



HAL
open science

Mesure de l'échauffement créé par une interface thermoplasmonique

Sélyan Beldjoudi

► **To cite this version:**

Sélyan Beldjoudi. Mesure de l'échauffement créé par une interface thermoplasmonique. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. 2022. hal-03774959

HAL Id: hal-03774959

<https://laas.hal.science/hal-03774959v1>

Submitted on 12 Sep 2022

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Rapport de stage :
**Mesure de l'échauffement créé par une interface
thermoplasmonique**

Sélyan Beldjoudi
Tuteurs de stage :
Inès Massiot (Chercheuse CNRS)
Sébastien Hanauer (Doctorant)

Du 11 Avril au 29 Juillet 2022



Table des matières

I	Introduction	3
II	Contexte et objectifs	3
III	Caractérisation d'échantillons de référence	4
III.1	Présentation de la caméra thermique infrarouge	4
III.1.1	Définition de l'émissivité	4
III.1.2	Caméra thermique infrarouge	5
III.1.2.1	Avantages	5
III.1.2.2	Fonctionnement	5
III.2	Mesure de l'émissivité	6
III.3	Mesure de l'échauffement	10
III.3.1	Set-up	10
III.3.2	Résultats de la caractérisation thermique avec la caméra IR	11
IV	Caractérisation des nanoantennes thermoplasmoniques	14
IV.1	Mesure de l'émissivité du substrat	14
IV.2	Mesure de l'échauffement	15
IV.2.1	Set-up	15
IV.2.2	Protocole	15
IV.2.3	Résultats	15
IV.3	Modèle théorique	16
IV.4	Comparaison des résultats numériques et expérimentaux	17
IV.4.1	Puissance absorbée par une nanoantenne Q	17
IV.4.2	Élévation de température d'une nanoantenne	20
IV.5	Modification du set-up et du protocole	21
IV.6	Résultats finaux	22
V	Conclusion et perspectives	25
	Bibliographie	27
A	Simulateur Solaire	28
B	Résistance thermique	29

I – Introduction

Le Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes (LAAS) est un laboratoire de recherche du CNRS. Créé en 1968, ce laboratoire a gagné une solide réputation au fil du temps. Il compte aujourd'hui 25 groupes de recherche répartis dans 6 départements scientifiques. Ses activités de recherche sont très variées et s'étendent à de nombreux domaines d'applications comme l'aéronautique, le spatial, la défense, les télécommunications ou les études environnementales.

Les recherches menées au LAAS-CNRS tendent à améliorer notre compréhension des systèmes complexes tout en anticipant leurs apports à la société et les usages qui peuvent en découler. L'innovation étant au coeur des objectifs du LAAS-CNRS, il est équipé de technologies de pointe comme la salle blanche permettant la fabrication de microsystèmes. Il a été le premier laboratoire académique français à en être équipé en 1976.

Durant ce stage, j'ai intégré l'équipe Photonique (PHOTO), qui est rattachée au domaine thématique Hyperfréquence et Optique : de l'Électromagnétisme aux Systèmes (HOPES). L'objectif des travaux de l'équipe PHOTO est de démontrer le potentiel des micro/nano-technologies en les adaptant et développant pour l'intégration photonique et photovoltaïque.

Ces recherches couvrent un large panel d'applications comme le développement de nouvelles sources laser, la réalisation de systèmes d'imagerie adaptatifs et les composants photoniques pour l'énergie. Mon stage s'est inscrit dans un axe de recherche émergent dans l'équipe sur le développement de systèmes hybrides photovoltaïques-thermoélectriques pour la récupération d'énergie solaire.

II – Contexte et objectifs

Plus de 50% de l'énergie solaire frappant une cellule photovoltaïque monojonction est perdue ou dissipée sous forme de chaleur (voir Figure II.1 a)). En effet, pour une cellule composée d'un semiconducteur de gap Eg , seuls les photons avec une énergie $E \geq Eg$ permettent de promouvoir un électron de la bande de valence dans la bande de conduction. Le reste de l'énergie lumineuse incidente est soit thermalisée (sous la forme de phonons) ($\approx 20\%$), soit non absorbée ($\approx 35\%$). Les données présentées sur la Figure II.1 a) ont été calculées pour une cellule de GaAs avec un gap de 1.42 eV.

Cette énergie perdue peut être récupérée en intégrant la cellule solaire dans un système de cogénération d'énergie photovoltaïque-thermoélectrique (PV-TE). Un générateur thermoélectrique est mis en place en dessous de la cellule afin de récupérer la chaleur générée par thermalisation [1]. De plus, une stratégie étudiée dans l'équipe PHOTO consiste à ajouter une interface photothermique à base de nanoantennes thermoplasmoniques entre la cellule photovoltaïque et le générateur thermoélectrique (voir Figure II.1 b)). Cette interface a pour objectif de convertir les photons infrarouges qui ne sont pas absorbés par la cellule solaire en chaleur pour augmenter l'efficacité du générateur thermoélectrique. Des travaux de sélection de la forme et du matériau des nanoantennes constituant l'interface photothermique ont déjà été effectués par Sébastien Hanauer, doctorant dans l'équipe PHOTO.

C'est dans ce contexte que s'inscrit mon stage. L'objectif de mes 4 mois de stage était de :

- mettre au point un dispositif de caractérisation à l'échelle macroscopique de l'échauffement (sous irradiation lumineuse solaire) de cette interface photothermique à l'aide d'une caméra thermique infrarouge.
- comparer les résultats aux simulations numériques réalisées par Sébastien.

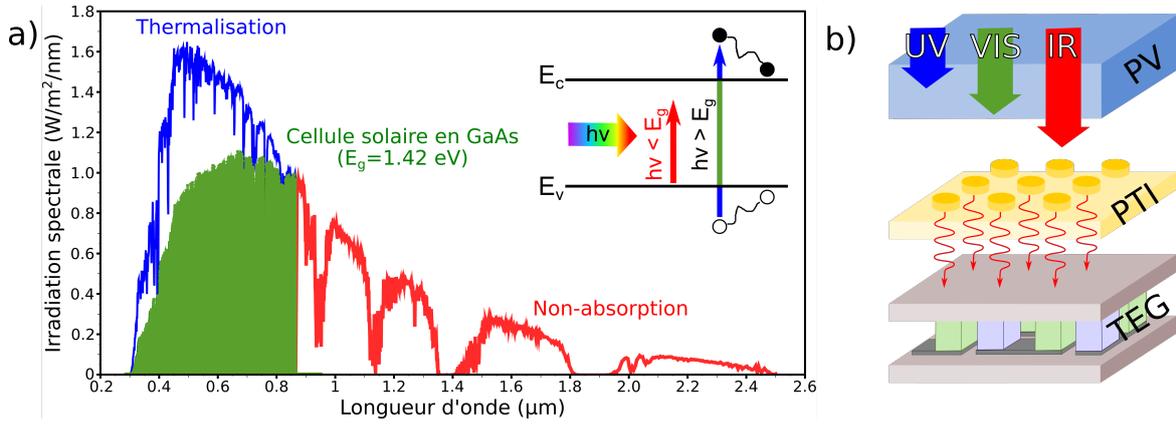


FIGURE II.1 – a) Spectre solaire AM1.5G (spectre standardisé qui représente l'énergie solaire atteignant la surface terrestre avec un angle de 48 degrés, après avoir traversé l'atmosphère). Les longueurs d'onde des photons incidents pour lesquelles il y a promotion d'électrons au sein de la cellule de GaAs sont indiquées en vert, les longueurs d'onde des photons incidents non-absorbés par la cellule sont en rouge et en bleu les longueurs d'onde des photons incidents pour lesquelles il y a thermalisation au sein de la cellule, b) Schéma d'un dispositif (hybride) PV-TE intégrant une interface photo-thermique.

III – Caractérisation d'échantillons de référence

III.1 Présentation de la caméra thermique infrarouge

III.1.1 Définition de l'émissivité

Lorsqu'on mène une expérience d'imagerie infrarouge (IR), la bonne détermination de l'émissivité ε est le facteur clé d'une imagerie de qualité. En effet, on sait grâce aux efforts de Planck qu'un corps noir émet un rayonnement faisant intervenir la température de ce dernier suivant la relation :

$$L^o(\lambda, T) = \frac{2hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\frac{hc}{\lambda k_B T}} - 1} \quad (\text{III.1})$$

Avec $L^o(\lambda, T)$ la luminance énergétique spectrale du corps noir, λ la longueur d'onde, T la température, h la constante de Planck, c la vitesse de la lumière dans le vide et k_B la constante de Boltzmann. Un corps noir est un corps idéal, il n'existe pas dans la réalité. Pour caractériser des matériaux réels, on introduit l'émissivité ε qui est un facteur de proportionnalité (compris entre 0 et 1) entre la luminance énergétique spectrale de l'échantillon étudié $L(\lambda, T)$ et celle du corps noir à la même température :

$$L(\lambda, T) = \varepsilon(\lambda)L^o(\lambda, T) \implies \varepsilon = \frac{L(\lambda, T)}{L^o(\lambda, T)} \quad (\text{III.2})$$

Il existe plusieurs types d'émissivités, on les classe selon les domaines spatial et spectral du rayonnement.

On appelle *émissivité monochromatique directionnelle* le rapport entre la luminance du matériau et celle du corps noir pour une direction et une longueur d'onde données.

L'*émissivité monochromatique hémisphérique* est l'émissivité monochromatique directionnelle intégrée sur toute la surface (θ, ϕ) .

L'*émissivité totale directionnelle* est l'émissivité monochromatique directionnelle intégrée sur toutes les longueurs d'ondes λ .

Enfin l'*émissivité totale hémisphérique* est l'émissivité monochromatique directionnelle intégrée sur

toutes les longueurs d'ondes λ et sur toute la surface (θ, ϕ) .

III.1.2 Caméra thermique infrarouge

Dans notre manipulation, l'angle sous lequel la caméra pointera l'échantillon sera constant. En revanche la caméra ne fonctionne que sur la bande spectrale 7.5 à 14 μm . Il faudra donc moyenner l'émissivité spectrale sur cette bande.

III.1.2.1 Avantages

Avant toute chose il est important de comprendre comment fonctionne la caméra IR et quels sont ses avantages par rapport aux thermocouples utilisés classiquement pour la mesure de température. Premièrement cette dernière est non intrusive, aucun contact physique n'est nécessaire pour faire la mesure, ensuite elle permet une mesure à haute sensibilité (≈ 20 mK) [2]. Enfin la caméra thermique offre la possibilité d'observer une image en deux dimensions spatiales alors qu'un thermocouple donne une information de température ponctuelle.

III.1.2.2 Fonctionnement

La bande spectrale de la caméra est comprise entre 7.5 et 14 μm , elle est donc sensible aux rayonnements appartenant au moyen infrarouge (MIR). Le rayonnement du corps observé ciblé par la caméra est détecté, sur la bande spectrale de la caméra, grâce à un détecteur thermique, et plus particulièrement une matrice de détecteurs FPA (*Focal Plane Array*). Cette matrice détecte l'échauffement induit par le flux de photons incidents du rayonnement, cet échauffement fait donc varier la résistance électrique du circuit de mesure de la caméra grâce à des microbolomètres [3]. Le rayonnement du corps n'est en fait qu'une fraction du rayonnement récupéré par la caméra. En effet, cette dernière détecte aussi le rayonnement ambiant réfléchi par l'échantillon suivant cette équation [4] :

$$L_{cam} = \varepsilon L(\lambda, T_c) + (1 - \varepsilon)L(\lambda, T_{amb}) \quad (\text{III.3})$$

Avec ε l'émissivité moyenne de l'échantillon sur la gamme 7.5 à 14 microns, L_{cam} la luminance énergétique spectrale détectée par la caméra (en W/m^2), $L(\lambda, T_c)$ la luminance énergétique spectrale rayonnée par la cible et $L(\lambda, T_{amb})$ la luminance énergétique spectrale rayonnée par l'environnement. Ainsi lorsqu'on utilise la caméra, on doit renseigner deux paramètres que sont l'émissivité ε (moyennée sur la bande spectrale de détection de cette dernière) et la température de l'environnement (qui est la température ambiante T_{amb}) pour que la caméra détermine le pourcentage du rayonnement détecté devant être accordé à la cible et à l'environnement. Afin de s'assurer de la validité des mesures à venir avec la caméra IR, il est nécessaire de se pencher sur la manière dont la température affichée par la caméra évolue en fonction de la valeur du paramètre d'émissivité de cette dernière.

J'ai donc réalisé cet étalonnage. Il suffit de pointer la caméra sur un échantillon, de modifier le paramètre d'émissivité de cette dernière et de relever la température affichée. J'ai répété l'expérience pour plusieurs émissivités et sur différents échantillons. Les mesures ont été effectuées pour une température ambiante de 23°C et sur différents échantillons placés à 5 cm de la caméra.

La Figure III.1, qui présente l'évolution de la température affichée par la caméra en fonction de son paramètre d'émissivité, met en lumière deux points importants. Premièrement, plus l'émissivité de la caméra est faible, plus la température affichée par cette dernière est grande. De plus cette augmentation de température n'est pas linéaire mais suit une loi de puissance. Deuxièmement, on constate que pour une émissivité comprise entre 0.01 et 0.1, une faible variation de celle-ci engendre une forte variation de température.

En conséquence, si l'émissivité de l'échantillon que l'on veut observer est comprise entre 0.01 et 0.1, une mesure précise de celle-ci est nécessaire sous peine d'avoir une incertitude importante sur la température affichée. Cependant la caméra utilisée (modèle *testo 885* voir Figure III.2) ne permet

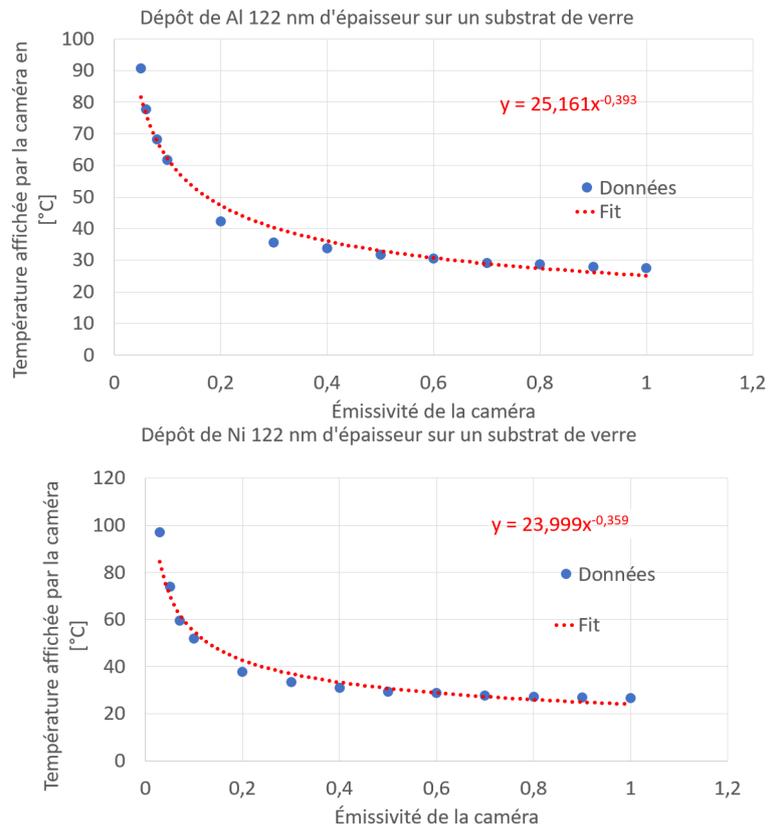


FIGURE III.1 – Évolution mesurée expérimentalement de la température affichée par la caméra en fonction de son paramètre d'émissivité pour des couches minces de nickel (Ni) et d'aluminium (Al) de 122 nm sur un substrat en verre (silice fondue).

de renseigner une émissivité avec seulement deux chiffres significatifs, c'est une contrainte que j'ai du prendre en compte.



FIGURE III.2 – Caméra thermique infrarouge testo modèle 885.

III.2 Mesure de l'émissivité

Nous nous intéresserons, dans cette section, aux échantillons suivants (préparés par Sébastien Hanner) : deux dépôts de nickel de 16 et 122 nm d'épaisseur sur un substrat de verre (silice fondue), et le substrat de verre nu. Ceci a pour but de tester la validité de la méthode expérimentale ainsi que de

déterminer ses limites.

Mesurer l'émissivité d'un matériau n'est pas quelque chose d'aisé du fait de sa dépendance en T et λ notamment. La plupart des erreurs de température en thermographie infrarouge sont liées à la mauvaise détermination de l'émissivité du matériau cible, comme cela a été vu dans le paragraphe III.1.2.2.

La méthode la plus simple et la plus naïve pour déterminer ε est la suivante : on laisse l'échantillon que l'on veut observer dans la salle de manipulation dont la température est contrôlée. Au bout d'un certain temps (une nuit par exemple) on considère que l'échantillon est à température ambiante. Il suffit maintenant de pointer la caméra IR sur l'échantillon et de faire varier la valeur de l'émissivité jusqu'à retrouver la température ambiante, qui est sensée être la température de l'échantillon. Cette méthode pose plusieurs problèmes. Il existe une grande incertitude au niveau de la température réelle de l'échantillon. De plus cette valeur peut varier pendant la mesure (absorption du rayonnement infrarouge de l'éclairage ou de l'expérimentateur).

La méthode que j'ai utilisée repose sur la loi du rayonnement de Kirchhoff. Cette loi nous dit qu'un corps à l'équilibre thermique et soumis à un rayonnement va absorber une partie de ce dernier. Afin de conserver un équilibre énergétique il doit restituer dans la même direction et à la même fréquence l'énergie reçue. Le corps émet donc autant qu'il absorbe, l'absorptivité est donc égale à l'émissivité [5] :

$$a(\lambda, T) = \varepsilon(\lambda, T) \quad (\text{III.4})$$

En déterminant l'absorptivité de l'échantillon, on peut donc remonter à l'émissivité. Pour mesurer l'absorptivité, j'ai utilisé la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (plus communément appelée FTIR de l'anglais *Fourier Transform InfraRed spectroscopy*) [6]. J'ai pu mesurer les coefficients de réflexion r et transmission t en intensité de l'échantillon et déterminer l'absorptivité et donc l'émissivité avec la conservation de l'énergie :

$$r + t + a = 1 \implies \boxed{a = \varepsilon = 1 - r - t} \quad (\text{III.5})$$

On mesure ici la réflexion spéculaire, on perd donc une fraction de l'intensité lumineuse qui est la réflexion diffuse. Cette perte pourrait être corrigée en utilisant une sphère intégrante mais il est impossible d'en équiper le spectromètre.

Le principe de fonctionnement de la spectroscopie à transformée de Fourier est assez simple. On illumine un échantillon (solide, liquide ou gazeux) à l'aide d'un faisceau contenant une combinaison de multiples longueurs d'ondes de la lumière et on regarde le spectre de transmission, de réflexion ou bien les deux si on veut déterminer le spectre d'absorption. Les coefficients de réflexion et de transmission sont calculés à partir de l'intensité lumineuse frappant le détecteur. Ainsi, le coefficient de transmission est le rapport entre l'intensité du faisceau en sortie de l'échantillon et l'intensité du faisceau "à blanc", ici dans l'air (l'intensité à blanc dépend de la manipulation que l'on veut effectuer, ce n'est pas forcément dans l'air). Le coefficient de réflexion est le rapport entre l'intensité du faisceau réfléchi par l'échantillon et l'intensité du faisceau réfléchi par un miroir d'or, qui est donc considérée comme la réflexion à blanc. Une fois les données acquises, le spectromètre utilise la transformée de Fourier pour déterminer la réflexion/transmission pour chaque longueur d'onde.

Lors des premières mesures des spectres de réflexion, je me suis heurté à un premier problème : la non reproductibilité de ces dernières. En effet, suivant la position de l'échantillon, et donc l'endroit où le faisceau frappe ce dernier, la valeur du coefficient de réflexion peut varier, comme présenté sur la Figure III.3. En effet, les valeurs extrêmes du coefficient de réflexion à 10 microns sont ≈ 0.55 pour la valeur minimale et ≈ 0.75 pour la valeur maximale. Ces données ne sont donc pas acceptables. Cette non reproductibilité de l'expérience vient très probablement de défauts sur l'échantillon comme des traces de doigts ou des rayures. Ces variations ont aussi été observées sur les échantillons de verre.

Il existe tout de même une alternative. Le spectromètre est aussi équipé d'un microscope qui permet de cibler une portion plus réduite de l'échantillon de l'ordre d'une centaine de microns. Cela

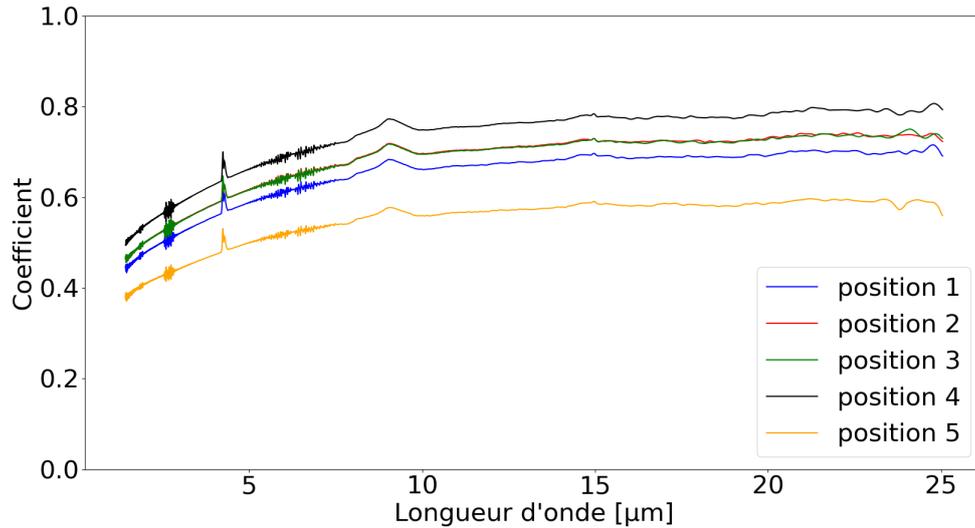


FIGURE III.3 – Plusieurs tests de spectroscopie FTIR en réflexion avec des positions différentes pour une couche mince de nickel (Ni) de 16 nm sur un substrat en verre (silice fondue).

peut donc permettre d'éviter les défauts énoncés précédemment. J'ai placé l'échantillon sous l'objectif du microscope et sélectionné la portion dont on veut analyser le spectre de réflexion et de transmission. J'ai ensuite réitéré l'expérience à différents endroits de l'échantillon. Pour le Ni 16 nm l'expérience a été menée trois fois pour la réflexion et la transmission, voir Figure III.4.

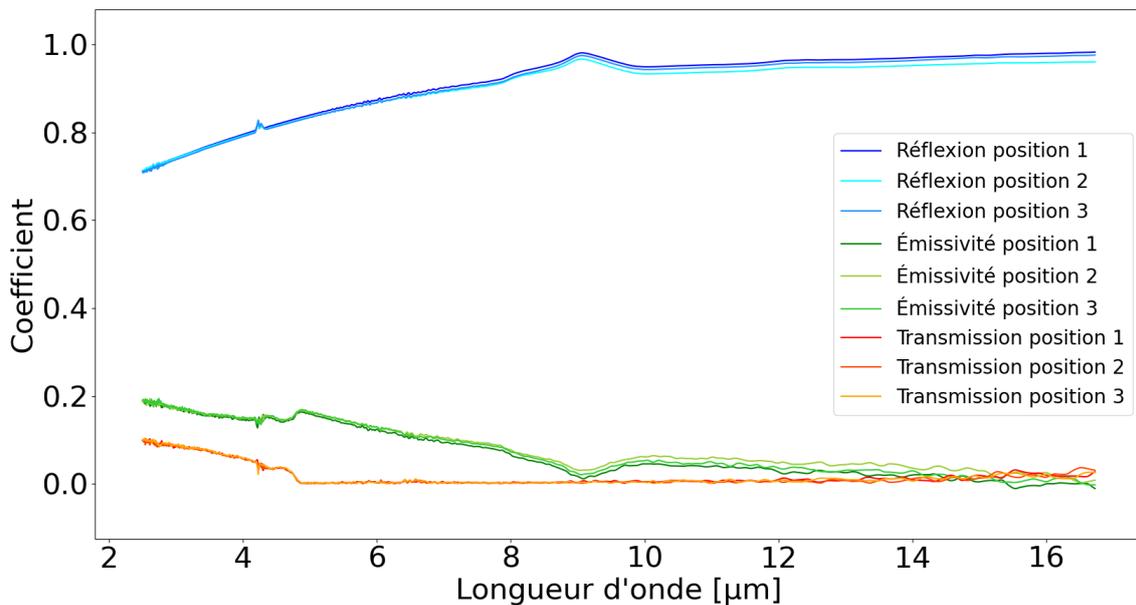


FIGURE III.4 – Trois tests de spectroscopie FTIR en réflexion et en transmission avec des positions différentes pour une couche mince de nickel (Ni) de 16 nm sur un substrat en verre (silice fondue). Les courbes vertes représentent l'émissivité déterminée à partir de la loi de Kirchhoff.

Cette fois-ci, les trois différentes mesures nous offrent des résultats très proches, la tendance du spectre de réflexion (en bleu) de la Figure III.3 est conservée et est moins bruitée. J'ai aussi mesuré le spectre de transmission (en rouge) de l'échantillon de Ni de 16 nm d'épaisseur afin de calculer, à posteriori, l'émissivité (en vert) à l'aide de l'équation (III.5). On peut désormais calculer une valeur numérique de l'émissivité en faisant la moyenne des courbes des trois tests et en moyennant sur la bande spectrale de la caméra. Finalement on obtient que la valeur moyenne sur la bande spectrale 7.5 à 14 μm de l'émissivité de l'échantillon de Ni de 16 nm d'épaisseur est $\varepsilon_{Ni} = 0.044$. Cette valeur rend

très bien compte du caractère réfléchissant du nickel. La valeur d'émissivité étant faible, on s'attend à ce que l'échantillon émette un rayonnement très faible mais réfléchisse beaucoup.

Il est intéressant de noter que la couche mince de nickel est déposée sur un substrat de verre (silice fondue). Étant donné que, lorsqu'on mesure le spectre de transmission de l'échantillon on effectue la transmission à blanc dans l'air, on caractérise en fait la couche de nickel et le substrat !

Si on avait voulu caractériser seulement le nickel, il aurait été nécessaire de faire la transmission à blanc sur une couche mince de verre. J'ai donc caractérisé le substrat de verre lui-même à l'aide de la spectroscopie FTIR dans le but de connaître son comportement dans le MIR.

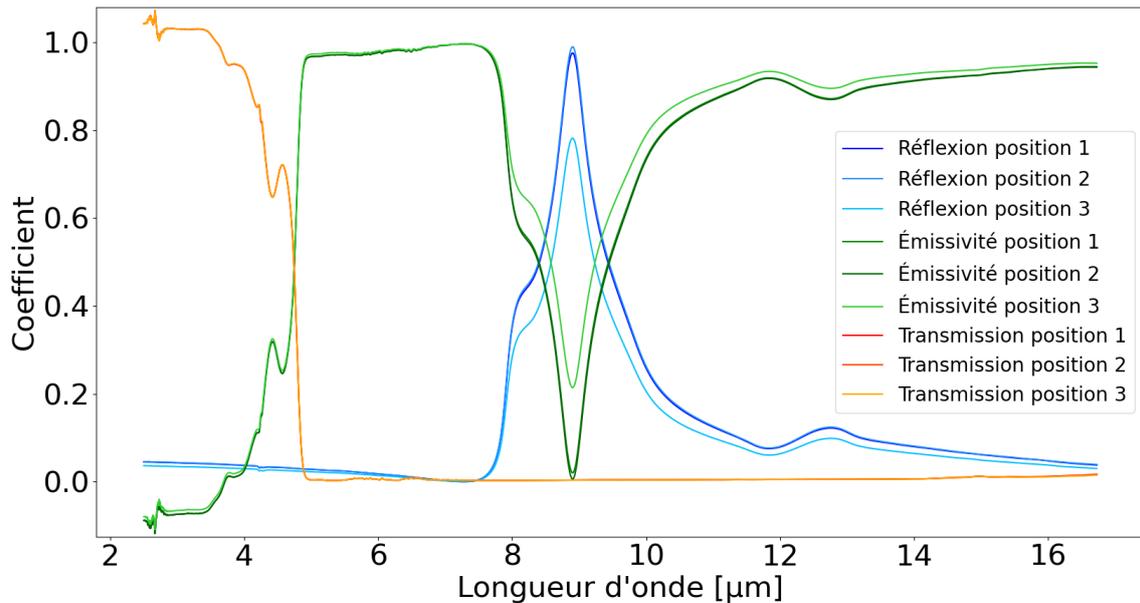


FIGURE III.5 – Spectroscopie FTIR en réflexion et en transmission avec des positions différentes pour une couche mince de verre (silice fondue). Les courbes vertes représentent l'émissivité déterminée à partir de la loi de Kirchhoff.

La Figure III.5 met en exergue plusieurs points intéressants. Tout d'abord, on voit d'après le spectre de transmission, que l'échantillon coupe la transmission à partir de 5 microns. De plus il existe un pic de réflexion entre 7.5 et 10 microns. On comprend maintenant pourquoi la transmission du nickel est nulle à partir de 5 microns. C'est en fait le substrat de verre qui absorbe ou réfléchit le rayonnement, il n'y a donc aucune transmission.

À terme les nanoantennes seront également déposées sur un substrat de verre. C'est l'échauffement de ce substrat que l'on veut caractériser. On peut donc déterminer l'émissivité du substrat de verre de la même manière que pour le nickel, c'est à dire en faisant la moyenne des courbes des différents tests et en moyennant sur la bande spectrale de la caméra. L'émissivité du substrat de verre sur la bande spectrale de la caméra est $\epsilon_{verre} = 0.758$.

Du fait du caractère filtrant du verre à partir de 5 microns, on en déduit que pour n'importe quel dépôt l'émissivité du substrat restera inchangée. Ainsi les émissivités des substrats des deux dépôts de nickel de 16 et 122 nm sont les mêmes.

L'émissivité d'un dépôt de nickel de 16 nm d'épaisseur sur un substrat de verre a été déterminée à partir de la loi du rayonnement de Kirchhoff. L'émissivité du substrat de verre a été déterminée de la même manière. Les valeurs d'émissivité mesurées pour les deux échantillons sont en accord avec les valeurs que l'on peut trouver dans la littérature [7]. On peut désormais passer à la caractérisation de l'échauffement de ces échantillons.

III.3 Mesure de l'échauffement

III.3.1 Set-up

On connaît désormais l'émissivité du substrat des échantillons. Des premiers tests de caractérisation de l'échauffement du substrat de ces échantillons peuvent donc être menés. Je me suis, dans un premier temps, concentré sur l'évolution temporelle de l'échauffement du substrat des échantillons. On place sur le plan de travail un simulateur solaire, l'échantillon maintenu sur un support à 3 cm du simulateur, dont le dépôt fait face au simulateur et le substrat est du côté de la caméra, puis la caméra IR à 7 cm de l'échantillon sur le même axe, comme présenté sur la Figure III.6. Ce montage est inspiré de l'article [8].

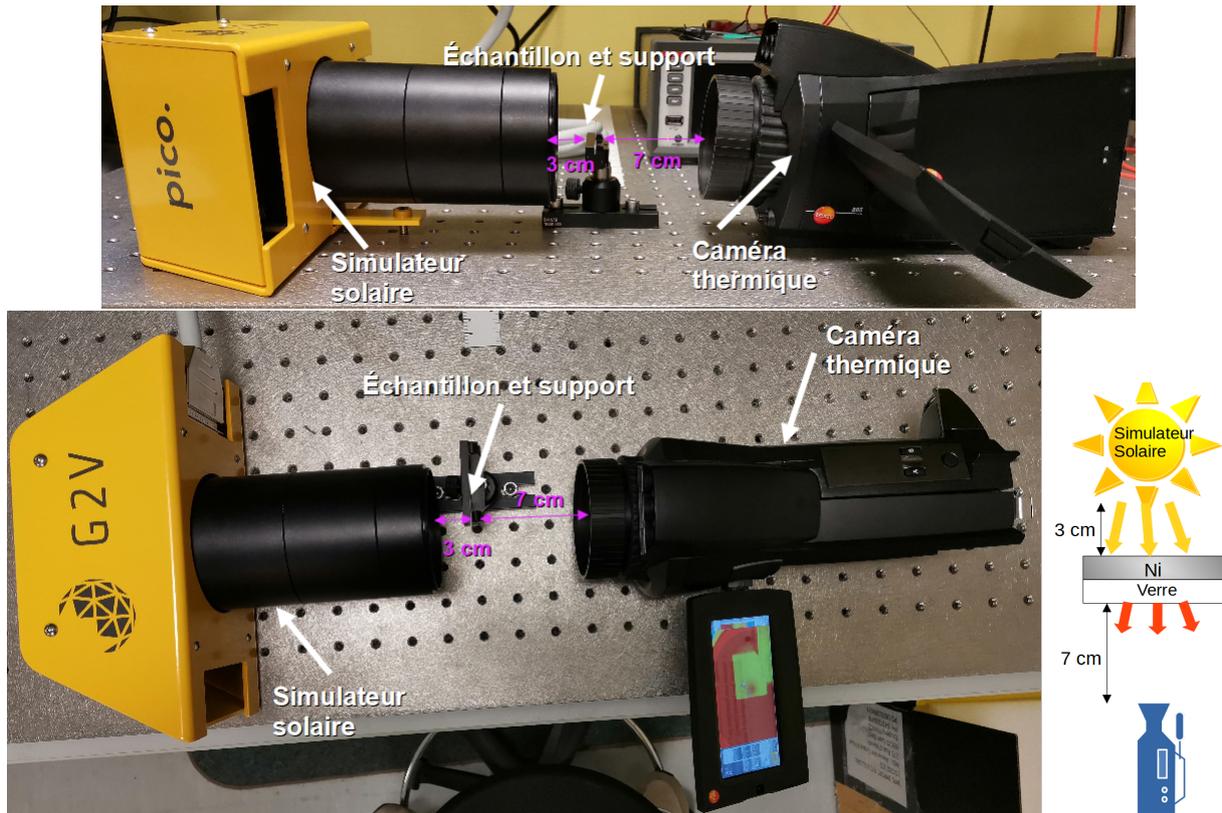


FIGURE III.6 – Montage de la manipulation de caractérisation de l'échauffement des échantillons de nickel et de verre.

La distance optimale entre l'échantillon et le simulateur solaire est indiquée dans la documentation de ce dernier et est reproduite sur le montage. La distance entre l'échantillon et la caméra est, quant à elle, choisie de manière à avoir une taille satisfaisante de l'échantillon sur l'image. La face où le métal est déposé est illuminée par une approximation du spectre solaire AM1.5G. Ce spectre est présenté en annexe A. Cette configuration présente deux sources de pollution par rayonnement qui viennent perturber la mesure. La première est le rayonnement créé par l'échauffement des LEDs du simulateur solaire qui peut affecter la température de l'échantillon mais n'atteint pas la caméra. Ce rayonnement pourra être supprimé lors de prochaines mesures à l'aide d'un filtre. La seconde est le rayonnement émis par la caméra qui est réfléchi par l'échantillon.

Pour remédier à ce second problème, j'ai essayé de mettre un angle de 20° entre l'axe d'illumination et la caméra. Cependant, avec la Figure III.7 on remarque que l'émissivité du substrat n'est pas constante en fonction de l'angle sous lequel on observe ce dernier.

En effet l'angle entre le côté gauche de l'échantillon et la caméra est différent de l'angle entre le côté droit de l'échantillon et la caméra. Cela est bien retranscrit sur la Figure III.7. Le côté droit du substrat est plus froid ($\approx 28.5^\circ\text{C}$) que le côté gauche ($\approx 34^\circ\text{C}$). J'ai donc décidé d'abandonner cette

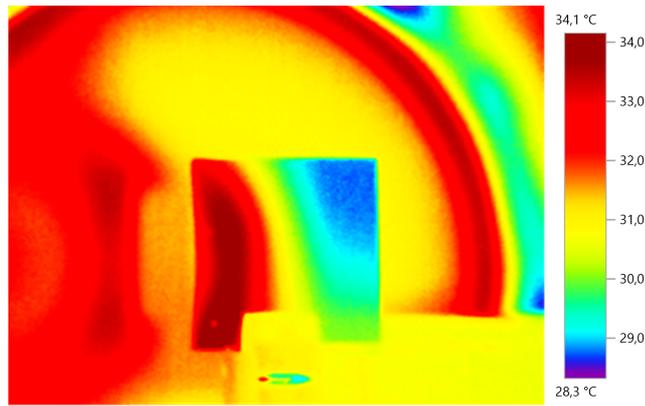


FIGURE III.7 – Image IR (capturée par la caméra IR) de l'échauffement du substrat de verre au bout de 240 secondes d'illumination par le simulateur solaire.

méthode pour le moment et de réaliser les mesures avec le rayonnement émis par la caméra.

III.3.2 Résultats de la caractérisation thermique avec la caméra IR

Le protocole que j'ai mis au point est le suivant :

1. Je laisse chauffer le simulateur solaire une dizaine de minutes pour qu'il atteigne une température stationnaire.
2. Je place ensuite le premier échantillon à étudier sur le support.
3. Durant 5 minutes je prends plusieurs photos à des instants précis avec la caméra thermique.
4. Enfin je répète l'expérience avec les autres échantillons.

Maintenant que les images sont acquises pour des temps connus, j'utilise le logiciel de traitement d'image *testo IRSoft* pour déterminer la température moyenne (affichée par la caméra) de l'échantillon sur chaque image. La zone de moyennage est dessinée à la souris et pour chaque image. Le logiciel ne permet malheureusement pas de réutiliser une zone dessinée pour une précédente image (Si ! Il le permet, il fallait mieux chercher !).

La Figure III.8 présente l'échauffement du substrat de verre dont une couche mince de Ni de 16 nm d'épaisseur est déposée sur la face illuminée. Les images sont capturées pour des temps d'exposition différents. J'ai réalisé cette expérience pour trois échantillons différents qui sont deux dépôts de nickel de 16 et 122 nm sur un substrat de verre (silice fondue), et le substrat de verre lui-même. On notera que les échantillons n'ont pas la même forme ni les mêmes dimensions.

Sur la Figure III.9, qui présente l'évolution de la température moyenne de ces échantillons affichée par la caméra IR en fonction du temps, on constate que l'échauffement se comporte de la manière suivante : lors des 30 premières secondes d'exposition, la température du substrat augmente fortement. Elle augmente plus faiblement dans les 30 secondes qui suivent. Enfin, à partir de 90 secondes d'exposition, la température tend lentement vers une valeur constante.

De plus l'échauffement du verre se démarque des deux autres. Après la première phase (30 premières secondes d'exposition), la température du verre augmente plus faiblement que les deux autres échantillons. La température à 300 secondes, soit 5 minutes, est aussi plus faible (31.4°C pour le verre contre 37.7°C pour le Ni 16 nm et 39.1°C pour le Ni 122 nm). Cette nette différence de comportement est due au spectre de transmission du verre. En effet ce dernier est quasi-transparent dans la bande spectrale du spectre AM1.5G. Il en résulte que la fraction du rayonnement absorbée par l'échantillon de verre est beaucoup plus faible que pour les deux échantillons de Ni. On remarque également que l'échantillon avec un dépôt de Ni 122 nm d'épaisseur chauffe plus que celui avec un dépôt de 16 nm d'épaisseur. Cette différence de température est due au fait que l'absorptivité est fonction de la longueur du trajet parcouru par la lumière lorsqu'elle pénètre le matériau, suivant l'équation :

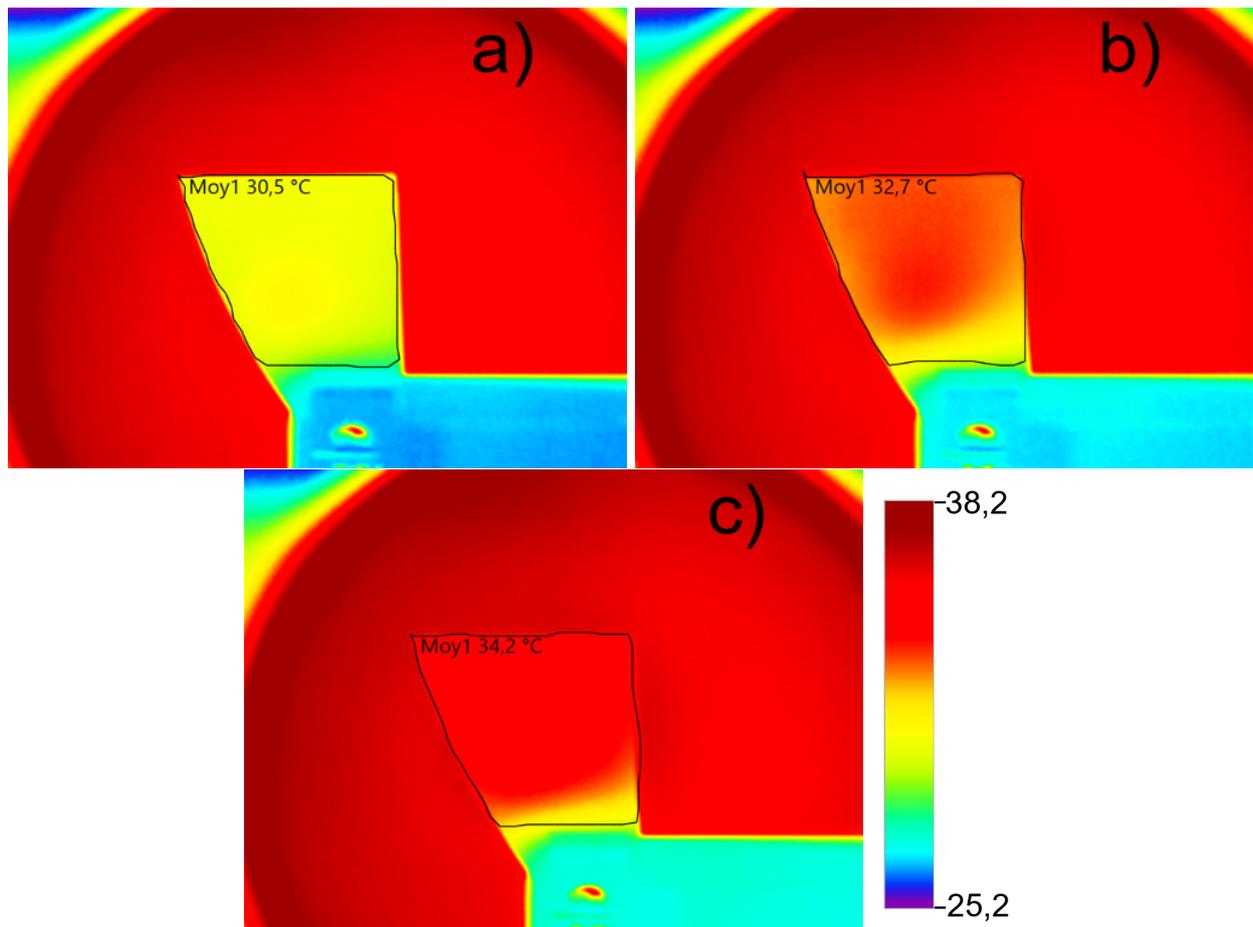


FIGURE III.8 – Images IR (capturées par la caméra IR) de l'échauffement du substrat de verre sur lequel une couche mince de Ni de 16 nm d'épaisseur est déposée sur la face illuminée. Le temps d'exposition est de 10 secondes en **a)**, 20 secondes en **b)** et 30 secondes en **c)**.

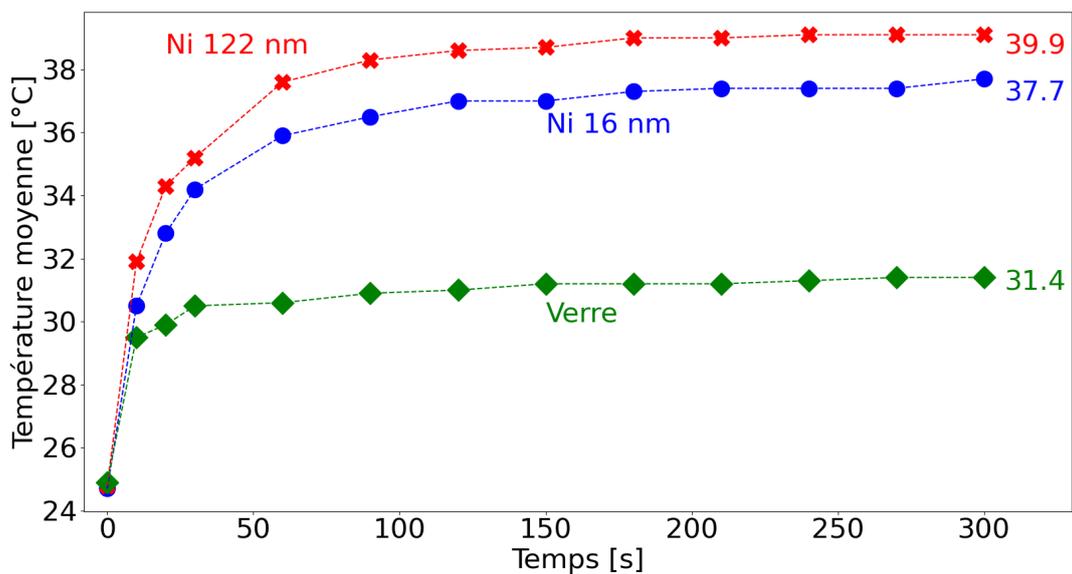


FIGURE III.9 – Évolution de la température moyenne du substrat affichée par la caméra IR en fonction du temps pour deux dépôts de nickel de 16 et 122 nm sur un substrat de verre (silice fondue), ainsi que pour le substrat de verre. La température atteinte en régime stationnaire pour chaque échantillon est indiquée à droite.

$$a = 10^A \tag{III.6}$$

Avec $A = elc$ l'absorbance établie par la loi de Beer-Lambert, e est le coefficient d'atténuation molaire, l la longueur du trajet parcouru par la lumière dans le matériau et c la concentration de l'entité chimique. Étant donné que le matériau ne change pas entre les deux échantillons (toujours un dépôt de nickel), seul l fait varier l'absorptivité. Ainsi, plus la longueur du trajet parcouru par la lumière est grande, plus l'absorptivité est grande. L'échantillon avec un dépôt de Ni de 122 nm absorbe une plus grande fraction du rayonnement émis par le simulateur solaire que celui de 16 nm d'épaisseur. Il s'ensuit donc un échauffement plus conséquent.

La méthode de caractérisation présentée dans ce paragraphe donne des résultats satisfaisants. Elle permet de comparer l'échauffement au fil du temps de différents échantillons. De plus cette étude sur les échantillons de référence nous a permis de déterminer un ordre de grandeur concernant la durée de leur échauffement. Un protocole de détermination de l'émissivité ainsi qu'une manipulation de caractérisation de l'échauffement d'un échantillon ont été présentés et validés expérimentalement.

IV – Caractérisation des nanoantennes thermoplasmoniques

IV.1 Mesure de l'émissivité du substrat

L'objectif est de caractériser l'échauffement du substrat sur lequel sont déposées les nanoantennes thermoplasmoniques. Ce substrat est en verre (différent de celui des précédents échantillons) et est recouvert de trois couches empilées les unes sur les autres. La première (en partant du bas) étant une couche de chrome de 5 nm d'épaisseur qui sert d'accroche, la deuxième un miroir en argent de 80 nm d'épaisseur et enfin la dernière est une couche de 100 nm d'épaisseur d'alumine. On nomme cette couche "spacer". Un spacer est souvent une couche de diélectrique entre deux couches de métal, qui permet d'obtenir des phénomènes de résonances optiques. Les échantillons de substrat ont été préparés par Sébastien Hanauer. Les nanoantennes ont pour but de convertir les photons non-absorbés par la cellule photovoltaïque (dans la gamme 0.9 à 2.5 microns, cf Figure II.1) en chaleur. La première étape est donc de déterminer l'émissivité de ce substrat. En utilisant la spectroscopie FTIR j'ai pu déterminer l'émissivité de la face arrière de l'échantillon de la même façon que dans le chapitre III.2. Le coefficient de transmission étant très faible dans le moyen infrarouge (≈ 0.001) on considère que le substrat est opaque dans cette gamme ($t = 0$). Les tests ont été menés sur trois échantillons de substrat. Sur chaque échantillon trois spectres de réflexion ont été mesurés à des positions différentes. Il y a donc neuf spectres au total. Le spectre de réflexion moyen, présenté sur la Figure IV.1, est la moyenne des neuf spectres précédents et l'émissivité moyenne, également présentée sur la Figure IV.1, est calculée à partir du coefficient de réflexion moyen suivant $\varepsilon_{moy} = 1 - r_{moy}$. Enfin cette émissivité moyenne est moyennée sur la bande spectrale de la caméra (7.5 à 14 microns), ce qui nous donne $\varepsilon_{substrat} = 0.863$.

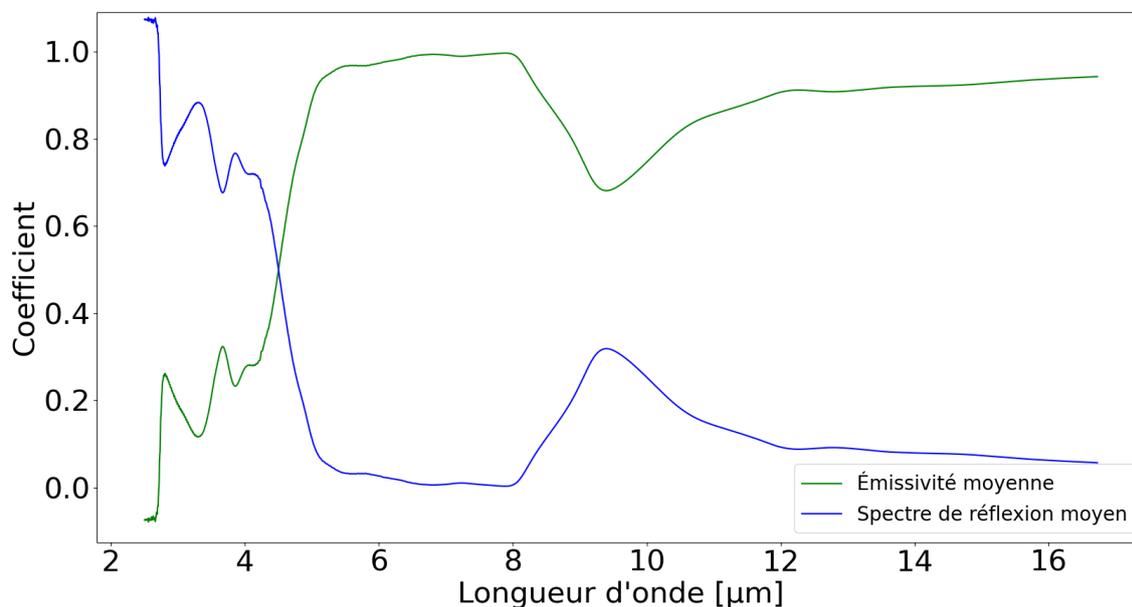


FIGURE IV.1 – Spectre de réflexion moyen (en bleu) et émissivité moyenne (en vert) du substrat déterminés à partir de la spectroscopie FTIR.

IV.2 Mesure de l'échauffement

IV.2.1 Set-up

Le set-up utilisé est identique à celui présenté dans la section III.3.1. La seule différence est que cette fois-ci, c'est l'échantillon de nanoantennes en face avant qui est illuminé par le simulateur solaire, comme le montre la Figure IV.2. Le spectre d'illumination est le spectre AM1.5G du simulateur solaire (360-1600 nm).

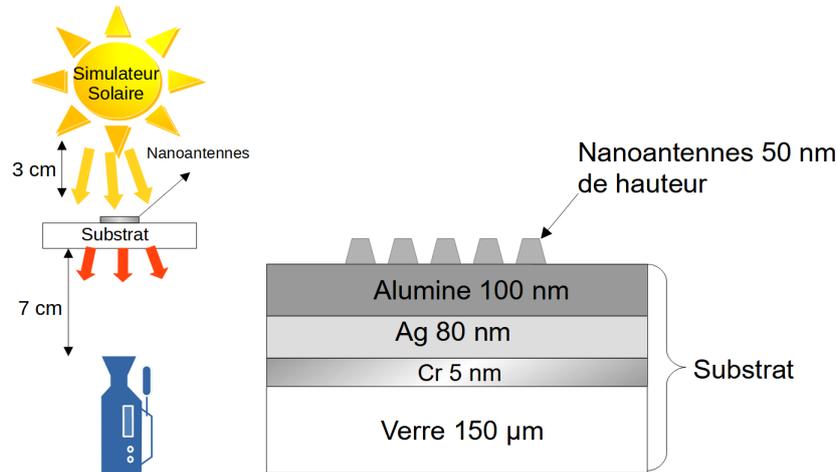


FIGURE IV.2 – Schéma du montage de la manipulation de caractérisation de l'échauffement des échantillons de nanoantennes et schéma en coupe de l'échantillon.

IV.2.2 Protocole

Le protocole est également semblable au protocole de la section III.3.2 mais est tout de même détaillé dans le but d'être repris plus tard. Voici le protocole pour une série de mesures de plusieurs échantillons :

1. Je laisse chauffer le simulateur solaire pendant 20 minutes (15 minutes minimum conseillées par la documentation).
2. Je prends en photo successivement le $T(0) = T_0$ de chaque échantillon sans illumination du simulateur solaire.
3. Avant de prendre chaque photo il faut toujours recalibrer la caméra en appuyant sur le bouton A (la caméra se recalibre automatiquement toutes les minutes mais on peut sélectionner une option pour effectuer ce recalibrage à n'importe quel moment).
4. Je prends ensuite des photos d'un échantillon à des temps différents pendant 6 minutes (ici pour 5, 10, 15, 20, 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 240, 270, 300, 330, 360 secondes).
5. Je réitère l'expérience avec les autres échantillons.
6. Pendant le changement d'échantillon le simulateur solaire reste allumé, en place et je mets un cache sur l'objectif.
7. Je traite ensuite numériquement les photos à l'aide du logiciel IRSoft.
8. Je définis une zone de moyennage (ici un carré $0,5 \times 0,5$ cm au centre de l'échantillon, voir Figure IV.3 b)) qui sera copiée sur toutes les autres photos de tous les échantillons.
9. Je récupère la valeur moyenne de température pour chaque image de tous les échantillons.

IV.2.3 Résultats

J'ai effectué ces mesures pour trois séries différentes. La Figure IV.3 a) présente l'une d'entre elles. Les six courbes ont la même silhouette et présentent les mêmes caractéristiques : une rapide et forte

augmentation de la température du substrat lors des 50 premières secondes d'illumination puis, lorsque le temps d'illumination devient grand, la température du substrat tend vers une valeur constante. De plus la Figure IV.3 b) rend très bien compte de l'efficacité des nanoantennes. En effet, pour $t = 360$ secondes d'illumination, autrement dit lorsque l'échantillon a atteint une température stationnaire, on observe une élévation de température en face arrière de l'échantillon à l'endroit où les nanoantennes sont déposées en face avant. Pour des nanoantennes d'aluminium cette élévation de température est de 8.7°C par rapport à la température du substrat sans les nanoantennes à des temps égaux.

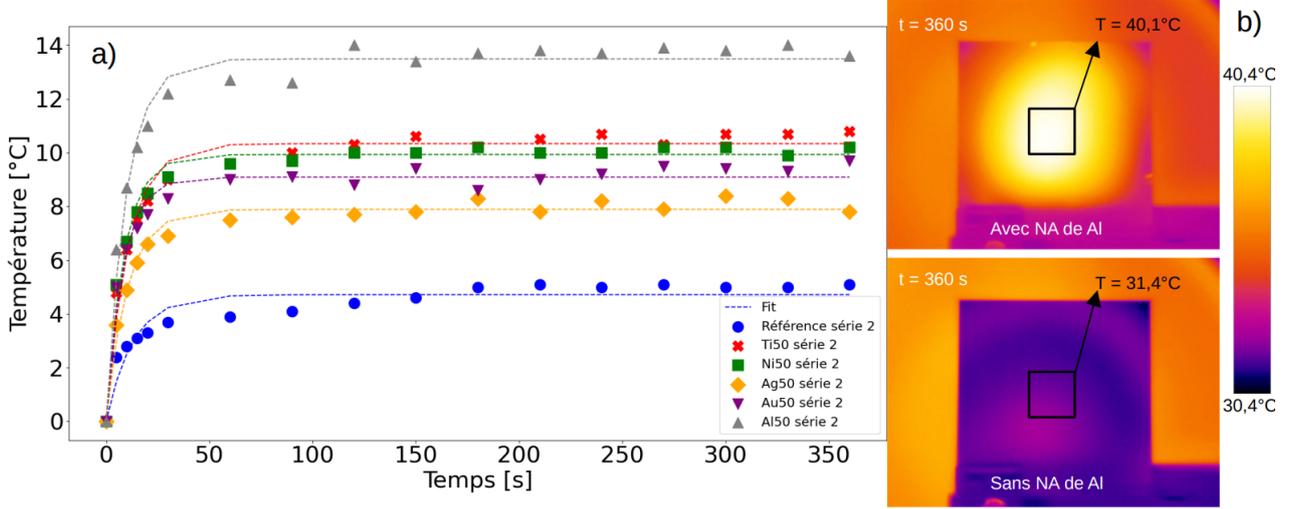


FIGURE IV.3 – a) Évolution de la température moyenne du substrat affichée par la caméra IR en fonction du temps pour différents échantillons de nanoantennes. On regarde ici l'élévation de température par rapport à T_0 . b) Comparaison entre une image infrarouge de la face arrière d'un échantillon de nanoantennes (NA) d'aluminium et une image infrarouge de la face arrière d'un échantillon sans nanoantennes. La palette de couleurs utilisée est "Fer" car elle permet une meilleure visualisation de l'échauffement.

Ces courbes peuvent être modélisées mathématiquement par la fonction suivante :

$$f(t) = A(1 - e^{-\frac{t}{B}}) \quad (\text{IV.1})$$

Avec A l'amplitude que l'on peut identifier à la température stationnaire par analyse dimensionnelle. B est un temps caractéristique. J'ai donc "fitté" ces courbes avec l'équation (IV.1) dans le but d'accéder aux valeurs numériques de A et B . La Figure IV.3 a) présente également les fits. Pour exploiter ces résultats il faut les relier à des quantités physiques à l'aide d'un modèle théorique.

IV.3 Modèle théorique

On part de l'équation de diffusion (ou équation de Fourier) dans un volume V . Chaque terme est relié à une quantité physique :

- le premier terme de dépendance temporelle de la température est associé à la masse volumique ρ et à la capacité calorifique massique C .
- le terme de pertes thermiques, qui englobe toutes les pertes (conduction, convection et rayonnement), est associé à la résistance thermique R .
- le terme de dépendance spatiale de la température est associé à la conductivité thermique κ .
- le dernier terme est un terme de sources ponctuelles qui représente les nanoantennes. Ce terme est associé à la puissance absorbée par une nanoantenne Q et V_{NA} est le volume d'une nanoantenne.

$$\rho CV \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{T_0 - T}{R} + V \kappa \nabla^2 T + V \sum_{i=1}^N \frac{Q}{V_{NA}} \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \quad (\text{IV.2})$$

On peut réécrire l'équation en introduisant plusieurs quantités :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{T_0 - T}{\tau} + \frac{\nabla^2 T s^2}{\theta} + \frac{VR}{\tau} \sum_{i=1}^N \frac{Q}{V_{NA}} \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \quad (\text{IV.3})$$

Avec :

$$\tau = R\rho CV \quad (\text{IV.4})$$

$$\theta = \frac{s^2 \rho C}{\kappa} = \frac{s^2}{D} \quad (\text{IV.5})$$

τ est la durée pour atteindre la température stationnaire et θ une durée caractéristique de diffusion sur une distance s .

L'équation (IV.3) ne peut pas être résolue analytiquement, il est donc nécessaire de faire quelques approximations :

- on considère que la température est uniforme : $\nabla^2 T = 0$

- on considère que la chaleur générée par les N nanoantennes est uniformément distribuée dans le volume V : $\sum_{i=1}^N \frac{Q}{V_{NA}} \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) = \frac{NQ}{V}$

On peut donc réécrire (IV.3) :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{T_0 - T}{\tau} + \frac{NQR}{\tau} \quad (\text{IV.6})$$

Et la résoudre analytiquement :

$$\boxed{T(t) - T_0 = NQR(1 - e^{-\frac{t}{\tau}})} \quad (\text{IV.7})$$

On retrouve alors l'expression (IV.1). A s'identifie à NQR et B à τ . Les valeurs numériques déterminées à l'aide du fit des courbes expérimentales de l'échauffement des nanoantennes sont désormais reliées à des quantités physiques, on peut donc exploiter ces résultats.

IV.4 Comparaison des résultats numériques et expérimentaux

IV.4.1 Puissance absorbée par une nanoantenne Q

J'ai calculé la puissance absorbée par une nanoantenne Q en combinant les résultats expérimentaux et le modèle théorique dans le but de les comparer aux résultats des simulations numériques réalisées par Sébastien. Q s'exprime de la manière suivante :

$$Q = \frac{A}{NR} \quad (\text{IV.8})$$

A est une valeur numérique que l'on peut déterminer à partir du fit des résultats expérimentaux. Mais en considérant qu'à partir de 50 secondes l'échantillon a atteint une température stationnaire, j'ai pu calculer la température stationnaire moyenne (donc A) sur les trois séries. C'est cette valeur de A que j'ai utilisée dans les prochains calculs. Pour déterminer N , Sébastien a mesuré la densité surfacique de nanoantennes d sur l'échantillon avec le MEB (microscope à électronique à balayage) et a réalisé la moyenne sur 4 valeurs. J'ai ensuite pu en déduire le nombre de nanoantennes N via l'expression :

$$N = \frac{d \times S}{S_{NA}} \quad (\text{IV.9})$$

Où S représente la surface de moyennage considérée sur l'échantillon (ici un carré $0,5 \times 0,5$ cm) et S_{NA} la surface d'une nanoantenne. J'ai ensuite déterminé la résistance thermique R à l'aide de τ suivant l'expression :

$$R = \frac{\tau}{\rho CV} \quad (\text{IV.10})$$

ρ et C sont des valeurs prises dans la littérature (voir annexe B.1) et V est le volume de l'échantillon qui est la somme du volume de chacune des couches. Pour la couche de nanoantennes on considère que ces dernières sont réparties uniformément sur la surface et on calcule le volume équivalent de nanoantennes. τ est déterminé à partir du fit. J'ai calculé R pour les trois séries de mesures et ai fait la moyenne de ces trois valeurs. Ces résultats sont notamment présentés en annexe B.2.

Avant de calculer Q je me suis penché sur le calcul d'incertitudes. L'incertitude sur le calcul de la puissance absorbée par une nanoantenne s'écrit :

$$\frac{\Delta Q}{Q} = \sqrt{\left(\frac{\Delta N}{N}\right)^2 + \left(\frac{\Delta A}{A}\right)^2 + \left(\frac{\Delta R}{R}\right)^2} \quad (\text{IV.11})$$

$\frac{\Delta N}{N}$ est en fait égal à $\frac{\Delta d}{d}$ car j'ai seulement considéré une incertitude sur d . $\frac{\Delta R}{R}$ est égal à $\frac{\Delta \tau}{\tau}$, je n'ai pas considéré d'incertitudes sur les valeurs de ρ , C et V . (IV.11) se réécrit donc :

$$\frac{\Delta Q}{Q} = \sqrt{\left(\frac{\Delta d}{d}\right)^2 + \left(\frac{\Delta A}{A}\right)^2 + \left(\frac{\Delta \tau}{\tau}\right)^2} \quad (\text{IV.12})$$

Les valeurs d'incertitudes associées aux valeurs d , A et τ sont calculées à l'aide de l'erreur-type $\sigma_{\text{moy}} = \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$. n désigne le nombre de valeurs moyennées et σ est calculé suivant l'approximation de *Student* :

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_i^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (\text{IV.13})$$

La Figure IV.4 présente un tableau comparatif des résultats obtenus expérimentalement et numériquement. Les résultats pour le titane (Ti) n'ont pas pu être déterminés car les images MEB (de mauvaise qualité) n'ont pas pu être traitées, il faudra faire de nouvelles images. On remarque que les simulations numériques sous-estiment la puissance absorbée par une nanoantenne d'un ordre de grandeur globalement. On note également qu'une certaine hiérarchie est respectée (les nanoantennes de nickel absorbent plus d'énergie que celles en or qui elles-même absorbent plus d'énergie que les nanoantennes d'argent dans les deux cas) sauf pour les nanoantennes d'aluminium qui sont celles qui absorbent le moins d'énergie lors des simulations numériques.

Cette différence entre expérience et simulation vient en partie du fait qu'elles n'ont pas été menées dans les mêmes conditions. Premièrement le simulateur solaire illumine l'échantillon avec une puissance de 861 W/m^2 (spectre de 360 à 1600 nm) alors que lors des simulations numériques on considère une puissance de 350 W/m^2 (spectre de 875 à 2500 nm). Ensuite, le substrat n'est pas considéré lors des simulations numériques, il est pourtant présent pendant les manipulations. Aussi, les nanoantennes sont dans le vide lors des simulations numériques, ce qui n'est pas le cas lors de l'expérience. Pour finir les nanoantennes simulées numériquement mesurent 150 nm de hauteur contre 50 nm de hauteur pour les échantillons étudiés.

Avec les résultats obtenus on peut en quelque sorte s'affranchir du substrat en utilisant $T(t) - T_{ref}(t)$ au lieu de $T(t) - T_0$. J'ai donc réalisé les mêmes calculs que précédemment en utilisant les données de $T(t) - T_{ref}(t)$ mais cette fois-ci moyenné sur les trois séries de mesures comme illustré sur la Figure IV.5. En effet, j'ai dû passer par cette étape car les valeurs de température de l'échauffement de référence (donc du substrat) fluctuent de manière non négligeable suivant les séries de mesures.

La Figure IV.6 présente les résultats de puissance moyenne absorbée par une nanoantenne obtenus à partir de $T(t) - T_{ref}(t)$.

	Q moyen déterminé expérimentalement à partir de $T-T_0$ [pW]	Q déterminé numériquement [pW]
Ni	$212,49 \pm 9,54$	29,8
Ag	$104,82 \pm 17,10$	12,3
Au	$140,22 \pm 10,88$	21,3
Al	$233,50 \pm 30,37$	11,8

FIGURE IV.4 – Tableau comparatif de la puissance moyenne absorbée par une nanoantenne (en pW) déterminée expérimentalement à partir de $T(t) - T_0$ et numériquement.

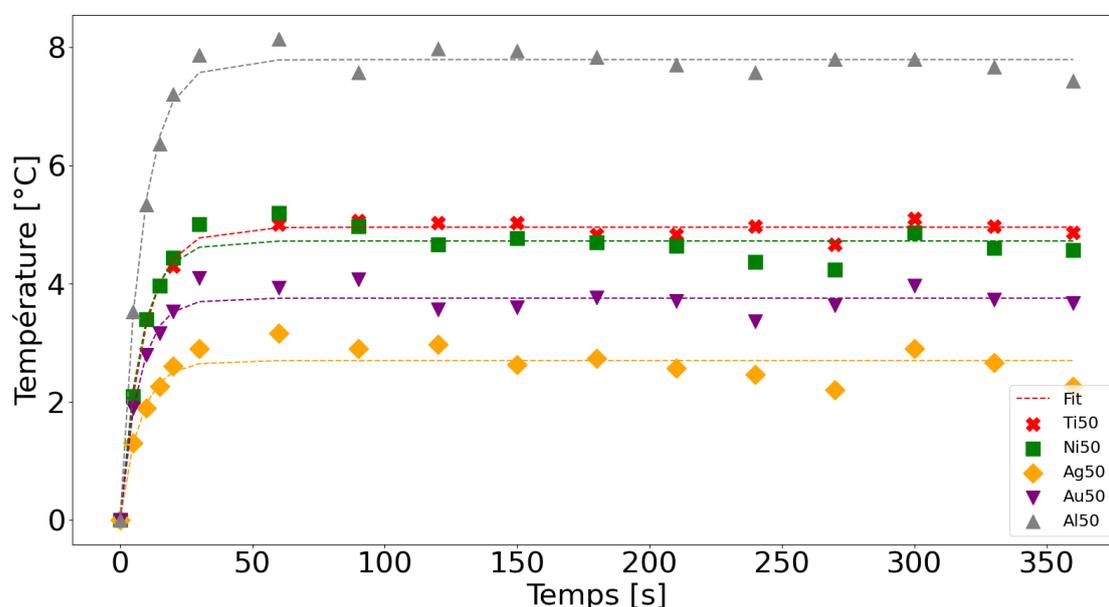


FIGURE IV.5 – Moyenne sur les trois séries de mesures de l'évolution de la température moyenne du substrat affichée par la caméra IR en fonction du temps pour différents échantillons de nanoantennes. On regarde ici l'élévation de température par rapport au substrat seul.

Les valeurs de puissance sont plus faibles que précédemment et se rapprochent des valeurs des simulations numériques. Ces résultats ne sont pas tout à fait corrects et peuvent être améliorés. En fait, la substitution de l'échauffement du substrat seul aux autres courbes, ne permet pas de modéliser les nanoantennes sans substrat. Lorsqu'on illumine les nanoantennes déposées sur les fines couches de métaux (alumine, argent) présentes sur le substrat on obtient des phénomènes de résonances optiques qui accentuent l'échauffement total. Résonances qui sont inexistantes lorsque seul le substrat est illuminé.

C'est pourquoi Sébastien travaille actuellement sur la modélisation numérique du substrat et ses résonances avec les nanoantennes. Il faudrait aussi modéliser numériquement les pertes par convection (je ne sais pas si c'est possible) dans le but de se rapprocher le plus possible des conditions expérimentales. L'illumination, quant à elle, peut être directement modifiée sur le simulateur solaire pour se rapprocher de l'illumination des simulations numériques.

	Q moyen déterminé expérimentalement à partir de $T - T_{ref}$ [pW]	Q déterminé numériquement [pW]
Ni	113,33 ± 9,54	29,8
Ag	38,19 ± 17,10	12,3
Au	63,27 ± 10,88	21,3
Al	141,26 ± 30,37	11,8

FIGURE IV.6 – Tableau comparatif de la puissance moyenne absorbée par une nanoantenne (en pW) déterminée expérimentalement à partir de $T(t) - T_{ref}(t)$ et numériquement.

IV.4.2 Élévation de température d'une nanoantenne

J'ai également calculé l'élévation de température d'une nanoantenne par rapport à sa température initiale en utilisant $T(t) - T_0 := \Delta T$ et par rapport au substrat avec $T(t) - T_{ref}(t) := \Delta T_{ref}$. Pour calculer ces différences de températures il suffit de diviser la température stationnaire (donc A) par le nombre de nanoantennes N sur l'échantillon.

$$\Delta T = \frac{A}{N} \quad (\text{IV.14})$$

Je précise que A est bien la température stationnaire moyenne et donc ΔT et ΔT_{ref} sont des températures moyennes. L'incertitude I sur la température s'écrit :

$$I = \sqrt{\left(\frac{\Delta A}{A}\right)^2 + \left(\frac{\Delta N}{N}\right)^2} \times \Delta T = \sqrt{\left(\frac{\Delta A}{A}\right)^2 + \left(\frac{\Delta d}{d}\right)^2} \times \Delta T \quad (\text{IV.15})$$

La Figure IV.7 présente un comparatif des résultats de ΔT et ΔT_{ref} . L'élévation de température est de l'ordre de la centaine de nK dans les deux cas.

	ΔT pour une nanoantenne [nK]	ΔT_{ref} pour une nanoantenne [nK]
Ni	272,09 ± 12,04	128,40 ± 6,23
Ag	123,04 ± 9,85	41,94 ± 3,68
Au	158,06 ± 11,12	65,61 ± 5,04
Al	284,85 ± 27,32	170,10 ± 16,57

FIGURE IV.7 – Tableau comparatif des élévations de température d'une nanoantenne par rapport à sa température initiale (ΔT) et par rapport au substrat (ΔT_{ref}).

Les nanoantennes en aluminium sont celles qui chauffent le plus, suivies de celles en nickel, en or et enfin en argent. On remarque que la hiérarchie est la même que pour les résultats expérimentaux

de la puissance moyenne absorbée. Plus une nanoantenne absorbe d'énergie, plus elle chauffe, ce qui est plutôt logique. Il semblerait donc qu'il y ait une erreur de calcul sur les simulations numériques de l'aluminium. Les nanoantennes constituées de ce dernier devrait être celles qui absorbent le plus d'énergie comme nous le dit l'expérience. Malheureusement les valeurs numériques d'élevation de température n'ont pas encore pu être calculées. Il pourrait cependant être intéressant de le faire dans un futur proche dans le but de voir si les nanoantennes en aluminium sont celles qui chauffent le plus, donc en accord avec l'expérience, ou bien celles qui chauffent le moins, dans la continuité des simulations numériques sur la puissance moyenne absorbée par une nanoantenne Q .

Tous ces résultats peuvent encore être améliorés en modifiant le set-up et le protocole dans le but de réduire au maximum les sources de pollutions thermiques extérieures et les sources d'erreurs liées aux calculs. Voici une liste des principales sources de pollutions et d'erreurs qui conduisent à une non reproductibilité des mesures :

1. Le support en plastique qui chauffe durant la manipulation et induit des pertes par conduction.
2. La zone de moyennage utilisée est un carré de 0.5×0.5 cm au centre de l'échantillon pour être en accord avec le modèle théorique. Lorsqu'on établit le modèle on fait l'approximation que la température est uniforme dans le volume considéré. J'ai donc moyenné au centre de l'échantillon car la température y est quasi-uniforme mais cela n'est physiquement pas pertinent car tous les calculs qui en découlent sont basés sur cette surface. Par exemple les pertes thermiques R sont les pertes de cette fameuse zone mais ce qui nous intéresse ce sont les pertes de tout l'échantillon. Il faudrait donc moyenné sur tout l'échantillon mais la température n'est pas uniforme dans cette zone, comme illustré sur la Figure IV.3 b). Il faut donc faire un compromis.
3. Le simulateur solaire chauffe et émet donc un certain rayonnement polluant dans le MIR.
4. La caméra émet elle aussi un rayonnement qui est réfléchi par l'échantillon et donc détecté par la caméra elle-même.
5. Le set-up n'est pas fixé mécaniquement.

IV.5 Modification du set-up et du protocole

J'ai pu remédier à certaines des sources de pollutions et d'erreurs en modifiant le set-up et le protocole. La Figure IV.8 présente le nouveau set-up. Le simulateur solaire et la caméra sont désormais fixés, le support de l'échantillon est en polystyrène qui est un très bon isolant thermique et enfin j'ai disposé un filtre MIR entre le simulateur solaire et l'échantillon. Ce filtre est un wafer de verre, le spectre de transmission de ce dernier est nul à partir de 5 microns.

Le spectre utilisé par le simulateur solaire n'est plus le spectre AM1.5G mais un spectre de 800 à 1600 nm de 254 W/m^2 . En effet, c'est en partie dans cette gamme spectrale que les photons incidents ne sont pas absorbés par la cellule photovoltaïque. Ce spectre est illustré en annexe A.2. Le protocole a également été modifié :

1. Je laisse chauffer le simulateur solaire pendant 20 minutes (15 minutes minimum conseillées par la documentation).
2. Avant de prendre chaque photo il faut toujours recalibrer la caméra en appuyant sur le bouton A (la caméra se recalibre automatiquement toutes les minutes mais on peut sélectionner une option pour effectuer ce recalibrage à n'importe quel moment).
3. Je prends en photo le $T(0) = T_0$ de l'échantillon sans illumination du simulateur solaire, en déplaçant ce dernier hors du montage.
4. Je prends ensuite des photos d'un échantillon à des temps différents pendant 6 minutes (ici pour 5, 10, 15, 20, 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 240, 270, 300, 330, 360 secondes).
5. Je réitère l'expérience avec les autres échantillons.
6. Pendant le changement d'échantillon le simulateur solaire est déplacé hors du montage.
7. Je traite ensuite numériquement les photos à l'aide du logiciel IRSoft.

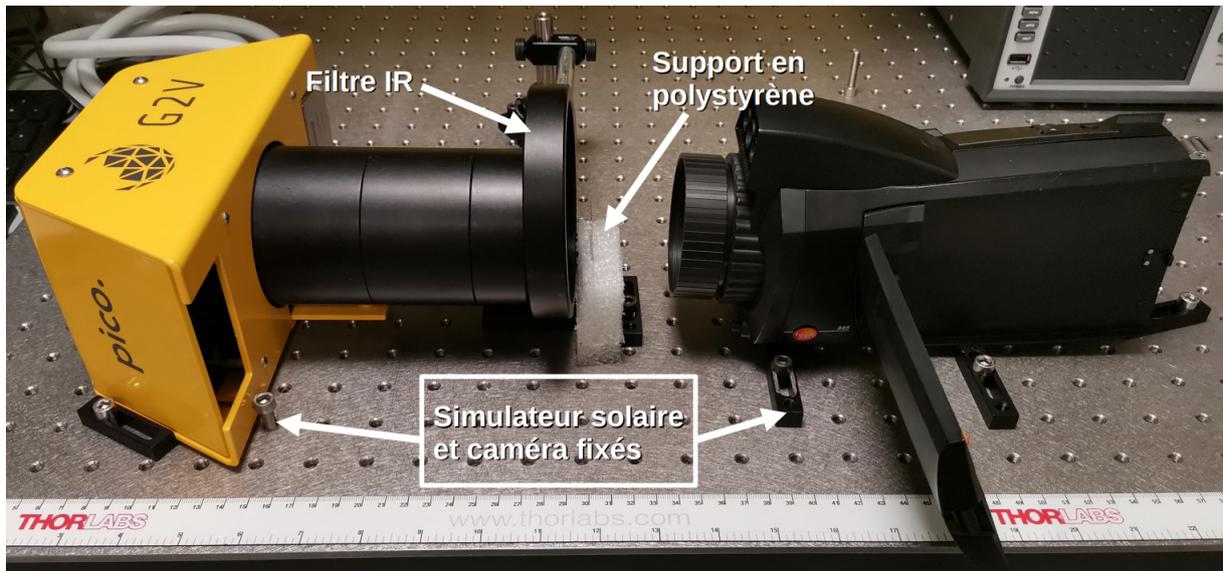


FIGURE IV.8 – Nouveau montage de la manipulation de caractérisation de l'échauffement des échantillons de nanoantennes.

8. Je définis une zone de moyennage (ici tout l'échantillon en utilisant le moyennage "polygone" qui permet de dessiner la zone souhaitée à la main, voir Figure IV.9 b)) qui sera copiée sur toutes les autres photos pour un même échantillon.
9. Je récupère la valeur moyenne de température pour chaque image de tous les échantillons.

IV.6 Résultats finaux

La Figure IV.9 a) présente les nouveaux résultats de l'échauffement. Évidemment, la puissance d'illumination étant considérablement réduite, la température stationnaire des différents échantillons est réduite en conséquence.

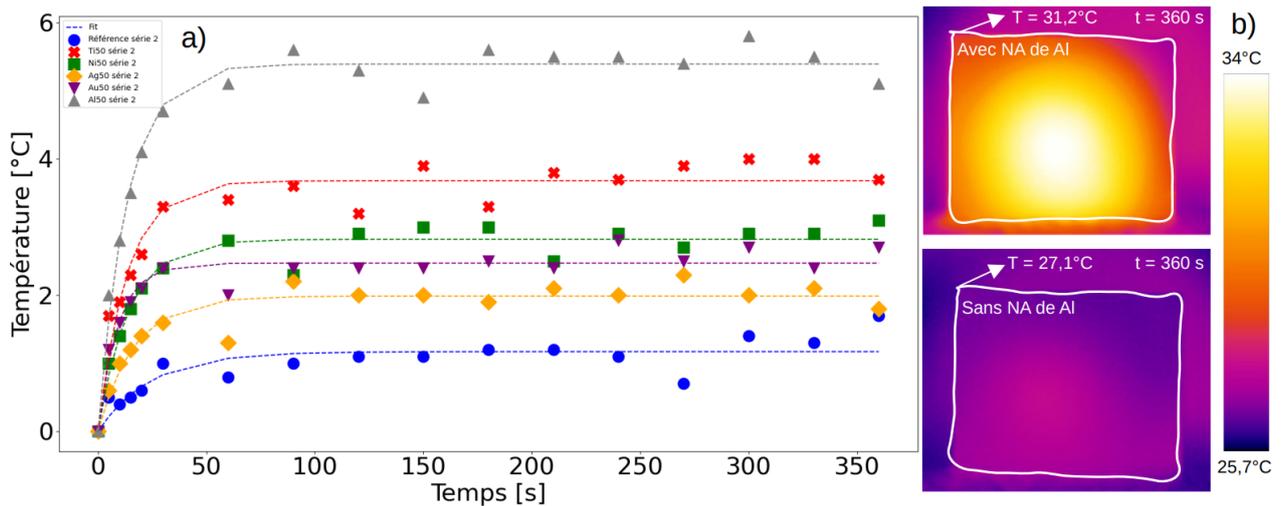


FIGURE IV.9 – a) Évolution de la température moyenne du substrat affichée par la caméra IR en fonction du temps pour différents échantillons de nanoantennes. On regarde ici l'élévation de température par rapport au substrat seul. Le spectre d'illumination est compris entre 800 et 1600 nm avec une puissance de 254 W/m^2 . b) Comparaison entre une image infrarouge de la face arrière d'un échantillon de nanoantennes d'aluminium et une image infrarouge de la face arrière d'un échantillon sans nanoantennes. La palette de couleurs utilisée est "Fer" car elle permet une meilleure visualisation de l'échauffement.

Pour des nanoantennes d'aluminium l'élévation de température est de 4.1°C par rapport à la température du substrat sans les nanoantennes à des temps égaux, contre 8.7°C précédemment. Aussi, on peut noter que l'élévation de température lors des 50 premières secondes d'illumination est beaucoup moins brutale. Seule celle de l'aluminium est abrupte. Il ne faut pas oublier que cette fois-ci je calcule la température moyenne sur tout l'échantillon, voir Figure IV.9 b). La température n'étant pas homogène sur tout l'échantillon ce moyennage joue aussi un rôle dans la diminution des températures. La Figure IV.10 présente les tableaux comparatifs entre l'expérience et les simulations de la puissance moyenne absorbée par une nanoantenne pour $T(t) - T_0$ et $T(t) - T_{ref}(t)$. Les résultats de résistance thermique associés sont disponibles en annexe B.3.

	Q moyen déterminé expérimentalement à partir de T-T0 [pW]	Q déterminé numériquement [pW]		Q moyen déterminé expérimentalement à partir de T-Tref [pW]	Q déterminé numériquement [pW]
Ni	6,24 ± 0,60	29,8	Ni	5,53 ± 0,59	29,8
Ag	1,80 ± 0,39	12,3	Ag	1,50 ± 0,42	12,3
Au	3,70 ± 0,88	21,3	Au	3,63 ± 0,49	21,3
Al	9,75 ± 1,14	11,8	Al	9,21 ± 1,80	11,8

FIGURE IV.10 – Tableaux comparatifs de la puissance moyenne absorbée par une nanoantenne (en pW) déterminée expérimentalement, à partir de $T(t) - T_0$ et de $T(t) - T_{ref}(t)$, et numériquement. Le spectre d'illumination est compris entre 800 et 1600 nm avec une puissance de 254 W/m².

On voit que l'ordre de grandeur des résultats expérimentaux de la puissance absorbée par une nanoantenne est le pW. Les résultats numériques surestiment donc Q d'un ordre de grandeur. Cependant cette argumentation n'a pas grand intérêt compte tenu du fait que les conditions d'illumination de l'échantillon entre l'expérience (254 W/m²) et les simulations (350 W/m²) sont différentes. En revanche, on note que la hiérarchie Al, Ni, Au, Ag est à nouveau respectée, ce qui me conforte dans l'idée que la simulation numérique sur la puissance absorbée par une nanoantenne d'aluminium est probablement erronée. Pour que les comparaisons entre simulations et expériences soient plus pertinentes il faudrait que les conditions d'illuminations soient exactement les mêmes (même puissance surfacique et gamme de longueur d'onde). Les résultats d'élévation de température, présentés sur la Figure IV.11, sont dans la même lignée et de l'ordre de la dizaine de nK. Les nanoantennes en aluminium sont toujours celles qui chauffent le plus et celles en argent le moins.

Finalement, il va sans dire que les nanoantennes en aluminium sont les plus efficaces. Elles ont la plus grande élévation de température : +13°C par rapport à sa température initiale avec l'illumination du spectre AM1.5G et +5°C avec l'illumination du spectre 800-1600 nm. Le nickel peut aussi être un bon compromis : +10°C par rapport à sa température initiale avec l'illumination du spectre AM1.5G et +3°C avec l'illumination du spectre 800-1600 nm. Nous n'avons que très peu d'information concernant le titane mais la Figure IV.3 prouve qu'il pourrait lui aussi être un bon candidat. Aussi pour approfondir ces résultats, il faudrait réaliser les simulations numériques et l'expérience dans des conditions identiques (même illumination, même substrat, même taille de nanoantennes, et le nec plus ultra serait de modéliser les courants de convections). Il semble également que les simulations numériques sur les nanoantennes d'aluminium soient erronées car les résultats ne collent pas aux résultats expérimentaux qui, par pure intuition physique, ont l'air corrects.

	ΔT pour une nanoantenne [nK]	ΔT_{ref} pour une nanoantenne [nK]
Ni	$12,90 \pm 0,59$	$7,21 \pm 0,39$
Ag	$4,98 \pm 0,42$	$1,77 \pm 0,21$
Au	$6,65 \pm 0,49$	$2,99 \pm 0,28$
Al	$18,76 \pm 1,80$	$14,22 \pm 1,38$

FIGURE IV.11 – Tableau comparatif des élévations de température d’une nanoantenne par rapport à sa température initiale (ΔT) et par rapport au substrat (ΔT_{ref}). Le spectre d’illumination est compris entre 800 et 1600 nm avec une puissance de 254 W/m².

V – Conclusion et perspectives

La première moitié de mon stage s’est portée sur la recherche d’une méthode de détermination de l’émissivité et sur la compréhension du fonctionnement de la caméra. Des recherches bibliographiques ont été menées, suivies de nombreux tests n’étant pas toujours concluants. En effet, l’émissivité est une quantité difficile à mesurer du fait de sa dépendance en λ , T et θ . J’ai finalement réussi à avoir des résultats satisfaisants, notamment grâce aux précieux conseils d’Inès Massiot et Sébastien Hanauer. La seconde moitié du stage s’est déroulée selon deux axes :

1. La mise au point d’un montage de caractérisation de l’échauffement des nanoantennes à l’aide d’un simulateur solaire, d’une caméra thermique infrarouge et d’un logiciel de traitement d’images.
2. La comparaison entre les résultats numériques et expérimentaux à l’aide d’un modèle théorique.

De nombreuses séries de mesures ont été réalisées, les résultats obtenus ont nourri les différentes améliorations du montage et inversement. En effet, plusieurs modifications ont été effectuées sur le montage. Les ajouts d’un filtre IR et d’un support en polystyrène ont notamment permis de réduire les pollutions par rayonnement et les pertes par conduction. La fixation du set-up offre, quant à elle, une meilleure reproductibilité des mesures. Il reste néanmoins quelques approximations que je n’ai pas évoquées. En effet, le calcul de l’élévation de température d’une nanoantenne consiste à diviser la température stationnaire par le nombre de nanoantennes. En faisant cela on considère alors que la température de la nanoantenne sous illumination en face avant est strictement égale à la température locale du substrat en face arrière. Cette hypothèse n’est pas correcte car il y aura forcément des pertes thermiques lors de la traversée du substrat. Aussi, lorsqu’on calcule la température moyenne sur tout l’échantillon on modifie le calcul de N le nombre de nanoantennes sur l’échantillon. Je rappelle que cette quantité s’exprime comme suit :

$$N = \frac{d \times S}{S_{NA}} \quad (\text{V.1})$$

d et S_{NA} sont fixés mais S , la surface sur laquelle on moyenne, change. Cela veut donc dire que le N calculé est en fait le nombre de nanoantennes si elles étaient réparties uniformément sur tout l’échantillon. Hors ce n’est pas le cas, on surestime donc le nombre de nanoantennes et, par conséquent, sous-estime la puissance absorbée Q et l’élévation de température ΔT . Cet argument va donc à l’encontre du moyennage sur tout l’échantillon.

Enfin, mes travaux ne se sont finalement portés que sur les prémices du projet de caractérisation. Dans la suite de ce projet, il sera intéressant de se pencher sur la manière dont la chaleur se diffuse dans les diverses couches de l’interface photothermique.

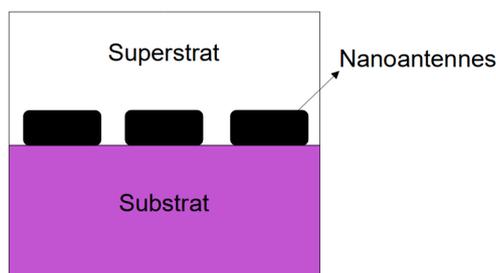


FIGURE V.1 – Schéma de l’interface photo-thermique

Comme le montre la Figure V.1, les nanoantennes sont déposées sur un substrat de conductivité thermique κ_2 et recouvertes d’un superstrat de conductivité thermique κ_1 . La source lumineuse illumine donc le superstrat. Il pourra alors être intéressant d’observer comment se comporte l’échauffement

du substrat en fonction de la valeur de κ_1 . Idéalement on voudrait $\kappa_1 \ll \kappa_2$ pour qu'un maximum de chaleur se déplace dans le substrat. La finalité de cette caractérisation est de déterminer la résistance thermique R_{th} de l'ensemble de l'interface photo-thermique (superstrat + nanoantennes + substrat).

Ce stage m'a permis d'appréhender ce qu'est la recherche, au jour le jour, dans un des plus gros laboratoires du CNRS. J'ai pu mettre en pratique les connaissances, théoriques et surtout expérimentales, acquises tout au long de mon cursus universitaire. J'ai également manipulé plusieurs appareils pour la première fois, comme la caméra thermique infrarouge ou le simulateur solaire. J'ai aussi suivi une formation sécurité laser et ai été formé à la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier sur deux types de détecteurs (avec et sans microscope). Ces formations m'ont permis d'accéder aux salles de caractérisation et d'effectuer les manipulations en totale autonomie. Ce stage m'a conforté dans l'idée de poursuivre mon master avec une thèse. La forte dominante expérimentale de ce stage m'ayant beaucoup plu, je pense m'orienter sur une thèse à dominante expérimentale elle aussi. Aussi, je remercie Inès Massiot et Sébastien Hanauer pour avoir pris le temps de relire plusieurs fois ce rapport et d'avoir assisté à mes répétitions. Leurs précieux conseils m'ont permis de grandement améliorer ma façon de rédiger et de présenter mes travaux. Je remercie également Adnen Mlayah pour son aide sur la question du modèle théorique. Enfin, je remercie plus généralement toute l'équipe PHOTO qui m'a très bien accueilli durant ces 4 mois de stage.

Bibliographie

- [1] Priscilla HUEN et Walid A. DAOUD. “Advances in hybrid solar photovoltaic and thermoelectric generators”. en. In : **Renewable and Sustainable Energy Reviews** 72 (mai 2017), p. 1295-1302. ISSN : 13640321. DOI : 10.1016/j.rser.2016.10.042. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1364032116306967> (visité le 02/06/2022).
- [2] Giovanni Maria CARLOMAGNO et Gennaro CARDONE. “Infrared thermography for convective heat transfer measurements”. en. In : **Experiments in Fluids** 49.6 (déc. 2010), p. 1187-1218. ISSN : 0723-4864, 1432-1114. DOI : 10.1007/s00348-010-0912-2. URL : <http://link.springer.com/10.1007/s00348-010-0912-2> (visité le 01/06/2022).
- [3] Isabelle RIBET. “Une caméra infrarouge”. fr. In : **Photoniques** 105 (nov. 2020), p. 50-52. ISSN : 1629-4475, 2269-8418. DOI : 10.1051/photon/202010550. URL : <https://www.photoniques.com/10.1051/photon/202010550> (visité le 02/06/2022).
- [4] Robert P. MADDING. “Emissivity measurement and temperature correction accuracy considerations”. en. In : sous la dir. de Dennis H. LEMIEUX et John R. SNELL Jr. Orlando, FL, mars 1999, p. 393-401. DOI : 10.1117/12.342307. URL : <http://proceedings.spiedigitallibrary.org/proceeding.aspx?articleid=987186> (visité le 01/06/2022).
- [5] Jean-Jacques GREFFET. “La loi de kirchhoff”. fr. In : **Photoniques** 105 (nov. 2020), p. 46-49. ISSN : 1629-4475, 2269-8418. DOI : 10.1051/photon/202010546. URL : <https://www.photoniques.com/10.1051/photon/202010546> (visité le 02/06/2022).
- [6] Bin ZHAO et al. “Is it possible for a photovoltaic-thermoelectric device to generate electricity at night ?” en. In : **Solar Energy Materials and Solar Cells** 228 (août 2021), p. 111136. ISSN : 09270248. DOI : 10.1016/j.solmat.2021.111136. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927024821001781> (visité le 02/06/2022).
- [7] Engineering TOOLBOX. “Emissivity Coefficients common Products”. en. In : (2003). URL : https://www.engineeringtoolbox.com/emissivity-coefficients-d_447.html.
- [8] Xin WANG et al. “Measurement of the thermophysical properties of self-suspended thin films based on steady-state thermography”. en. In : **Optics Express** 28.10 (mai 2020), p. 14560. ISSN : 1094-4087. DOI : 10.1364/OE.392198. URL : <https://opg.optica.org/abstract.cfm?URI=oe-28-10-14560> (visité le 02/06/2022).

A – Simulateur Solaire

J'ai utilisé comme source d'illumination lors des manipulations de caractérisation de l'échauffement des échantillons et des nanoantennes un simulateur solaire à LEDs, le modèle Pico de G2V Optics. Le spectre émis par le simulateur est une approximation du spectre AM1.5G. Un comparatif des deux spectres est présenté sur la Figure A.1 :

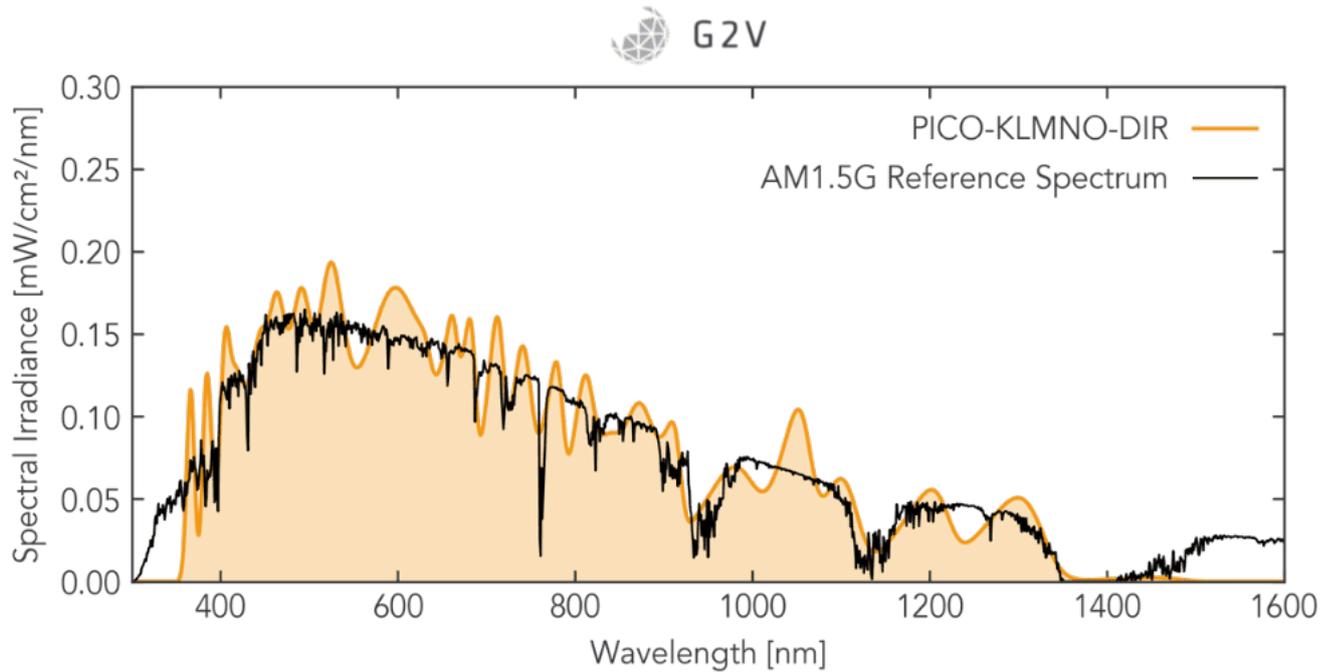


FIGURE A.1 – Comparatif des spectres AM1.5G du simulateur solaire et du soleil.

L'illumination du simulateur solaire est assurée par des LEDs. Ces LEDs sont divisées en plusieurs groupes. Chacun des ces groupes va émettre dans une certaine gamme de longueurs d'onde. Le nombre de LEDs dans chaque groupe est choisi de manière à recréer le spectre attendu.

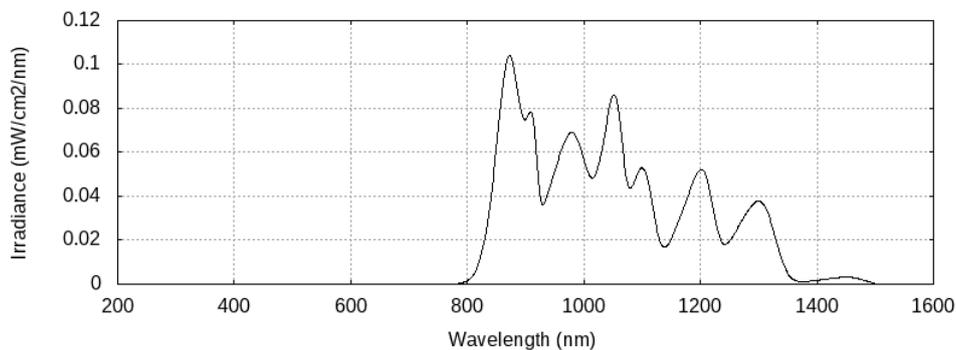


FIGURE A.2 – Spectre aménagé du simulateur solaire. Bande spectrale de 800 à 1600 nm et une puissance de 254 W/m^2 .

B – Résistance thermique

La résistance thermique des échantillons est calculée à partir de τ de la manière suivante :

$$R = \frac{\tau}{\rho CV} \quad (\text{B.1})$$

Les valeurs de ρ et C sont tirées de la littérature. La Figure B.1 explicite ces valeurs :

	ρ [kg/m ³]	C [J/kgK]
Ti	4510	520
Ni	8902	440
Ag	10500	234
Au	19300	128
Al	2689,9	897
Al ₂ O ₃	3970	795,5
Cr	2230	830
Verre borosilicate	7500	450

FIGURE B.1 – Répertoire des valeurs de masse volumique ρ et capacité calorifique massique C utilisées lors du calcul de la résistance thermique R .

J'ai donc ensuite calculé les valeurs des résistances thermiques pour $T - T_0$ et $T - T_{ref}$ sous le spectre d'illumination AM1.5G, ces résultats sont présentés sur la Figure B.2 :

Résistance thermique R calculée à partir de τ pour T-T0 (spectre AM1.5G) [K/W]					Résistance thermique R moyenne calculée à partir de τ pour T-Tref (spectre AM1.5G) [K/W]
	Série 1	Série 2	Série 3	Moyenne	
Ti	1051,1	1565,9	1261,6	1292,87	1302,96
Ni		1270,7	1290,2	1280,45	1132,98
Ag	928,6	1492,5	1100,4	1173,83	1098,20
Au	1128,3	1190,6	1062,9	1127,27	1036,99
Al	1087,5	1432,2	1140,1	1219,93	1204,18

FIGURE B.2 – Valeurs de résistances thermiques pour $T - T_0$ et $T - T_{ref}$ sous le spectre d'illumination AM1.5G.

Enfin, voici les résultats des résistances thermiques pour $T - T_0$ et $T - T_{ref}$ sous le spectre d'illumination 800-1600 nm, illustrés la Figure B.3 :

Résistance thermique R calculée à partir de τ pour T-T0 (spectre 800-1600 nm) [K/W]					Résistance thermique R moyenne calculée à partir de τ pour T-Tref (spectre 800-1600 nm) [K/W]
	Série 1	Série 2	Série 3	Moyenne	
Ti	1681,95	1961,18	2270,87	1971,33	1313,79
Ni	1767,19	2066,12	2366,90	2066,74	1303,13
Ag	2035,12	2418,93	3830,67	2761,56	1173,11
Au	1447,88	1339,05	2606,09	1797,67	823,93
Al	2130,17	1957,91	1682,85	1923,64	1543,68

FIGURE B.3 – Valeurs de résistances thermiques pour $T - T_0$ et $T - T_{ref}$ sous le spectre d'illumination 800-1600 nm.

NB : Les valeurs de résistance thermique données plus haut sont toutes arrondies au centième. Or, le calcul de R étant intermédiaire, la plupart des valeurs utilisées possèdent jusqu'à 6 chiffres après la virgule. Ces valeurs sont stockées dans le fichier Excel nommé *Donnees-echauffement-NA* disponible dans Partage Photo.