

---

# Sonder les propriétés élastiques de matériaux nanostructurés par acoustique picoseconde

Jérémy Avice<sup>1,2</sup>, Gwenaëlle Vaudel<sup>2</sup>, Christophe Boscher<sup>1</sup>,  
Philippe Belleville<sup>1</sup>, Vitali Gusev<sup>3</sup>, Guillaume Brotons<sup>2</sup>,  
Hervé Piombini<sup>1</sup>, Pascal Ruello<sup>2</sup>

1. CEA, DAM Le Ripault, 37260 Monts, France

2. Institut des Molécules et Matériaux du Mans (IMMM), Univ. Bretagne-Loire,  
UMR 6283 CNRS, Univ. Maine, av. Olivier Messiaen, 72085 Le Mans, France

3. Laboratoire d'Acoustique, Univ. Bretagne-Loire, UMR 6613 CNRS,  
Univ. Maine, av. Olivier Messiaen, 72085 Le Mans, France

Jérémy.avice@cea.fr

---

**RÉSUMÉ.** Sonder les propriétés élastiques aux petites échelles devient crucial pour le contrôle des nanostructures. Pour cela, il faut disposer de sources acoustiques hypersonores (GHz-THz) pour atteindre la résolution nanométrique. Ce type de source existe depuis 30 ans depuis l'avènement des lasers femtosecondes. Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à la réponse élastique de matériaux colloïdaux et nanostructurés dans le domaine 1-10 GHz. Les échantillons étudiés sont des dépôts de nanoparticules de silice présentant une porosité de 55 %. L'interconnexion de ces particules est modifiée par un post-traitement transformant des liaisons de type Van der Waals en des liaisons covalentes et hydrogènes. Les ondes hypersonores sont émises dans le matériau étudié via un transducteur qui est un film mince métallique sur lequel les nanoparticules de silice sont déposées. Ce transducteur est excité optiquement par un laser femtoseconde. Grâce au transfert mécanique de ces ondes acoustiques dans la couche mince de silice, cette couche mince résonne. La réponse élastique de ce système résonateur/colloïdes est présentée en fonction du temps du post-traitement ammoniac.

**ABSTRACT.** Probing elastic properties at small scales becomes crucial for the control of nanostructures. For this, hypersonic acoustic sources (GHz-THz) must be available to achieve the nanometric resolution. This type of sources exists since 30 years thanks to the advent of femtosecond lasers. In this work, we investigated the elastic response of colloidal and nanostructured materials in the 1-10 GHz domain. The samples studied are deposits of silica nanoparticles having a porosity of 55%. The interconnection of these particles is modified by a post-processing transforming Van der Waals-type bonds into covalent and hydrogen bonds. The hypersonic waves are emitted into the material studied via a transducer which is a thin metallic film on which the silica nanoparticles are deposited. This transducer is excited optically by a femtosecond laser. By mechanical transfer of these acoustic waves

*into the thin layer of silica, this layer resonates. The elastic response of this resonator/colloid system is presented as a function of the post-treatment ammonia time.*

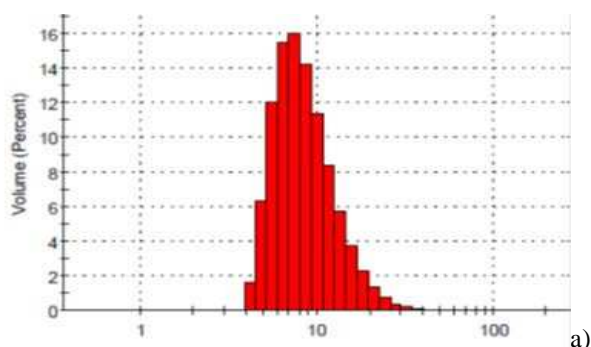
*MOTS-CLÉS : antireflet, durcissement, acoustique picoseconde, contrôle non destructif.*

*KEYWORDS: antireflective, hardening, picosecond acoustics, non destructive testing.*

DOI:10.3166/I2M.16.1-4.175-182 © 2017 Lavoisier

## 1. Introduction

Dans le cadre du projet simulation, le Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives (CEA) vise à reproduire les conditions de pression et de température d'une fusion thermonucléaire *via* l'installation Laser Mégajoule (LMJ). L'énergie en jeu a été calculée de façon à atteindre l'ignition avec un gain de 10 entre l'énergie produite par les réactions thermonucléaires et l'énergie laser fournie à la cible (André, 1999). Les composants optiques du LMJ, en très grands nombres, sont recouverts de revêtements de surface permettant d'assurer différentes fonctions. Les deux principaux types de couches présentes sur les chaînes lasers du LMJ sont les couches réfléchissantes et antireflets. La fonction antireflet, sur laquelle nous allons nous focaliser dans cet article, est assurée par le dépôt d'une couche mince transparente sur les lentilles. La couche mince est constituée de nanoparticules de silice (~10 nm, voir figure 1a) préparées par procédé sol-gel (Brinker et Scherer, 1993) établi dans des études antérieures (Belleville *et al.*, 2000). Les couches minces de silice colloïdale (SilCol) présentent une porosité contrôlée de 55 % afin d'avoir un indice de réfraction d'environ 1,22 (Boscher *et al.*, 2017). Pour augmenter la tenue mécanique et l'adhésion de ces couches minces, elles sont durcies dans des vapeurs d'ammoniac (Ayouch *et al.*, 2012). Natives, les nanoparticules de silice sont liées par des liaisons Van der Waals, voir figure 1. Après durcissement dans des vapeurs d'ammoniac, des ponts covalents et des liaisons hydrogènes interparticulaires apparaissent renforçant ainsi la structure (Belleville et Floch, 1994a ; Belleville *et al.*, 1994b). Pour une meilleure compréhension des propriétés élastiques de cette fine couche, nous analysons cette couche grâce la technique pompe-sonde dite d'acoustique picoseconde, méthode de spectroscopie optique femtoseconde résolue en temps, non destructive et sans contact (Thomsen *et al.*, 1986).



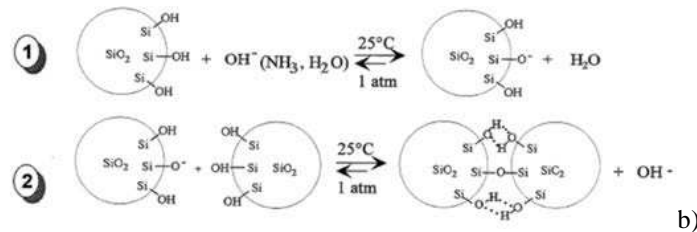


Figure 1. a) Histogramme de répartition de taille des nanoparticules de silice en solution ; b) Représentation schématique d'un durcissement ammoniac sur des nanoparticules de silice

## 2. Techniques expérimentales

La technique d'acoustique picoseconde est une méthode basée sur l'utilisation de lasers femtoseconde afin de générer et détecter des impulsions de déformations acoustiques. Cette technique permet d'accéder, à l'échelle nanométrique, aux propriétés mécaniques de matériaux sans contact et de manière non-destructive. Découverte il y a une trentaine d'années, cette méthode est utilisée pour évaluer l'élasticité d'échantillons variés (Mechri *et al.*, 2012 ; Akimov *et al.*, 2011 ; Klieber *et al.*, 2013). Notre dispositif, présenté en figure 2, est basé sur l'excitation d'un film absorbant par le faisceau pompe menant à la création d'une onde acoustique qui se propage dans toute la structure. Alors, grâce au faisceau sonde, la propagation de cette onde dans l'échantillon peut être étudiée par la réflectivité optique transitoire ( $\Delta R/R$ ). Une photodiode équilibrée mesure le changement en intensité du faisceau sonde qui est perturbé par l'onde acoustique.

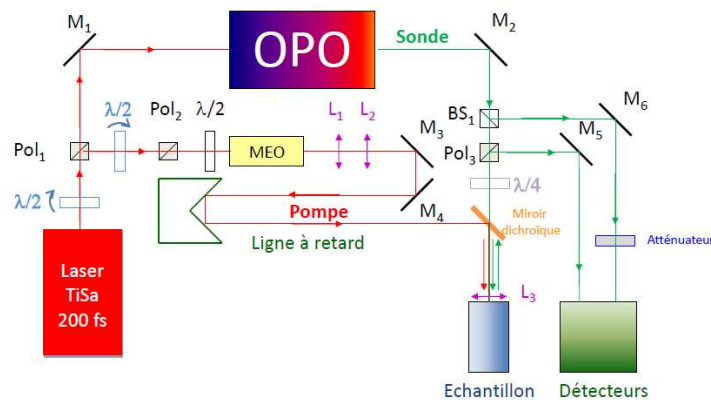


Figure 2. Montage expérimental d'acoustique picoseconde, le faisceau pompe en rouge et le faisceau sonde en vert

Le retard temporel entre l'excitation et la détection est assuré par l'utilisation d'une ligne à retard optique (rétrorefléteur monté sur une platine de translation) qui permet d'augmenter ou de réduire le chemin optique de la pompe par rapport à la sonde. En contrôlant la position de ce miroir, nous pouvons directement convertir le changement de la longueur du chemin optique en retard temporel avec une résolution d'environ 1 ps. Pour les expériences que nous avons faites, le faisceau laser en sortie de cavité, à la longueur d'onde de 830 nm, est séparé en deux par un cube polariseur (Pol1). Ensuite, il est nécessaire d'envoyer le faisceau pompe dans un modulateur électro-optique (MEO) qui, associé à une détection synchrone, permet d'extraire les très faibles signaux induits par l'excitation du laser. Puis le faisceau pompe est envoyé dans la ligne à retard. Quant au faisceau sonde, il est envoyé dans un oscillateur paramétrique optique (OPO), qui permet de régler sa longueur d'onde de 550 à 630 nm. Les deux faisceaux sont ensuite réunis grâce à une dichroïque et focalisés sur l'échantillon étudié. La sonde est alors réfléchi sur l'échantillon, et par le moyen d'un cube polariseur (Pol3), est envoyé dans le photo-détecteur.

Les échantillons étudiés sont composés d'une couche de silice colloïdale (traitement antireflet) déposée sur 100 nm de chrome (transducteur mécanique), le tout reposant sur un substrat de silicium, voir figure 3.

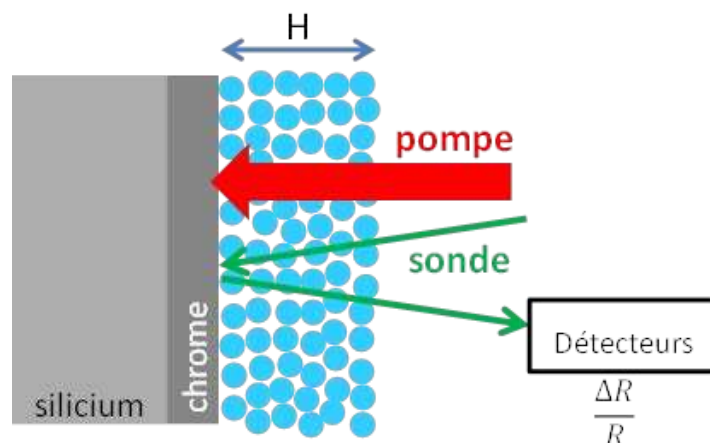


Figure 3. Échantillon de silice colloïdale sur silicium chromé

### 3. Résultats

Nous nous intéresserons dorénavant aux monocouches de silice colloïdale d'épaisseurs  $H_{1w} = 210$  nm et  $H_{3w} = 70$  nm qui correspondent au maximum de transmission aux longueurs d'onde de 1053 nm et 351 nm respectivement. Ces longueurs d'onde correspondent au mode de fonctionnement du LMJ, à 1053 nm (1 w) dans l'infrarouge et 351 nm (3 w) dans l'ultraviolet après triplement en fréquence.

Afin d'évaluer les propriétés mécaniques d'un film antireflet tout au long du procédé de durcissement ammoniac, nous avons employé la méthode de caractérisation précédemment exposée. Une mesure typique de la réflectivité transitoire est montrée en figure 4. Après l'excitation de l'échantillon par le faisceau pompe ( $t = 0$  ps), un pic très aigu apparaît. Ce pic correspond à l'excitation du nuage électronique dans le transducteur métallique. La relaxation de ce nuage électronique donne lieu à un échauffement de la structure qui, par un procédé thermoélastique, produit une dilatation ultrarapide du transducteur. Ceci est à l'origine de l'émission de l'onde acoustique. Les oscillations que nous percevons jusqu'à plus de 1,5 ns sont la signature de la résonance mécanique du film de silice colloïdale. Après 30 min de durcissement ammoniac, on distingue clairement deux fréquences de résonance. Le ratio de ces deux fréquences est proche de 3 confirmant que ces modes de vibration sont les deux premiers modes propres acoustiques de la couche mince de silice colloïdale.

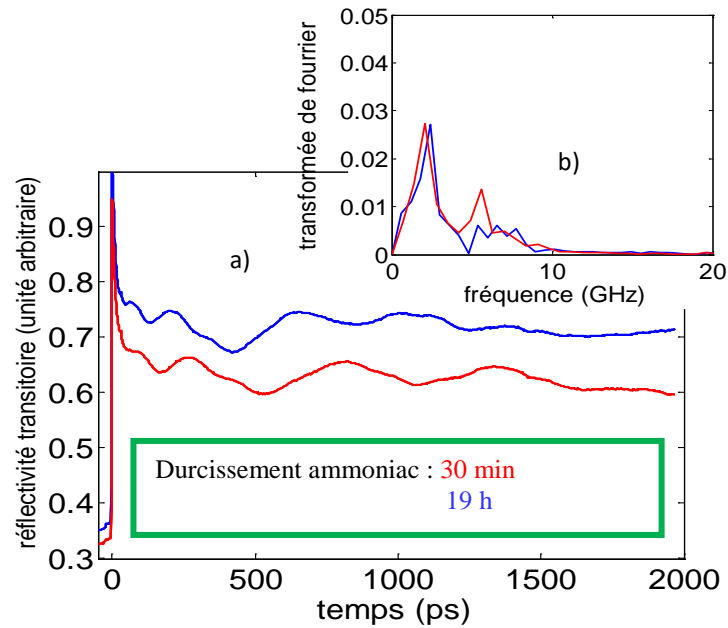


Figure 4. a) Réflectivité transitoire en fonction du temps, en bleu pour 19 h de durcissement et en rouge pour 30 min de durcissement ; b) transformée de Fourier

De telles résonances mécaniques provoquées par absorption de la lumière par un transducteur métallique ont déjà été constatées dans des travaux antérieurs (Ayouch *et al.*, 2012 ; Mechri *et al.*, 2012). Les fréquences  $f_k$  de ces modes sont reliées directement à la vitesse du son ( $V$ ) dans la couche mince antireflet et à son épaisseur ( $H$ ) par la formule avec  $k \in \mathbb{N}^*$ :

$$f_k = \frac{(2k - 1)V}{4H} \quad (1)$$

L'équation (1) est valable car l'impédance acoustique de la couche antireflet est plus faible que celle du film de chrome (Ayouch *et al.*, 2012 ; Akimov *et al.*, 2011). Donc, en connaissant les épaisseurs des couches minces de SilCol déterminées par spectroscopie UV/Visible et en ayant les fréquences de résonances des couches minces par la technique pompe/sonde, la vitesse du son peut en être déduite. Nous avons également une évaluation de l'indice de réfraction de ces couches de SilCol grâce à la spectroscopie UV/Visible. En appliquant l'approximation donnée en equation (2) (Guo *et al.*, 2009), nous pouvons déduire la masse volumique ( $\rho_c$ ) de ces couches minces.

$$\rho_c = \rho_{bulk} * \left( \frac{n_c^2 - 1}{n^2 - 1} \right) \quad (2)$$

Avec  $\rho_{bulk}$  la masse volumique de la silice,  $n_c$  l'indice de réfraction de la couche mince et  $n$  l'indice de réfraction de la silice dense.

Finalement, le module élastique est déterminé par la formule suivante :

$$M = \rho_c V^2 \quad (3)$$

Le module élastique est alors représenté en fonction du durcissement ammoniac en figure 5.

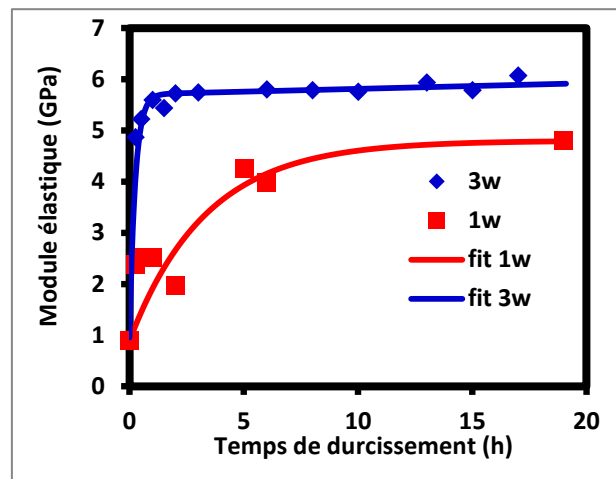


Figure 5. Module élastique en fonction du temps de durcissement ammoniac, en bleu pour une épaisseur (3w) et en rouge pour 1w

Comme attendu, le renforcement des contacts entre nanoparticules mènent à une augmentation du module élastique de la couche mince d'un facteur 5-6, cf. figure 5. Les mesures montrent également que pour les deux épaisseurs ( $H_{1w}$  et  $H_{3w}$ ), le module élastique atteint un régime asymptotique après un certain temps de durcissement caractéristique dans les vapeurs d'ammoniac. Après 10 heures de durcissement, les modules élastiques pour les deux épaisseurs ne sont pas les mêmes, la valeur du module élastique pour la plus fine couche est 20 % supérieure à celle plus épaisse. Ces résultats montrent que le faïençage (Avice *et al.*, 2017) des couches plus épaisses, dont un exemple est donné en figure 6, pourrait mener à une diminution du module élastique. De plus, le comportement asymptotique nous donne des informations sur la cinétique de réaction. Pour la couche 3w, le palier est atteint beaucoup plus rapidement que la couche 1w. Cet effet peut être relié à une diffusion des molécules de  $NH_3$  dans la couche de SilCol, ce qui prendrait plus de temps pour la couche 1w. Le ratio entre ces deux temps caractéristiques devrait être égal au carré du ratio entre les deux épaisseurs, soit 9 qui est proche des observations expérimentales.

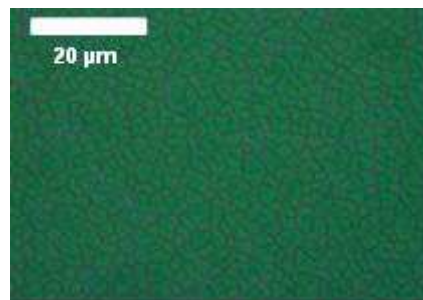


Figure 6. Microscopie optique d'une couche de silice colloïdale faïencée

#### 4. Conclusion

Nous avons sondé des couches antireflets aux mécaniques complexes au fil du durcissement ammoniac grâce à la méthode d'acoustique picoseconde. Cette technique de caractérisation nous a permis de nous focaliser sur des couches minces d'épaisseurs cruciales au fonctionnement nominal du LMJ ( $H_{1w}$  et  $H_{3w}$ ). Nous avons pu suivre le renforcement de ces films au cours du post-traitement dans le but de réduire ce temps dans le procédé de durcissement. Finalement, nous avons observé que les propriétés mécaniques sont également profondément influencées par le confinement. Les films colloïdaux chimiquement équivalents, avec une épaisseur 3 fois plus faible ( $H_{3w}$ ), présentent un module élastique plus élevé en fonction du temps de durcissement. Cela pourrait être lié à la présence de fissures, ce qui doit être confirmé.

### Bibliographie

- Akimov A.-V., Young E.-S.-K., Sharp J.-S., Gusev V., Kent J. (2011). Coherent hypersonic closed-pipe organ like modes in supported polymer films. *Appl. Phys. Lett.* 99, 021912.
- Akimov A.-V., Poyser C.-L., Czerniuk T., Diroll B.-T., Goulding A., Salasyuk A.-S., Kent J., Yakovlev D.-R., Bayer M., Murray C.-B. (2016). Coherent acoustic phonons in colloidal semiconductor nanocrystal superlattices. *ACS Nano*, p. 1163-1169.
- André M.-L. (1999). The French MegaJoule Laser Project. *Fusion Engineering and Design*, vol. 44, n° 1-4, p. 43-49.
- Avice J., Piombini H., Boscher C., Barre A.-L. (2017). Identification de faïençage de couche mince Sol-Gel. *I2M* soumis.
- Ayouch A., Dieudonne X., Vaudel G., Piombini H., Valle K., Gusev V., Belleville P., Ruello P. (2012). Elasticity of an assembly of disordered nanoparticles interacting via either Van der Waals bonded or Covalent bonded coating layers. *ACS Nano*, p. 10614-10621.
- Belleville P., Bonnin C., Pritton, J.-J. (2000). Room Temperature Mirror Preparation Using Sol-Gel Chemistry and Laminar-Flow Coating Technique. *J. Sol-Gel. Sci. and Tech*, 19, p. 223-226.
- Belleville P., Floch H. (1994a). *Ammonia-hardening of porous silica antireflectives coatings*. SPIE PROC. 2288, *Sol-Gel Optics III*, p. 25.
- Belleville P., Floch H., Pegon M. (1994b). *Sol-Gel Broadband Antireflective Coatings for Advanced Laser-Glass Amplifiers*. SPIE PROC. 2288, *Sol-Gel Optics III*, p. 25.
- Boscher C., Avice J., Belleville P., Piombini H., Vallé K. (2017). *Étude du durcissement ammoniac de couche mince Sol-Gel*. *I2M*, soumis.
- Brinker J., Scherer G.-W. (1993). *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Academic Press, Inc., San Diego.
- Guo Y.-J., Zu X.-T., Jiang X.-D., Yuan X.-D., Xu S.-Z., Lv H.-B., Wang B.-Y. (2009). Effect of ammonia treatment on laser-induced damage of nano-porous silica film. *Optik* 120, p. 437-441.
- Klieber C., Hecksher T., Pezeril T., Torchinsky D.-H., Dyre J.-C., Nelson K.-A. (2013). Mechanical spectra of glass-forming liquids. II. Gigahertz-frequency longitudinal and shear acoustic dynamics in glycerol and DC704 studied by time-domain Brillouin scattering. *J. Chem. Phys*, 138, 12A544.
- Mechri C., Ruello P., Gusev V. (2012). Confined coherent acoustic modes in tubular nanoporous alumina film probed by picosecond acoustics methods. *New. J. Phys.* 14, 023048.
- Thomsen C., Grahn H.-T., Maris H.-J., Tauc J. (1986). Surface generation and detection of phonons by picosecond light pulse. *Phys. Rev. B*, 4129.