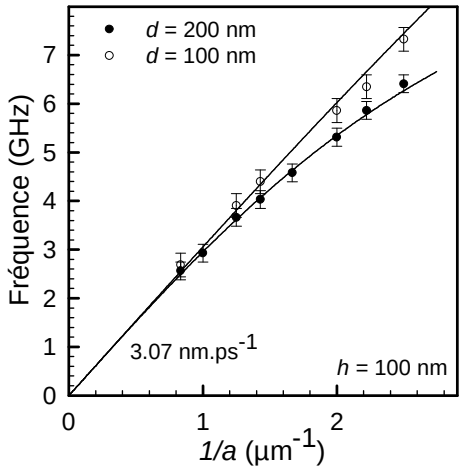


FIGURE *4.13: Première branche de fréquences pour des séries de taille d = 100 nm et d = 200 nm. Les cubes agissent comme une charge sur la plaque plus ils sont volumineux plus la fréquence du mode collectif est affectée.*

On remarque que la branche de la série de 200 nm est plus courbée que la branche de la série de 100 nm. Ceci est conforme au résultat attendu, des motifs plus volumineux chargent le système sous-couche et substrat de façon plus importante. Avec les notations de la partie 4.2.3, le facteur de courbure ξ vaut 0.08 μm^2 pour les motifs de 200 nm. Pour des motifs deux fois plus petits sa valeur est huit fois plus faible. Ce résultat est en accord avec la figure 4.11 qui explique que la branche pour la série de 100 nm est très proche d'une droite. Encore une fois ici le seul paramètre utilisé pour ajuster ces courbes est la vitesse à l'origine c_0, la courbure quant à elle est uniquement déterminée par les paramètres géométriques. Pour résumer, l'influence de la taille des motifs est correctement reproduite par le modèle.

4.3.3 Influence de l'épaisseur de la plaque

Parallèlement à la taille des motifs, l'épaisseur de la sous-couche doit agir sur la vitesse du mode collectif. Plus la plaque est épaisse moins la vitesse est affectée. Pour vérifier ceci, trois séries similaires de cubes de taille d = 200 nm ont été réalisées sur

© 2009 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Jean-François Robillard, Lille 1, 2008

des sous-couches d'épaisseurs différentes 20, 100 et 400 nm. Les réseaux sont toujours carrés et les pas utilisés toujours les mêmes.

La figure 4.14 montre la première branche de fréquence des séries sur sous-couches de 20 et 100 nm. Nous constatons une différence de courbure avec l'épaisseur de la sous-couche conforme à la courbure prévue par le modèle. En effet l'épaisseur la plus faible donne la plus grande courbure avec un facteur de 0.4 μm^2. Ceci confirme l'interprétation suivant laquelle motifs et plaque jouent des rôles symétriques. Dans le but d'obtenir une courbure significative il peut être intéressant de choisir judicieusement ce rapport.

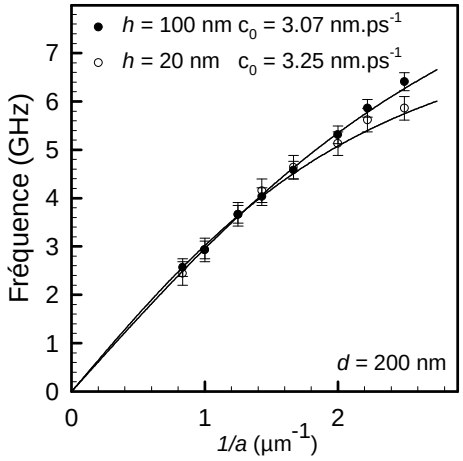


FIGURE *4.14: Première branche de fréquences pour deux épaisseurs de plaques $h = 100$ nm et $h = 20$ nm. On constate que la courbure est affectée par l'épaisseur conformément au modèle. En revanche la vitesse c_0 est différente.*

En revanche on remarque qu'il n'est pas possible d'utiliser la même vitesse c_0 pour ajuster la pente à l'origine. Ce comportement montre que le mode collectif est sensible à l'épaisseur de la sous-couche et sera discuté dans la partie 4.4.

4.3.4 Autres résultats sur aluminium

Pour valider ces résultats nous montrons ici que le même modèle fonctionne également sur des réseaux de motifs aux caractéristiques différentes. Ces réseaux sont parmi les premières séries réalisées. Leur étude a eu lieu dans le cadre de la collaboration avec l'Institut des Nanosciences de Paris. Ils sont constitués de motifs non cubiques. La base est carrée de côté $d = 400$ ou 500 nm et leur hauteur d_h vaut 100 nm. A cette époque nous n'avions pas encore compris l'intérêt de réaliser des séries « à pas variables » de réseaux. Aussi pour chacune des deux tailles de motifs nous ne disposons que de quatre pas de répétition différents. Par hasard tous les pas de répétition sont supérieurs à 900 nm c'est-à-dire supérieurs à la longueur d'onde utilisée pour les expériences dans notre configuration standard. Ainsi les modes collectifs se traduisant par d'amples oscillations dont la durée est supérieure à 10 ns ont tout de suite été observés. Un exemple est visible sur la figure 4.3.

© 2009 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Jean-François Robillard, Lille 1, 2008

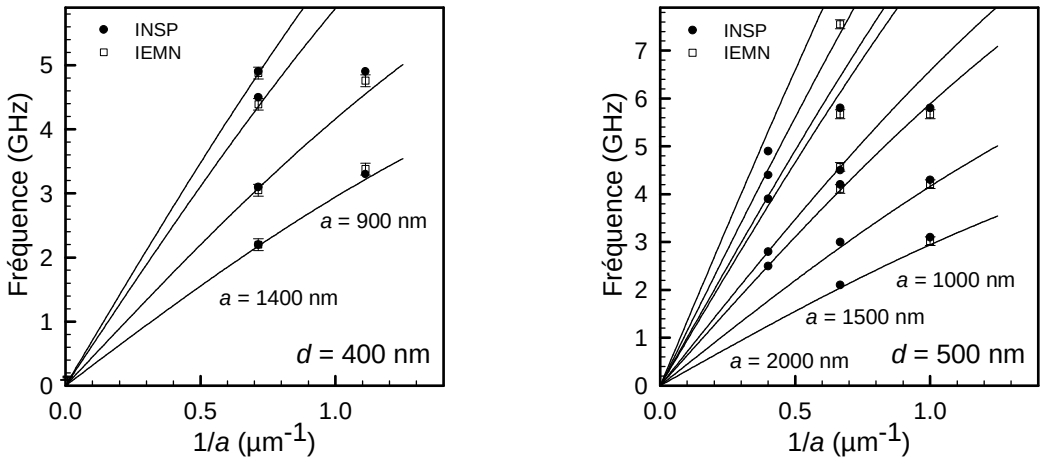


FIGURE *4.15: Fréquences du modes collectif détectées dans des réseaux de motifs non cubiques. Les valeurs sont en accord avec celles obtenues à l'INSP [6] et avec le modèle élastique.*

Les expériences réalisées n'ont pas toutes donné suffisamment de signal pour extraire plusieurs fréquences bien distinctes en particulier pour les pas les plus élevés. Cet effet peut être dû à la quantité de motifs de plus en plus faible couverte par les taches focales.

Les fréquences de mode collectif détectées sont reportées sur la figure 4.15. Le fait que les motifs utilisés ici ne soient pas cubiques modifie peu le modèle. L'accord entre modèle et expérience est toujours très bon. La courbure est forte et s'explique par la géométrie des motifs. Le facteur de courbure ξ vaut 0.16 et 0.25 μm^2 pour les motifs de 400 et 500 nm de côté respectivement. Cependant les pas de réseau employés sont plus grands que ceux des séries étudiées jusqu'à présent si bien que l'inverse du pas ne prend pas des valeurs suffisamment élevées pour mettre cette courbure en évidence.

Quant à la vitesse c_0 utilisée pour ajuster à l'origine les courbes elle a pour valeur 3.17 nm.ps^{-1}. Elle est similaire pour les deux tailles de motifs. Ces réseaux étant bâtis sur le même dépôt d'aluminium ce résultat est naturel. Ces résultats complémentaires valident une fois de plus le modèle utilisé et en particulier le fait que c'est la masse du motif et non sa géométrie qui influe sur la vitesse du mode collectif.

4.4 Simulation du système substrat - couche métallique

Dans la partie précédente nous avons constaté que l'utilisation de sous-couches de différentes épaisseurs avait deux impacts sur les branches de fréquences. Tout d'abord comme prévu par le modèle la courbure des branches est affectée par le rapport géométrique entre cubes et sous-couche. Le second effet qui est l'objet de cette partie est la variation de la vitesse intrinsèque c_0 avec l'épaisseur. Cette vitesse, seul paramètre d'ajustement du modèle, décrit la propagation dans la limite de motifs infiniment es-

© 2009 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Jean-François Robillard, Lille 1, 2008

pacés. Sa valeur est donc une caractéristique intrinsèque du substrat et de la plaque indépendamment des réseaux de motifs utilisés. Pour le prouver rappelons par exemple que dans le système constitué d'une couche de 100 nm la vitesse c_0 a toujours eu la même valeur (3.07 nm.ps^{-1}) quel que soit la symétrie du réseau ou la taille des motifs étudiés. Par ailleurs pour différentes valeurs de l'épaisseur de la sous-couche h, la vitesse c_0 est cette fois-ci modifiée. L'objet de cette partie est de comprendre la valeur de cette vitesse intrinsèque du support des réseaux.

4.4.1 Vitesse des ondes de surface

Plus la couche d'aluminium est fine, plus la vitesse c_0 est élevée. Par ailleurs sa valeur est toujours comprise entre les vitesses des ondes de Rayleigh dans la silice et dans l'aluminium. Ces résultats expérimentaux sont présentés dans le tableau 4.2 et comparés aux vitesses des ondes de Rayleigh du substrat et de la sous-couche. Ces faits nous donnent des éléments pour comprendre la nature acoustique du mode collectif et en particulier son lien avec le système constitué de la sous-couche et du substrat.

Epaisseur nominale h (nm)	Vitesse (nm.ps^{-1})
c_{RSi0_2}	3.51
20	3.25
100	3.07
400	2.90
c_{RAl}	2.89

TABLE *4.2: Vitesse intrinsèque c_0 du mode collectif pour différentes épaisseurs h de la sous-couche d'aluminium.*

Rappelons que dans la limite où $1/a$ tend vers 0 la fréquence du mode collectif tend linéairement vers 0. Le mode collectif n'existe que dans la mesure où des motifs sont présents sur la plaque. La vitesse c_0 correspondante représente la vitesse d'une onde de surface que nous appelerons « limite » et dont le mode collectif dérive. Le modèle développé dans la partie 4.2 ne fait aucune hypothèse sur cette vitesse mais la considère comme un simple paramètre. La discussion suivante concerne la nature cette onde de surface « limite ».

Une onde de surface implique un déplacement de matière sur une certaine profondeur dépendant de sa longueur d'onde acoustique. Puisque les tailles caractéristiques des réseaux, pas a et taille d, d'une part et l'épaisseur de la plaque h d'autre part sont du même ordre de grandeur, il est probable que la profondeur de pénétration de l'onde générée soit comparable à ces dimensions et implique à la fois les matériaux de la plaque et du substrat. Le fait que la vitesse mesurée dans les trois cas soit comprise entre la vitesse de l'onde de Rayleigh dans l'aluminium 2.88 nm.ps^{-1} et dans le sub-

© 2009 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Jean-François Robillard, Lille 1, 2008

strat 3.51 nm.ps^{-1} va dans le sens de cette hypothèse. Par ailleurs cela suggère que l'onde dans le système complexe est similaire à une onde de Rayleigh. Avec les deux cas limites :

1) Pour une sous-couche épaisse l'onde de suface ne pénètre pas jusqu'au substrat et est alors une *onde de Rayleigh dans la sous-couche*.

2) Dans le cas opposé d'une couche mince par rapport à la longueur d'onde. Le déplacement de l'onde déborde largement dans le substrat sans être perturbé par la couche d'aluminium et sa vitesse est celle de l'*onde de Rayleigh dans le substrat*.

Pour appuyer cette interprétation rappelons que la simulation présentée en 4.2.1 a montré que l'excitation d'un motif peut générer une onde de Rayleigh dans un matériau. Cette simulation correspond au premier cas limite car seul le matériau de la sous-couche y était modélisé.

Ces considérations qualitatives amènent à penser que l'onde « limite » est une onde de surface impliquant une proportion variable du substrat et de la sous-couche suivant l'épaisseur de cette dernière. Sa vitesse est intermédiaire entre les deux vitesses des ondes de Rayleigh c_R dans chacun des deux milieux. Pour confirmer cette interprétation nous devons décrire plus précisément le déplacement d'une onde de surface dans le système en fonction de l'épaisseur. Notons également que la vitesse de l'onde de Rayleigh c_R est en général très proche de la vitesse des ondes transverses c_T. Le rapport cR/cT pour les matériaux isotropes est de l'ordre de 0.9. Ainsi avec les incertitudes de mesure il n'est pas possible de conclure formellement sur la nature de la vitesse mesurée. Le lien entre l'onde « limite » et l'onde de Rayleigh doit donc être confirmé.

4.4.2 Modélisation par éléments finis

Pour élucider le lien entre les ondes de Rayleigh et l'onde limite du support des réseaux nous avons utilisé une simulation par éléments finis d'une couche métallique sur substrat toujours dans le domaine temporel. Une certaine quantité de substrat est maillée ainsi qu'une épaisseur h d'aluminium comme indiqué sur la figure 4.16(a). A l'instant initial, une excitation est appliquée à une extrêmité de la surface. Notons $\lambda/2$ l'extension spatiale de cette excitation, λ désignant alors la longueur d'onde centrale du paquet d'ondes acoustiques de surface pouvant être généré. Les conditions aux limites sont identiques à celles présentées pour le calcul de la partie 4.2 et les grandeurs choisies sont arbitraires. En effet le résultat ne dépend que des proportions entre les différentes grandeurs utilisées. Pour un résultat parlant la durée d'intégration est ramenée à 10 ps. Sur la figure 4.16(b) la déformation de la surface en fonction du temps et de la position est tracée. On peut voir qu'une déformation se propage à vitesse constante à la surface dont la vitesse est donnée par la pente. La déformation à la fin de l'intégration est

© 2009 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Jean-François Robillard, Lille 1, 2008

visible sur la figure du haut. Cette simulation permet donc de retrouver la vitesse de l'onde de surface en fonction de l'épaisseur h et de λ.

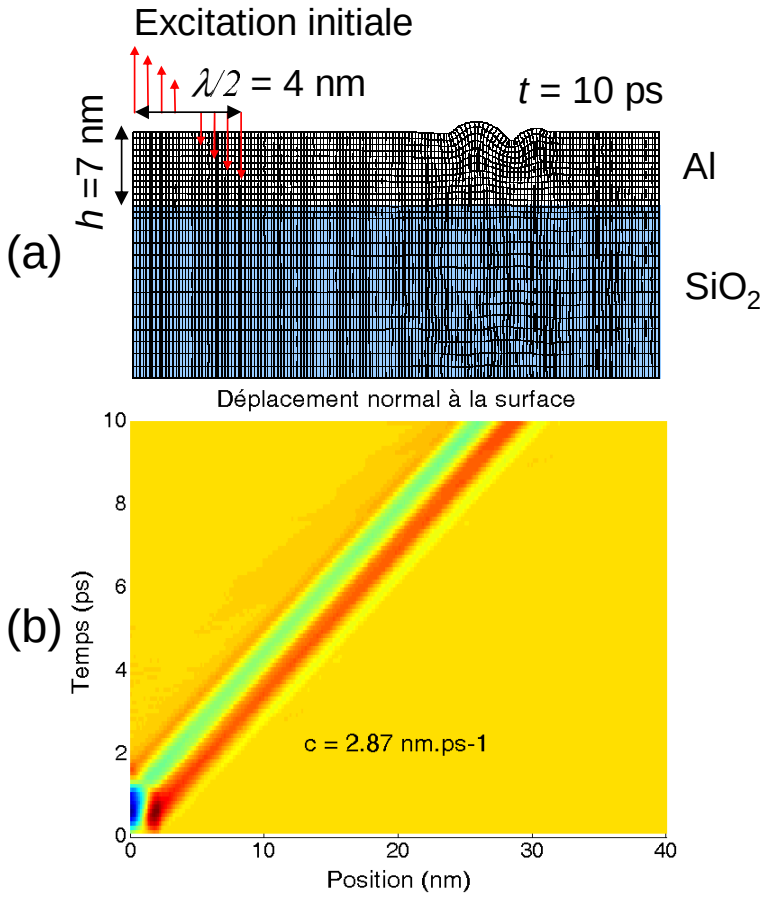


FIGURE *4.16: Simulation par éléments finis dans le domaine temporel de la vitesse de propagation des ondes de surface dans le système constitué de la plaque métallique et du substrat de silice.*

Dans une première étape en changeant les paramètres géométriques nous avons vérifié que pour un rapport h/λ donné la vitesse est toujours la même. En effet la largeur de l'excitation initiale fixe le contenu fréquentiel et donc la profondeur de pénétration des ondes générées. Ainsi lorsque les quantités de matière déplacées dans l'un et l'autre milieux sont dans la même proportion le problème est invariant par un changement d'échelle et la vitesse ne change pas.

Nous pouvons désormais raisonner à λ donné et retrouver la vitesse de l'onde en fonction de l'épaisseur d'aluminium. Les résultats de simulation sont reportés sur la figure 4.17 pour une largeur d'excitation $\lambda = 200$ nm. La vitesse de l'onde de surface dépend bien de l'épaisseur en décroissant depuis la vitesse de Rayleigh dans la silice vers celle de l'aluminium. Parallèlement les vitesses utilisées pour ajuster les résultats expérimentaux et les vitesses de Rayleigh dans la silice et l'aluminium sont également représentées. L'accord entre les résultats expérimentaux et la simulation est très bon. En particulier pour des couches fines d'aluminium on vérifie l'influence grandissante

© 2009 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Jean-François Robillard, Lille 1, 2008

du substrat de silice.

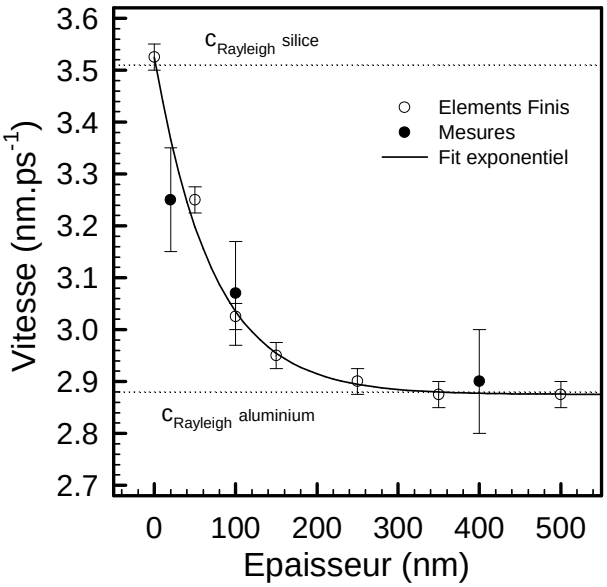


FIGURE *4.17: Vitesse des ondes de surface obtenue par simulation dans le système constitué de la plaque métallique et du substrat de silice. Les vitesses obtenues en ajustant les résultats expérimentaux sont également reportées. Les résultats expérimentaux comme la simulation montrent que la vitesse décroît exponentiellement de la vitesse de Rayleigh de la silice vers la vitesse de Rayleigh de l'aluminium.*

Ce comportement est très bien reproduit par une exponentielle décroissante matérialisée par la ligne continue sur la figure :

$$c_0(h/\lambda) = (3.525 - 2.875)e^{-2.8h/\lambda} + 2.875 \tag{4.41}$$

Ce comportement peut s'expliquer en raisonnant sur le profil exponentiellement décroissant d'une onde de surface suivant la profondeur du matériau. En effet, malgré la différence de vitesse du son entre l'aluminium et la silice ces deux matériaux ont des impédances acoustiques assez voisines comme indiqué dans le tableau 2.1. Nous allons faire l'hypothèse que l'onde de surface décroît de la même manière dans les deux matériaux sur une profondeur δ, comme schématisé sur la figure 4.18. Suivant l'épaisseur d'aluminium, le déplacement de l'onde implique une part relative d'aluminium et de silice différente. Si l'on admet que la vitesse de l'onde est affectée par la couche proportionnellement à la quantité de matière de cette couche mise en mouvement. Alors cette vitesse peut s'écrire comme une moyenne :

$$c_0(\frac{h}{\delta}) = \frac{\int_0^\infty c_R(z)e^{-\frac{z}{\delta}}dz}{\int_0^\infty e^{-\frac{z}{\delta}}dz} \tag{4.42}$$

$$c_0(\frac{h}{\delta}) = \frac{1}{\delta}\Big(c_{RAl}\int_0^h e^{-\frac{z}{\delta}}dz + c_{RSiO2}\int_h^\infty e^{-\frac{z}{\delta}}dz\Big) \tag{4.43}$$

© 2009 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Jean-François Robillard, Lille 1, 2008

$$c_0(\frac{h}{\delta}) = (c_{RSiO_2} - c_{RAl})e^{-\frac{h}{\delta}} + c_{RAl} \quad (4.44)$$

Le comportement exponentiellement décroissant de la vitesse c_0 avec la profondeur est reproduit. Par ailleurs, grâce à l'ajustement par une exponentielle 4.41 nous pouvons déterminer le lien entre longueur d'onde acoustique de l'onde de surface et la profondeur de pénétration de cette onde $\delta = 0.18\lambda$. Ce rapport entre décroissance de l'onde suivant la profondeur et longueur d'onde est tout à fait compatible avec la valeur attendue pour une onde de Rayleigh dans la silice [77].

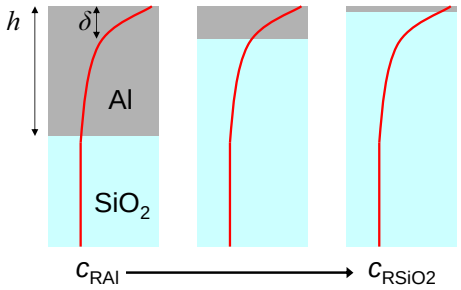


FIGURE *4.18: Pour une couche d'aluminium épaisse, dans la limite des motifs infiniment espacés, l'onde est une onde de Rayleigh dans l'aluminium. Le cas limite opposé d'une couche très fine donne une onde de Rayleigh dans la silice. Dans le cas intermédiaire la vitesse est affectée par la propagation dans les deux milieux.*

Dans le cas particulier de la figure 4.16, le rapport entre l'épaisseur de la couche et la longueur d'onde de l'impulsion est tel que l'onde ne pénètre que dans l'aluminium et sa vitesse est celle de l'onde de Rayleigh. On remarquera sur la figure 4.16(b) que le paquet d'onde généré ne s'étale pas au cours de sa propagation ce qui est compatible avec la nature non dispersive des ondes de Rayleigh. Ceci n'est qu'un cas limite, dans le cas général, l'onde se propage dans les deux matériaux et n'est en aucun cas une pure onde de Rayleigh.

4.4.3 Une possibilité métrologique

L'acoustique picoseconde usuelle permet uniquement d'accéder à la vitesse des ondes longitudinales. Pour exploiter la grande richesse des ondes acoustiques et accéder à plusieurs grandeurs élastiques de nombreuses équipes cherchent à générer et détecter des ondes transverses. Par exemple en utilisant une focalisation ultime de la pompe [76] ou encore la génération dans un matériau anisotrope [60].

Dans les résultats qui viennent d'être présentés, grâce à la structuration de la surface et à la propagation dans le plan qui en résulte nous sommes capables de générer une contribution acoustique originale avec un montage d'acoustique picoseconde conventionnel. Dès lors il est possible d'utiliser ces modes pour enrichir les mesures élastiques sur les couches minces. L'idée consiste à déposer à la surface du matériau un transducteur nanostructuré analogue aux réseaux qui viennent d'être étudiés.

© 2009 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Jean-François Robillard, Lille 1, 2008

Illustrons cette possibilité dans le cas d'une couche mince de silice. Le grand intérêt suscité par la silice aussi bien pour des études fondamentales que des applications industrielles en font un matériau de référence pour valider une telle mesure. Habituellement pour faire une mesure d'acoustique picoseconde dans un tel matériau une fine couche d'aluminium (10 nm) est déposée. Cette couche sert de transducteur pour générer les ondes longitudinales. Grâce à cette mesure nous pouvons obtenir la vitesse du son c_L et l'épaisseur h de la couche simultanément comme il a été montré précédemment au laboratoire [19]. En réalisant des réseaux de nanostructures en aluminium à la surface de cet échantillon nous pouvons accéder à la vitesse c_0 de l'onde limite pour la fine couche d'aluminium sur silice. Dans le cas d'une couche si mince l'onde limite est une onde de Rayleigh dans la silice, comme le montre la figure 4.17. Ainsi la première branche de fréquences des réseaux nous permet d'obtenir la vitesse de Rayleigh c_R de la silice.

L'onde de Rayleigh [77] est une solution de l'équation de l'élasticité propagative parallèlement à la surface d'un solide semi-infini. Elle implique un déplacement mixte longitudinal et transversal. Sa vitesse peut être déterminée par la résolution de l'équation séculaire établie par Lord Rayleigh en 1885. Sa profondeur de pénétration dans le matériau est très faible, inférieure à une longueur d'onde dans un matériau isotrope. Dans un matériau isotrope les propriétés élastiques peuvent se ramener à un jeu de trois constantes. Le plus souvent on retient la masse volumique ρ, le module d'Young E et le coefficient de Poisson ν. Pour relier la vitesse de l'onde de Rayleigh à ces constantes élastiques on utilise dans le cas isotrope l'approximation de Viktorov :

$$\frac{c_R}{c_T} = \frac{0.718 - \frac{{c_T}^2}{c_L}}{0.75 - \frac{{c_T}^2}{c_L}}, \tag{4.45}$$

avec c_R, c_T et c_L les vitesses de Rayleigh, transverse et longitudinale respectivement.

Ainsi avec les deux vitesses mesurées, c_L et c_R, et en supposant connue la masse volumique par exemple, il est possible de retrouver le module d'Young et le coefficient de Poisson. Les intérêts métrologiques pour les couches nanométriques d'une telle mesure sont les suivants :

1) Premièrement l'onde « limite » dont dérive le mode collectif a une composante transverse donc permet de mesurer une constante élastique de plus.

2) Ensuite la profondeur de pénétration du mode est relativement faible par rapport à sa longueur d'onde ce qui ouvre la possibilité de mesures dans des couches très minces (< 200 nm).

3) La propagation des différents modes collectifs est orientée par les directions du réseau réciproque. Ainsi ce sont plusieurs mesures qui sont réalisées simultanément dans différentes directions ce qui peut avoir un intérêt pour des matériaux anisotropes.

© 2009 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Jean-François Robillard, Lille 1, 2008

4) Ces ondes sont sensibles à la composition du support ce qui apporte la possibilité d'étudier des multicouches.

5) Enfin, cette mesure est réalisable sans modifier le banc d'acoustique picoseconde en réflectométrie usuel.

Des échantillons viennent d'être réalisés au laboratoire sur des couches de silice de 600 nm d'épaisseur issues de l'industrie microélectronique. Le but est de démontrer cette possibilité métrologique dans un matériau aux propriétés bien connues en couche mince sur silicium ce qui constitue un système réaliste. Ce travail rentre dans le cadre de la thèse de Pierre-Adrien Mante sur la génération d'ondes acoustiques de très hautes fréquences grâce à des structures nanométriques.

4.5 Mécanisme de détection

La mise en évidence de modes collectifs dans les réseaux de nanostructures est partie d'un constat expérimental. Le signal obtenu avec une longueur d'onde inférieure au pas du réseau étudié $\lambda < a$ est très différent de celui obtenu lorsque cette condition n'est pas réalisée. Revenons maintenant sur ce point et intéressons-nous à la *détection* des modes collectifs qui présente plusieurs caractéristiques originales. Tout d'abord nous verrons que l'origine de cette détection n'est pas photo-élastique, mécanisme pourtant usuel en acoustique picoseconde. Puis nous discuterons le critère $\lambda < a$. Nous avons également constaté dans des réseaux à symétrie rectangulaire une influence de l'*orientation de la polarisation* par rapport aux directions cristallines. Enfin nous mettrons en évidence la possibilité d'un caractère plasmonique des échantillons dont la détection pourrait tirer parti.

4.5.1 Une détection non photo-élastique

Quelle est l'origine de la détection des modes collectifs ? Plusieurs éléments tendent à montrer que l'origine de ces signaux est différente de ceux dus aux modes propres de nano-objets. La grande amplitude et le critère en longueur d'onde ont déjà été évoqués. Le mécanisme en jeu est apparemment plus efficace. Pour confirmer cette différence d'origine, examinons le cas d'un échantillon pour lequel les modes collectifs sont observables en sonde infra-rouge. Un tel échantillon doit avoir un pas supérieur à 900 nm de cette façon nous allons pouvoir constater l'effet d'un changement de longueur d'onde de sonde autour de la transition interbande à 850 nm de l'aluminium sur les basses fréquences. Un réseau de pas $a = 1000$ nm a été testé avec trois longueurs d'ondes de sonde (905, 800 et 400 nm). Les courbes de réflectivité sont visibles sur la figure 4.19. Conformément à ce qui a été observé jusqu'ici, on constate qu'une fois apparu, le signal ne change plus de fréquence avec la longueur d'onde. De plus il n'y a pas d'inversion du signe du signal entre 800 et 905 nm comme on pourrait l'attendre

© 2009 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Jean-François Robillard, Lille 1, 2008

dans le cas d'une détection de type photo-élastique. Cette expérience confirme nos soupçons, la détection des modes collectifs n'est pas photo-élastique contrairement à ce qui se produit pour les modes individuels.

Pour résumer nous avons une détection différente pour les modes collectifs. Sa réalisation est soumise aux conditions expérimentales et nous savons désormais qu'elle *n'est pas photo-élastique*.

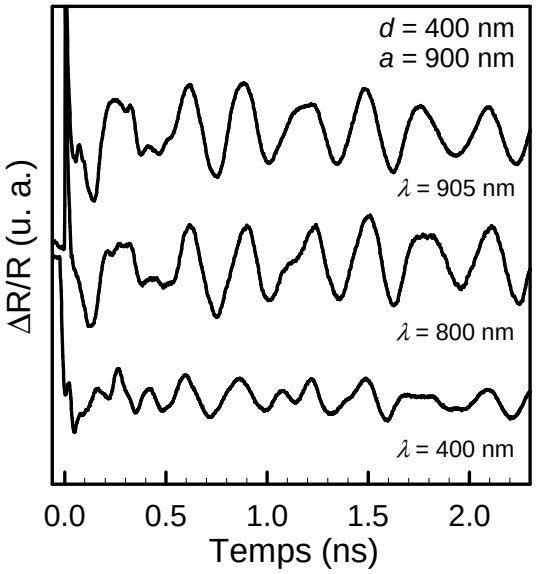


FIGURE *4.19: Courbes de réflectivité obtenues sur un réseau de pas 1000 nm avec trois longueurs d'ondes de sonde (905, 800 et 400 nm). Une fois le critère λ atteint le signal ne change plus qualitativement. En particulier il n'y a pas d'inversion photo-élastique entre 800 et 905 nm.*

4.5.2 Critère de longueur d'onde

Nous avons vu que la détection des modes collectifs n'opère que lorsque la longueur d'onde de sonde est plus petite que le pas du réseau. Concrètement il n'a été possible de détecter les fortes oscillations de réflectivité que lorsque la sonde est diffractée.

Ce phénomène montre que nos réseaux sont à la croisée de plusieurs domaines de la physique. Conçus au départ pour mettre en évidence des caractéristiques acoustiques, leurs propriétés optiques sont tout aussi intéressantes. Des réseaux de motifs métalliques réfléchissants séparés par de l'air constituent naturellement des réseaux de diffraction par réflexion. Ainsi, dès que la longueur d'onde de sonde est du même ordre que le pas du réseau, le faisceau est décomposé en différents ordres. Rappelons que la mesure est toujours réalisée sur l'ordre zéro de diffraction. Quelques mesures sur l'ordre 1 de diffraction ont montré que les modes collectifs étaient également détectables de cette façon.

© 2009 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Jean-François Robillard, Lille 1, 2008

Clairement, la génération des modes élastiques a toujours lieu. Le critère de longueur d'onde montre en revanche que leur détection tire profit de la périodisation de la surface. Il est courant de se représenter le phénomène de diffraction de la façon suivante. Dans le cas d'une onde incidente sur une fente de largeur bien supérieure à la longueur d'onde il n'y a pas de diffraction, une intensité proportionnelle à la surface de l'ouverture est transmise. La fente est *résolue* par le faisceau. Inversement pour une ouverture bien plus petite que la longueur d'onde aucune intensité n'est transmise. Ou plus précisément l'onde transmise est évanescente. Tout se passe comme si le faisceau incident n'était pas sensible à la présence de l'ouverture, il n'y a pas de diffraction. La diffraction est le cas intermédiaire d'une longueur d'onde plus petite que l'ouverture tout en restant du même ordre de grandeur.

Raisonnons à partir de ce qui a été déduit sur la nature des modes acoustiques collectifs. Ce sont des modes propagatifs suivant la surface. Les déplacements qu'ils impliquent sont localisés sur la surface libre entre les motifs. Naturellement leur détection n'est possible que si le champ électrmagnétique de la sonde et le déplacement acoustique se recouvrent au moins partiellement. Une interprétation du critère de longueur d'onde est qu'en l'absence de diffraction, la sonde n'est pas capable d'atteindre la surface où le déplacement du mode collectif a lieu. Le réseau de motifs apparaît comme une surface plane. En revanche dès que la longueur d'onde permet à la sonde d'atteindre les espaces inter-cubes une modulation de réflectivité peut être détectée.

4.5.3 Polarisation de la sonde

Dans ce paragraphe nous étudions l'influence de la *direction de polarisation* de la sonde sur la détection des modes collectifs. Pour ce faire nous avons réalisé des réseaux rectangulaires. En effet, dans un réseau rectangulaire la différence de pas entre les deux axes induit une réponse optique différente pour les champs polarisés suivant l'un ou l'autre des axes. Ainsi, sans changer les caractéristiques élastiques de la structure cette différence peut influer sur leur *détection*. De tels effets ont été mis en évidence.

Le réseau rectangulaire utilisé ici est composé de cubes de taille 200 nm sur une sous-couche d'aluminium. Nous associerons les directions du réseau aux deux pas de la façon suivante : $a_{1,0} = 800$ nm et $a_{0,1} = 400$ nm. L'utilisation d'une sonde rouge à 800 nm, crée une situation asymétrique entre les deux directions. Suivant la direction $(1, 0)$ le faisceau sonde est diffracté, contrairement à la direction $(0, 1)$ dont le pas est trop faible. Ainsi, le critère $\lambda < a$ est respecté suivant une direction uniquement. Les résultats sont présentés sur la figure 4.21 sur la courbe du haut ($\theta = 0$). On constate qu'une seule fréquence est visible dans la transformée de Fourier. Nous avons vu dans ce chapitre que les différentes fréquences observées pour un même réseau sont liées à un ensemble de vecteurs d'onde appartenant au réseau réciproque. Ainsi tous les modes ne se propagent pas dans la même direction. La fréquence observée est celle du mode se propageant dans la direction $(1, 0)$. Ce résultat est en accord avec ce qui précède

© 2009 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Jean-François Robillard, Lille 1, 2008

et confirme le critère de détection en λ tout en y ajoutant une distinction suivant la direction de propagation.

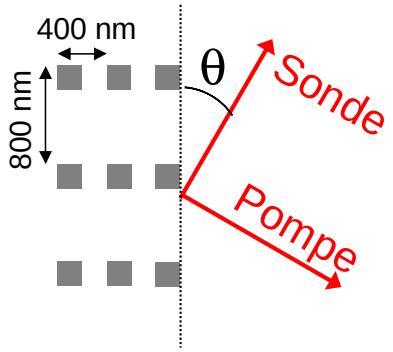


FIGURE *4.20: Mesure de l'angle entre le grand axe des réseaux rectangulaires* $(1,0)$ *et la polarisation de la sonde.*

Pour cette courbe le grand axe est orienté parallèlement à la polarisation de la sonde. Cette situation correspond à un angle θ de 0° sur le schéma de la figure 4.20. L'angle θ peut être choisi arbitrairement, en effet sur le banc d'acoustique picoseconde la sonde est polarisée rectiligne dans une direction constante. Aussi il est aisé d'adapter l'échantillon dans une monture rotative pour contrôler l'angle entre les axes du réseau et la direction de polarisation. Les résultats correspondants aux angles de $\pi/4$ et $\pi/2$ sont également sur la figure 4.21. On constate que l'oscillation due au mode collectif diminue progressivement et disparaît lorsque la sonde est polarisée perpendiculairement à la direction $(1,0)$. Dans cette situation tout se passe comme lorsque le critère en λ n'est pas respecté.

Pour aller plus loin nous avons étudié l'amplitude du pic correspondant dans la transformée de Fourier en fonction de l'angle θ tout en prenant soin de conserver les mêmes conditions expérimentales. Les résultats sont reportés sur la figure 4.22. L'orientation la plus efficace pour la détection du mode collectif est parallèle à la direction $(1,0)$. Au delà, l'amplitude décroît jusqu'à s'annuler pour une polarisation perpendiculaire. La ligne continue est une loi de Malus :

$$I(\theta) = I_0 cos^2\theta, \tag{4.46}$$

qui reproduit assez bien la variation d'amplitude en fonction de l'angle. Ce type de loi est caractéristique des phénomènes de polarisation optique.

Ce résultat nous donne une information importante sur la détection du mode collectif. Il nous apprend que la détection est plus efficace lorsque le champ de sonde est orienté dans la direction de propagation du mode. Pour les ondes acoustiques, contrairement aux ondes lumineuses, il existe trois directions de polarisation, deux transverses et une longitudinale. Plaçons nous dans le cas limite d'une onde de Rayleigh. Sa polarisation est mixte : longitudinale parallèlement à la surface dans sa direction de propagation et transverse normalement à la surface. La détection est maximale

© 2009 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Jean-François Robillard, Lille 1, 2008

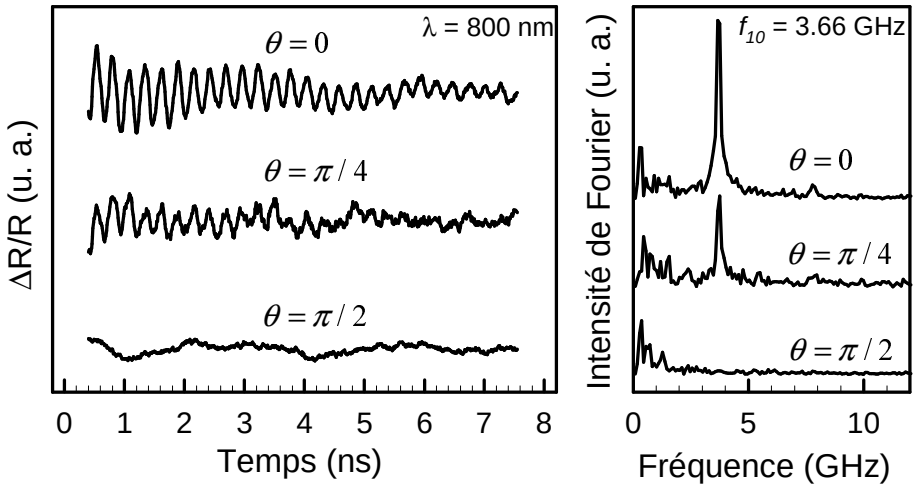


FIGURE *4.21: Expériences sur le réseau rectangulaire de pas $a_{1,0} = 800$ nm et $a_{0,1} = 400$ nm en fonction de l'angle de polarisation θ de la sonde par rapport à $1,0$. Seul le mode associé à $a_{1,0}$ est détectable. Par ailleurs son amplitude décroît lorsque θ s'écarte de 0.*

lorsque la composante longitudinale est parallèle au champ électrique de la sonde. Cette situation expérimentale est très différente de celle de la détection photo-élastique dans laquelle le déplacement et la polarisation sont orthogonaux. Cette géométrie, illustrée sur le schéma 4.23, est une des caractéristiques originales des modes collectifs.

4.5.4 Des réseaux plasmoniques ?

De nombreux éléments nous amènent à penser que la détection des modes collectifs pourrait bénéficer d'un éventuel caractère plasmonique de nos échantillons. Dans ce paragraphe nous décrivons les principaux aspects de la plasmonique ainsi que les éléments qui soutiennent un lien entre plasmons et acoustique dans nos échantillons.

La découverte des plasmons de surface résulte des travaux de Wood sur les réseaux de diffraction métalliques et l'observation d'anomalies dans l'intensité diffractée [96, 97] expliquées une première fois par Rayleigh [73]. L'orientation de la polarisation de la lumière par rapport à l'orientation des réseaux est déterminante. Ces travaux ont peu à peu conduit à l'idée que l'oscillation des électrons du métal pouvait être responsable des anomalies de Wood [70]. La lumière incidente et le plasmon de surface se couplent grâce à la périodicité du réseau. Plus tard une autre méthode de couplage par réflexion interne dans un prisme, dite Kretschmann-Otto, a été mise au point [46, 64]. Les dispositifs plasmoniques ont connu un nouvel essor dans les années 80 avec les applications biologiques et la découverte de la transmission extraordinaire à travers des réseaux de trous dans des couches minces de métaux nobles [28].

Dans un métal, le gaz d'électrons libres et de noyaux fixes constitue un plasma. Un plasmon est une oscillation longitudinale du plasma, c'est-à-dire une variation de la densité électronique qui se propage dans le métal. Cette onde d'un genre particulier

© 2009 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Jean-François Robillard, Lille 1, 2008

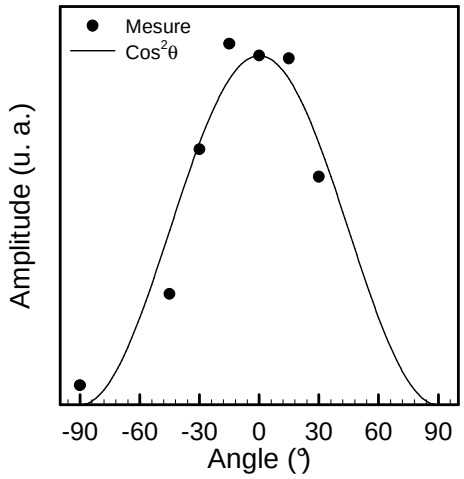


FIGURE *4.22: Amplitude du mode collectif associé à $a_{1,0}$, pas de 800 nm du réseau rectangulaire en fonction de l'angle θ entre la polarisation de la sonde et la direction $(1,0)$. Ces mesures sont réalisées en sonde rouge.*

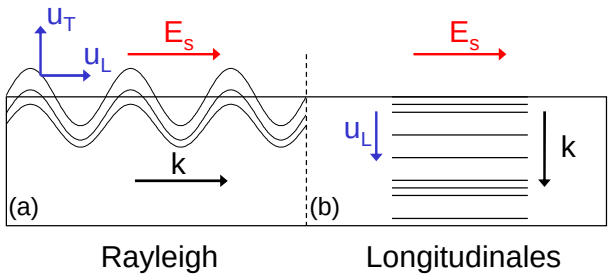


FIGURE *4.23: (a) Situation expérimentale de la détection des modes collectifs. Le champ de la sonde $\vec{E}_s$ et la composante longitudinale du déplacement u_L sont alignés. (b) Dans la détection par mécanisme photo-élastique le champ de la sonde et le déplacement u_L sont orthogonaux.*

est couplée avec les champs électromagnétiques. Par conséquent un plasmon peut être excité par des photons d'énergie suffisante. Réciproquement, un plasmon peut donner naissance à une onde lumineuse. Il existe des solutions propagatives pour la densité électronique à une interface métal-diélectrique. Ces *plasmons de surface* sont des ondes dont la relation de dispersion s'écrit :

$$k = \frac{\omega}{c}\sqrt{\frac{\epsilon_d \epsilon_m(\omega)}{\epsilon_d + \epsilon_m(\omega)}}, \tag{4.47}$$

où ϵ_d et ϵ_m sont les pemittivités du diélectrique et du métal respectivement [74]. Dans le cas d'une interface métal-air $\epsilon_d = 1$. La relation de dispersion prend la forme schématisée sur la figure 4.24(a). Le plasmon de surface étant une onde propagative parallèlement à la surface seule la composante parallèle du vecteur d'onde des photons incidents contribue à son excitation. Pour un angle d'incidence quelconque cette composante parallèle vaut :

© 2009 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Jean-François Robillard, Lille 1, 2008

$$k_{\parallel}^{(n)} = k_0 sin(\theta), \tag{4.48}$$

où k_0 est le module du vecteur d'onde de l'onde incidente et θ l'angle d'incidence. Cette composante est maximum en incidence rasante. Pour coupler le plasmon de surface avec l'onde lumineuse incidente la conservation de l'énergie et de l'impulsion exige l'existence d'un point d'intersection entre les courbes de dispersion de ces deux ondes. Or, l'impulsion du plasmon de surface est toujours supérieure à celle d'un photon de même énergie. Ceci explique pourquoi il n'est pas possible de coupler directement lumière incidente et plasmons de surface.

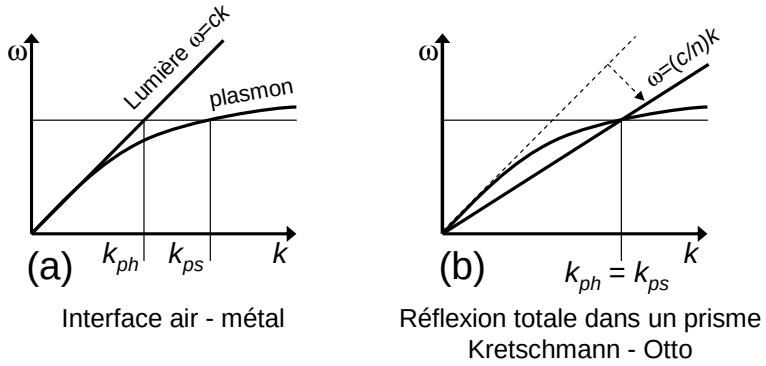


FIGURE *4.24: (a) Relation de dispersion du plasmon à l'interface métal-air. L'absence d'intersection entre cette courbe et le cône de lumière explique l'impossibilité d'exciter le plasmon directement. (b) Illustration du couplage par réflexion interne totale de Kretschmann-Otto.*

Pour réaliser malgré tout ce couplage la première possibilité est d'utiliser un prisme pour exciter en face arrière le plasmon de l'interface air-métal. Cela est possible car le cône de lumière dans la silice du prisme a pour équation $\omega = (c/n)k$ et intercepte la courbe du plasmon air-métal. Le principe de cette technique dite configuration de Kretchmann, est schématisé sur la figure 4.24(b). Pour que la composante du vecteur d'onde parallèle à la surface soit suffisante, l'angle d'incidence est tel que la condition de réflexion totale du faisceau est réalisée. C'est l'onde lumineuse évanescente dans le métal qui excite le plasmon de surface au travers de la couche métallique si celle-ci est suffisamment fine.

La seconde possibilité est de périodiser la surface métallique, de créer un réseau de diffraction. Le système est toujours constitué d'une couche mince métallique mais périodiquement percée de trous ou couverte d'un réseau de motifs de taille inférieure aux longueurs d'onde optique. Cette seconde solution conduit à réaliser des échantillons très similaires aux réseaux que nous avons étudiés aussi bien par les matériaux utilisés que par les dimensions. Cette similarité est un premier argument en faveur de la nature plasmonique de nos échantillons.

Détaillons plus précisément le mécanisme par lequel un faisceau optique diffracté par une surface périodique peut exciter un plasmon de surface. En particulier nous allons vérifier qu'en incidence normale la condition $\lambda < a$ est nécessaire. En introduisant une périodicité a, un repliement de la relation de dispersion du plasmon apparaît

© 2009 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Jean-François Robillard, Lille 1, 2008

et la mini-zone de Brillouin correspondante a pour largeur $2\pi/a$. Ce repliement est schématisé sur la figure 4.25(a).

Il est possible d'exciter un plasmon de vecteur d'onde supérieur à celui des photons incidents en utilisant les ordres de diffraction. En effet la composante parallèle du vecteur d'onde du n-ième ordre de diffraction s'écrit [74, 96] :

$$k_{\parallel}^{(n)} = k_0 sin(\theta) + n\frac{2\pi}{a}, \tag{4.49}$$

Ces éléments sont décrits sur le schéma 4.25(b). En incidence normale, le premier terme s'annule et la composante parallèle de l'ordre n se réduit à $n2\pi/a$. Dans la première zone de Brillouin, les valeurs de $k_{\parallel}$ des photons incidents est donc toujours 0. Les possibilités d'excitation d'un plasmon sont donc les intersections de la courbe de dispersion avec l'axe $k_{\parallel} = 0$.

Dans le cas d'un métal comme l'aluminium la courbe de dispersion du plasmon est proche de la droite $\omega = ck$ et le repliement de cette courbe coupe l'axe $k_{\parallel} = 0$ en $\omega_p \approx 2\pi c/a$. Ainsi, le plasmon de plus basse fréquence pouvant être excité a pour longueur d'onde $\lambda_p = 2\pi c/\omega_p \approx a$. Les plasmons supérieurs se situent plus haut en fréquence et leur longueur d'onde est donc inférieure à a. Ce résultat est similaire au critère expérimental pour l'observation du mode collectif. On peut imaginer que la détection des modes collectifs requiert au moins l'excitation du premier plasmon. Une fois cette condition réalisée, la détection a toujours lieu. Les signaux expérimentaux ont montré une variation d'amplitude avec le pas du réseau. L'amplitude la plus forte étant observée pour un pas de 400 nm, puis décroît lorsque le pas augmente. Il est probable que cette variation traduise un couplage de moins en moins efficace au fur et à mesure que la longueur d'onde de sonde s'éloigne de la longueur d'onde du plasmon de surface.

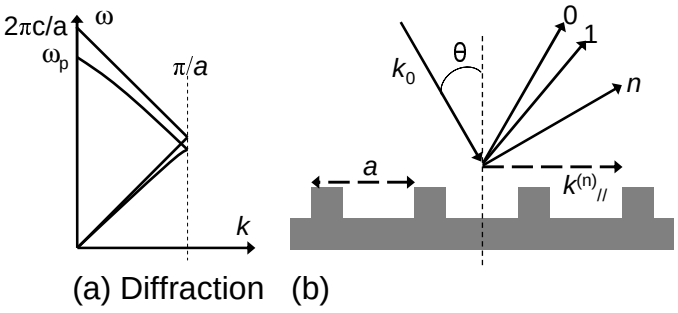


FIGURE *4.25: Utilisation d'un réseau de diffraction pour l'excitation d'un plasmon de surface. (a) le repliement des courbes de dispersion est à l'origine d'intersections entre le cône de lumière et la courbe du plasmon. (b) Lors de la diffraction, seule la composante parallèle à la surface* $k_{\parallel}^{(n)}$ *contribue à l'excitation du plasmon.*

Enfin, des résultats récents ont établi des liens entre plasmons de surface et acoustique. Des expériences de pompe-sonde optique ont montré que la détection de phonons acoustiques pouvait être assistée par l'excitation d'un plasmon de surface dans

© 2009 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Jean-François Robillard, Lille 1, 2008

une couche mince ($\simeq$ 55 nm) d'or ou d'argent [92]. De plus, il existe des expériences montrant le renforcement de la détection acoustique par l'excitation d'un plasmon [16].

Pour résumer, un faisceau d'indices nous amène à penser que la détection des modes collectifs peut être due à l'excitation d'un plasmon de surface dans la sous-couche métallique grâce à la structuration périodique. En effet, dans cette partie nous avons constaté que la détection du mode collectif n'est pas d'origine photo-élastique. L'inversion du coefficient photo-élastique n'étant pas observée. Par ailleurs la détection des modes collectifs semble plus efficace que la détection photo-élastique ce qui la différencie qualitativement. Par ailleurs, il existe une grande similitude entre les réseaux étudiés ici et les systèmes utilisés en plasmonique. Autre fait expérimental cette détection opère suivant un critère de longueur d'onde impliquant la diffraction du faisceau sonde, critère similaire pour les plasmons de surface excités grâce à une surface périodisée. Enfin, ajoutons que la direction de polarisation du faisceau incident joue un rôle prépondérant dans l'excitation du plasmon de surface par un réseau de diffraction. Une telle influence de la polarisation a également été observée dans nos expériences. La validation de cette hypothèse est en cours. Dans un premier temps il est nécessaire de montrer par un calcul et par l'expérience le caractère plasmonique des échantillons utilisés.

4.6 Synthèse

Dans ce chapitre des modes acoustiques nouveaux résultant de la mise en réseau d'un grand nombre de motifs de taille nanométrique ont été décrits. Ils se traduisent pour un même réseau par plusieurs fréquences dépendantes de toutes les caractéristiques du réseau, en particulier du pas de répétition et de la taille des motifs.

L'étude de ces fréquences en fonction du pas du réseau a montré que toutes résultent d'un unique mode acoustique excité et détecté avec différents vecteurs d'onde. Ces vecteurs d'onde sont définis par les conditions initiales périodiques de l'excitation acoustique qui imposent leur appartenance au réseau réciproque. Pour un pas donné les différentes fréquences observées sont donc proportionnelles avec des rapports géométriques définis par la symétrie du réseau. Ceci indique par ailleurs que le mode n'est pas dispersif. Pour un réseau donné il a une vitesse bien définie. Cette vitesse est une caractéristique du réseau à laquelle nous pouvons accéder et qui a été reproduite ici par un modèle d'oscillateur harmonique. Le mode collectif dérive d'une onde de surface du système formé de la plaque et du substrat. Cette onde est modifée par les motifs déposés et sa vitesse dépend donc de ce chargement par les motifs. Cela confirme la double nature acoustique du mode : à la fois mode collectif car lié aux nano-objets et propagatif en surface. Cette interprétation a été confirmée par des études sur des séries de réseaux de caractéristiques variées.

Dans la limite où les motifs sont infiniment espacés seul le caractère « onde de surface » persiste. A partir des données expérimentales il est possible d'extrapoler ce comportement et en particulier la vitesse c_0 de l'onde de surface dont dérive le mode.

© 2009 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Jean-François Robillard, Lille 1, 2008

Cette vitesse est une caractéristique du système sous-couche plus substrat. Il est possible de comprendre la nature de cette onde grâce à la simulation par éléments finis. Si le support du réseau est suffisamment épais elle prend la forme d'une onde de Rayleigh. Pour des empilements dont les épaisseurs sont comparables aux autres dimensions des échantillons, comme c'était le cas ici, la nature de l'onde est plus complexe mais sa vitesse peut toujours être déterminée.

La propagation du mode collectif suivant la surface ajoute une dimension à l'acoustique picoseconde. Alors qu'avec un transducteur métallique habituel seules des ondes longitudinales sont détéctées, en utilisant un transducteur nanostructuré constitué de réseaux de nanostructures nous pouvons mesurer la vitesse des ondes de Rayleigh. Cette mesure supplémentaire permet d'envisager la caractérisation élastique complète d'un matériau isotrope en couche mince.

Enfin le mécanisme de détection des modes collectifs diffère du photo-élastique qui a été observé pour les modes individuels. Sans être identifié formellement cette détection originale tire clairement parti du caractère périodisé de la surface. Son efficacité est soumise au critère de diffraction du faisceau sonde $\lambda < a$ et à l'orientation de la polarisation par rapport au réseau. Par ailleurs de nombreux éléments amènent à penser que nos échantillons sont capables de coupler le faisceau sonde aux plasmons de surface de la sous-couche métallique. Le plasmon est une onde propagative en surface de l'échantillon et peut être générée suivant les différentes directions du réseau. Le résultat sur la polarisation pourrait signifier qu'une onde acoustique de surface se propageant dans la même direction que le plasmon est efficacement détectée alors que transversalement l'efficacité s'annule. Ces éléments sont en accord avec de récentes observations de renforcement de la détection photo-acoustique en présence d'un plasmon de surface.

© 2009 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Jean-François Robillard, Lille 1, 2008

© 2009 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Conclusion

Le travail présenté dans ce manuscrit a été consacré à l'étude des modes acoustiques d'ensembles ordonnés de nano-objets. De nombreuses études avaient montré la possibilité de résoudre les modes de nanostructures dans divers systèmes tels que colloïdes, agrégats métalliques et boîtes quantiques. En raison de l'absence d'organisation de ces systèmes, seuls des modes individuels de vibration des objets ont été observés. Par ailleurs la géométrie de ces particules est le plus souvent sphérique et leurs vibrations sont décrites par la théorie de Lamb [51].

Ici, nous avons voulu étudier les effets de la mise en réseau de telles nanostructures. Premièrement, nous avons conçu de véritables réseaux de nano-objets métalliques de taille, forme et pas de répétition bien définis grâce à la *lithographie électronique*. Ces réseaux ont été testés par *acoustique picoseconde*, une technique pompe-sonde permettant de générer et de détecter des ondes acoustiques de très hautes fréquences.

Les résultats ont montré que deux catégories de modes acoustiques étaient responsables d'une modulation de réflectivité dans les expériences d'acoustique picoseconde. La première, attribuée aux *modes individuels* des objets, est similaire aux observations rapportées dans la littérature. Indépendante de l'organisation en réseau, cette contribution ne dépend que de la taille et de la nature des objets. Dans le cas des cubes en aluminium, ces modes individuels ont été comparés avec les modes de vibration d'un cube libre. La géométrie originale des objets, différente des sphères, et leur couplage avec un substrat font tout l'intérêt de cette étude. Nous utilisé la méthode des éléments finis pour prendre en compte les différences importantes entre le cas libre et la situation réelle. Le fort couplage entre cubes et support provoque un amortissement des vibrations qui rend difficile leur identification. La simulation a établi l'existence de modes de symétrie et de fréquence compatibles avec l'expérience. Les modes individuels sont également observés dans des ensembles de cubes en or déposés sur silicium. Enfin, nous avons montré que le mécanisme de détection de ces modes repose sur un couplage *photo-élastique*.

Le second type de modes est attribué à un comportement *collectif* des cubes. En effet, nous avons pu montrer que leurs fréquences dépendent à la fois des cubes *et* de leur organisation en réseau. Cette contribution acoustique nouvelle, résulte du couplage des motifs via leur support. Pour étudier ces modes collectifs nous avons réalisé des séries de réseaux de pas différents. Les mesures ont montré que pour un pas de réseau donné plusieurs de ces modes peuvent être détectés dont les fréquences

© 2009 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Jean-François Robillard, Lille 1, 2008

sont fonction du pas. Un modèle analytique a été développé pour reproduire ces caractéristiques. Premièrement, les différentes fréquences observées pour un même réseau correspondent à l'excitation d'un même mode se propageant dans le plan avec différents vecteurs d'ondes définis par la périodicité du réseau. Dans un second temps, pour un pas donné, ce mode a une vitesse acoustique spécifique qui est elle aussi reproduite par le modèle analytique. Cette interprétation a été confrontée à l'expérience sur de multiples séries d'échantillons de symétries, taille de motifs et épaisseurs de sous-couche différentes. Tous ces résultats permettent de tirer des informations supplémentaires sur le support des réseaux. Enfin, les modes collectifs ne peuvent être détectés que sous une certaine condition sur la longueur d'onde de sonde. Cette condition a été discutée et est probablement liée au caractère plasmonique des échantillons.

Ces résultats ont ouvert la voie à plusieurs perspectives. La première est la jonction des études d'acoustique picoseconde avec la thématique des matériaux plasmoniques. La plasmonique concerne des interfaces entre diélectriques et métaux sur lesquelles des ondes de densité électronique sont susceptibles de se propager. Les échantillons utilisés dans ce travail sont similaires aux surfaces périodisées utilisées en plasmonique pour coupler les plasmons de surface à un faisceau incident. Par ailleurs les conditions de détection des modes collectifs sont compatibles avec l'excitation de plasmons de surface. Ainsi il faudra vérifier le rôle des plasmons de surface dans le mécanisme de détection des modes collectifs. Cette piste pourrait ouvrir la voie à de nouveaux systèmes périodiques agissant simultanément sur plusieurs types d'ondes, photoniques, phononiques et plasmoniques.

Une autre perspective de ce travail est la possibilité de développer une véritable métrologie des films minces dans le plan par acoustique picoseconde. Rappelons que la génération d'ondes transverses en acoustique picoseconde requiert des matériaux particuliers ou une focalisation ultime. En utilisant des réseaux de nanostructures métalliques comme de véritables transducteurs nous sommes capables d'exciter des modes se propageant en surface de l'échantillon tout en définissant leurs vecteurs d'ondes. La propagation de ces modes est dérivée du comportement d'une onde de surface dont la vitesse nous apporte des informations supplémentaires sur les couches supportant le réseau. Cette métrologie pourrait compléter les mesures usuelles d'acoustique picoseconde, y compris dans des matériaux en couches très minces (20 nm), et ne nécessite aucune modification du banc de mesure usuel.

Enfin, des travaux récents de l'équipe sur des plans de boîtes quantiques d'InAs incluses dans InP ont montré qu'une génération de phonons acoustiques avait lieu dans le plan des boîtes lors d'une expérience d'acoustique picoseconde [23]. Le point marquant de ce résultat est la très grande efficacité de la génération. Serait-il possible d'utiliser des objets semi-conducteurs comme sources de phonons acoustiques ? Par ailleurs, nous savons que la détection dans les semi-conducteurs est possible voire très efficace en acoustique picoseconde comme cela a été montré dans le cas du silicium en utilisant une sonde bleue [18]. Combiner organisation latérale et mécanismes de

© 2009 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Jean-François Robillard, Lille 1, 2008

génération et détection renforcées des semi-conducteurs est une piste à explorer. Aujourd'hui aucun obstacle technologique ne s'oppose à la réalisation par lithographie de motifs semi-conducteurs de taille pouvant descendre jusqu'à 10 nm. Il pourrait être intéressant d'étudier le comportement collectif de nanostructures semi-conductrices de taille ultime en réseau.

© 2009 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Jean-François Robillard, Lille 1, 2008

© 2009 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Bibliographie

[1] Une base de données regroupant les publications sur les cristaux phononiques est disponible à l'adresse : www.phys.uoa.gr/phononics/PhononicDatabase.html.

[2] S. Adachi. « Model dielectric constants of Si and Ge ». *Physical Review B*, **38**(18), 12966–12976, 1988.

[3] G. A. Antonelli, H. J. Maris, S. G. Malhotra et J. M. E. Harper. « Picosecond ultrasonics study of the vibrational modes of a nanostructure ». *Journal of Applied Physics*, **91**(5), 3261–3267, 2002.

[4] G. A. Antonelli, H. J. Maris, S. G. Malhotra et J. M. E. Harper. « A study of the vibrational modes of a nanostructure with picosecond ultrasonics ». *Physica B*, **317-317**, 434–437, 2002.

[5] A. Arbouet, N. Del Fatti et F. Vallee. « Optical control of the coherent acoustic vibration of metal nanoparticles ». *The Journal of Chemical Physics*, **124**(14), 144701, 2006.

[6] T. Bienville. « Réalisation d'un dispositif d'acoustique picoseconde à haute résolution latérale : Application à l'étude des propriétés vibrationnelles de micro- et nano-structures ». Thèse de doctorat, Université Paris VI, 2005.

[7] L. Bonacina, A. Callegari, C. Bonati, F. van Mourik et M. Chergui. « Time-Resolved Photodynamics of Triangular Silver Nanoplates ». *NanoLetters*, **6**, 7, 2006.

[8] B. Bonello, A. Ajinou, V. Richard, Ph. Djemia et S. M. Chérif. « Surface acoustic waves in the GHz range generated by periodically patterned metallic stripes illuminated by an ultrashort laser pulse ». *The Journal of the Acoustical Society of America*, **110**, 1943–1949, 2001.

[9] L. Brillouin. *Wave Propagation in Periodic Structures*. Dover publications, 1953.

[10] T. K. Cheng, J. Vidal, H. J. Zeiger, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus et E. P. Ippen. « Mechanism for displacive excitation of coherent phonons in Sb, Bi, Te, and Ti_2O_3 ». *Applied Physics Letters*, **59**(16), 1923–1925, 1991.

[11] W. Cheng, J. J. Wang, U. Jonas, W. Steffen, G. Fytas, R. S. Penciu et E. N. Economou. « The spectrum of vibration modes in soft opals ». *Journal of Chemical Physics*, **123**, 121104, 2005.

© 2009 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Jean-François Robillard, Lille 1, 2008

[12] A. Comin, C. Giannetti, G. Samoggia, P. Vavassori, D. Grando, P. Colombi, E. Bontempi, L. E. Depero, V. Metlushko, B. Ilic et F. Parmigiani. « Elastic and Magnetic Dynamics of Nanomagnet-Ordered Arrays Impulsively Excited by Subpicosecond Laser Pulses ». *Physical Review Letters*, **97**(21), 217201, 2006.

[13] T. F. Crimmins, A. A. Maznev et K. A. Nelson. « Transient grating measurements of picosecond acoustic pulses in metal films ». *Applied Physics Letters*, **74**, 1344–1346, 1999.

[14] R. Côte. « Oscillations Brillouin en acoustique picoseconde colorée ». Thèse de doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille, 2005.

[15] H. H. Demarest. « Cube-resonance Method to Determine the Elastic Constants of Solids ». *The Journal of the Acoustical Society of America*, **49**, 768–775, 1971.

[16] A. Devizis, V. Vaicikauskas et V. Gulbinas. « Ultrafast pump-probe surface plasmon resonance spectroscopy of thin gold films ». *Applied Optics*, **45**(11), 2535–2539, 2006.

[17] A. Devos et G. Caruyer. « Dispositif et procédé de caractérisation de structure par effet de longueur d'onde dans un système photo-acoustique ». Brevet 05/51673.

[18] A. Devos et R. Côte. « Strong oscillations detected by picosecond ultrasonics in silicon : Evidence for an electronic-structure effect ». *Physical Review B*, **70**, 125208, 2004.

[19] A. Devos, R. Cote, G. Caruyer et A. Lefevre. « A different way of performing picosecond ultrasonic measurements in thin transparent films based on laser-wavelength effects ». *Applied Physics Letters*, **86**(21), 211903, 2005.

[20] A. Devos et C. Lerouge. « Evidence of Laser-Wavelength Effect in Picosecond Ultrasonics : Possible Connection With Interband Transitions ». *Physical Review Letters*, **86**(12), 2669–2672, 2001.

[21] A. Devos et A. Le Louarn. « Strong effect of interband transitions in the picosecond ultrasonics response of metallic thin films ». *Physical Review B*, **68**(4), 045405, 2003.

[22] A. Devos, B. Perrin, B. Bonello et J.C. Jeannet. « Ultrafast photoacoustics in colloids ». *Photoacoustic and Photothermal phenomena : 10th international conference AIP Conference Proceedings*, **463**, 445, 1999.

[23] A. Devos, F. Poinsotte, J. Groenen, O. Dehaese, N. Bertru et A. Ponchet. « Strong Generation of Coherent Acoustic Phonons in Semiconductor Quantum Dots ». *Physical Review Letters*, **98**, 207402, 2007.

[24] A. Devos, J.-F. Robillard, R. Cote et P. Emery. « High Laser-Wavelength Sensitivity of the Picosecond Ultrasonic Response in Transparent Thin Films ». *Physical Review B*, **74**, 064114, 2006.

© 2009 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Jean-François Robillard, Lille 1, 2008

[25] Lisa Dhar et John A. Rogers. « High frequency one-dimensional phononic crystal characterized with a picosecond transient grating photoacoustic technique ». *Applied Physics Letters*, **77**(9), 1402–1404, 2000.

[26] V. A. Dubrovskiy et V. S. Morochnik. *Earth Physics*, **17**, 494, 1981.

[27] L. N. Dworsky et L. C. B. Mang. « Thin film resonator having stacked acoustic reflecting impedance matching layers and method », 1994. Brevet US5373268.

[28] T. W. Ebbesen, H. J. Lezec, H. F. Ghaemi, T. Thio et P. A. Wolff. « Extraordinary optical transmission through sub-wavelength hole arrays ». *Nature*, **391**, 667–669, 1998.

[29] E. N. Economou et A. Zdetsis. « Classical wave propagation in periodic structures ». *Physical Review B*, **40**, 1334–1337, 1989.

[30] N. Del Fatti. « Dynamique electronique femtoseconde dans les systèmes métalliques massifs et confinés ». Thèse de doctorat, Ecole Polytechnique ,1999.

[31] N. Del Fatti, C. Voisin, F. Chevy, F. Vallee et C. Flytzanis. « Coherent acoustic mode oscillation and damping in silver nanoparticles ». *Journal of Chemical Physics*, **110**(23), 11484–11487, 1999.

[32] C. Giannetti, B. Revaz, F. Banfi, M. Montagnese, G. Ferrini, F. Cilento, S. Maccalli, P. Vavassori, G. Oliviero, E. Bontempi, L. E. Depero, V. Metlushko et F. Parmigiani. « Thermomechanical behavior of surface acoustic waves in ordered arrays of nanodisks studied by near-infrared pump-probe diffraction experiments ». *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, **76**(12), 125413, 2007.

[33] T. Gorishnyy, C. K. Ullal, M. Maldovan, G. Fytas et E. L. Thomas. « Hypersonic Phononic Crystals ». *Physical Review Letters*, **94**(11), 115501, 2005.

[34] C. Guillon, P. Langot, N. del Fatti, F. Vallée, A.S. Kirakosyan, T.V. Shahbazyan, T. Cardinal et M. Treguer. « Coherent Acoustic Vibration of Metal nanoshells ». *Nanoletters*, **7**, 138–142, 2007.

[35] V. Gusev. « Generation of picosecond acoustic pulses by laser radiation in piezosemiconductors ». *Physica Status Solidi (b)*, **158**, 367–381, 1990.

[36] Y. Hamanaka, J. Kuwabata, I. Tanahashi, S. Omi et A. Nakamura. « Ultrafast electron relaxation via breathing vibration of gold nanocrystals embedded in a dielectric medium ». *Physical Review B*, **63**(10), 104302, Feb 2001.

[37] G. V. Hartland. « Coherent vibrational motion in metal particles : Determination of the vibrational amplitude and excitation mechanism ». *The Journal of Chemical Physics*, **116**(18), 8048–8055, 2002.

[38] J. H. Hodak, A. Henglein et G. V. Hartland. « Size dependent properties of Au particles : Coherent excitation and dephasing of acoustic vibrational modes ». *The Journal of Chemical Physics*, **111**(18), 8613–8621, 1999.

© 2009 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Jean-François Robillard, Lille 1, 2008

[39] J. H. Hodak, I. Martini et G. V. Hartland. « Observation of acoustic quantum beats in nanometer sized Au particles ». *The Journal of Chemical Physics*, **108**(22), 9210–9213, 1998.

[40] R. Holland. « Resonant Properties of Piezoelectric Ceramic Rectangular Parallelepipeds ». *The Journal of the Acoustical Society of America*, **43**(5), 988–997, 1968.

[41] J. Humlícek, M. Garriga, M. I. Alonso et M. Cardona. « Optical spectra of SixGe1-x alloys ». *Journal of Applied Physics*, **65**(7), 2827–2832, 1989.

[42] A. Huynh, N. D. Lanzillotti-Kimura, B. Jusserand, B. Perrin, A. Fainstein, M. F. Pascual-Winter, E. Perónne et A. Lemaître. « Subterahertz Phonon Dynamics in Acoustic Nanocavities ». *Physical Review Letters*, **97**, 115502, 2006.

[43] A. J. Kent, R. N. Kini, N. M. Stanton, M. Henini, B. A. Glavin, V. A. Kochelap et T. L. Linnik. « Acoustic Phonon Emission from a Weakly Coupled Superlattice under Vertical Electron Transport : Observation of Phonon Resonance ». *Physical Review Letters*, **96**(21), 215504, 2006.

[44] Charles Kittel. *Physique de l'état solide*. Dunod, 7^e édition, 1998.

[45] Todd D. Krauss et Frank W. Wise. « Coherent Acoustic Phonons in a Semiconductor Quantum Dot ». *Physical Review Letters*, **79**(25), 5102–5105, Dec 1997.

[46] E. Kretschmann et H. Reather. « Radiative decay of nonradiative surface plasmon excited by light ». *Z. Naturf.*, **23A**, 2135–2136, 1968.

[47] M. H. Kuok, H. S. Lim, S. C. Ng, N. N. Liu et Z. K. Wang. « Brillouin Study of the Quantization of Acoustic Modes in Nanospheres ». *Physical Review Letters*, **90**(25), 255502, 2003.

[48] M. S. Kushwaha, P. Halevi, L. Dobrzynski et B. Djafari-Rouhani. « Acoustic band structure of periodic elastic composites ». *Physical Review Letters*, **71**(13), 2022–2025, Sep 1993.

[49] M. Lahmani, C. Dupas et P. Houdy. *Les nanosciences, Nanotechnologies et nanophysique*. Belin, 2004.

[50] M. G. Lamé. *Leçons sur la théorie mathématique de l'élasticité des corps solides*. Gauthier-Villars, 1866.

[51] H. Lamb. « On the vibrations of an elastic sphere ». *Proceedings of the London Mathematical Society*, **13**, 189, 1882.

[52] L. D. Landau et E. M. Lifchitz. *Theory of Elasticity*. Pergamon Press, 1959.

[53] V. Laude, M. Wilm, S. Benchabane et A. Khelif. « Full band gap for surface acoustic waves in a piezoelectric phononic crystal ». *Physical Review E*, **71**(3), 036607, 2005.

© 2009 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Jean-François Robillard, Lille 1, 2008

[54] Y. Li, H.S. Lim, S.C. Ng, M.H. Kuok, M.Y. Ge et J.Z. Jiang. « Brillouin study of acoustic phonon confinement in $Ge0_2$ nanocubes ». *Applied Physics Letters*, **91**, 093116, 2007.

[55] Y. Li, J.R. Liu et J. Razavilar. « A parameter estimation scheme for damped sinusoidal signals basedon low-rank Hankel approximation ». *IEEE Transactions on Signal Processing*, **45**, 481–486, 1997.

[56] H. S. Lim, M. H. Kuok, S. C. Ng et Z. K. Wang. « Brillouin observation of bulk and confined acoustic waves in silica microspheres ». *Applied Physics Letters*, **84**(21), 4182–4184, 2004.

[57] H.-N. Lin, H. J. Maris, L. B. Freund, K. Y. Lee, H. Luhn et D. P. Kern. « Study of vibrational modes of gold nanostructures by picosecond ultrasonics ». *Journal of Applied Physics*, **73**(1), 37–45, 1993.

[58] K. H. Lin, C. T. Yu, S. Keller, U. Mishra, S. P. DenBaars et C.K. Sun. « Generation of coherent acoustic phonons in GaN-based p-n junction ». *Physica Status Solidi (c)*, **1**, 2004.

[59] H. Maris. « Optical method for the characterization of integrated circuits », 2001. Brevet WO 01/22028.

[60] O. Matsuda, O. B. Wright, D. H. Hurley, V. E. Gusev et K. Shimizu. « Coherent Shear Phonon Generation and Detection with Ultrashort Optical Pulses ». *Physical Review Letters*, **93**(9), 095501, 2004.

[61] A.A. Maznev, K.A. Nelson et J.A. Rogers. « Optical heterodyne of laser-induced gratings ». *Optics Letters*, **23**, 1319–1321, 1998.

[62] M. Nisoli, S. De Silvestri, A. Cavalleri, A. M. Malvezzi, A. Stella, G. Lanzani, P. Cheyssac et R. Kofman. « Coherent acoustic oscillations in metallic nanoparticles generated with femtosecond optical pulses ». *Physical Review B*, **55**(20), R13424–R13427, 1997.

[63] M. Nisoli, S. Stagira, S. De Silvestri, A. Stella, P. Tognini, P. Cheyssac et R. Kofman. « Ultrafast Electronic Dynamics in Solid and Liquid Gallium Nanoparticles ». *Physical Review Letters*, **78**(18), 3575–3578, 1997.

[64] A. Otto. « Exitation of nonradiative surface plasma waves in silver by the method of frustrated total reflection ». *Z. Phys.*, **216**, 398–410, 1968.

[65] J. H. Page, A. Sukhovich, S.X. Yang, M.L. Cowan, F. Van Der Biest, A. Tourin, M. Fink, Z.Y. Liu, C.T. Chan et P. Sheng. « Phononic crystals ». *Physica Status Solidi (b)*, **241**, 3454, 2004.

[66] M. F. Pascual-Winter, G. Rozas, A. Fainstein, B. Jusserand, B. Perrin, A. Huynh, P. O. Vaccaro, et S. Saravanan. « Selective Optical Generation of Coherent Acoustic Nanocavity Modes ». *Physical Review Letters*, **98**, 265501, 2007.

© 2009 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Jean-François Robillard, Lille 1, 2008

[67] R.S. Penciu, H. Kriegs, G. Petekidis, G. Fytas et E.N. Economou. « Phonons in colloïdal systems ». *The Journal of Chemical Physics*, **118**, 5224–5240, 2003.

[68] B. Perrin, C. Rossignol, B. Bonnello et J.-C. Jeannet. « Interferometric detection in picosecond ultrasonics ». *Physica B*, **263**(1-4), 571–573, 1999.

[69] H. Petrova, C.-H. Lin, S. De Liejer, M. Hu, J. M. McLellan, A. R. Siekkinen, B. J. Wiley, M. Marquez, Y. Xia, J. E. Sader et G. V. Hartland. « Time-resolved spectroscopy of silver nanocubes : Observation and assignment of coherently excited vibrational modes ». *The Journal of Chemical Physics*, **126**(9), 094709, 2007.

[70] D. Pines et D. Bohm. « A Collective Description of Electron Interactions. I. Magnetic Interactions ». *Physical Review*, **82**, 625, 1951.

[71] H. Portales. « Etude par diffusion Raman de nanoparticules métalliques en matrice diélectrique amorphe ». Thèse de doctorat, Université Claude Bernard - Lyon I, 2001.

[72] W. Qian, L. Lin, Y. J. Deng, Z. J. Xia, Y. H. Zou et G. K. L. Wong. « Femtosecond studies of coherent acoustic phonons in gold nanoparticles embedded in TiO_2 thin films ». *Journal of Applied Physics*, **87**(1), 612–614, 2000.

[73] Lord Rayleigh. « Dynamical theory of the grating ». *Proceedings of the London Mathematical Society*, **A79**, 399, 1907.

[74] H. Reather. *Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings*. Springer, 1988.

[75] C. Rossignol. « Etude théorique et numérique d'expériences d'acoustique picoseconde ». Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, 2000.

[76] C. Rossignol, J. M. Rampnoux, M. Perton, B. Audoin et S. Dilhaire. « Generation and Detection of Shear Acoustic Waves in Metal Submicrometric Films with Ultrashort Laser Pulses ». *Physical Review Letters*, **94**, 166106, 2005.

[77] D. Royer et E.Dieulesaint. *Ondes Elastiques dans les Solides*, volume I. Masson, 2000.

[78] L. Saviot, B. Champagnon, E. Duval et A. I. Ekimov. « Size-selective resonant Raman scattering in CdS doped glasses ». *Physical Review B*, **57**(1), 341–346, Jan 1998.

[79] L. Saviot, B. Champagnon, E. Duval, I. A. Kudriavtsev et A. I. Ekimov. « Size dependence of acoustic and optical vibrational modes of CdSe nanocrystals in glasses ». *Journal of Non-Crystalline Solids*, **197**, 238–246, 1996.

[80] L. Saviot et D. B. Murray. « Long Lived Acoustic Vibrational Modes of an Embedded Nanoparticle ». *Physical Review Letters*, **93**, 055506–1, 2004.

© 2009 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Jean-François Robillard, Lille 1, 2008

[81] L. Saviot et D.B. Murray. « The connection between elastic scattering cross sections and acoustic vibrations of an embedded nanoparticle ». *Phisica Status Solidi*, **1**, 2634–2637, 2004.

[82] A. Stella, M. Nisoli, S. De Silvestri, O. Svelto, G. Lanzani, P. Cheyssac et R. Kofman. « Size effects in the ultrafast electronic dynamics of metallic tin nanoparticles ». *Physical Review B*, **53**(23), 15497–15500, 1996.

[83] G. Tas et H. J. Maris. « Electron diffusion in metals studied by picosecond ultrasonics ». *Physical Review B*, **49**(21), 15046, 1993.

[84] J. Tauc, H.J. Maris et C. Thomsen. « Optical generator and detector of stress pulses », 1987. Brevet US 4,710,030.

[85] E. R. Thoen, G. Steinmeyer, P. Langlois, E. P. Ippen, G. E. Tudury, C. H. Brito Cruz, L. C. Barbosa et C. L. Cesar. « Coherent acoustic phonons in PbTe quantum dots ». *Applied Physics Letters*, **73**(15), 2149–2151, 1998.

[86] C. Thomsen, H. T. Grahn, H. J. Maris et J. Tauc. « Surface generation and detection of phonons by picosecond light pulses ». *Physical Review B*, **34**, 4129, 1986.

[87] C. Thomsen, H. T. Grahn, J. Tauc et H. J. Maris. « Picosecond interferometric technique for study of phonons in the Brillouin frequency range ». *Optics Communications*, **60**, 55, 1986.

[88] C. Thomsen, J. Strait, Z. Vardeny, H. J. Maris, J. Tauc et J. J. Hauser. « Coherent Phonon generation and detection by picosecond light pulses ». *Physical Review Letters*, **53**, 989, 1984.

[89] M. A. van Dijk, M. Lippitz et M. Orrit. « Detection of Acoustic Oscillations of Single Gold Nanospheres by Time-Resolved Interferometry ». *Physical Review Letters*, **95**(26), 267406, 2005.

[90] C. Voisin, D. Christofilos, N. Del Fatti et F.Vallée. « Environment effect on the acoustic vibration of metal nanoparticles ». *Physica B*, **316-317**, 89–94, 2002.

[91] C. Voisin, N. Del Fatti, D. Christofilos et F. Vallée. « Ultrafast Electron Dynamics and Optical Nonlinearities in Metal Nanoparticles ». *Journal of Physical Chemistry B*, **105**, 2264–2280, 2001.

[92] J. Wang, J. Wu et C. Guo. « Resolving dynamics of acoustic phonons by surface plasmons ». *Optics Letters*, **32**(6), 719–721, 2007.

[93] R. M. White. « Elastic Wave Generation by Electron Bombardment or Electromagnetic Wave Absorption ». *Journal of Applied Physics*, **34**(7), 2123–2124, 1963.

[94] R. M. White. « Generation of Elastic Waves by Transient Surface Heating ». *Journal of Applied Physics*, **34**, 3559, 1963.

© 2009 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Jean-François Robillard, Lille 1, 2008

[95] M.L. Williams et H.J. Maris. « Numerical study of phonon localization in disordered systems ». *Physical Review B*, **31**, 4508–4515, 1985.

[96] R. W. Wood. « On a remarkable case of uneven distribution of light in a diffraction grating spectrum ». *Philysophical magazine*, **4**, 396–402, 1902.

[97] R. W. Wood. « Diffraction gratings with controlled groove form and abnormal distribution of intensity ». *Philysophical magazine*, **23**, 310–317, 1912.

[98] O. B. Wright et K. Kawashima. « Coherent phonon detection from ultrafast surface vibrations ». *Physical Review Letters*, **69**(11), 1668–1671, Sep 1992.

[99] S. Yang, J. H. Page, Z. Liu, M. L. Cowan, C. T. Chan et P. Sheng. « Focusing of Sound in a 3D Phononic Crystal ». *Physical Review Letters*, **93**(2), 024301, 2004.

[100] S. Yang, J.H. Page, Z. Liu, M. L. Cowan, C.T. Chan et P. Sheng. « Ultrasound Tunneling through 3D Phononic Crystals ». *Physical Review Letters*, **88**(10), 104301, Feb 2002.

[101] H. J. Zeiger, J. Vidal, T. K. Cheng, E. P. Ippen, G. Dresselhaus et M. S. Dresselhaus. « Theory for displacive excitation of coherent phonons ». *Physical Review B*, **45**(2), 768–778, 1992.

© 2009 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Annexes

© 2009 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

© 2009 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Annexe A

Liste des réalisations technologiques

On trouvera dans ce tableau l'ensemble des échantillons réalisés pour ce travail de thèse. Leur conception et leur fabrication sont l'objet de la partie 2.2. Dans la première partie de ce tableau des séries de neuf réseaux de pas 400, 450, 500, 600, 700, 800, 1000, 1200 et 1400 nm sont décrites. La deuxième partie présente des séries d'échantillons dont seuls quelques pas ont été fabriqués. Pour les réseaux rectangulaires les pas dans les deux diresctions sont précisés. Toutes les dimensions sont en nanomètres.

Substrat	**Sous-couche**	**Epaisseur** h	**Motifs**	**Côté** d	**Hauteur** d_h	**Réseau**
Séries à pas variables						
Pyrex	Al	20	Al	200	200	Carré
Pyrex	Al	100	Al	200	200	Carré
Pyrex	Al	400	Al	200	200	Carré
Pyrex	Al	100	Al	100	100	Carré
Si	Al	100	Al	200	200	Carré
Si	-	-	Al	200	200	Carré
Si	-	-	Ti/Au	200	20/180	Carré
Pyrex	Al	100	Ni	200	100	Carré
Pyrex	Al	100	Al	200	200	Hexagonal
Pyrex	Al	100	Al	200	200	Nids d'abeille
Si / SiO_2 (600 nm)	Al	12	Al	200	200	Carré
Si / SiO_2 (600 nm)	Al	100	Al	200	200	Carré
Autres échantillons						
Pyrex	Al	100	Al	50	50	Carré
Pyrex	Al	100	Al	400	100	Carré
Pyrex	Al	100	Al	500	100	Carré
Pyrex	Al	100	Al	200	200	Rect. 400-600
Pyrex	Al	100	Al	200	200	Rect. 400-800

TABLE *A.1: Liste des réalisations technologiques.*

© 2009 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Jean-François Robillard, Lille 1, 2008

© 2009 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Annexe B

Grandeurs élastiques des matériaux étudiés

Les caractéristiques élastiques des matériaux étudiés pour ce travail sont regroupées dans le tableau suivant. On trouvera aussi les relations entre ces différentes grandeurs. Pour la simulation par éléments finis d'un matériau isotrope le module d'Young, le coefficient de Poisson et la masse volumique sont les seuls paramètres d'entrée.

Matériau	Module d'Young E GPa	Coefficient de Poisson ν	Masse volumique ρ kg.m^{-3}	Vitesse longitudinale c_L m.s^{-1}	Vitesse transverse c_T m.s^{-1}	Vitesse de Rayleigh c_R m.s^{-1}	Impédance acoustique Z kg.m^{-2}.s^{-1}
Pyrex	78	0.17	2200	6173	3892	3512	1.36×10^7
Silice	72.68	0.22	2230	6100	3654	3333	1.36×10^7
Al	71.4	0.344	2780	6339	3091	2884	1.76×10^7
Pt	168	0.38	21090	3861	1698	1594	8.14×10^7
Au	78	0.44	19300	3619	1184	1121	6.98×10^7
Ti	116	0.32	4507	6069	3122	2902	2.73×10^7
Ni	200	0.31	8908	5578	2927	2716	4.97×10^7
Si (100)	130	0.28	2329	8447	5840	4850	1.96×10^7

TABLE *B.1: Grandeurs élastiques des matériaux étudiés.*

© 2009 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Jean-François Robillard, Lille 1, 2008

© 2009 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Annexe C

Règles pour la détermination des vecteurs d'onde

Dans le chapitre 4 nous avons vu que le vecteur d'onde du mode collectif était déterminé par la symétrie du réseau. Dans cette annexe, à partir de l'équation 4.6, nous montrons que les vecteurs d'ondes possibles pour le mode collectif sont des vecteurs du réseau réciproque. Puis nous exprimons ces vecteurs dans le cas général et pour quelques réseaux particuliers. La norme du vecteur d'onde est à l'origine des facteurs observés entre les différentes branches de fréquences du mode collectif.

Appartenance au réseau réciproque

D'après le résultat de la partie 4.2.1, la symétrie du réseau impose que tout mode de vecteur d'onde $\vec{k}$ excité à sa surface respecte la condition :

$$\forall \vec{A} \quad \exists n \in \mathbf{Z} \quad \vec{k}.\vec{A} = 2n\pi \tag{C.1}$$

Soit $(\vec{a_1}, \vec{a_2})$ une base du réseau direct et $(\vec{a_1}^\star, \vec{a_2}^\star)$ la base du réseau réciproque associée.

Tout vecteur $\vec{A}$ du réseau direct peut se décomposer de la façon suivante :

$$\vec{A} = n_1\vec{a_1} + n_2\vec{a_2}, \tag{C.2}$$

où (n_1, n_2) est un couple d'entiers relatifs.

Nous pouvons décomposer $\vec{k}$ dans la base $(\vec{a_1}^\star, \vec{a_2}^\star)$:

$$\vec{k} = k_1\vec{a_1^\star} + k_2\vec{a_2^\star} \tag{C.3}$$

Montrons que les composantes de $\vec{k}$ sont des entiers.

En utilisant C.2 et C.3, l'équation C.1 s'écrit :

$$\forall (n_1, n_2) \in \mathbf{Z}^2 \quad \exists n \in \mathbf{Z} \quad k_1 n_1 + k_2 n_2 = n \tag{C.4}$$

Rappelons que cette condition est réalisée quel que soit $\vec{A}$ c'est-à-dire quel que soit (n_1, n_2). En particulier pour le couple $(n_1, n_2) = (1, 0)$ nous obtenons :

$$\exists n \in \mathbf{Z} \quad k_1 = n, \tag{C.5}$$

© 2009 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Jean-François Robillard, Lille 1, 2008

ce qui montre que k_1, et de la même manière k_2, sont des entiers relatifs. Ainsi la condition C.1 implique que le vecteur d'onde soit un vecteur du réseau réciproque.

Vecteurs du réseau réciproque

Exprimons la norme des vecteurs du réseau réciproque. Soit $(\vec{u_x}, \vec{u_y})$, une base orthonormée du plan. Les vecteurs de base du réseau direct s'écrivent :

$$\begin{aligned} \vec{a_1} &= a_{1x}\vec{u_x} + a_{1y}\vec{u_y} \\ \vec{a_2} &= a_{2x}\vec{u_x} + a_{2y}\vec{u_y} \end{aligned}$$

Les vecteurs de la base du réseau réciproque $(\vec{a_1}^\star, \vec{a_2}^\star)$ sont quant à eux définis par la relation :

$$\vec{a_i}^\star \cdot \vec{a_j} = 2\pi\delta_{ij} \tag{C.6}$$

Leur expression dans la base $(\vec{u_x}, \vec{u_y})$ est :

$$\begin{aligned} \vec{a_1^\star} &= \frac{2\pi}{S}(a_{2y}\vec{u_x} - a_{2x}\vec{u_y}) \\ \vec{a_2^\star} &= \frac{2\pi}{S}(-a_{1y}\vec{u_x} + a_{1x}\vec{u_y}) \end{aligned}$$

où l'on a noté :

$$S = a_{1x}a_{2y} - a_{2x}a_{1y}. \tag{C.7}$$

Tout vecteur du réseau réciproque peut maintenant être défini par un couple d'entiers relatifs (i, j) :

$$\vec{k_{i,j}} = i\vec{a_1^\star} + j\vec{a_2^\star} \tag{C.8}$$

d'où l'expression de la norme :

$$||\vec{k_{i,j}}||^2 = i^2||\vec{a_1^\star}|| + 2ij\vec{a_1^\star}.\vec{a_2^\star} + j^2||\vec{a_2^\star}|| \tag{C.9}$$

Nous pouvons relier la norme du vecteur $\vec{k_{i,j}}$ aux vecteurs de base du réseau direct avec les relations :

$$\begin{aligned} ||\vec{a_1^\star}||^2 &= (\frac{2\pi}{S})^2||\vec{a_2}||^2 \\ \vec{a_1^\star}.\vec{a_2^\star} &= -(\frac{2\pi}{S})^2\vec{a_1}.\vec{a_2} \\ ||\vec{a_2^\star}||^2 &= (\frac{2\pi}{S})^2||\vec{a_1}||^2 \end{aligned}$$

© 2009 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Jean-François Robillard, Lille 1, 2008

Finalement :

$$||\vec{k}_{i,j}|| = \frac{2\pi}{|S|}\sqrt{i^2||\vec{a_2}||^2 - 2ij\vec{a_1}.\vec{a_2} + j^2||\vec{a_1}||^2} \tag{C.10}$$

De façon générale, pour tout réseau à deux dimensions on peut poser :

$$||\vec{a_1}|| = a \qquad ||\vec{a_2}|| = \alpha a \ (\alpha > 1) \qquad \theta = (\vec{a_1}, \vec{a_2}) \tag{C.11}$$

Alors :

$$||\vec{k}_{i,j}|| = \frac{2\pi}{a\alpha \sin\theta}\sqrt{\alpha^2 i^2 - 2ij\alpha\cos\theta + j^2} \tag{C.12}$$

Cas particuliers

Réseau carré

Dans le cas du réseau carré nous avons :

$$||\vec{a_1}|| = a \qquad ||\vec{a_2}|| = a \qquad \vec{a_1}.\vec{a_2} = 0 \qquad S = a^2 \tag{C.13}$$

Les vecteurs du réseau réciproque ont donc pour norme :

$$||\vec{k}_{i,j}|| = \frac{2\pi}{a}\sqrt{i^2 + j^2} \tag{C.14}$$

Réseau hexagonal

Dans le cas du réseau hexagonal nous avons :

$$||\vec{a_1}|| = a \qquad ||\vec{a_2}|| = a \qquad \vec{a_1}.\vec{a_2} = \frac{a^2}{2} \qquad S = \frac{a^2\sqrt{3}}{2} \tag{C.15}$$

Les vecteurs du réseau hexagonal ont pour norme :

$$||\vec{k}_{i,j}|| = \frac{4\pi}{a\sqrt{3}}\sqrt{i^2 - ij + j^2} \tag{C.16}$$

Réseau rectangulaire

Dans le cas du réseau rectangulaire nous avons :

$$||\vec{a_1}|| = a \qquad ||\vec{a_2}|| = \alpha a \qquad \vec{a_1}.\vec{a_2} = 0 \qquad S = \alpha a^2 \tag{C.17}$$

Les vecteurs du réseau réciproque ont pour norme :

$$||\vec{k}_{i,j}|| = \frac{2\pi}{a\alpha}\sqrt{\alpha^2 i^2 + j^2} \tag{C.18}$$

© 2009 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Jean-François Robillard, Lille 1, 2008

© 2009 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Annexe D

Liste de publications et communications

Publications avec comité de lecture

1. A. DEVOS, J.-F. ROBILLARD, R.CÔTE et P. EMERY, « High Laser-Wavelength Sensitivity of the Picosecond Ultrasonic Response in Transparent Thin Films », *Physical Review B*, **74**, 6, 064114 (2006)
2. T. BIENVILLE, J.F ROBILLARD, L. BELLIARD, I. ROCH-JEUNE, A. DEVOS, B. PERRIN, « Individual and collective vibrational modes of nanostructures studied by picosecond ultrasonics », *Ultrasonics*, **44**, Suppl. 1, e1289-e1294 (2006).
3. J.F. ROBILLARD, A. DEVOS et I. ROCH-JEUNE, « Time-resolved Vibrations of two-dimensional Hypersonic Phononic Crystals », *Physical Review B*, **76**, 092301 (2007).

Conférences internationales

1. T. BIENVILLE, L. BELLIARD, J.F ROBILLARD, I. ROCH-JEUNE, A. DEVOS et B. PERRIN, « Individual and collective vibrational modes of nanostructures studied by picosecond ultrasonics », Présentation orale à World Congress on Ultrasonics merged with Ultrasonic International, 28 Août-1er septembre 2005, Pékin.
2. A. DEVOS, R. COTE, G. CARUYER, J.-F. ROBILLARD et P. EMERY, « A touch of color in picosecond ultrasonics », Communication orale à l'école internationale Son et Lumière, Cargèse, Octobre 2006.
3. J.-F. ROBILLARD, A.DEVOS et I. ROCH-JEUNE, « Time resolved study of 2D nanostructures lattices phonon modes », Poster à l'école internationale Son et Lumière, Cargèse, Octobre 2006.

© 2009 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Jean-François Robillard, Lille 1, 2008

4. J.-F. ROBILLARD, A.DEVOS et I. ROCH-JEUNE, « Picosecond Ultrasonic Investigations of Phonons in 2D Nano-Scaled Lattices », Communication orale à Phonons2007, Paris, 15-20 juillet 2007, Journal of Physics : Conference Series 92 (2007) 012027
5. P.-A. MANTE, J.-F. ROBILLARD, A. DEVOS and I. ROCH-JEUNE, « Complete characterization in thin film using picosecond ultrasonics and nanostructured transducer », Communication orale à Acoustics'08, Paris, 29 juin - 4 juillet 2008.

Colloques et conférences nationales

1. J.-F. ROBILLARD, A. DEVOS et I. ROCH-JEUNE, « Voir vibrer des nanostructures en Acoustique Picoseconde », Présentation orale aux 3èmes Journées Ultrasons-Laser, Leuven, Belgique, 16-17 mars 2005.
2. J.-F. ROBILLARD, A. DEVOS et I. ROCH-JEUNE, « Propriétés élastiques de nanostructures sondées par acoustique picoseconde », Poster aux 7èmes journées des phénomènes ultra-rapides, Villeneuve d'Ascq, 5-7 décembre 2005.
3. J.-F. ROBILLARD, A.DEVOS et I. ROCH-JEUNE, « Propriétés élastiques de réseaux de nanostructures sondées par acoustique picoseconde. Sélection de modes en longueur d'onde », Présentation orale aux 10èmes journées de la matière condensée (JMC10), Société Française de Physique, Toulouse, 28 août - 1er septembre 2006.
4. J.-F. ROBILLARD, P.-A. MANTE, A. DEVOS et I. ROCH-JEUNE, « Modes acoustiques collectifs de nanocubes métalliques en réseaux Application à la caractérisation élastique complète de films minces »Présentation orale au Congrès ArcaSon et lumière, Arcachon, 15-16 mai 2008.

© 2009 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Jean-François Robillard, Lille 1, 2008

© 2009 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Résumé

Cette thèse est consacrée à l'étude des modes acoustiques de nanostructures en réseaux. Les fréquences de vibration de nanostructures se situent dans la gamme hypersonore (1 GHz-1 THz). Leur organisation en réseau de pas sub-micronique implique l'existence de modes acoustiques collectifs dans cette même gamme de fréquences. L'objet de ce travail est la mise en évidence de ces modes.
Nous avons utilisé la *lithographie électronique* pour réaliser des réseaux à deux dimensions de nano-cubes métalliques. Leurs vibrations ont été résolues en temps par *acoustique picoseconde*. Cette technique de pompe-sonde optique permet d'exciter et de détecter des ondes acoustiques de fréquences hypersonores. Deux catégories de modes acoustiques ont été mises en évidence. Les *modes individuels* de vibration des cubes et les *modes collectifs* de l'ensemble.
Les modes collectifs sont étudiés dans des séries de réseaux de différents pas. Leur propagation a lieu dans le plan des réseaux suivant un ensemble discret de vecteurs d'ondes. Un modèle analytique permet de reproduire leur fréquence en fonction des paramètres géométriques et élastiques du système. Enfin la détection de ces modes relève d'un mécanisme inédit, probablement lié à l'excitation de plasmons de surface dans l'échantillon.

Mots clés : Nanostructures, Acoustique picoseconde, Réseaux, Lithographie électronique, Modes élastiques, Cristaux phononiques

Summary

This thesis is devoted to the study of the acoustic modes of nanostructures ordered as lattices. The vibration's frequencies of nanostructures are in the hypersonic range (1 GHz-1 THz). Their lattice organization with sub-micronic repetition step leads to collective acoustic modes in the same frequency range. This work aims to demonstrate these modes.
We used *electronic lithography* to fabricate two dimensionnal lattices of metallic nanocubes. Their vibrations were time-resolved by *picosecond ultrasonics*. This optical pump-probe technique can excite and detect acoustic waves at hypersonic frequencies. Two kinds of acoustic modes were demonstrated. The *proper modes* of the cubes and the *collective modes* of the whole assembly.
Collective modes are studied in lattices sets of various repetition step. They propagate in the lattices plane with a discrete set of wavevectors. An analytical model can explain their frequency as a function of the system's geometric and elastic parameters. Eventually the detection of these modes is due to a new mechanism, probably linked to the excitation of surface plasmon resonances at the sample surface.

Key words : Nanostructures, Picosecond ultrasonics, Lattices, Electronic lithography, Elastic modes, Phononic crystals

© 2009 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl