

Spectroscopie térahertz dans le domaine temporel de nano composés de noir de carbone et de graphène

par

Rémi BLANC

RAPPORT DE PROJET PRÉSENTÉ À L'ÉCOLE DE TECHNOLOGIE
SUPÉRIEURE COMME EXIGENCE PARTIELLE À L'OBTENTION DE LA
MAÎTRISE AVEC PROJET EN GÉNIE DE LA PRODUCTION
AUTOMATISÉE
M. Ing.

MONTREAL, LE 19 SEPTEMBRE 2019

ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE
UNIVERSITÉ DU QUÉBEC



rémi blanc, 2019

REMERCIEMENTS

Je remercie toutes les personnes qui ont aidé à la réalisation de ce projet. Tout d'abord mon directeur de recherche, M. Blanchard pour la mise en place du sujet et son accompagnement tout au long du projet. Ensuite l'ensemble des membres du laboratoire de technologies térahertz pour leur intégration et leur aide précieuse. Enfin le professeur Mme. Plamondon pour m'avoir fourni les échantillons de cette étude.

D'autre part, j'aimerais l'ensemble des personnes qui n'ont pas influencé directement le projet mais sans leur soutien rien n'aurait été possible. Je pense particulièrement à tout ceux que j'ai côtoyé au Canada et qui m'ont aidé à m'intégrer et aimer ce nouveau pays. Je pense aussi à ma famille qui ont soutenu mes études longues et m'ont aidé financièrement à les finir.

Spectroscopie térahertz dans le domaine temporel de poudre de carbone sous forme de noir de carbone et de graphène

Rémi BLANC

RÉSUMÉ

Cette étude de caractérisation de matériaux présente une approche par spectroscopie térahertz dans le domaine temporel pour l'analyse d'échantillons de nano composés. Deux jeux d'échantillons ont été préparés à partir d'une matrice polymère à laquelle on a ajouté des particules de carbone sous forme de noir de carbone et du graphène. Par comparaison du signal térahertz transmis à travers l'air et à travers l'échantillon, on en extrait des caractéristiques optiques et électrique du matériau. Ces résultats sont ensuite exploités dans l'objectif de proposer une méthode de contrôle après fabrication de tels nano composés.

Time-domain terahertz spectroscopy of carbon particles in form of carbon black and graphene

Rémi BLANC

ABSTRACT

This study presents a time-domain terahertz spectroscopy approach for nano compound characterization. Two sets of samples were prepared from a polymer matrix embedded with carbon particles. These particles come in carbon black and graphene structures. Comparing the terahertz signal transmitted through neat air and through the sample allows us to extract optical and electrical characteristics of the material. Then, the results are exploited in order to propose a control method in the production of such nano compounds.

TABLE DES MATIÈRES

Page

INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1 – REVUE DE LITTÉRATURE	3
1.1. Méthodes de génération des ondes térahertz.....	3
1.1.1. Des ondes visibles aux ondes térahertz	3
1.1.2. Sources de rayonnement térahertz optiques	5
1.1.3. Autres sources de rayonnement térahertz.....	8
1.2. Spectroscopie térahertz : principe et applications.....	10
1.2.3. Principe de la spectroscopie térahertz dans le domaine temporel appliquée aux solides	10
1.2.2. Autres techniques de spectroscopie térahertz et applications.....	13
CHAPITRE 2 - MÉTHODOLOGIE.....	15
2.1. Échantillons de polymères : préparation et tests préliminaires	15
2.1.1. Préparation des polymères contenant des poudres	15
2.1.2. Caractérisation préliminaire	18
2.2. Caractérisation par spectroscopie térahertz dans le domaine temporel.....	22
2.2.1. Spectroscopie térahertz.....	22
2.2.2. Calcul des caractéristiques optiques et électriques.....	23
2.2.3. Programmation pour le traitement des données THz-TDS	24
CHAPITRE 3 - RÉSULTATS	27
3.1. Résultats et traitement des données expérimentales	27
3.1.1. Application de traitement des données	27
3.1.2. Réponses temporelles et spectrales.....	28
3.1.3. Caractéristiques optiques des matériaux.....	33
3.1.4. Caractéristiques électriques	37
3.2. Amélioration des résultats et étude approfondie de la conductivité.....	39
3.2.1. Ajustement de courbe pour l'absorption	40
3.2.2. Modèle de Drude-Smith de la conductivité.....	41
CONCLUSION.....	45

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	47
ANNEXE 1 – Extrait d’un fichier de mesures expérimentales	
ANNEXE 2 – Protocole expérimental (THz-TDS d’échantillons G).....	1
ANNEXE 3 – Présentation du fonctionnement de l’application	1
ANNEXE 4 – Ajustement de courbes	1
ANNEXE 5 – Modèle de Drude-Smith de la conductivité complexe	1

LISTE DES TABLEAUX

	Page
Tableau 2.1 Composition et épaisseur moyenne des échantillons testés.....	17
Tableau 3.1 Caractéristiques principales de mesures pour chacun des groupes d’échantillons.....	28

LISTE DES FIGURES

	Page
Figure 1.1	Domaines d'ondes électromagnétiques principaux autour du domaine du visible.....3
Figure 1.2	Analogie entre l'expérience de Hertz et les premières expériences THz à base de photo commutateurs.....5
Figure 1.3	Schéma simplifié d'un montage de spectroscopie THz.....10
Figure 1.4	Spectre d'absorption de la vapeur d'eau (40% d'humidité) entre 0,1 et 1,8 THz.....11
Figure 1.5	Schéma de la zone de propagation THz dans le cas d'une spectroscopie en réflexion.....13
Figure 1.6	Principe de l'effet Fabry-Pérot dans un échantillon d'épaisseur L.....13
Figure 2.1	Échantillons de nano composés de graphène préparés au préalable.....15
Figure 2.2	Images SEM de l'échantillon CB25 obtenues avec un grossissement 10k et 50k.....18
Figure 2.3	Comportement de la fonction diélectrique réelle et imaginaire sur la plage 10^{-2} à 10^6 Hz des échantillons CB.....18
Figure 2.4	Mise en évidence d'un seuil de percolation par la mesure de la conductivité DC.....19

Figure 2.5	Image SEM de l'échantillon G 12.....	20
Figure 2.6	Comportement de la fonction diélectrique réelle et imaginaire sur la plage 10^{-2} à 10^5 Hz des échantillons G 0 à G 12.....	20
Figure 2.7	Évolution de la conductivité DC des échantillons G 0 à G 12 en fonction de leur composition.....	21
Figure 2.8	Schéma de l'installation optique complète pour l'expérience de THz-TDS....	22
Figure 2.9	Schéma des étapes du programme d'extraction et traitement des données comportant les données et paramètres ajustables ainsi que les données obtenues et exploitables.....	26
Figure 3.1	Captures d'écran de l'application de traitement des données.....	27
Figure 3.2	Réponses temporelles $e_{ref}(t)$ et $e_{sam}(t)$ des échantillons CB issues de deux séries de mesures différentes.....	29
Figure 3.3	Réponses temporelles $e_{ref}(t)$ et $e_{sam}(t)$ des échantillons G issues de trois séries de mesures différentes.....	30
Figure 3.4	Réponse temporelle $e_{ref}(t)$ de l'échantillon CB 5 sur laquelle on aperçoit l'écho de l'onde principale.....	30
Figure 3.5	Réponses spectrales E_{ref} et E_{sam} des échantillons CB issues de deux différentes séries de mesures.....	31
Figure 3.6	Réponses spectrales E_{ref} et E_{sam} des échantillons G issues de trois différentes séries de mesures.....	32
Figure 3.7	Module de transmission A de l'onde THz à travers les échantillons CB et G.	33

Figure 3.8	Retard de phase φ de l'onde THz à travers les échantillons CB et G.....	33
Figure 3.9	Retard de phase φ de l'onde THz à travers les échantillons G sans correction du déroulement de phase.....	34
Figure 3.10	Indice de réfraction n des échantillons CB et G dans le domaine THz.....	35
Figure 3.11	Coefficient d'absorption α des échantillons CB et G dans le domaine THz..	35
Figure 3.12	Coefficient d'extinction κ des échantillons CB et G dans le domaine THz...	36
Figure 3.13	Permittivité relative ε_1 des échantillons CB et G dans le domaine THz.....	37
Figure 3.14	Perte diélectrique ε_2 des échantillons CB et G dans le domaine THz.....	37
Figure 3.15	Conductivité réelle σ_1 des échantillons CB et G dans le domaine THz.....	38
Figure 3.16	Conductivité imaginaire σ_2 des échantillons CB et G dans le domaine THz.	39
Figure 3.17	Exemple de l'ajustement de courbe appliqué aux indices de réfraction n et coefficients d'absorption α des échantillons CB et des résultats sur la conductivité complexe.....	40

LISTE DES ABRÉVIATIONS, SIGLES ET ACRONYMES

PNC	Nano composite de polymère – <i>Polymer nanocomposite</i>
CB	Noir de carbone – <i>Carbon black</i>
G	Graphène
TEM	Microscopie électronique en transmission - <i>Transmission electron microscopy</i>
SAXS	Diffusion de rayons X aux petits angles – <i>Small angle X-ray scattering</i>
THz-TDS	Spectroscopie térahertz dans le domaine temporel – <i>Time-domain terahertz spectroscopy</i>
THz	Térahertz (utilisé pour décrire le domaine d'onde en plus de l'unité de fréquence)
LT-GaAs	Gallium-arsenic cristallisé à basse température - <i>low-temperature grown GaAs</i>
DFG	Génération par différence de fréquence
Ti	Titanium
SEM	Microscopie électronique à balayage – <i>scanning electron microscopy</i>

INTRODUCTION

Les nano composites de polymère (*polymer nanocomposite* – PNC) s’obtiennent par l’ajout d’un ou plusieurs composés sous forme de nanoparticules dans un ou plusieurs polymères. Ces composés peuvent être de natures différentes incluant carbone, céramique, métal et/ou autres. Avant l’utilisation de charges nanométriques, on greffait des particules micrométriques aux matrices polymères. Or ces particules de trop grosse taille rendaient les matériaux plus fragiles aux sollicitations mécaniques. Les avancées dans le domaine des nanomatériaux permettent désormais de palier à ce problème et d’améliorer les propriétés physiques des polymères (mécaniques, thermiques, optiques, électriques...) selon l’utilisation souhaitée [1] : la faible taille des particules permet en outre une meilleure homogénéisation de ces caractéristiques dans le matériau ainsi qu’une meilleure interaction chimique entre les particules et le polymère.

Récemment on observe un attrait pour les nano composés carbone, incluant le noir de carbon (*carbon black* – CB) et particulièrement le graphène (G). Le premier est retrouvé essentiellement en tant que pigment dans la fabrication d’encre et de peintures mais aussi comme charge dans certains matériaux tels que le caoutchouc de pneus. L’ajout de ce composé dans des matériaux polymères permet ainsi d’en changer la coloration (applications en imprimerie par exemple) mais aussi de transférer certaines propriétés du carbone au matériau (opacité, conductivité, augmentation du point de fusion...). Le G est composé de feuilles d’atomes de carbone liés, lui procurant des caractéristiques physiques uniques [2]. C’est pourquoi de nombreux PNC intégrant du graphène ont été mis au point pour de nombreuses applications fonctionnelles [3, 4] ou en biomédical par exemple [5, 6].

Les applications de tels matériaux nécessitent parfois des propriétés électriques spécifiques, et donc un contrôle précis en fabrication. Le choix peut être porté sur la vérification de la composition ou des caractéristiques physiques du PNC. Dans le premier cas

le standard est l'utilisation de la microscopie électronique en transmission (*transmission electron microscopy* – TEM) donnant une image directe de la dispersion de nano particules dans la matrice (offrant alors la possibilité de quantifier la densité [7]). Des problèmes de contrastes ou de superposition de particules peuvent cependant complexifier l'étude. Une autre méthode par diffusion de rayons X aux petits angles (*small angle X-ray scattering* – SAXS) est également couramment utilisée, offrant une meilleure robustesse statistique des résultats mais ne permettant pas la visualisation directe de la dispersion et de la forme des particules. Ces méthodes d'analyse offrent de bons résultats mais imposent la préparation d'échantillons spécifiques et n'assurent pas les propriétés physiques du matériau. Si notre choix se porte sur la mesure de la conductivité, de nombreux appareils commerciaux proposent des mesures de conductivité DC ou sur des bandes de fréquences spécifiques (en basses fréquences) avec contact. La spectroscopie TéraHertz, en particulier dans le domaine temporel (*terahertz time-domain spectroscopy* – THz-TDS), se présente comme la principale méthode sans contacts pour la caractérisation électrique de matériaux [8-10], dont les PNC [11-15].

L'objectif de cette étude est d'éprouver la technique THz-TDS pour la caractérisation électrique de PNC de carbone. On cherche à obtenir la dépendance spectrale de la conductivité électrique dans le domaine THz pour des échantillons dopés au CB et au G en fonction de la concentration en nano particules.

Ce rapport présente l'étude de différents échantillons dopés en CB et en G en trois parties reprenant la démarche scientifique. Dans un premier temps nous aborderont l'intérêt de la méthode THz-TDS pour la caractérisation de matériaux. Puis nous aborderont la part expérimentale avec la mise en place de la spectroscopie (échantillons, banc d'expérimentation et traitement) puis l'analyse des résultats avec la recherche de caractéristique optique ou diélectrique trahissant la proportion et la répartition des particules au sein du nano composé.

CHAPITRE 1 – REVUE DE LITTÉRATURE

1.1. Méthodes de génération des ondes térahertz

1.1.1. Des ondes visibles aux ondes térahertz

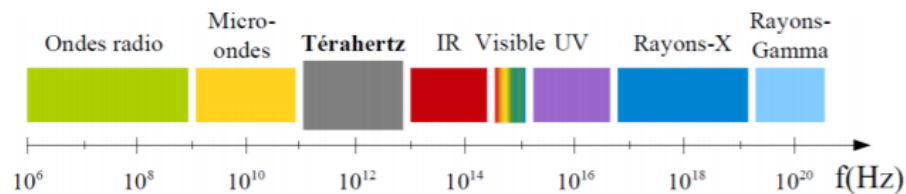


Figure 1.1 – Domaines d’ondes électromagnétiques principaux autour du domaine du visible
Tiré de [16]

Les ondes électromagnétiques sont un outil important pour l’observation de notre environnement. Elles permettent d’obtenir des informations cruciales autant sur l’infiniment grand par la détection d’ondes provenant de galaxies lointaines, que l’infiniment petit en nous apportant des informations en physique subatomique. Au quotidien ces ondes électromagnétiques se traduisent par le domaine de lumière du visible (Figure 1.1), mais aussi dans de nombreux dispositifs utilisant des longueurs d’onde inférieures à 380 nm (lampes UV, rayons X) ou supérieures à 780 nm (micro-onde, radio). L’utilisation de ces ondes et leurs applications reposent sur un principe énoncé par Alhacen au Xième siècle [17] :

- l’objet observé doit nécessairement émettre ou réfléchir une onde électromagnétique (imposant alors une source de rayonnement),
- un détecteur est nécessaire pour l’analyse de l’onde,
- le milieu entre l’émetteur, l’objet observé et le détecteur doit être transparent à l’onde.

Ce principe reposait sur l'observation dans le domaine du visible. Il est cependant applicable dans les autres domaines spectraux des ondes électromagnétiques.

Les premières preuves d'existence d'un rayonnement en dehors de la plage du visible proviennent des travaux d' Herschel au début du XIXème siècle [18]. En posant un thermomètre dans la zone avant le rouge (infrarouge) sur l'image de diffraction de la lumière du Soleil par un prisme, il a mis en évidence l'existence d'un rayonnement non visible dans des plages de fréquences inférieures au domaine visible. Une seconde expérience historique marquant la voie vers la génération des ondes THz est celle de Heinrich Hertz à la fin du XIXème siècle [19]. Son expérience, qui a pu mettre en évidence la génération d'ondes électromagnétiques et valider la théorie des champs de Maxwell, reposait sur deux circuits. Le premier était constitué d'une bobine de Ruhmkorff et d'un éclateur (deux électrodes sphérique séparées par un espace d'air). En créant une forte différence de potentiel dans le circuit, une étincelle se produit au niveau de l'éclateur. À ce moment, un courant transitoire circule alors dans la bobine créant un champ électromagnétique : une onde se propage dans l'espace à partir du circuit primaire. Cette onde est ensuite mise en évidence par la génération d'un courant induit dans le circuit secondaire. Une fois ces ondes électromagnétiques définies et générées, de nombreux travaux ont permis de séparer ces ondes en différents domaines de recherches et applications. Le domaine THz a été défini dans la bande de fréquences située entre les infrarouges et les micro-ondes, ses limites ne sont pas positionnées de manière exacte mais on s'accorde sur les fréquences comprises entre 100 GHz et 10 THz dont les longueurs d'ondes sont comprises entre 30 μm et 3 mm [20]. Cette bande correspond alors à des énergies comprises entre 0,42 et 41,5 meV. Coincé entre les domaines infrarouge (optique) et micro-ondes (électronique), le domaine THz bénéficie du prolongement des techniques de ses deux voisins. On peut alors mettre en forme les faisceaux par utilisation de composants dioptriques (lentilles) et catadioptriques (miroirs) tout comme l'on peut conduire les ondes térahertz par des lignes de propagation hyperfréquences (lignes coplanaires, à fentes...).

Le domaine THz commence à être étudié à la fin du XIXème siècle à travers les travaux de Bose [21]. Peu de temps après, Nichols [22] fut le premier à générer des ondes

électromagnétiques THz par le biais de techniques électroniques et optiques, joignant ainsi définitivement les deux domaines situés autour de ce spectre d'ondes. Le début des techniques THz ont permis de nombreuses études à l'aide du spectromètre à transformée de Fourier [23]. La technologie était cependant encore trop limitante et rendait les travaux longs et fastidieux : l'enregistrement de spectres réalisés à partir de sources de type corps noir et de détecteurs bolométriques maintenus à basse température pouvaient durer plusieurs jours. Ce sont à partir des années 1990 que les techniques THz connaissent de grandes avancées avec un développement principalement dû à l'émergence des lasers femtoseconde [24], capables de délivrer des impulsions de lumière sub-picoseconde, et leur commercialisation. Des chercheurs avaient déjà mis en avant l'intérêt de pulsations optiques femtoseconde pour l'étude de l'infrarouge lointain (Mourou [25], Auston [26] ou encore Grischkowsky [27]). En effet, en dirigeant l'impulsion laser dans un matériau non linéaire, on est capable de générer une impulsion électromagnétique dont la fréquence se situe dans le domaine THz. On peut alors construire une bande spectrale étendue (de 0,1 à 10 THz) avec des niveaux de puissance suffisants.

1.1.2. Sources de rayonnement térahertz optiques

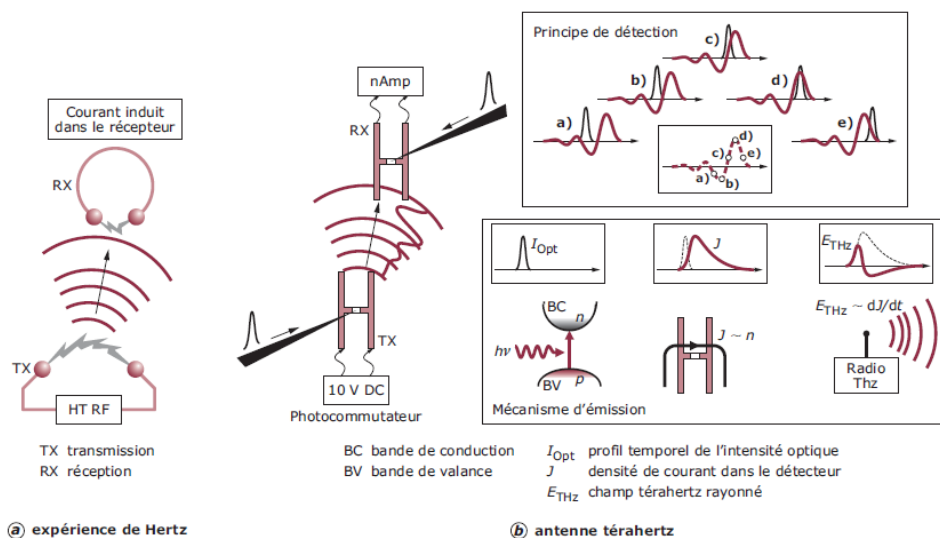


Figure 1.2 – Analogie entre l'expérience de Hertz (a) et les premières expériences THz à base de photo commutateurs (b)

Tiré de [28]

Sur un principe analogue aux circuits de l'expérience de Hertz, une onde THz peut être générée dans un semi-conducteur équipé d'électrodes photoexcitées par un faisceau laser (Figure 1.2). Depuis les pionniers [29-31], de nombreuses architectures d'électrodes au sein de ce semi-conducteur (permettant la polarisation) ont été expérimentées : l'emploi de lignes coplanaires simples est possible mais on préférera des antennes dites à « gap », présentant un rétrécissement dans l'espace inter-électrodes. Ce faible espace permet d'obtenir un champ électrique local élevé qui mène au courant transitoire générateur d'une onde électromagnétique. La fréquence des ondes émises dépend du matériau, de la durée des impulsions laser et de l'implantation des différents éléments (lentilles, surface éclairée...). Ainsi ce type d'émetteur peut générer des ondes THz avoisinant la centaine de THz. Plus conventionnellement, le spectre d'émission est compris entre 0,1 et 10 THz. À travers cette méthode, on utilise un substrat de GaAs (gallium-arsenic) épitaxié à basse température sur lequel on dépose des lignes coplanaires munies d'un « gap ». Ce substrat de GaAs est un matériau habituellement semi-isolant et comportant de nombreuses impuretés résiduelles, mais lorsque qu'il est cristallisé à basse température (*low-temperature grown GaAs* ou LT-GaAs), il se présente comme un cristal de haute qualité [32]. On obtient ainsi notre émetteur que l'on polarise par un champ électrique statique de quelques Volts qui permettra d'accélérer les photos-conducteurs générés dans le matériau. Le courant transitoire dû aux déplacements de ces porteurs de charges est la source de l'onde térahertz émise qui se propage alors dans l'espace. Enfin, on peut utiliser des peignes interdigités submicroniques comme architecture d'émetteur permettant d'augmenter fortement le champ rayonné (utile pour la caractérisation à l'équilibre) [33], ceci nécessite cependant de masquer un espace inter-électrodes sur deux de façon à n'additionner que les champs de même polarité. Dans le cas où l'on génère un rayonnement THz continu mais accordable, on couple le matériau avec une antenne pour créer un photo-mélangeur [34]. L'antenne planaire métallique large bande de type spirale logarithmique a des caractéristiques de rayonnement quasi-indépendantes de la fréquence sur une plage de plusieurs THz. Sur le principe du mélange photo-résistif, la conductivité du semi-conducteur est directement modulée par le battement de deux faisceaux optiques continus. Cela permet de piloter la résolution spectrale par la largeur spectrale des lasers utilisés. La génération THz en continu par ce montage permet une spectroscopie de

haute résolution. Pour résumer, toutes ces architectures d'émetteurs reposent sur la génération par photo-commutateurs (antennes), mais cette technique présente deux problèmes étroitement liés. Tout d'abord, du fait de la géométrie de l'espace inter-électrodes, il est nécessaire de focaliser le faisceau optique sur des tailles de l'ordre de 5 μm . Ainsi une fluctuation du pointé laser entraîne une fluctuation importante du signal émis et détecté. Ensuite un faisceau fortement focalisé impose une puissance optique limitée pour ne pas abimer voire détruire le photo-commutateur.

Les semi-conducteurs peuvent émettre un rayonnement par effet de surface [35]. Cette autre technique de génération ne nécessite aucun alignement ni focalisation et peut résulter de trois phénomènes physiques : par champ de surface [36, 37], par effet photo-Dember [38-40] et par effet non linéaire d'ordre 2. L'émission par effet de champ de surface repose sur l'existence d'un champ électrique à la surface des semi-conducteurs et de direction normale à l'interface. Ce champ résulte de défauts superficiels qui induisent une distribution spatiale des charges à la surface du matériau. Ainsi après excitation par faisceau laser, les porteurs de charges sont mis en mouvement sous ce champ électrique créant un courant de déplacement transitoire. Un champ THz est alors généré sans qu'il y ait besoin de focaliser les impulsions laser. Les caractéristiques de ce champ dépendent de la densité de défauts ainsi que de la mobilité des photo-porteurs. C'est sur un principe comparable que l'on émet un champ THz à l'aide de diodes p-i-n [41] et de structures à puits quantiques [42]. L'effet photo-Dember repose quant à lui sur des mobilités différentes des porteurs de charges photo-crées. Les électrons diffusants en général plus vite que les trous, un déséquilibre local de charges apparaît. L'émission THz résulte du champ électrique ainsi créé et dépend du gradient de mobilité des porteurs de charge et de leur concentration dans le matériau conducteur. Enfin les effets de redressement optiques (processus non linéaire d'ordre 2) qui s'opèrent à l'interface entre le cristal du semi-conducteur et de l'air, peuvent contribuer à l'émission d'une onde THz.

Des phénomènes non linéaires d'ordre 2 existent à l'interface mais aussi dans le volume du matériau. Ceux-ci reposent sur la réponse linéaire optique des charges liées et permettent la génération d'ondes THz par deux phénomènes : la génération par différence de

fréquence (DFG) [43, 44] et la rectification optique [45]. Dans le premier cas, le champ électromagnétique est généré par la polarisation non linéaire qui fait suite aux champs électriques de deux faisceaux lasers. En utilisant une fréquence différence de ces deux champs bien calibrée, l'onde générée appartiendra au domaine THz. Le second cas correspond quant à lui à un cas particulier : un champ quasi-statique est généré autour de la fréquence nulle lorsque le DFG se produit au sein d'un même faisceau laser. La différence ou le mélange de fréquences s'effectue de manière efficace dans des cristaux non linéaires (par exemple ZnTe, GaSe, AgGaS₂ ou encore des cristaux organiques comme le DAST [46]), mais peu de cristaux offrent un accord de phase dans la bande THz (les dimensions de l'émetteur et du récepteur se trouvent alors fortement réduites) sans compter l'absorption des matériaux dans la bande THz. Avec les bons cristaux et des lasers impulsionnels dont l'intensité crête est élevée (la rectification optique nécessite des champs électriques importants), la génération d'ondes THz par ces méthodes présente une accordabilité considérable (de 1 à 100 THz) et des puissances records (plusieurs GV/m en crête [47]). L'avantage principal de ces méthodes réside dans l'utilisation d'impulsions lasers très courtes et verrouillées en phase porteuse-enveloppe.

1.1.3. Autres sources de rayonnement térahertz

Du côté basses fréquences, le domaine THz hérite des technologies hyperfréquences et submillimétriques. Ainsi les premières sources de rayonnement cohérent ont été les tubes hyperfréquences (micro-onde, carcinotron, BWO – *Backward Wave Oscillator*) basés sur l'effet de Smith-Purcell [48] avec un faisceau électronique accéléré (pouvant délivrer une puissance de l'ordre du mW à 1 THz). Ces sources ont été devancées par de nouveaux composants électroniques dont notamment la diode à effet Gunn [49] pouvant délivrer 100 mW à 100 GHz et de l'ordre du mW à 1 THz [50]. Les diodes TUNNETT avec des matériaux à valeurs de saturation en vitesses électroniques élevées (GaN) sont aussi prometteuses [51]. D'autres diodes (RTP, IMPATT) émettent un rayonnement mais celui-ci est peu puissant dans le domaine THz. Ces techniques ne peuvent en revanche pas être

employées en spectroscopie car elles présentent une faible accordabilité, cependant elles sont de bons étalons de fréquence et peuvent détecter des signatures spectrales d'espèces particulières dont les raies se situent dans l'environnement proche de la diode. La liste des différentes sources THz comprend naturellement la plus répandue de rayonnement non optique : le corps noir. Cette source repose sur le principe que tout cm^2 d'un corps chauffé (dans les limites réalistes) émet un champ électromagnétique. Ce champ très large bande a des puissances de l'ordre du pW à 0,1 THz et du μW à 10 THz. Ce rayonnement est donc peu puissant, incohérent et impose de maintenir le détecteur bolométrique à des températures cryogéniques afin de ne capter que le rayonnement THz. Malgré ces inconvénients, il existe des appareils commerciaux permettant d'émettre des ondes THz sur le principe du corps noir : cavités métalliques chauffées par des résistances en céramique, films chauffés, lampes à filament (halogène) et à décharge (vapeur de mercure sous haute pression). Enfin parmi les sources électroniques, on peut citer la technique de compression d'échelon de tension le long d'une ligne de propagation hyperfréquence non linéaire [52]. Il a été montré que des composantes spectrales au-dessus de 3 THz [53] peuvent être émises avec cette technologie bien qu'entièrement électronique.

L'émission THz par des sources optiques ne se limite pas aux antennes photoconductrices et aux cristaux non linéaires. En effet, d'autres méthodes visent à améliorer le rayonnement THz (puissances, efficacité, largeur d'onde...). Tout d'abord en changeant le matériau : les solides sont limités par leur transparence et leur fluence d'endommagement. C'est pour cela que l'on peut se tourner vers les gaz (et notamment l'air) qui possèdent des non-linéarités d'ordre 3 et sont capables de supporter de fortes intensités. On alors peut générer une fréquence somme d'une impulsion fondamentale (800 nm) focalisée avec sa seconde harmonique : c'est le principe d'émission par mélange à quatre ondes. Il est aussi possible de créer un rayonnement THz dans un plasma par utilisation de l'oscillation de la densité de charges. Bien que capables de produire des spectres très larges, ces deux processus nécessitent des impulsions de haute énergie. Par ailleurs différentes technologies de laser mises au point permettent désormais l'émission dans le domaine THz. Les lasers à cascade quantique (QCL – *Quantum Cascade Laser*) sont capables d'émettre des

fréquences jusqu'aux ondes submillimétriques (4,4 THz) [54, 55]. Cette technique a l'avantage de présenter de bonnes performances avec des appareils de faible dimension et de faible consommation. Cependant, les propriétés d'émission sont fixées par la structure du laser et donc l'émission n'est pas accordable (nécessaire pour la spectroscopie). Les lasers à électrons libres permettent une émission d'ondes accordable, cohérente et de haute puissance sur une large gamme de spectre (des ondes millimétriques jusqu'aux rayons X) pouvant atteindre 100 W [56]. Ce sont en revanche de grands instruments qui requièrent des faisceaux électroniques de haute énergie, ce qui limite leur application en spectroscopie. Enfin, des avancées dans les composants submicroniques ont permis la mise au point des transistors à plasma (HEMT – *High Electron Mobility Transistor*) très performants au niveau de la bande spectrale avec un bas bruit émis. Leur simplicité de mise en œuvre et leur possibilité d'intégration matricielle les rendent fort appréciables en détecteurs incohérents tout en ouvrant la voie vers des CCD THz.

1.2. Spectroscopie térahertz : principe et applications

1.2.3. Principe de la spectroscopie térahertz dans le domaine temporel appliquée aux solides

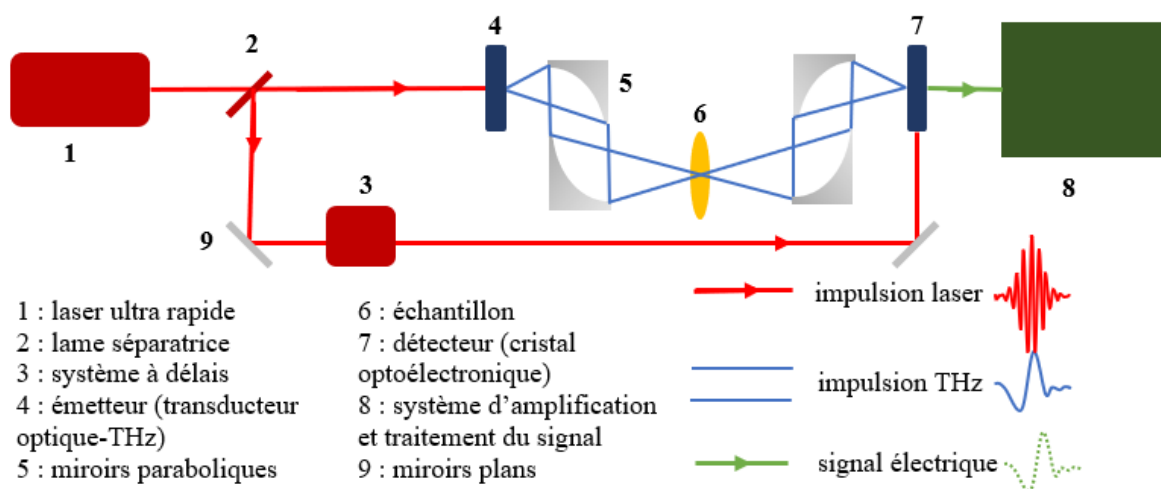


Figure 1.3 – Schéma simplifié d'un montage de spectroscopie THz (le chemin n'est en général pas linéaire et fait intervenir des composants dioptriques et catadioptriques sur les chemins de propagation laser et THz)

La génération et la mesure des impulsions THz sont réalisées à partir d'impulsions optiques ultra brèves d'un laser femtoseconde dirigées dans un transducteur optique-THz (Figure 1.3). Plusieurs types de transducteurs peuvent être utilisés (voir partie 1.1.2) : les semi-conducteurs, les cristaux non-linéaires ou les puits quantiques. Mais le plus couramment utilisé dans cette application sont les photo commutateurs dont particulièrement le LT-GaAs. Le faisceau THz généré est ensuite collimaté à l'aide de composants dioptriques (lentilles) et catadioptriques (miroirs) de manière à l'emmener traverser les éventuels échantillons caractérisés, avant d'être focalisé sur le détecteur pour la mesure. Cette détection met en œuvre un cristal optoélectronique [57], soit plus fréquemment un autre photo-commutateur. Pour ce dernier en mode détecteur, le champ polarisant utilisé est le champ THz et la quantité mesurée est le photo-courant moyen généré sur les électrodes.

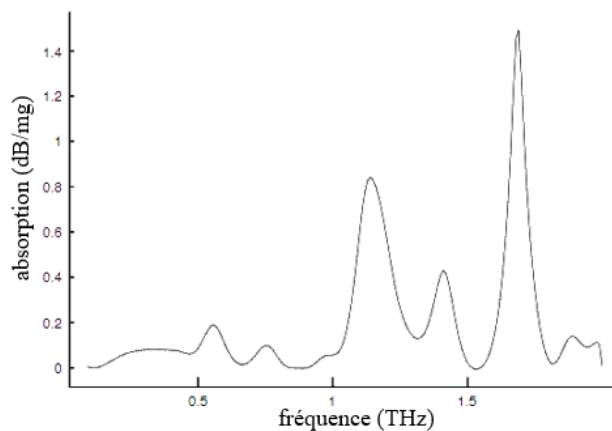


Figure 1.4 – Spectre d'absorption de la vapeur d'eau (40% d'humidité) entre 0,1 et 1,8 THz
Adapté de [58]

Le dispositif nous permet d'extraire la réponse temporelle de l'onde THz puis, par transformée de Fourier, le spectre de ces impulsions. Le rapport des réponses impulsionnelle avec et sans l'échantillon permet d'obtenir le coefficient de transmission de l'espèce testée. Il suffit alors de résoudre le problème électromagnétique inverse afin d'en déduire les coefficients de réfraction $n(\omega)$ et d'absorption $\alpha(\omega)$ du matériau dans le domaine THz [59]. Cette résolution nécessite néanmoins le respect de certaines hypothèses sur le faisceau THz (onde plane, incidence normale...) et sur le matériau (épaisseur connue, planéité des faces...). Ainsi, le calcul précis des coefficients optiques nécessite de résoudre au préalable

un certain nombre de contraintes. Ces contraintes concernent : les réflexions parasites des ondes THz dans le montage expérimental, les bruits liés à l'émission et à la réception [60], la polarisation liée à la fréquence des ondes émises [61], la divergence du faisceau THz liée aussi à sa fréquence, le parallélisme des faces de l'échantillon et son absorption rendant parfois les mesures incomplètes. Mais la cause d'erreur principale dans la détermination $n(\omega)$ et de $\alpha(\omega)$ est l'imprécision sur l'épaisseur de l'échantillon. Il existe cependant des méthodes basées sur l'analyse des échos à l'intérieur du matériau pour déterminer à la fois les coefficients optiques et l'épaisseur de l'échantillon avec une précision de l'ordre du micron [62]. Il existe aussi différentes autres techniques [63-65] permettant l'amélioration de la précision sur ces deux coefficients, allant jusqu'à 10^{-3} pour l'indice de réfraction et $0,5 \text{ cm}^{-1}$ pour l'absorption. L'absorption des ondes THz est liée à certaines excitations. Cela correspond à l'excitation des porteurs libres et des phonons optiques (principalement dans les solides) ainsi que certaines vibrations et rotations moléculaires (principalement dans les gaz). Elle est très forte pour des milieux contenant des molécules polaires (par exemple l'eau, Figure 1.4) et/ou des charges libres (semi-conducteurs dopés par exemple). L'indice de réfraction quant à lui, variant d'environ 1 pour des mousses de polystyrène [66] à plus de 33 pour des matériaux multicouches [67] dans le domaine THz, est lié à la densité du matériau et de la polarisation de ses molécules. La spectroscopie THz a ainsi permis la caractérisation de nombreuses espèces différents : des matériaux de tout genre (magnétiques, organiques, stratifiés, semi-conducteurs, supraconducteurs, diélectriques, gaz, liquides, polymères, céramiques...) comme des dispositifs complexes (cristaux photoniques, guides d'ondes...).

1.2.2. Autres techniques de spectroscopie térahertz et applications

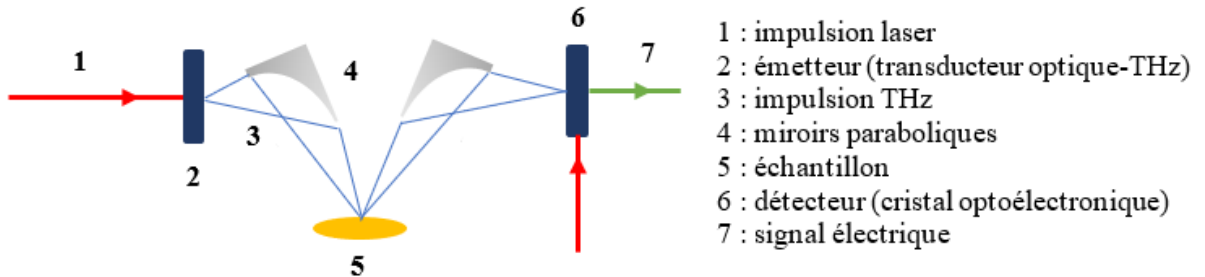


Figure 1.5 – Schéma de la zone de propagation THz dans le cas d'une spectroscopie en réflexion
(note : le reste du montage est similaire à celui présenté en Figure 1.3)

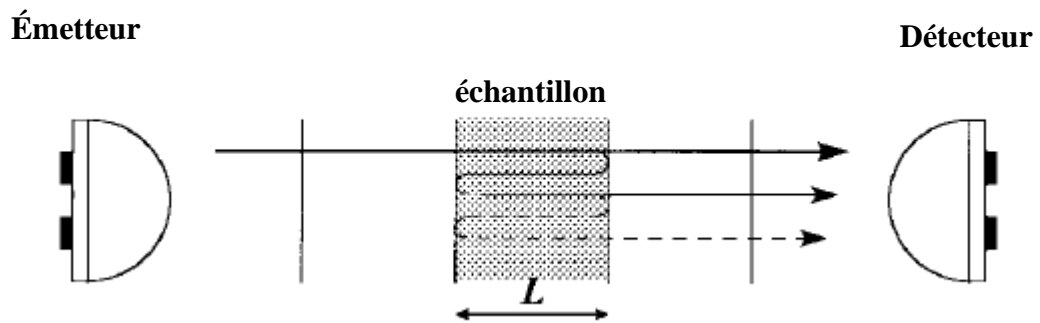


Figure 1.6 – Principe de l'effet Fabry-Pérot dans un échantillon d'épaisseur L
Adapté de [59]

Selon des techniques similaires à la THz-TDS, il est possible de réaliser une spectroscopie THz dans le domaine fréquentiel [68]. Cette approche, faisant intervenir des lasers THz à cascade quantique [69] ou le battement de fréquence d'un laser bi-mode [70], à l'avantage d'offrir une plus grande résolution fréquentielle. En revanche, elle nécessite l'emploi de processus de calibrage pour supprimer les éventuels échos parasites lorsqu'en THz-TDS un simple re fenêtrage des données peut être suffisant. D'autre part, pour résoudre les problèmes de forte absorption, on préférera caractériser l'échantillon à partir du signal réfléchi [71], il s'agit de la spectroscopie THz par réflexion (Figure 1.5). Sinon, tout en conservant la méthode par transmission, on peut l'appliquer à des espèces différentes des solides et films minces comme pour la spectroscopie de liquides ou la spectroscopie de flamme. Dans le premier cas, elle offre la possibilité de caractériser une solution liquide

(caractéristiques optiques et diélectriques, composition) mais aussi de détecter les réactions chimiques en œuvre. La mise en place de l'expérience comprend une mesure sans signal (détermination du bruit), une mesure à vide (détermination du spectre de référence) et enfin une mesure d'une cuve en prenant en compte différents échos ou deux mesures de cuves d'épaisseurs différentes. Ces différentes mesures permettent de prendre en compte l'effet de Fabry-Pérot (réflexions de l'onde THz aux interfaces tel que schématisé à la Figure 1.6) dans la résolution des caractéristiques optiques. En revanche la longueur de la mesure ne permet pas encore d'obtenir des informations sur les réactions chimiques rapides des solutions liquides. Enfin, la spectroscopie THz s'applique également sur les flammes pour la caractérisation de milieux gazeux réactionnels et par extension sur des gaz inertes. L'objectif est le contrôle de la combustion par exemple dans des tuyères de turboréacteurs dont l'intérêt principal est sa capacité à se soustraire du bruit thermique qui rend la plupart des autres analyse inapplicables. Le développement de dispositifs dans ce sens permettra la réduction de la consommation et du rejet de polluants dans des dispositifs de combustion.

La spectroscopie THz sur solides est aujourd'hui mature et largement utilisée pour la caractérisation des matériaux. Cependant la maîtrise de cette technique permet de l'appliquer dans de nombreux autres domaines. On l'utilise par exemple en environnement pour la détection de polluants [72] ou l'étude in vivo de la teneur en eau d'espèces végétales [73]. En astronomie elle permet notamment la détection et l'identification de masses gazeuses dans les nuages interstellaires [74]. Dans le domaine médical on peut citer le criblage de gènes [75] ou d'autres applications liées à la détection du cancer de la peau ou de caries [76]. Enfin, les ondes THz peuvent également être utilisées dans le domaine de la sécurité et de l'imagerie pour la radiographie d'objets [77] ou d'œuvres d'arts [78].

CHAPITRE 2 - MÉTHODOLOGIE

2.1. Échantillons de polymères : préparation et tests préliminaires

2.1.1. Préparation des polymères contenant des poudres

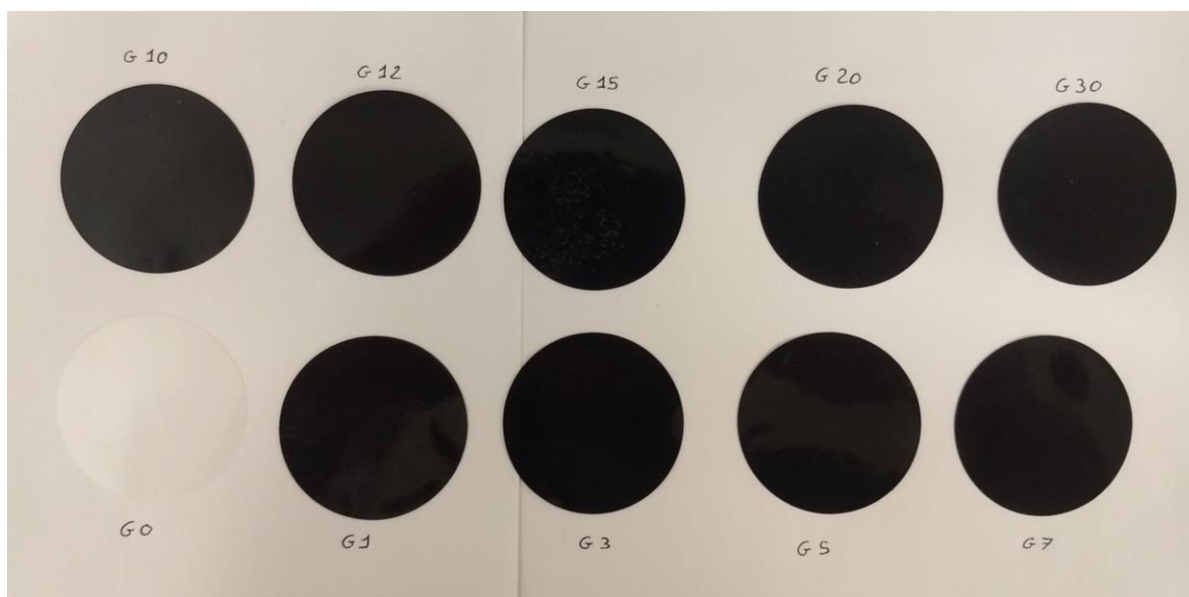


Figure 2.1 – Échantillons de nano composés de graphène préparés au préalable

Les échantillons de PNC (Figure 2.1) étudiés sont constitués d'une matrice polymère en polyéthylène basse densité (*low density polyethylene* – LDPE). Celle-ci est fabriquée à partir d'une poudre (XDS34P500 du fournisseur Marplex, Australie) ayant pour densité $0,922 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, pour masse moléculaire moyenne 102 000 et pour indice de fusion $0,4 \text{ g}\cdot 10\text{min}^{-1}$. Les premiers échantillons sont dopés de particules de carbone sous forme de CB. Ces particules ajoutées (VXC500 du fournisseur Cabot, États-Unis) ont une très bonne conductivité électrique et thermique, avec une densité à $1,7\text{-}1,9 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (20°C) et un diamètre moyen de $10 \text{ }\mu\text{m}$. Le mélange entre le polymère et les particules a été opéré à une température de fusion de 140°C dans une extrudeuse à double-vis co-rotatives (Haake

MiniLab II) avec une vitesse de rotation de 110 tours par minute. Afin d'obtenir une meilleure dispersion des particules, chaque lot a subi un cycle d'extrusion-recyclage pendant 5min. Enfin, une presse de 6,5 MPa à une température de 155°C a permis d'obtenir des films fins avec une épaisseur moyenne entre 2mm et 3mm. Ceux-ci sont répertoriés au Tableau 2.1 et seront notés CB 0 à CB 30.

Le second jeu d'échantillons est fabriqué à partir de la même matrice LDPE et d'un mélange 1:1 de sucre et d'argile de bentonite. Le mélange a été au préalable caramélisé au four à micro-ondes puis pyrolysé en atmosphère de nitrogène au four à 750°C. Une caractérisation en fin de processus annonce 20% de carbone pyrolysé et 80% d'argile de bentonite et de carbone non-pyrolysé présentant des couches de graphène. Ce mélange, bien que ne comportant pas uniquement du graphène sera noté G par la suite. L'additif est ensuite mélangé à la poudre de LDPE à la main puis en extrudeuse (Haake MiniLab II) avec de nouveau un cycle d'extrusion-recyclage pendant 20min à une vitesse de 120 tours par minutes et une température de 140°C. Enfin le mélange est passé sous une presse à 150°C et 20kN pendant 10min pour obtenir les échantillons fins répertoriés au Tableau 1 sous les codes G0 à G 30.

Tableau 2.1 – Composition et épaisseur moyenne des échantillons testés (comprenant un jeu de six échantillons dopés en CB, un jeu de neuf échantillons dopés en G et les deux références de LDPE pur)

Code échantillon	Proportion massique en LDPE	Proportion massique de CB	Proportion massique de G	Épaisseur moyenne (mm)
C 0	100 %	0 %		0,30
C 5	95 %	5 %		0,27
C 10	90 %	10 %		0,25
C 15	85 %	15 %		0,26
C 20	80 %	20 %		0,27
C 25	75 %	25 %		0,25
C 30	70 %	30 %		0,24
G 0	100%		0 %	0,30
G 1	99 %		1 %	0,31
G 3	97 %		3 %	0,30
G 5	95 %		5 %	0,26
G 7	93 %		7 %	0,30
G 10	90 %		10 %	0,27
G 12	88 %		12 %	0,26
G 15	85 %		15 %	0,27
G 20	80 %		20 %	0,23
G 30	70 %		30 %	0,28

L'ensemble des échantillons (CB et G) ont été préparés par l'équipe du Pr. Ouellet-Plamondon de l'École de Technologies Supérieure Montréal dans un travail de recherche plus vaste de recherche et de caractérisation de PNC.

2.1.2. Caractérisation préliminaire

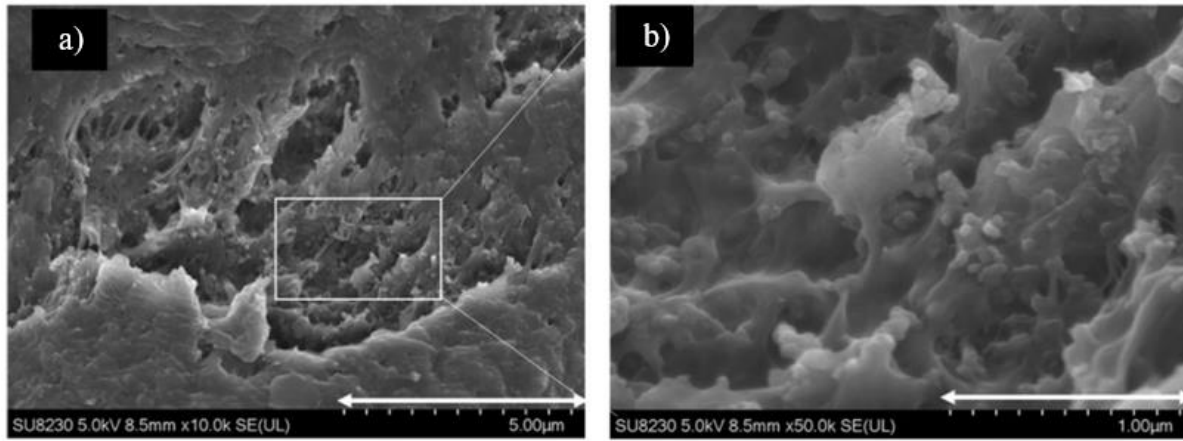


Figure 2.2 – Images SEM de l'échantillon CB25 obtenues avec un grossissement 10k (a) et 50k (b)
Tiré de [79]

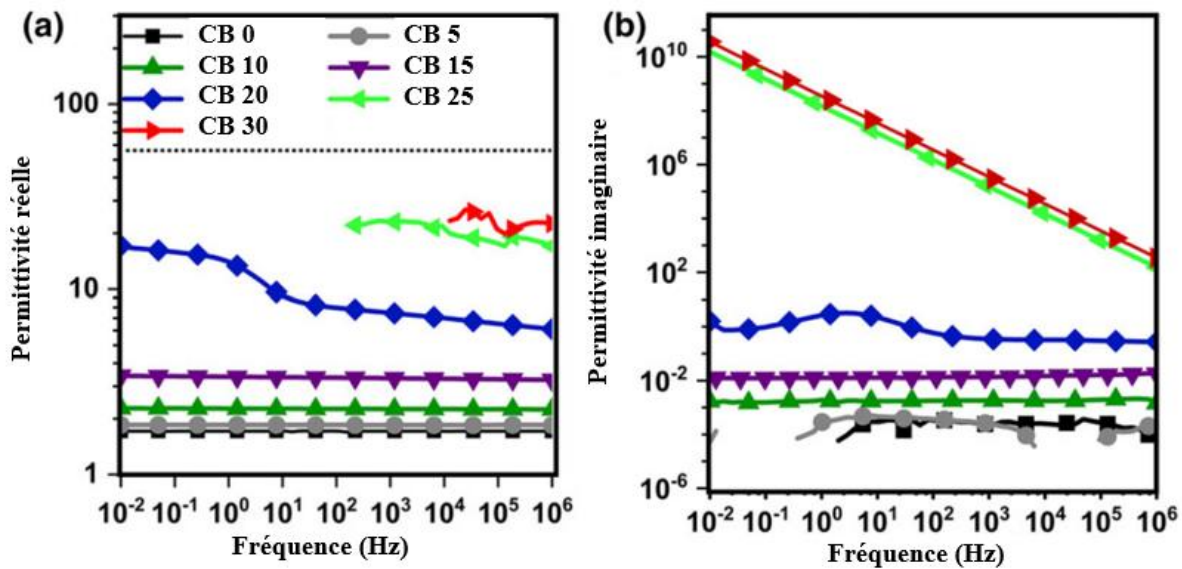


Figure 2.3 - Comportement de la fonction diélectrique réelle (a) et imaginaire (b) sur la plage 10^{-2} à 10^6 Hz des échantillons CB
Adapté de [79]

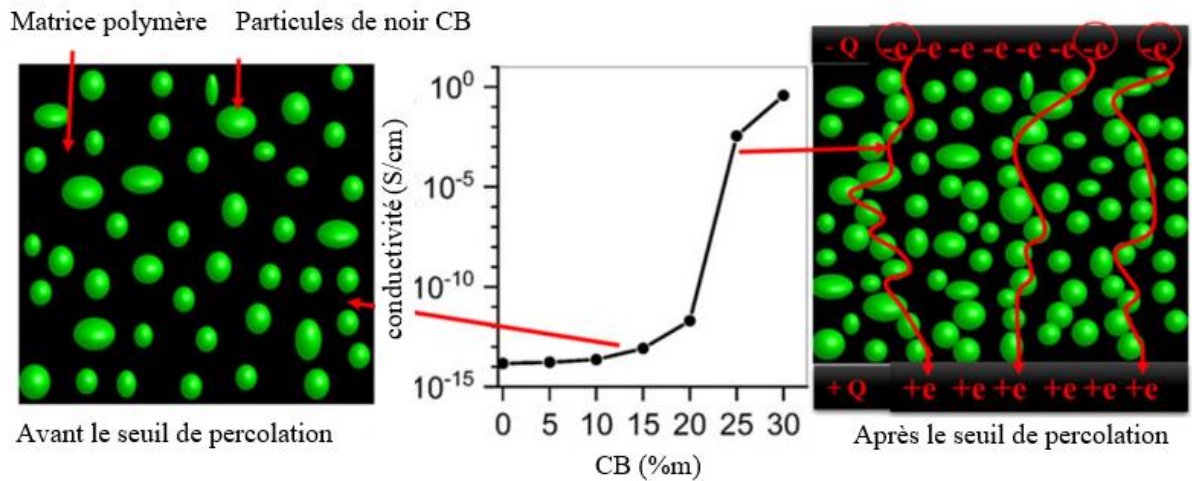


Figure 2.4 – Mise en évidence d'un seuil de percolation par la mesure de la conductivité DC
Adapté de [79]

Les échantillons CB ont fait l'objet d'une étude préliminaire sur leurs caractéristiques thermiques, électriques et mécaniques [79]. Cette étude complète comprend notamment une analyse morphologique par microscopie électronique à balayage (*scanning electron microscopy* – SEM), une étude de la réponse diélectrique entre 0,01 Hz et 1MHz (Figure 2.3), la résistance au claquage, à l'érosion et le degré de cristallisation des échantillons. Les images SEM (Figure 2.2) nous montre une bonne répartition des nano particules au sein de la matrice polymère. On exclut alors la formation de conglomerats pouvant interagir avec les ondes THz (dont la longueur d'onde est de l'ordre de 10^3 supérieure au diamètre des particules). On note les résultats obtenus sur la permittivité complexe des échantillons qui pourront être comparés aux résultats dans le domaine de fréquences plus élevées. Outre les valeurs, le comportement diélectrique est remarquable : les parts réelles et imaginaires de la permittivité augmentent avec la concentration en particules de carbone (à fréquence donnée). Ceci s'explique par le transfert des caractéristiques électriques des atomes de carbone au matériau. Enfin on remarque une grande différence de conductivité entre les concentrations de 20% et 25% en CB. Ce saut s'explique par la formation de passerelles conductrices de particules de CB au sein du polymère : c'est un phénomène de percolation qui représente le passage d'un matériau isolant à un semi-conducteur (Figure 2.4). Notre étude portant sur la caractérisation électrique de ces matériaux dans le domaine THz, il est alors intéressant de chercher à identifier ce phénomène par la méthode THz-TDS.

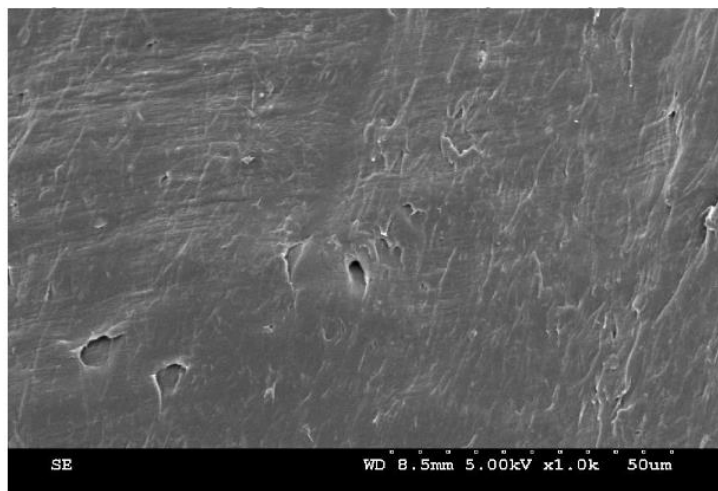


Figure 2.5 – Image SEM de l'échantillon G 12
Tiré de [80]

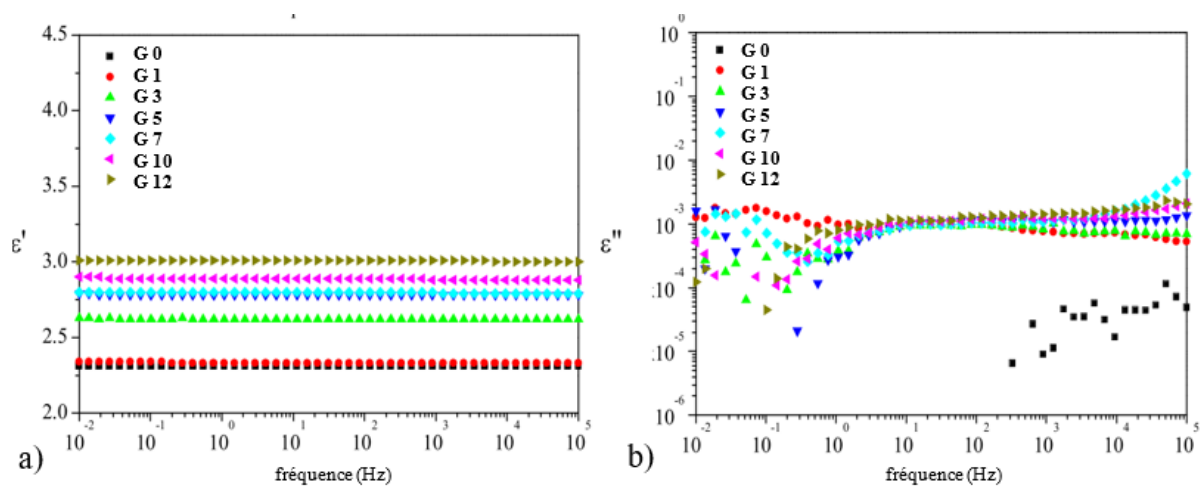


Figure 2.6 – Comportement de la fonction diélectrique réelle (a) et imaginaire (b) sur la plage 10^{-2} à 10^5 Hz des échantillons G 0 à G 12
Adapté de [80]

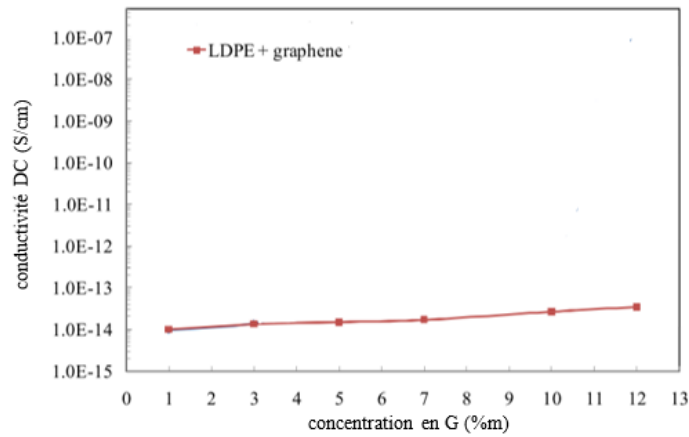


Figure 2.7 – Évolution de la conductivité DC des échantillons G 0 à G 12 en fonction de leur composition
Adapté de [80]

Les échantillons G (uniquement G 0 à G 12) ont également fait l'objet d'une étude sur la répartition des particules et les propriétés diélectriques du matériau [80]. Les images SEM (Figure 2.5), avec un grossissement de 1k, ne permettent pas de distinguer les particules de G et d'en déduire la dispersion dans le matériau. En revanche le comportement électrique des échantillons est plus stable que ceux de CB. L'analyse par spectroscopie diélectrique à large bande, permettant d'obtenir la fonction diélectrique complexe $\hat{\epsilon}(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$ des matériaux pour une plage de fréquence de 10^{-2} à 10^5 Hz (Figure 2.6), affiche une permittivité réelle $\epsilon_1(\omega)$ indépendante de la fréquence (matériau à réponse instantanée). L'aspect intéressant dans l'étude THz-TDS de ces échantillons repose alors dans la possibilité de confirmer des résultats à une étape avancée de notre processus de calcul. En étudiant le courant de polarisation, on remarque une conductivité DC du matériau qui augmente doucement avec la proportion massique de particules G (Figure 2.7) pour les mêmes raisons que les échantillons CB. Cependant on n'observe pas de phénomène de percolation pour une proportion inférieure à 12%_m, celle-ci sera peut-être observée lors de notre étude pour des proportion supérieures.

2.2. Caractérisation par spectroscopie térahertz dans le domaine temporel

2.2.1. Spectroscopie térahertz

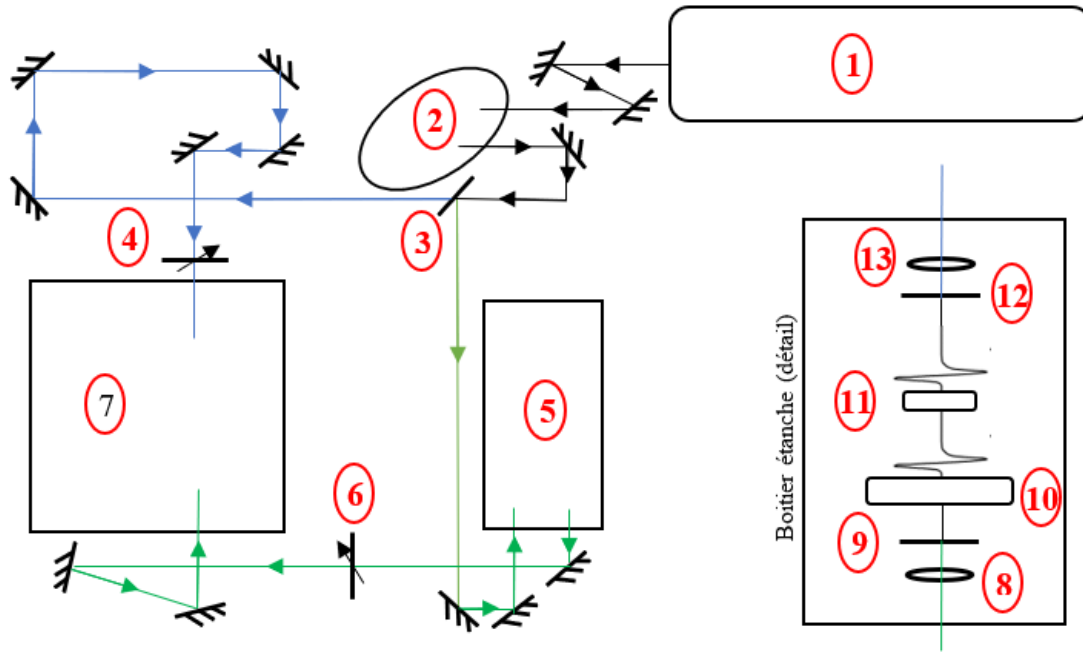


Figure 2.8 - Schéma de l'installation optique complète pour l'expérience de THz-TDS

Le banc optique est composé de : laser femtoseconde (1), compresseur (2), lame séparatrice (3), atténuateurs (4 et 6), système à délais (5), caisson étanche (7), lentilles convergentes (8 et 13), cristal émetteur (9), hacheur (10), échantillon (11) et cristal détecteur (12). Le chemin vert correspond au signal dit de « pompe » tandis que le chemin bleu correspond au signal dit de « sonde ». Seuls des miroirs planaires sont utilisés ici.

Le système de THz-TDS est monté sur un banc optique permettant l'alignement facile des divers composants de notre spectromètre. L'émission de radiation THz et sa détection se font à l'aide de deux cristaux : émetteur et détecteur photo-conductifs de type LT-GaAs. Ils sont tous deux activés à l'aide de pulsations optiques provenant d'un laser femtoseconde Ti :saphir. Ce laser a pour caractéristiques une largeur à mi-hauteur de 30 nm, une longueur d'onde centrale à 810 nm et une fréquence de répétition de 82 MHz. Les échantillons sont alors placés dans la zone de propagation de l'onde THz entre les deux cristaux GaAs, maintenue dans un environnement d'air sec de façon à réduire l'absorption par les molécules d'eau. Ce système, schématisé en Figure 2.8, permet des mesures à température ambiante

avec une humidité sous la barre des 1%. Un protocole expérimental complet est disponible en Annexe 2.

Avant d'effectuer les mesures sur chaque échantillon, nous procédons à une mesure de référence (sans échantillon). Cette référence permet de vérifier régulièrement l'état du système ainsi que de fournir le signal de référence $e_{ref}(t)$ nécessaire lors des calculs. Une série de quatre mesures par échantillons sont ensuite effectuées pour réduire les imprécisions de mesure ainsi que le bruit. On en tire une moyenne pour l'échantillon $e_{sam}(t)$ qui représentera le signal transmis pour la suite. Seules les mesures sur les échantillons G ont été effectuées lors de cette étude, les mesures sur les échantillons CB ayant été réalisées plus tôt selon un mode opératoire similaire.

2.2.2. Calcul des caractéristiques optiques et électriques

Les équations de Fresnel permettent d'obtenir l'indice de réfraction $\hat{n}(\omega) = n(\omega) + i\kappa(\omega)$ et la fonction diélectrique $\hat{\epsilon}(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$ d'un matériau à partir de l'approche THz-TDS. L'expérience fournit les mesures d'un signal de référence $e_{ref}(t)$ et d'un signal transmis à travers l'échantillon $e_{sam}(t)$ (mesurés dans des conditions équivalentes). À partir de ces deux mesures on va pouvoir accéder aux caractéristiques du matériau à travers tout d'abord un passage dans le domaine fréquentiel par transformée de Fourier discrète puis une comparaison des deux signaux. Afin de simplifier les calculs, les échantillons sont considérés comme optiquement épais : les réflexions internes (effet de Fabry-Pérot [59]) ne chevauchent alors pas le principal signal THz transmis et peuvent être supprimées par refenêtrage du signal [62]. Le rapport d'amplitude de transmission $A(\omega)$ et la différence de phase $\varphi(\omega)$ sont extraits à partir de la formule [81, 82] :

$$\frac{E_{sam}(\omega)}{E_{ref}(\omega)} = \frac{4n(\omega)}{[n(\omega) + 1]^2} e^{-\frac{\alpha d}{2} + i\omega \frac{[n(\omega)-1]d}{c}} = A(\omega)e^{i\varphi(\omega)} \quad (2.1)$$

avec c la célérité de la lumière, d l'épaisseur de l'échantillon et ω la pulsation.

On déduit de l'Équation (2.1) le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$:

$$\alpha(\omega) = -\frac{2}{d} \ln \left\{ A(\omega) \frac{[n(\omega) + 1]^2}{4n(\omega)} \right\} \quad (2.2)$$

Ce coefficient nous permet alors d'accéder à l'indice de réfraction complexe $\hat{n}(\omega) = n(\omega) + i\kappa(\omega)$:

$$n(\omega) = 1 + \frac{c}{\omega d} \varphi(\omega) \quad (2.3)$$

$$\kappa(\omega) = \frac{c\alpha(\omega)}{2\omega} \quad (2.4)$$

La fonction diélectrique $\hat{\epsilon}(\omega)$ du matériau peut être représentée comme le carré de l'indice de réfraction : $\hat{\epsilon}(\omega) = [\hat{n}(\omega)]^2$. Ainsi :

$$\epsilon_1(\omega) = n(\omega)^2 - \kappa(\omega)^2 \quad (2.5)$$

$$\epsilon_2(\omega) = 2n(\omega)\kappa(\omega) \quad (2.6)$$

On peut désormais calculer la conductivité complexe $\hat{\sigma}(\omega) = \sigma_1(\omega) + i\sigma_2(\omega)$ [82, 83] :

$$\sigma_1(\omega) = 2\epsilon_0\omega n(\omega)\kappa(\omega) \quad (2.7)$$

$$\sigma_2(\omega) = [\epsilon_{p1}(\omega) - n(\omega)^2 + \kappa(\omega)^2]\epsilon_0\omega \quad (2.8)$$

avec ϵ_0 la permittivité du vide et ϵ_{p1} la permittivité réelle du polymère (sans particules de CB).

Dans le calcul de la conductivité, ϵ_{p2} est négligé (très proche de 0) et $\epsilon_{p1}(\omega)$ est obtenu lors de la mesure et du traitement du signal (Équations (2.1) à (2.5)) des échantillons CB 0 et G 0 avec la même routine que l'ensemble des échantillons.

2.2.3. Programmation pour le traitement des données THz-TDS

La méthode présentée précédemment est applicable pour un grand nombre de PNC caractérisés par THz-TDS. Cela signifie qu'en ajustant différents paramètres liés à l'échantillon (épaisseur) et à l'expérimentation (nombre de points, nombre de mesures, délais

temporel), on peut obtenir les différentes caractéristiques (indice de réfraction, coefficient d'absorption, conductivité...) par ce même processus de calculs. Selon les caractéristiques recherchées, les programmes de traitement des données sont souvent réécrits et/ou modifiés, avec toutes les erreurs que cela peut engranger. L'un des objectifs lors de la programmation sera de proposer une interface unique pour tous les calculs liés à l'expérience THz-TDS.

Les Équations (2.1) à (2.8) représentent les différentes étapes de calculs et traitement des données. À cela on ajoute une étape d'extraction des données et de passage à la réponse spectrale par transformée de Fourier. On obtient alors un programme comportant six niveaux comportant chacun d'un côté des données d'entrées nécessaires au calcul ainsi que des paramètres ajustables en fonction de l'expérience et des résultats souhaités (échantillons, conditions expérimentales, corrections...), et retournant de l'autre côté le calcul des caractéristiques optiques ou diélectriques du matériau (ces étapes sont présentées à la Figure 2.5 suivante). La première étape est la plus requérante en informations : les données expérimentales mesurées (chemin vers les fichiers de données), les conditions expérimentales (délai temporel entre chaque points, nombre de points) et l'échantillon testé (nom pour identifier dans les futurs résultats affichés). À noter que l'épaisseur moyenne de l'échantillon testé n'influence le calcul qu'à partir de la détermination de l'indice de réfraction, certains calculs pourront être effectués sans. La suite comporte globalement le simple traitement des données selon les équations établies précédemment. On portera néanmoins notre attention sur deux corrections : la suppression des échos et le déroulage de phase. La première s'opère dès la seconde étape après l'affichage des réponses temporelles et avant le passage au domaine fréquentiel : en cas d'échos apparents on peut effectuer un recadrage des données autour du pic principal. Il existe un algorithme permettant d'effacer les échos de Fabry-Pérot au sein de l'impulsion principale mais celui-ci implique une parfaite connaissance des résultats attendus. Dans notre étude de caractérisation, cet algorithme n'a pas été implémenté, il serait cependant intéressant de l'intégrer par la suite. La seconde correction concerne le calcul de la phase en transmission φ . Pour pallier les limites d'angles compris entre $[-\pi; \pi]$, on ajoute ou soustrait 2π lorsque qu'une des deux limites est traversée. Ce déroulage de phase incrémental peut rapidement fausser les résultats lorsque les angles initiaux sont mal calculés, pour

corriger ce problème il est parfois utile de modifier les premiers points (en forçant leur valeur à zéro). Cette correction simple semble suffisante sur les échantillons testés, mais reste arbitraire et a prouvé par la suite son inefficacité pour des résultats comportant un faible rapport signal sur bruit. Une autre correction envisagée serait d'approximer le déphasage par une fonction affine en se fiant à la pente du déphasage lorsque celle-ci est stable.

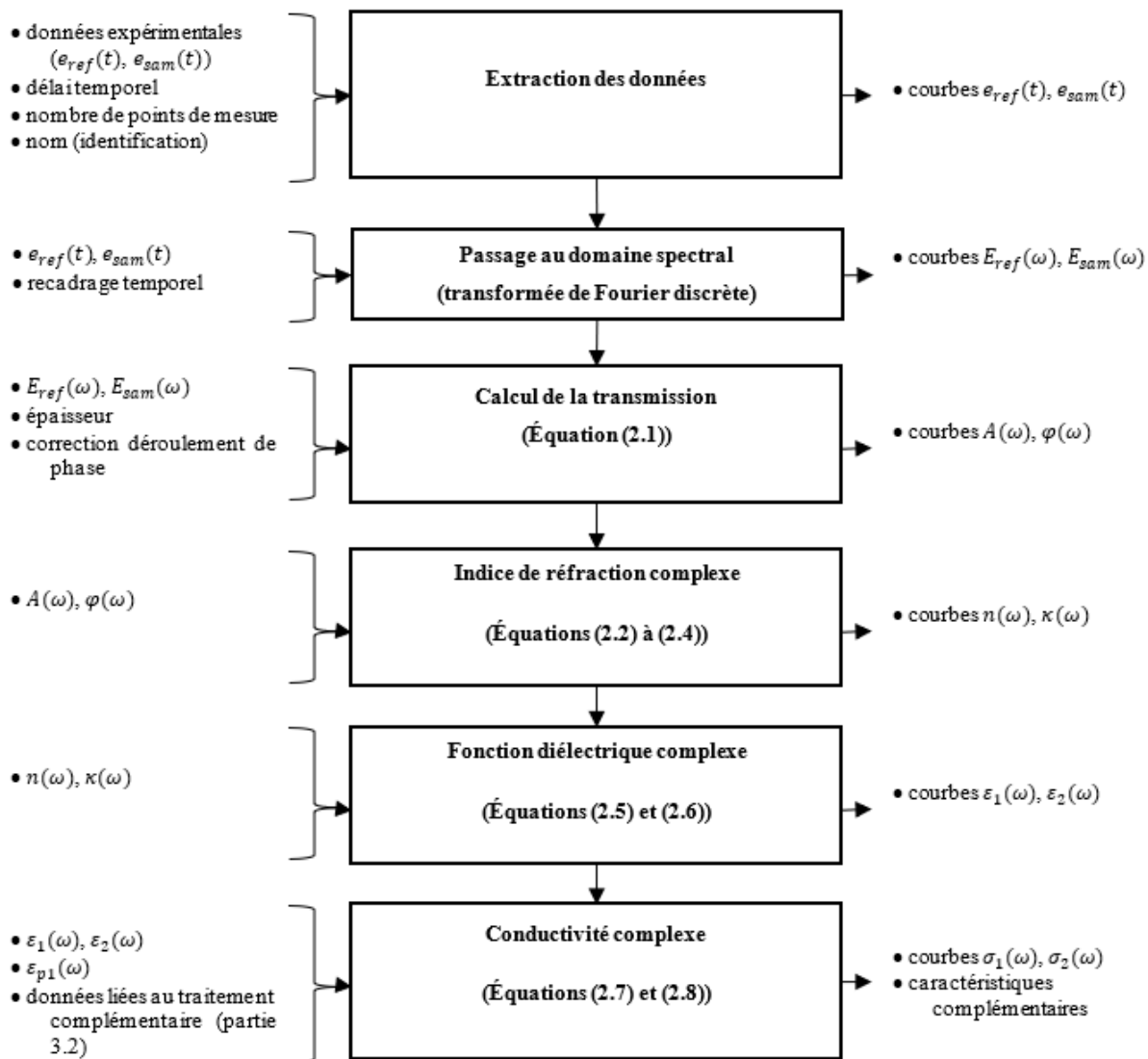


Figure 2.9 - Schéma des étapes du programme d'extraction et traitement des données (centre) comportant les données et paramètres ajustables (gauche) ainsi que les données obtenues et exploitables (droite)

CHAPITRE 3 - RÉSULTATS

3.1. Résultats et traitement des données expérimentales

L'objectif de cette étude est de démontrer l'utilité de la méthode THz-TDS dans la caractérisation de matériau composites pour leurs caractéristiques optiques et électriques. Ainsi, à partir de données expérimentales issues de mesures de spectroscopie sur divers échantillons, nous pouvons calculer différentes caractéristiques du matériau tel que son indice de réfraction et sa conductivité et montrer l'influence de la concentration massique en particules de carbone (CB et G) sur celles-ci.

3.1.1. Application de traitement des données

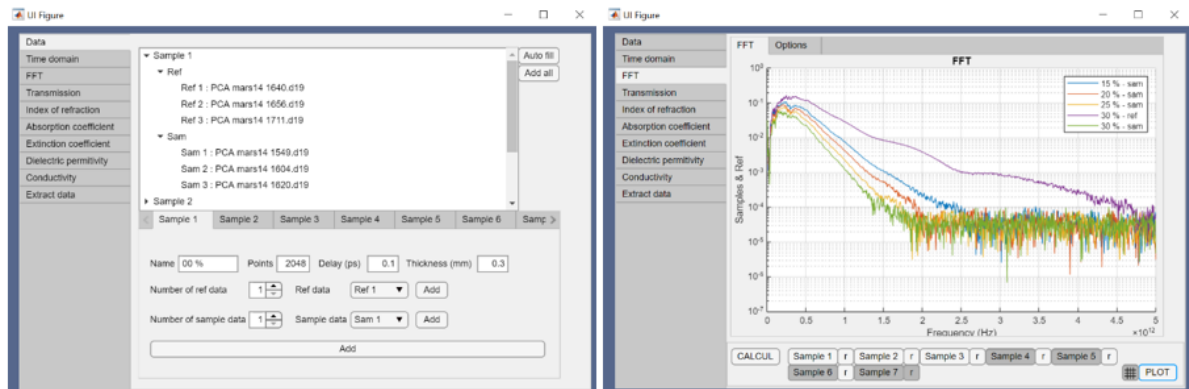


Figure 3.1 – Captures d'écran de l'application de traitement des données (onglet Données à gauche et onglet Transformée de Fourier à droite)

Le traitement des données nécessite un algorithme de calcul. Celui-ci a été programmé sous le langage MatLab pour l'extraction et le traitement des données expérimentales, conformément aux étapes décrites à la Figure 2.9. Une interface a été ajoutée (Figure 3.1) afin d'accéder facilement aux paramètres ajustables et aux résultats. Différents onglets sont

disponibles en fonction des caractéristiques que l'on souhaite visualiser et comparer. De plus, la publication de l'algorithme en tant qu'application MatLab permet le partage de celui-ci, le rendant accessible à toute personne souhaitant effectuer une caractérisation THz-TDS de PNC. Un aperçu de l'utilisation de l'application est disponible en Annexe 3. Les données calculées ont été extraites en fin de processus vers le logiciel Microsoft Excel pour une meilleure gestion de l'affichage des courbes dans la suite de ce rapport.

3.1.2. Réponses temporelles et spectrales

Tableau 3.1 – Caractéristiques principales de mesures pour chacun des groupes d'échantillons

Groupe d'échantillons	CB	G
Nombres de mesures de références (« iterations »)	3	4
Nombre de mesures avec échantillons (« iterations »)	3	4
Résolution de mesure (« scan resolution »)	-100 fs	-66 fs
Nombre de points de mesure (« number of data points »)	2048	1024

Les échantillons testés ont été décrits plus tôt (Chapitre 2.1.1) : un polymère de LDPE dans lequel on a injecté différent dosage de particules de carbone sous forme de CB ou G. On a alors deux groupes d'échantillons contenant une proportion massique en particules allant de 0% à 30% (sept échantillons CB et dix échantillons G). Les mesures sur les échantillons CB avaient déjà été effectuées précédemment à notre étude, on récupère seulement les résultats bruts. Les mesures sur les échantillons G ont quant à elles été effectuées par nos soins selon le protocole explicité en Annexe 2, les caractéristiques des mesures étant données au Tableau 3.1. Lors des mesures sur les échantillons G, la résolution a été améliorée pour obtenir un meilleur signal à traiter. On a également diminué le nombre de points de mesures par deux pour réduire la durée des expérimentations. La plage temporelle d'étude est alors plus réduite pour les échantillons G, mais toujours largement suffisante pour obtenir une image complète de l'onde THz principale. On commence par différentes itérations de mesure de référence

puis avec échantillon. La moyenne de ces itérations permet de réduire les incertitudes et d'augmenter le rapport signal sur bruit pour la suite des calculs. La prise de données s'achève par la mesure de l'épaisseur moyenne de l'échantillon à l'aide d'un pied à coulisse numérique, donnée importante pour l'indice de réfraction complexe $\hat{n}(\omega)$.

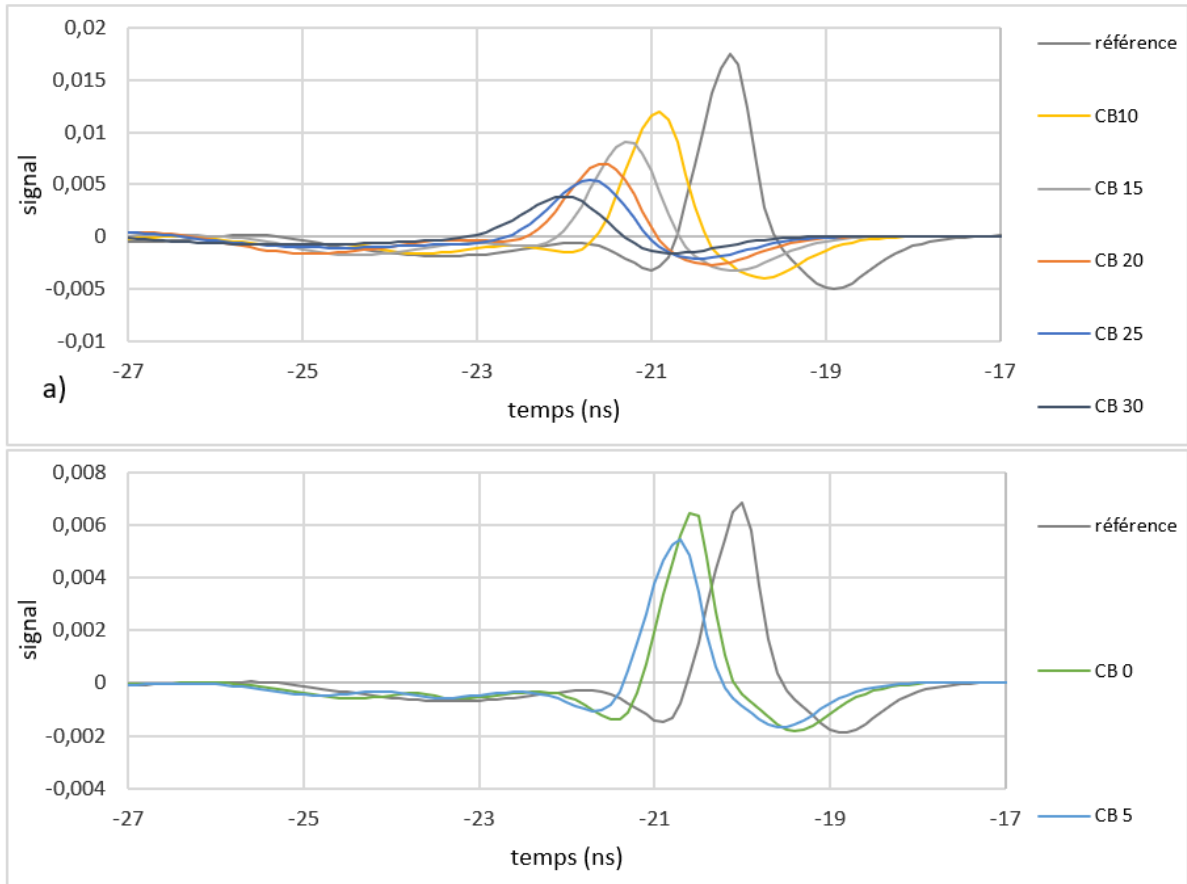


Figure 3.2 – Réponses temporelles $e_{ref}(t)$ et $e_{sam}(t)$ des échantillons CB issues de deux séries de mesures différentes

Les différentes références pour chaque échantillon étant très similaires, une seule référence est affichée par série de mesures, l'affichage est centré sur l'onde THz principale

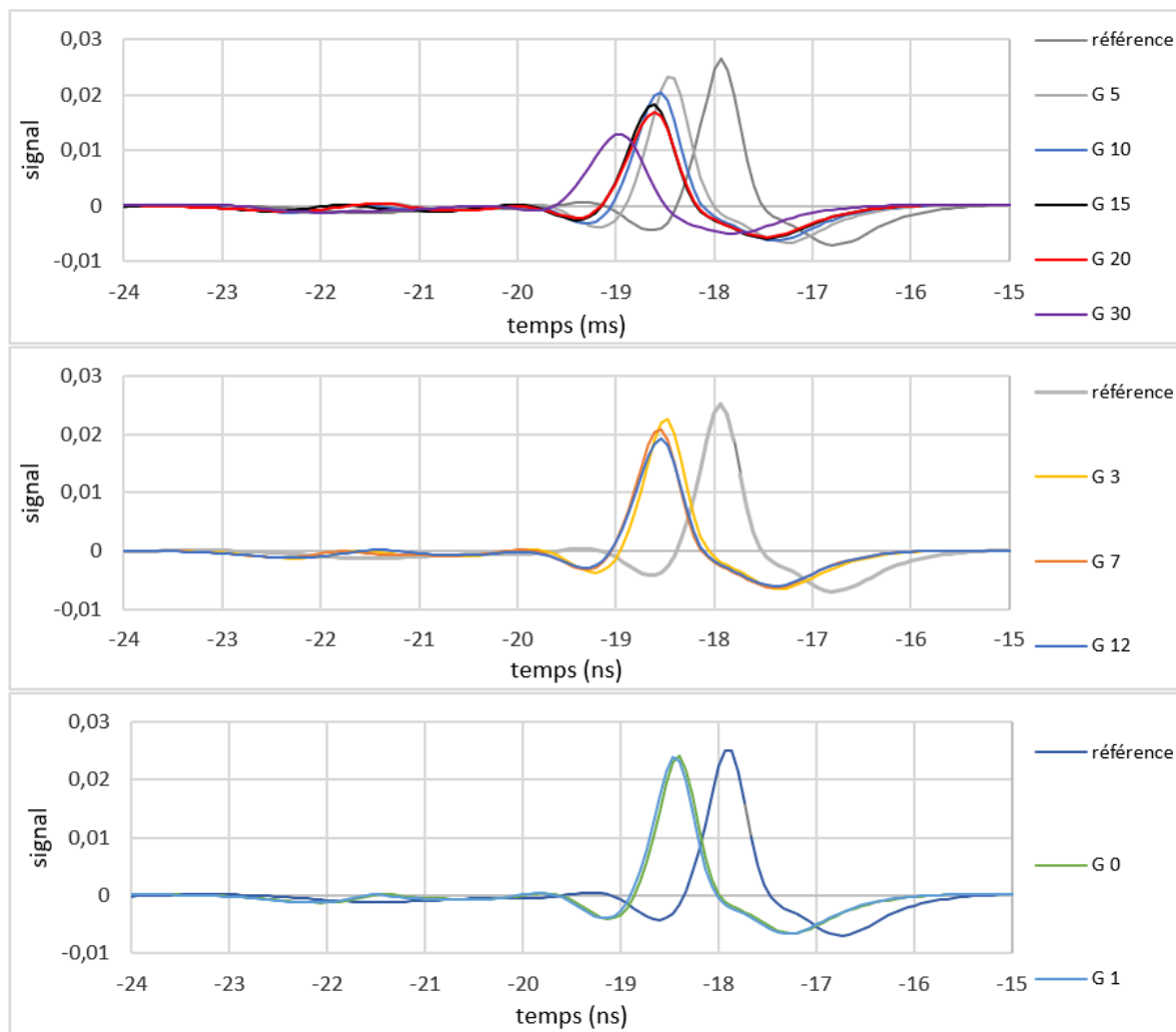


Figure 3.3 – Réponses temporelles $e_{ref}(t)$ et $e_{sam}(t)$ des échantillons G issues de trois séries de mesures différentes
Les différentes références pour chaque échantillon étant très similaires, une seule référence est affichée par série de mesures, l’affichage est centré sur l’onde THz principale

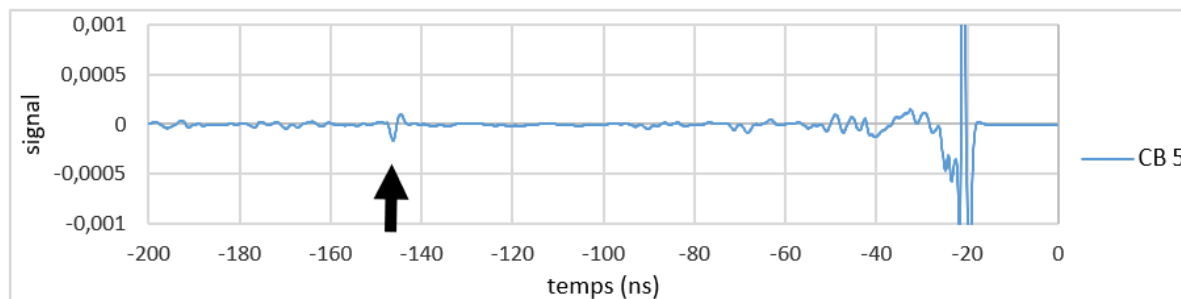


Figure 3.4 – Réponse temporelle $e_{ref}(t)$ de l’échantillon CB 5 sur laquelle on aperçoit l’écho de l’onde principale (indiqué par la flèche)

Les données expérimentales sont enregistrées dans un fichier texte (dont un exemple est présenté en Annexe 1). Celui-ci comporte six colonnes et autant de lignes que de points de mesures. Seules les deux premières colonnes, point temporel et signal mesuré, nous intéressent ici. La toute première étape concerne alors l'extraction de ces données et la détermination de la moyenne sur toutes les itérations. Les réponses temporelles sont présentées en Figures 3.2 et 3.3, séparées par séries de mesures car les conditions expérimentales (humidité, température, puissance du laser...) n'étant pas constantes, les résultats ne sont pas comparables à ce stade. On remarque pour chaque série une atténuation et un retard dans la réponse temporelle avec échantillons. Cela traduit un phénomène d'absorption qui se manifestera par des indices optiques différents pour chacun des PNC. En raison des deux interfaces du matériau avec l'air, un phénomène de réfraction apparaît créant des échos de l'onde THz. Un écho est ainsi visible pour les échantillons de CB dont la plage temporelle d'étude est plus grande (Figure 3.4). Pour le supprimer, on choisit de restreindre la plage d'étude aux 1024 premiers points. On se concentre alors sur l'onde THz principale, mais on n'exclut pas pour autant certains échos qui pourraient se mélanger à cette dernière.

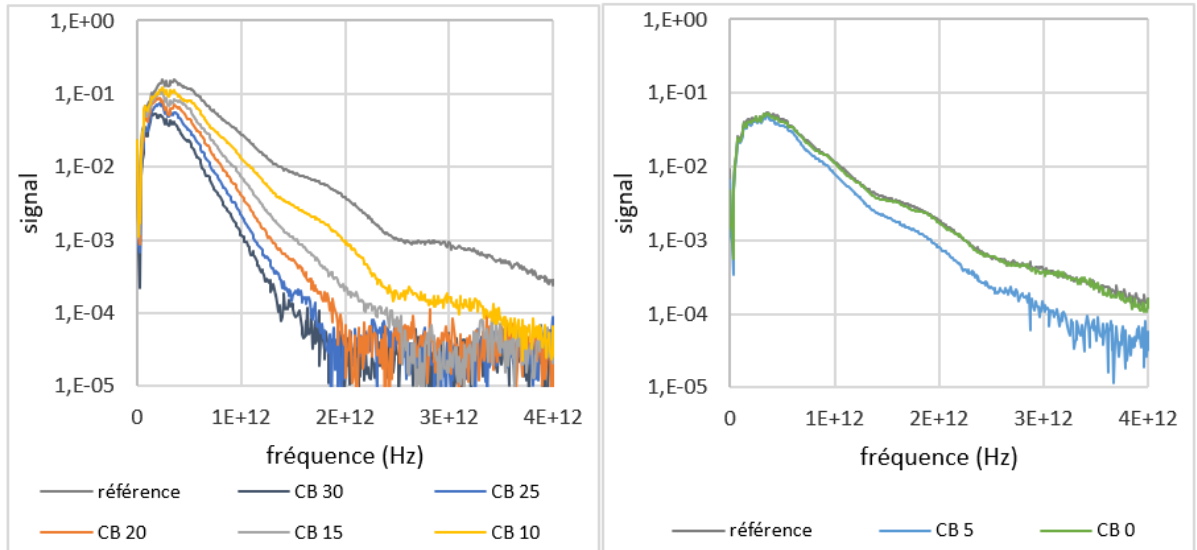


Figure 3.5 – Réponses spectrales E_{ref} et E_{sam} des échantillons CB issues de deux différentes séries de mesures
(les différentes références pour chaque échantillon étant très similaires, une seule référence est affichée par série de mesures)

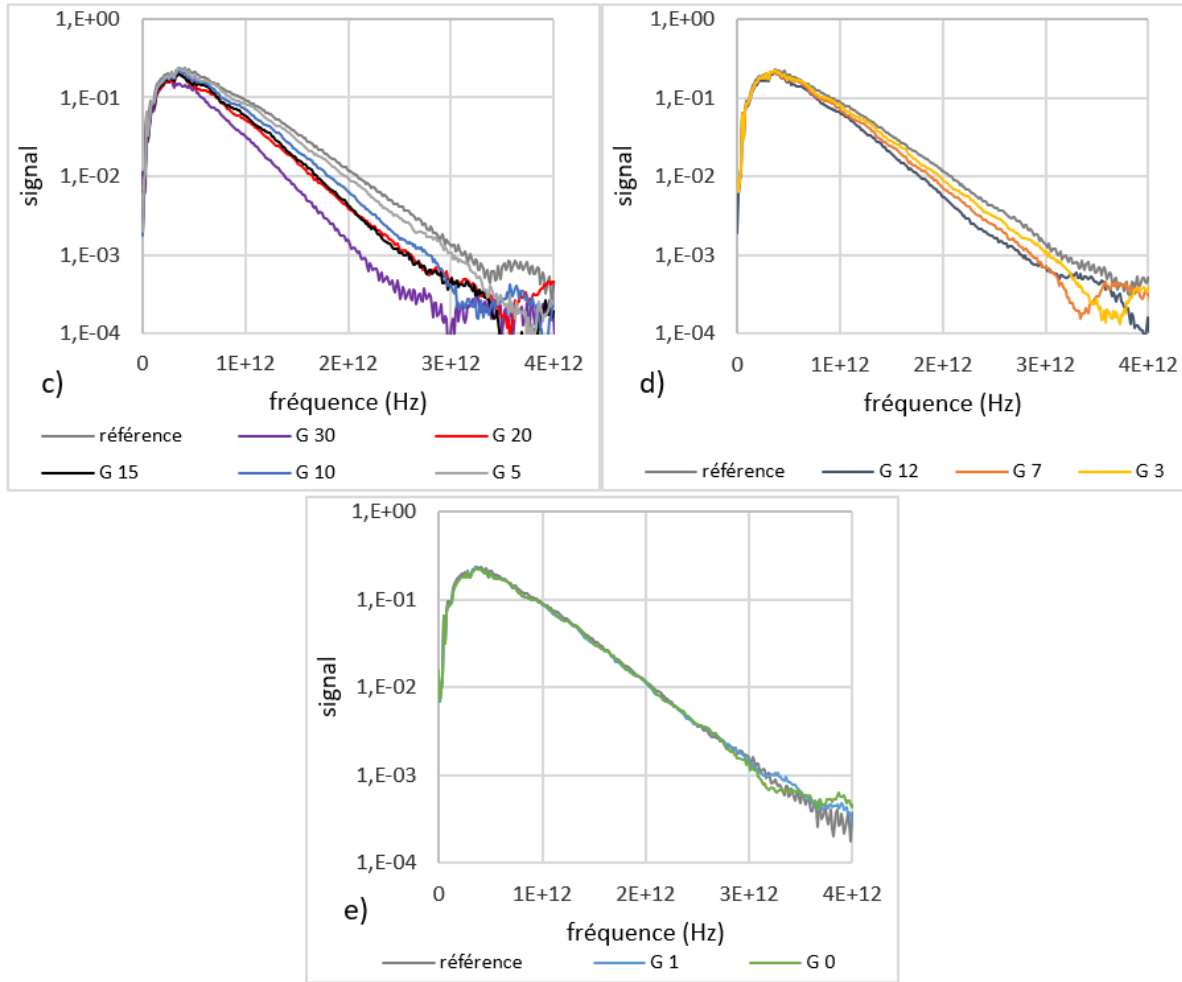


Figure 3.6 – Réponses spectrales E_{ref} et E_{sam} des échantillons G issues de trois différentes séries de mesures
(les différentes références pour chaque échantillon étant très similaires, une seule référence est affichée par série de mesures)

L'étape suivante est de passer dans le domaine spectral pour pouvoir analyser la réponse de nos échantillons en fonction de la fréquence de l'onde qui les traverse. Pour cela on effectue une transformée de Fourier discrète [84]. Choisir un nombre de points de mesures correspondant à une puissance de 2 permet de réduire le temps de résolution de cet algorithme (d'où le choix de 1024 ou 2048 points). Les résultats de cette transformation sont présentés aux Figures 3.5 et 3.6.

3.1.3. Caractéristiques optiques des matériaux

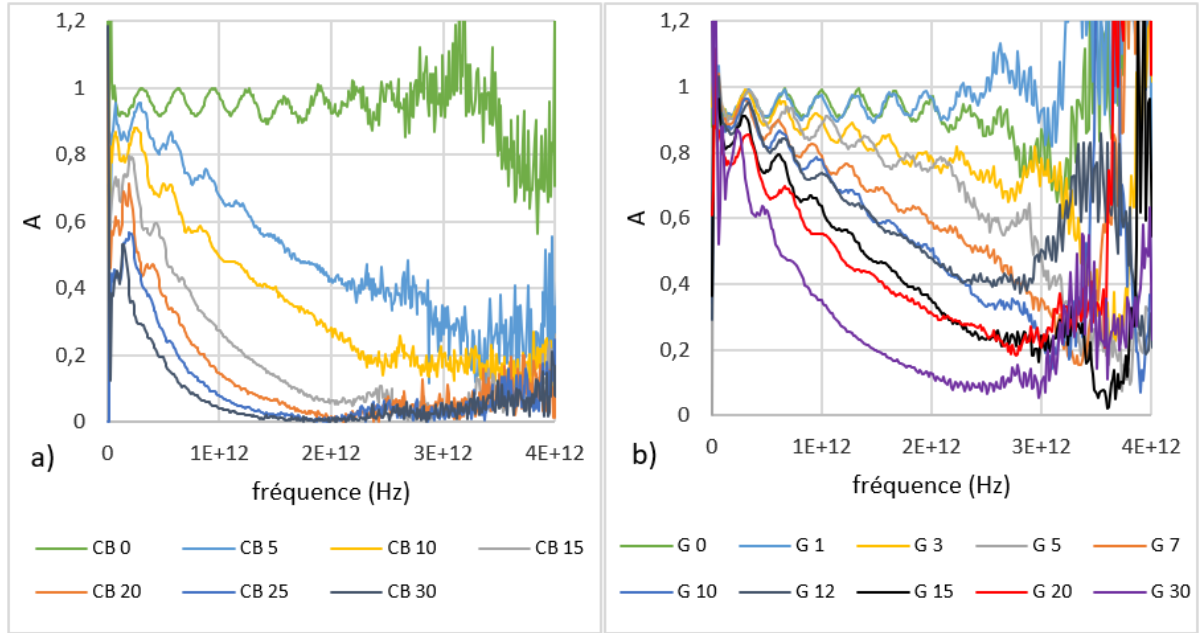


Figure 3.7 – Module de transmission A de l'onde THz à travers les échantillons CB a) et G b)

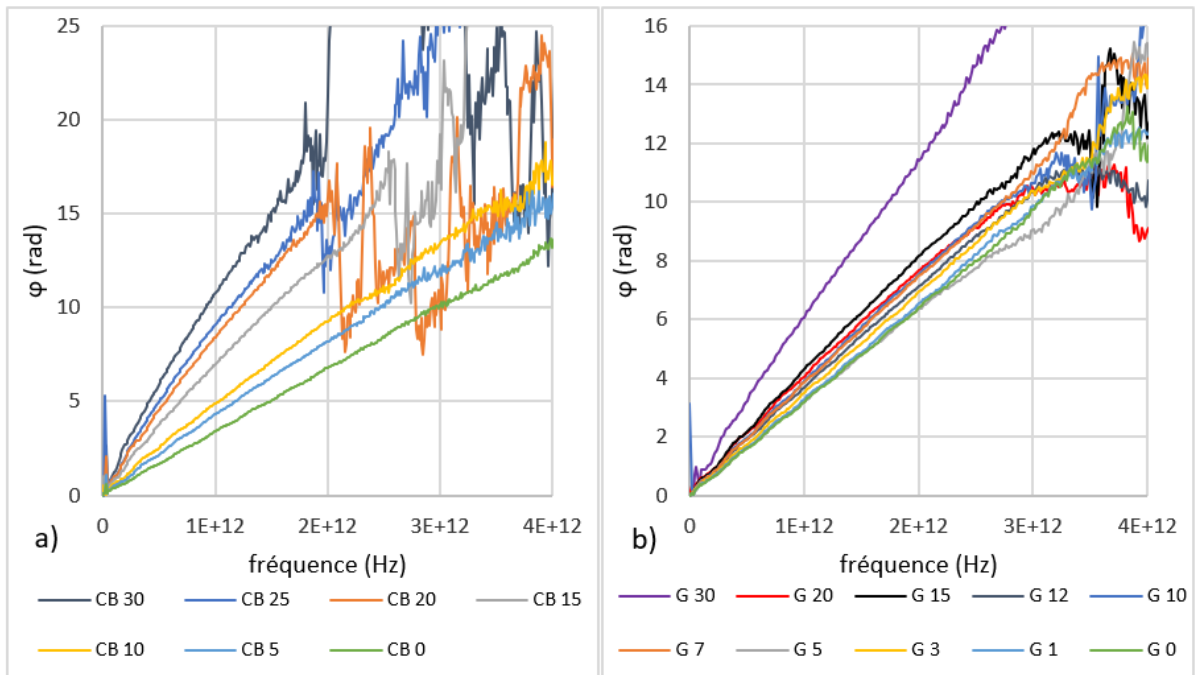


Figure 3.8 – Retard de phase φ de l'onde THz à travers les échantillons CB a) et G b)

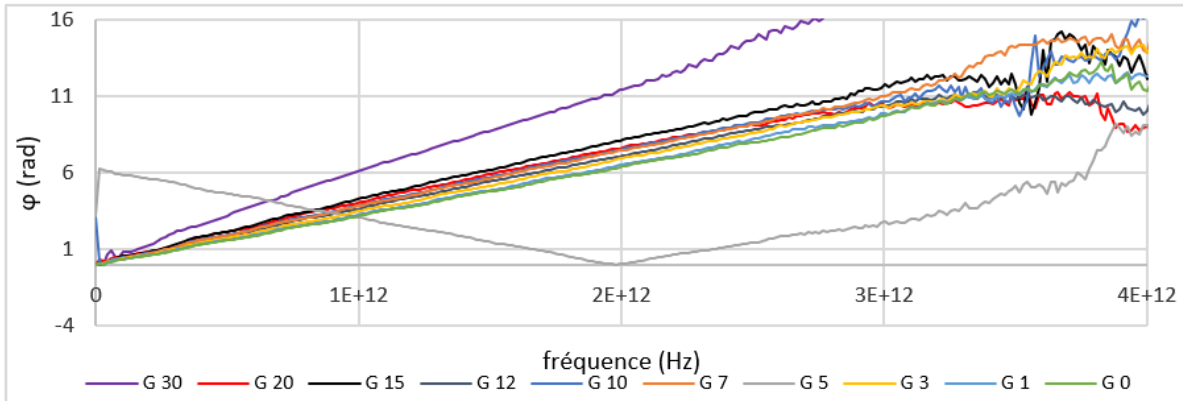


Figure 3.9 – Retard de phase φ de l'onde THz à travers les échantillons G sans correction du déroulement de phase

Dans ce cas, on observe un retard de phase décroissant pour l'échantillon G 5, imposer $\varphi = 0$ aux premiers points permet de corriger la tendance

Cette troisième étape correspond à l'Équation (2.1) donnant la différence entre le signal avec échantillon et celui sans : $E_{sam}(\omega)/E_{ref}(\omega)$. Ce calcul permet d'extraire le rapport d'amplitude $A(\omega)$ et le retard $\varphi(\omega)$ entre les deux signaux, grandeurs qui sont désormais indépendantes des conditions expérimentales et sont liés uniquement au matériau et à l'onde le traversant. On peut alors comparer les différents échantillons similaires issus de différents groupes de mesures. Dans les Figures 3.7 et 3.8, on observe que le signal perd en amplitude et se retrouve de plus en plus déphasé avec l'augmentation de la concentration en particules de carbone. Cela montre que l'onde THz est affectée par le matériau traversé : les particules de carbone augmentent le chemin optique (vitesse de propagation réduite) et absorbent une partie de l'énergie électromagnétique (atténuation du signal). La propriété du matériau à altérer cette onde traduit le comportement optique du matériau dont nous pourrions extraire les caractéristiques. La comparaison entre les deux courbes représentant les échantillons CB 30 et G 30 montre une meilleure propagation des ondes THz à travers la structure graphène. Il faut bien noter que le calcul du retard $\varphi(\omega)$ implique un déroulement de phase afin d'avoir des résultats continus et conservant un sens physique. Ce processus est itératif et le bruit rencontré en basse fréquences peut complètement fausser les résultats (Figure 3.9). La correction utilisée est de forcer les conditions initiales afin de conserver la cohérence des résultats. D'autre part, les résultats affichent une certaine ondulation dans les courbes (visible

notamment pour les échantillons CB 0 et G 0) qui se transmettra dans les résultats suivants. Celle-ci trahit la présence d'échos de Fabry-Pérot dans l'onde principale.

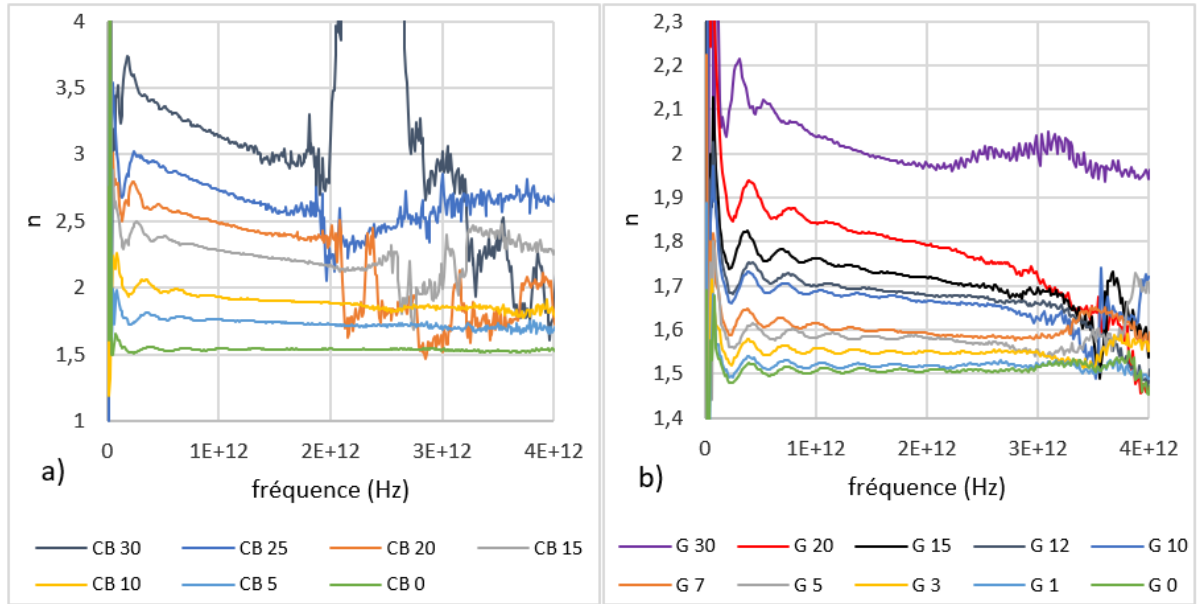


Figure 3.10 – Indice de réfraction n des échantillons CB a) et G b) dans le domaine THz

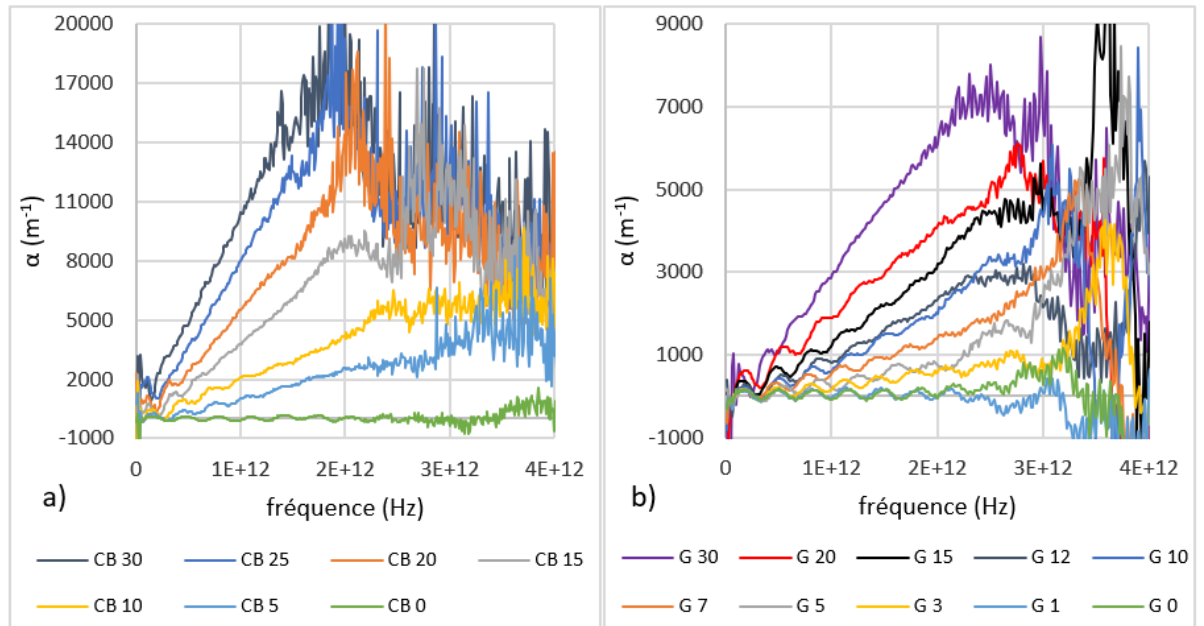


Figure 3.11 – Coefficient d'absorption α des échantillons CB a) et G b) dans le domaine THz

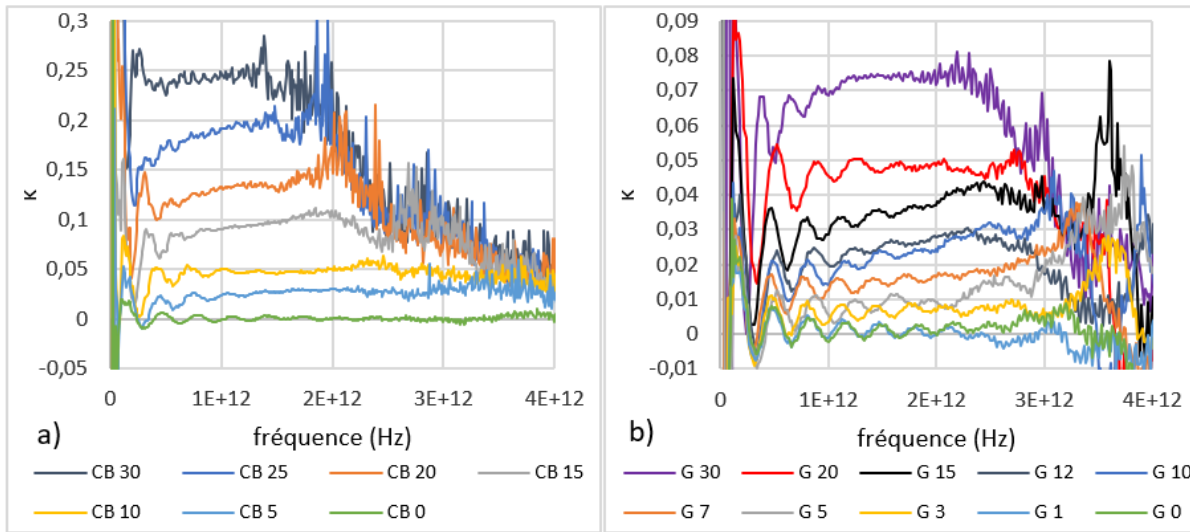


Figure 3.12 – Coefficient d'extinction κ des échantillons CB a) et G b) dans le domaine THz

Après avoir calculé la transmission, on peut en extraire l'indice de réfraction n des matériaux, donnés à la Figure 3.10. L'indice de réfraction constant de $n(\omega) \sim 1,51$ [85] pour le composé de LDPE pur (CB 0 et G 0) est conforme aux résultats attendus et permet de valider a priori la méthode THz-TDS pour l'extraction de cette caractéristique optique. Cet indice caractérise la différence de vitesse de l'onde dans le matériau et dans le vide, une dépendance de ce paramètre à la longueur de l'onde traversant le matériau exprime alors des phénomènes de diffusion à l'intérieur du composé. On remarque ainsi que l'augmentation de particules de carbones entraîne une augmentation de la dispersion dans le composé, d'avantage pour sa forme CB que sa forme G. Les coefficients d'absorption α et d'extinction κ présentés respectivement aux Figures 3.11 et 3.12 traduisent quant à eux un autre phénomène : l'absorption de l'onde optique par le matériau. Alors que la dispersion a tendance à diminuer avec la période de l'onde transmise, l'absorption, elle, augmente (en accord avec les relations de Kramers-Kronig). Bien que le LDPE est un matériau que l'on qualifierait de transparent aux ondes THz, les particules de carbone et particulièrement de CB présente une forte absorption (jusque trois fois supérieure à celle des particules de G). On note que les oscillations en basses et hautes fréquences, correspondant au bruit et aux divers échos, limitent la plage d'étude.

3.1.4. Caractéristiques électriques des matériaux

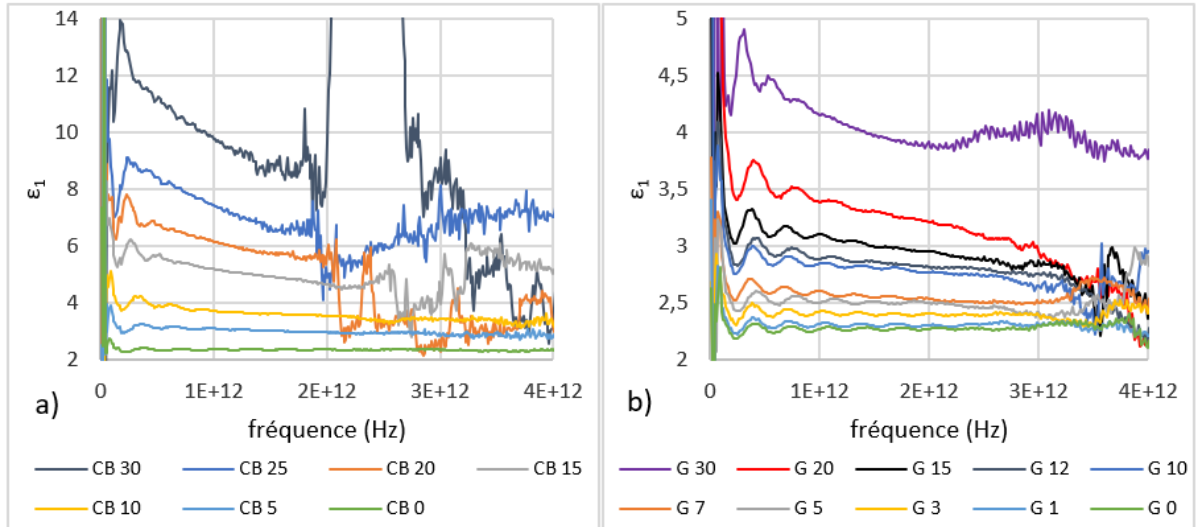


Figure 3.13 – Permittivité relative ε_1 des échantillons CB a) et G b) dans le domaine THz

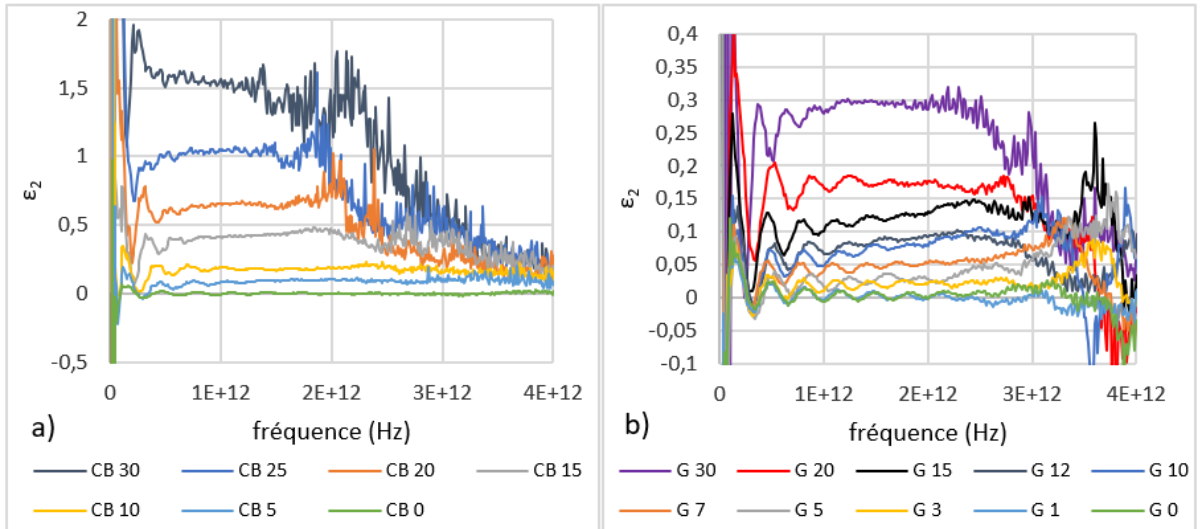
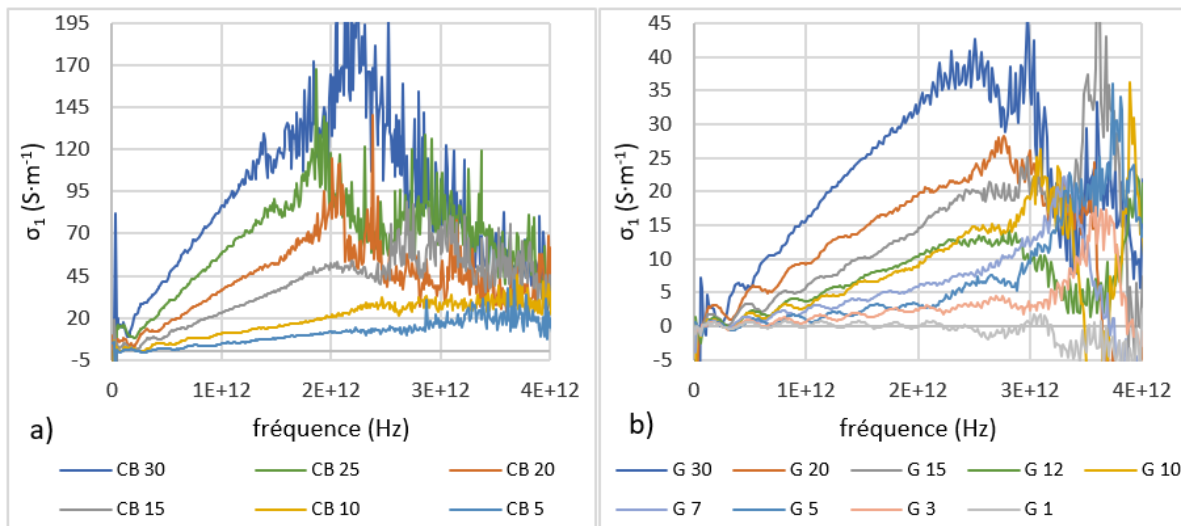


Figure 3.14 – Perte diélectrique ε_2 des échantillons CB a) et G b) dans le domaine THz

Les Équations (2.5) et (2.6) lient directement la permittivité complexe du matériau à son indice de réfraction complexe. C'est donc une voie pour explorer les caractéristiques électriques du matériau à partir des données issues de la méthode THz-TDS. Les résultats pour les différents échantillons sont affichés aux Figures 3.13 et 3.14. Le LDPE pur étant un matériau à réponse instantanée, sa permittivité est indépendante de la fréquence de l'onde qui

s'y propage. Les valeurs calculées de permittivité relative $\varepsilon_1 \sim 2,50$ et de perte diélectrique $\varepsilon_2 \sim 0$ correspondent bien à de précédents travaux sur ce même matériau [86] et valide la cohérence de nos résultats. On remarque de plus que les valeurs de ε_1 calculées dans le domaine THz s'inscrivent dans le prolongement des celles présentées au Chapitre 2.1.2 dans un domaine de fréquences plus faibles (les valeurs de ε_2 n'étaient quant à elles pas indépendantes de la fréquence). La permittivité relative correspondant à la polarisabilité des molécules composant le matériau, il est normal d'observer une augmentation de celle-ci lors de l'ajout de particules de carbone conductrices. On remarque aussi que la caractéristique de matériau à réponse instantanée est affectée par le dopage en carbone : la permittivité diminue lorsque la fréquence augmente. Les pertes diélectriques correspondent à l'absorption du champ électromagnétique, pouvant entraîner un échauffement du matériau. Le CB présente une absorption de l'onde THz beaucoup plus importante que le G comme il a été observé pour le coefficient d'extinction κ . Par ailleurs, on remarque que l'ajout de particules de carbone augmente à la fois la permittivité relative et les pertes diélectriques.



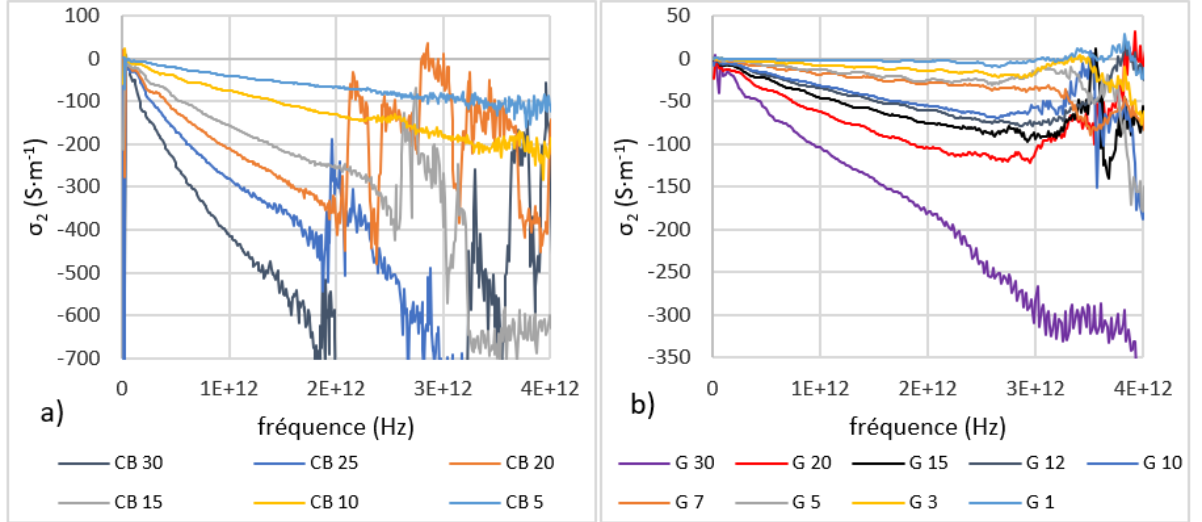


Figure 3.16 – Conductivité imaginaire σ_2 des échantillons CB a) et G b) dans le domaine THz

La conductivité complexe $\hat{\sigma}(\omega)$ du matériau est le calcul final de notre étude. Cette caractéristique électrique est directement liée à la permittivité complexe $\hat{\epsilon}(\omega)$ pour chacun des échantillons de CB et de G, elle traduit la capacité du matériau à laisser passer un courant électrique. Le carbone sous forme de CB est alors beaucoup plus conducteur que sa forme G, et cette conductivité augmente avec la fréquence. Une étude plus approfondie de cette caractéristique est effectuée au Chapitre 3.2.2.

3.2. Amélioration des résultats et étude approfondie de la conductivité

Les données issues de la méthodes THz-TDS nous permettent d'obtenir diverses informations sur les caractéristiques optiques et électriques des matériaux. Mais ces informations ne sont pas toujours suffisantes, d'autant plus que le bruit expérimental restreint la page d'étude dans le domaine THz. Nous allons dans cette partie tenter d'améliorer les données expérimentales afin d'affiner les résultats, et ainsi accéder à d'autres caractéristiques de matériau telle que sa conductivité DC ou le seuil de percolation.

3.2.1. Ajustement de courbe pour l'absorption

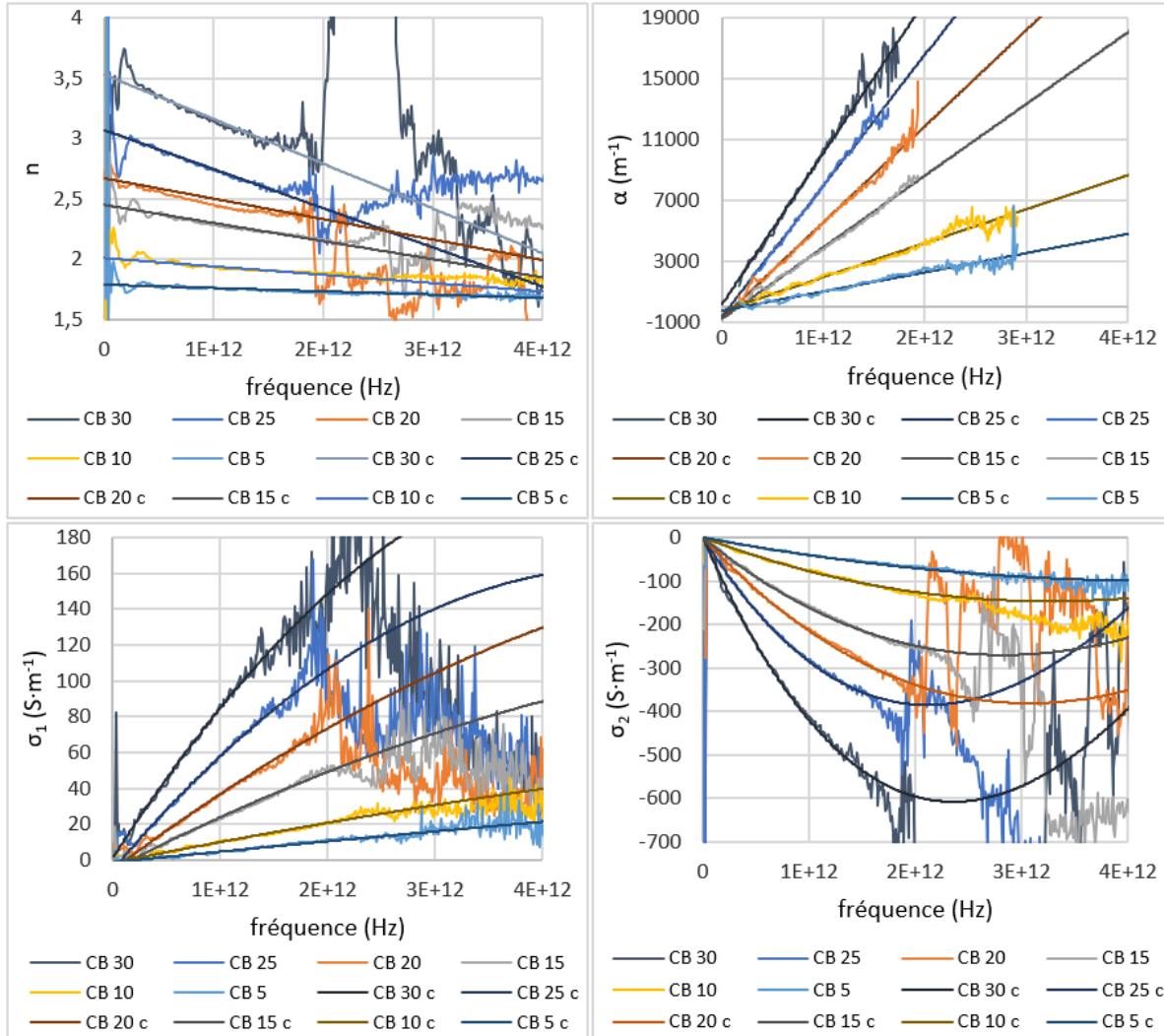


Figure 3.17 – Exemple de l'ajustement de courbe appliqué aux indices de réfraction n et coefficients d'absorption α des échantillons CB (les courbes ajustées sont notées « c ») et des résultats sur la conductivité complexe

Le processus de calcul des caractéristiques optiques et électriques (Équations (2.1) à (2.8)) se fait en série, c'est-à-dire que les formules s'appliquent par paires globalement l'une après l'autre. Il suffit alors d'améliorer les données à une étape pour que celles-ci soient améliorées à chacune des étapes suivantes (voire également aux précédentes par les fonctions

inverses). On pense alors approximer les résultats par des fonctions simples, mais aucunes des courbes de e_{ref} , e_{sam} , E_{ref} ou E_{sam} ne s'y prêtent. Une approximation des courbes de A et φ par respectivement une exponentielle à argument négatif et une fonction linéaire est, après tentative, aussi exclue. On applique finalement la méthode aux données de n et α qui s'apparentent à des fonctions linéaires de la forme $y(f) = a.f + b$ avec y représentant l'un des deux coefficients ajustés, f la fréquence en Hz, a et b deux constantes. Les étapes de calculs sont présentées en détail à l'Annexe 4. En fin de processus, on compare la conductivité complexe calculée à partir des données brutes et celle calculée à partir des données ajustées. L'approximation des résultats est très bonne avec un coefficient de détermination R^2 globalement supérieur à 0,85, permettant un bon lissage des données sur une plage spectrale de [0,25 ; 3] THz ; la maigre corrélation pour de faibles concentrations en particules de carbone s'explique par une relative importance des oscillations pour un rapport E_{sam}/E_{ref} faible. Alors qu'il n'était pas aisé d'obtenir un ajustement de la conductivité, cette méthode nous permet d'améliorer la définition de nos données et proposer un modèle de la conductivité à l'aide de fonctions linéaires simples. Nous pourrions ainsi comparer ces données ajustées dans la suite de l'étude sur la conductivité complexe de nos échantillons. Il est cependant impossible d'affirmer en l'état si l'approximation est toujours valide au-delà de la plage de 0,25 à 3 THz.

L'analyse des coefficients des fonctions d'ajustement permet de montrer une certaine proportionnalité avec la concentration massique en particules de carbone (à l'exception du second coefficient pour α). Nous pouvons ainsi accéder aux données de matériaux comportant des concentrations en carbone non-étudiées. C'est également un moyen efficace de déterminer la concentration massique en nano composé du matériau.

3.2.2. Modèle de Drude-Smith de la conductivité

Afin d'analyser le spectre $\sigma(\omega)$, on cherche à comparer les courbes à des modèles de conductivité complexe. Le modèle de Drude est le principal modèle traduisant la dépendance

spectrale de la conductivité. Cependant, une amélioration de ce modèle présenté par Smith [87] est plus fréquemment utilisé lors de l'analyse de composés de nano particules dans le domaine THz tels que le graphène [82, 88], des nanotubes de carbone [88], des nanoparticules [89, 90] et nanocharges [91]. Ce modèle, appelé modèle de Drude-Smith s'exprime par :

$$\dot{\sigma}(\omega) = \frac{\varepsilon_0 \omega_p^2 \tau}{1 - i\omega\tau} \left[1 + \sum_{m=1}^{\infty} \frac{c_m}{(1 - i\omega\tau)^m} \right] \quad (3.1)$$

avec ω_p la fréquence plasma, τ le temps de collision des porteurs et c_m le coefficient de diffusion. Conventionnellement on utilise une approximation du premier ordre, c'est-à-dire que tous les termes pour $m > 1$ sont supprimés. On obtient alors, en séparant les parties réelles et imaginaires dans l'équation (9) :

$$\sigma_1(\omega) = \varepsilon_0 \omega_p^2 \tau \left[\frac{1 + c_1 + \omega^2 \tau^2 (1 - c_1)}{(1 + \omega^2 \tau^2)^2} \right] \quad (3.2)$$

$$\sigma_2(\omega) = \varepsilon_0 \omega_p^2 \omega \tau^2 \left[\frac{1 + 2c_1 + \omega^2 \tau^2}{(1 + \omega^2 \tau^2)^2} \right] \quad (3.3)$$

On remarque que le modèle de Drude classique est donné pour $c_1 = 0$. L'ensemble des résultats sont présentés en Annexe 5.

Le modèle de Drude-Smith s'applique à la conductivité complexe, soit ses deux coordonnées réelle et imaginaire. On se rend vite compte qu'il est possible de trouver le meilleur jeu de paramètres (ω_p, τ, c_1) pour s'ajuster à l'une ou l'autre des coordonnées (avec des coefficients de détermination R^2 supérieurs à 0,9), mais impossible de s'ajuster convenablement aux deux coordonnées à la fois (notamment pour de fortes concentrations massiques en carbone). Ainsi, le modèle de conductivité de Drude-Smith qui s'applique très bien pour différents nano-composés en faible concentrations (proches de 1% massique) semble très vite limité lorsque la concentration en particules augmente. Avec une certaine réserve quant à la fiabilité des résultats, les paramètres déterminés peuvent permettre d'en apprendre plus sur les caractéristiques électriques du matériau.

L'application du modèle de Drude-Smith nous offre deux caractéristiques du matériau parmi les coefficients déterminés : la pulsation plasma ω_p et le temps de collision τ . La première correspond à la pulsation caractéristique des charges électriques du matériau, marquant la limite entre les ondes transmises et les ondes réfléchies. Le second est un temps caractéristique du matériau lié aux mouvements des électrons. Ces deux paramètres nous permettent ensuite d'accéder à la conductivité DC σ_0 du matériau ainsi qu'à sa densité d'électrons N_e à l'aide des équations :

$$\sigma_0 = \varepsilon_0 \cdot \omega_p^2 \cdot \tau \quad (3.4)$$

$$N_e = \frac{\sigma_0 \cdot m_e}{\tau \cdot e^2} \quad (3.5)$$

avec m_e la masse d'un électron et e la charge élémentaire. La conductivité DC ayant été mesurée lors de l'étude préliminaire, la comparaison avec nos résultats pourrait valider la détermination des paramètres de Drude-Smith.

L'ensemble de ces quatre coefficients est intimement lié aux caractéristiques électriques du matériau. Les particules de CB et de G étant conductrices, il n'est pas étonnant d'observer une augmentation de chacun de ces coefficients avec la proportion de particules de carbone. Or, selon l'ajustement de courbe choisit, les résultats diffèrent grandement (voir Annexe 5). Les échantillons CB et G affichent une conductivité DC évoluant de l'ordre de 10^0 à $10^3 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$, bien loin des valeurs de l'ordre de $10^{-12} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ mesurées au préalable. D'autre part, alors que de précédents travaux [92] confirme un comportement notable des paramètres du modèle de Drude-Smith ou de la conductivité au niveau d'un seuil de percolation (on passe d'un comportement de matériau isolant à semi-conducteur), nos résultats ne permettent pas de mettre en valeur ce phénomène détecté par Azizi & al. [79] entre les échantillons CB 20 et CB 25. Ces différences entre les résultats attendus et ceux calculés démontrent un mauvais ajustement du modèle de Drude-Smith dont deux causes sont envisagées à ce stade.

Premièrement, l'application d'un modèle et l'ajustement de courbe est un processus suffisamment fragile pour que certaines approximations aient pu affecter grandement la détermination des paramètres de Drude-Smith. On pense aux oscillations détectées en début de processus. Ces oscillations, vraisemblablement liées à des échos de Fabry-Pérot dans

l'onde THz principale, conserve une valeur moyenne cohérente (qui a été comparée avec des résultats précédents pour conforter nos résultats) tout en offrant une dispersion suffisante pour affecter l'ajustement de courbe opéré par la suite. Ensuite, les matériaux pourraient présenter un comportement qui diffère du modèle de Drude dans le domaine THz. Bien que nos recherches ont montré un modèle de Drude-Smith s'accordant avec l'étude d'autre PNC, Shimkawa et Kasap [93] affirment que ce celui-ci est trop limitant pour les nanomatériaux. Les frontières entre grains créent un effet tunnel intergrains pour les électrons en plus de leur déplacement intragrain, ainsi un autre modèle est proposé :

$$\frac{1}{\sigma_{\text{eff}}(\omega)} = \frac{f}{\sigma_f(\omega)} + \frac{1-f}{\sigma_t(\omega)} \quad (3.6)$$

avec σ_{eff} la conductivité complexe du matériau, σ_f le terme correspondant au modèle de Drude, σ_t correspondant à l'effet tunnel et f l'importance spectrale du transport intragrain. Ce modèle réconcilie notamment la conductivité avec les effets de résonnance de Lorentz.

CONCLUSION

Finalement nous avons mené une caractérisation d'échantillons PNC par la méthode THz-TDS. Le projet avait pour objectif de proposer une approche non-destructive pour déterminer les caractéristiques optiques et électriques de PNC. Les échantillons avaient été préparés à partir d'une matrice LDPE et de nanoparticules de carbone sous forme de CB et de G, puis évalués sur leurs performances électriques, thermiques et mécaniques. Les résultats pourraient alors aider à valider notre méthode, notamment en s'appuyant sur le comportement de réponse instantanée des échantillons G et du seuil de percolation des échantillons CB.

L'approche THz-TDS a permis la caractérisation partielle de nos échantillons dopés aux particules de carbone. On a identifié le comportement spectral des coefficients optiques (indice de réfraction complexe, coefficient d'absorption) et électrique (permittivité diélectrique complexe, conductivité complexe) dans le domaine THz. La plupart de ces caractéristiques présentent une bonne cohérence avec des résultats et études précédents, validant le processus de calcul et la méthode générale de caractérisation. On garde cependant une certaine réserve concernant les résultats de conductivité complexe. Bien que ces derniers soient cohérents avec la structure de l'échantillon, nous n'avons pas pu faire coïncider la tendance avec le modèle de conductivité de Drude-Smith (notamment pour de fortes concentrations massiques). L'absence de marques d'un seuil de percolation pour les échantillons CB est un indice supplémentaire d'une possible erreur de procédé. En l'absence de données de validation nous ne pouvons pas confirmer la caractérisation électrique complète des matériaux par cette méthode.

Différentes explications sont avancées entre des effets de Fabry-Pérot altérant les résultats et un modèle de conductivité inadapté. Les effets de Fabry-Pérot peuvent être corrigés par un algorithme itératif s'appuyant sur les résultats attendus. Il serait alors intéressant d'appliquer notre approche à un matériau dont le comportement électrique est pleinement connu dans le domaine THZ afin d'exclure toute possibilité d'erreur dans la

démarche de calcul et valider l'application du modèle de Drude-Smith. D'autre part, un modèle complémentaire de conductivité, prenant en compte les effets de tunnel entre les nano particules pourrait s'accorder davantage à nos échantillons et permettre d'accéder aux caractéristiques qui nous ont échappés (conductivité DC, seuil de percolation).

D'autre part, un ajustement de courbe pour l'indice de réfraction complexe permet de manière simple d'améliorer les résultats mais essentiellement d'offrir rapidement dans le processus une caractéristique déterminant la composition de l'échantillon. En effet les coefficients des fonctions linéaires appliquées sont directement proportionnels à la concentration en particules de carbone (CB comme G). On peut alors de manière simple et rapide vérifier la concentration de particules de carbone dans le matériau. Cela ouvre la voie à un contrôle de fabrication par une méthode THz-TDS de manière rapide et non-destructive.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Paul, D.R. and L.M. Robeson, *Polymer nanotechnology: nanocomposites*. Polymer, 2008. 49(15): p. 3187-3204.
2. Zhu, Y., and al., *Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications*. Advanced materials, 2010. 22(35): p. 3906-3924.
3. Hu, K., and al., *Graphene-polymer nanocomposites for structural and functional applications*. Progress in Polymer Science, 2014. 39(11): p. 1934-1972.
4. Cui, Y., S. Kundalwal, and S. Kumar, *Gas barrier performance of graphene/polymer nanocomposites*. Carbon, 2016. 98: p. 313-333.
5. Silva, M., N.M. Alves, and M.C. Paiva, *Graphene-polymer nanocomposites for biomedical applications*. Polymers for Advanced Technologies, 2018. 29(2): p. 687-700.
6. Sobolewski, P., M. Piwowarczyk, and M.E. Fray, *Polymer-graphene nanocomposite materials for electrochemical biosensing*. Macromolecular bioscience, 2016. 16(7): p. 944-957.
7. Khare, H. and D. Burris, *A quantitative method for measuring nanocomposite dispersion*. Polymer, 2010. 51(3): p. 719-729.
8. Naftaly, M. and R.E. Miles, *Terahertz time-domain spectroscopy for material characterization*. Proceedings of the IEEE, 2007. 95(8): p. 1658-1665.
9. Wietzke, S., and al., *Terahertz spectroscopy on polymers: A review of morphological studies*. Journal of Molecular Structure, 2011. 1006(1-3): p. 41-51.
10. Amenabar, I., F. Lopez, and A. Mendikute, *In introductory review to THz non-destructive testing of composite mater.* Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves, 2013. 34(2): p. 152-169.
11. Casini, R., and al., *Dispersion of carbon nanotubes in melt compounded polypropylene based composites investigated by THz spectroscopy*. Optics express, 2015. 23(14): p. 18181-18192.
12. Marra, F., and al., *Electromagnetic and dynamic mechanical properties of epoxy and vinylester-based composites filled with graphene nanoplatelets*. Polymers, 2016. 8(8): p. 272.
13. Skalsky, S., and al., *Terahertz time-domain spectroscopy as a novel metrology tool for liquid-phase exfoliated few-layer graphene*. Nanotechnology, 2018. 30(2): p. 025709.
14. Chamorro-Posada, P., and al., *THz TDS study of several sp² carbon materials: Graphite, needle coke and graphene oxides*. carbon, 2016. 98: p. 484-490.
15. Whelan, P.R., and al., *Conductivity mapping of graphene on polymeric films by terahertz time-domain spectroscopy*. Optics express, 2018. 26(14): p. 17748-17754.
16. Oden, J., *Caractérisation optoélectronique large bande de la réponse spectrale de détecteurs d'ondes TéraHertz*. 2015.

17. Smith, A.M., *What is the history of medieval optics really about?* Proceedings of the American Philosophical Society, 2004. 148(2): p. 180-194.
18. Herschel, W., XIV. *Experiments on the refrangibility of the invisible rays of the sun.* Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 1800(90): p. 284-292.
19. Joubert, J., *Expériences de M. Hertz sur les ondulations électriques.* J. Phys. Theor. Appl., 1889. 8(1): p. 116-126.
20. Coutaz, J.-L., *Optoélectronique térahertz.* 2012: EDP Sciences.
21. Emerson, D.T., *The work of Jagadis Chandra Bose: 100 years of millimeter-wave research.* IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques, 1997. 45(12): p. 2267-2273.
22. Nichols, E. and J. Tear, *Short electric waves.* Physical Review, 1923. 21(6): p. 587.
23. Bell, R., *Introductory Fourier transform spectroscopy.* 2012: Elsevier.
24. Spence, D.E., P.N. Kean, and W. Sibbett, *60-fsec pulse generation from a self-mode-locked Ti: sapphire laser.* Optics letters, 1991. 16(1): p. 42-44.
25. Mourou, G., and al., *Picosecond microwave pulses generated with a subpicosecond laser-driven semiconductor switch.* Applied Physics Letters, 1981. 39(4): p. 295-296.
26. Auston, D., *Subpicosecond electro-optic shock waves.* Applied Physics Letters, 1983. 43(8): p. 713-715.
27. Fattinger, C. and D. Grischkowsky, *Point source terahertz optics.* Applied Physics Letters, 1988. 53(16): p. 1480-1482.
28. Delagnes, J.-C. and P. Mounaix, *Spectroscopie térahertz.* Techniques de l'ingénieur, 2010.
29. Auston, D., K. Cheung, and P. Smith, *Picosecond photoconducting Hertzian dipoles.* Applied physics letters, 1984. 45(3): p. 284-286.
30. DeFonzo, A.P. and C.R. Lutz, *Optoelectronic transmission and reception of ultrashort electrical pulses.* Applied Physics Letters, 1987. 51(4): p. 212-214.
31. Smith, P.R., D.H. Auston, and M.C. Nuss, *Subpicosecond photoconducting dipole antennas.* IEEE Journal of Quantum Electronics, 1988. 24(2): p. 255-260.
32. Tani, M., and al., *Emission characteristics of photoconductive antennas based on low-temperature-grown GaAs and semi-insulating GaAs.* Applied optics, 1997. 36(30): p. 7853-7859.
33. Peytavit, E., *Génération et propagation aux fréquences térahertz.* 2002, Université des Sciences et Technologie de Lille-Lille I.
34. Gregory, I.S., and al., *Optimization of photomixers and antennas for continuous-wave terahertz emission.* IEEE Journal of Quantum electronics, 2005. 41(5): p. 717-728.
35. Malevich, V.L., R. Adomavičius, and A. Krotkus, *THz emission from semiconductor surfaces.* Comptes Rendus Physique, 2008. 9(2): p. 130-141.
36. Johnston, M.B., and al., *Simulation of terahertz generation at semiconductor surfaces.* Physical Review B, 2002. 65(16): p. 165301.
37. Johnston, M.B., and al., *Theory of magnetic-field enhancement of surface-field terahertz emission.* Journal of Applied Physics, 2002. 91(4): p. 2104-2106.
38. Klatt, G., and al., *Terahertz emission from lateral photo-Dember currents.* Optics express, 2010. 18(5): p. 4939-4947.

39. Reklaitis, A., *Terahertz emission from InAs induced by photo-Dember effect: Hydrodynamic analysis and Monte Carlo simulations*. Journal of Applied Physics, 2010. 108(5): p. 053102.
40. Apostolopoulos, V. and M. Barnes, *THz emitters based on the photo-Dember effect*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2014. 47(37): p. 374002.
41. Nevinskas, I., and al., *Terahertz emission from GaInAs pin diodes photoexcited by femtosecond laser pulses*. Lithuanian Journal of Physics, 2015. 55(4).
42. Planken, P.C., and al., *Terahertz emission in single quantum wells after coherent optical excitation of light hole and heavy hole excitons*. Physical review letters, 1992. 69(26): p. 3800.
43. Huang, Z., and al., *Terahertz generation from DFG and TPG configurations*. in *2011 International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves*. 2011. IEEE.
44. Notake, T., and al., *Development of an ultra-widely tunable DFG-THz source with switching between organic nonlinear crystals pumped with a dual-wavelength BBO optical parametric oscillator*. Optics express, 2012. 20(23): p. 25850-25857.
45. Yeh, K.-L., and al., *Generation of 10 μ J ultrashort terahertz pulses by optical rectification*. Applied Physics Letters, 2007. 90(17): p. 171121.
46. Schneider, A., and al., *Generation of terahertz pulses through optical rectification in organic DAST crystals: theory and experiment*. JOSA B, 2006. 23(9): p. 1822-1835.
47. Wu, Z., and al., *Intense terahertz pulses from SLAC electron beams using coherent transition radiation*. Review of Scientific Instruments, 2013. 84(2): p. 022701.
48. Smith, S.J. and E. Purcell, *Visible light from localized surface charges moving across a grating*. Physical Review, 1953. 92(4): p. 1069.
49. Bosch, B., *Millimeter and submillimeter techniques*. Gunn Effect Electronics, 1996.
50. Eisele, H. *Active two-terminal devices as sources at THz frequencies: concepts, performance, and trends*. in *ICONO 2005: Nonlinear Laser Spectroscopy, High Precision Measurements, and Laser Biomedicine and Chemistry*. 2006. International Society for Optics and Photonics.
51. Pavlidis, D., *GaN THz Electronics*. 2004.
52. Rodwell, M.J., and al., *GaAs nonlinear transmission lines for picosecond pulse generation and millimeter-wave sampling*. IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques, 1991. 39(7): p. 1194-1204.
53. van der Weide, D.W., *Delta-doped Schottky diode nonlinear transmission lines for 480-fs, 3.5-V transients*. Applied Physics Letters, 1994. 65(7): p. 881-883.
54. Belkin, M.A., and al., *Terahertz quantum-cascade-laser source based on intracavity difference-frequency generation*. Nature Photonics, 2007. 1(5): p. 288.
55. Belkin, M.A., and al., *Room temperature terahertz quantum cascade laser source based on intracavity difference-frequency generation*. Applied Physics Letters, 2008. 92(20): p. 201101.
56. Gallerano, G.P. and S. Biedron. *Overview of terahertz radiation sources*. in *Proceedings of the 2004 FEL Conference*. 2004.
57. Planken, P.C., and al., *Measurement and calculation of the orientation dependence of terahertz pulse detection in ZnTe*. JOSA B, 2001. 18(3): p. 313-317.
58. Salvatella Orgilles, G., *Terahertz spectroscopy in medical and nutritional applications*. 2010, Universitat Politècnica de Catalunya.

59. Duvillaret, L., F. Garet, and J.-L. Coutaz, *A reliable method for extraction of material parameters in terahertz time-domain spectroscopy*. IEEE Journal of selected topics in quantum electronics, 1996. 2(3): p. 739-746.
60. Duvillaret, L., F. Garet, and J.-L. Coutaz, *Influence of noise on the characterization of materials by terahertz time-domain spectroscopy*. JOSA B, 2000. 17(3): p. 452-461.
61. Garet, F., L. Duvillaret, and J.-L. Coutaz. *Evidence of frequency-dependent THz beam polarization in time-domain spectroscopy*. in *Terahertz Spectroscopy and Applications*. 1999. International Society for Optics and Photonics.
62. Duvillaret, L., F. Garet, and J.-L. Coutaz, *Highly precise determination of optical constants and sample thickness in terahertz time-domain spectroscopy*. Applied optics, 1999. 38(2): p. 409-415.
63. Li, M., and al., *Time-domain dielectric constant measurement of thin film in GHz–THz frequency range near the Brewster angle*. Applied Physics Letters, 1999. 74(15): p. 2113-2115.
64. Krishnamurthy, S., and al., *Characterization of thin polymer films using terahertz time-domain interferometry*. Applied Physics Letters, 2001. 79(6): p. 875-877.
65. Jiang, Z., M. Li, and X.-C. Zhang, *Dielectric constant measurement of thin films by differential time-domain spectroscopy*. Applied Physics Letters, 2000. 76(22): p. 3221-3223.
66. Zhao, G., and al., *Terahertz dielectric properties of polystyrene foam*. JOSA B, 2002. 19(6): p. 1476-1479.
67. Lee, S.H., and al. *Extremely high refractive index terahertz metamaterial*. in *Quantum Electronics and Laser Science Conference*. 2011. Optical Society of America.
68. Kirouac-Turmel, M., *Amélioration du montage de détection térahertz par interférométrie dans le domaine fréquentiel*. 2017, Université du Québec, Institut national de la recherche scientifique.
69. Capasso, F., and al., *Quantum cascade lasers: ultrahigh-speed operation, optical wireless communication, narrow linewidth, and far-infrared emission*. IEEE Journal of quantum electronics, 2002. 38(6): p. 511-532.
70. Brunel, M., and al. *Generation of tunable high-purity microwave and terahertz signals by two-frequency solid state lasers*. in *Microwave and Terahertz Photonics*. 2004. International Society for Optics and Photonics.
71. Jeon, T.-I. and D. Grischkowsky, *Characterization of optically dense, doped semiconductors by reflection THz time domain spectroscopy*. Applied Physics Letters, 1998. 72(23): p. 3032-3034.
72. Mouret, G., and al., *Gas filter correlation instrument for air monitoring at submillimeter wavelengths*. Optics letters, 1999. 24(5): p. 351-353.
73. Koch, M., and al., *THz imaging of biological samples*, in *Terahertz Sources and Systems*. 2001, Springer. p. 241-258.
74. Kulesa, C., *Terahertz spectroscopy for astronomy: From comets to cosmology*. IEEE Transactions on Terahertz Science and Technology, 2011. 1(1): p. 232-240.
75. Wu, Q. and X.C. Zhang, *Ultrafast electro-optic field sensors*. Applied physics letters, 1996. 68(12): p. 1604-1606.

76. Arnone, D.D., and al. *Applications of terahertz (THz) technology to medical imaging*. in *Terahertz Spectroscopy and Applications II*. 1999. International Society for Optics and Photonics.
77. Zhu, Y., and al. *Terahertz super-focusing device and its application in bio-detection*. in *2016 41st International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz waves (IRMMW-THz)*. 2016. IEEE.
78. Bessou, M., and al., *Three-dimensional terahertz computed tomography of human bones*. *Applied optics*, 2012. 51(28): p. 6738-6744.
79. Azizi, S., and al., *Electrical and thermal phenomena in low-density polyethylene/carbon black composites near the percolation threshold*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2019. 136(6): p. 47043.
80. Anh, T.T., and al. *Impact of nature and preparation method of graphene on the electrical behavior of LDPE/Graphene composites*. in *2016 IEEE Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (CEIDP)*. 2016. IEEE.
81. Fischer, B.M., H. Helm, and P.U. Jepsen, *Chemical recognition with broadband THz spectroscopy*. *Proceedings of the IEEE*, 2007. 95(8): p. 1592-1604.
82. Koroliov, A., and al., *Terahertz Time-Domain Spectroscopy of Graphene Nanoflakes Embedded in Polymer Matrix*. *Applied Sciences*, 2019. 9(3): p. 391.
83. Zou, X., and al., *Terahertz conductivity of twisted bilayer graphene*. *Physical review letters*, 2013. 110(6): p. 067401.
84. Gasquet, C. and P. Witomski, *Analyse de Fourier et applications: filtrage, calcul numérique, ondelettes*. 2000: Dunod.
85. Birch, J., J. Dromey, and J. Lesurf, *The optical constants of some common low-loss polymers between 4 and 40 cm⁻¹*. *Infrared Physics*, 1981. 21(4): p. 225-228.
86. Zazoum, B., E. David, and A.D. Ngô, *LDPE/HDPE/clay nanocomposites: effects of compatibilizer on the structure and dielectric response*. *Journal of Nanotechnology*, 2013. 2013.
87. Smith, N., *Classical generalization of the Drude formula for the optical conductivity*. *Physical Review B*, 2001. 64(15): p. 155106.
88. Dadrasnia, E., and al., *Determination of the DC electrical conductivity of multiwalled carbon nanotube films and graphene layers from noncontact time-domain terahertz measurements*. *Advances in Condensed Matter Physics*, 2014. 2014.
89. Richter, C. and C.A. Schmuttenmaer, *Exciton-like trap states limit electron mobility in TiO₂ nanotubes*. *Nature nanotechnology*, 2010. 5(11): p. 769.
90. Chen, G., and al. *Terahertz time-domain spectroscopy characterization of carbon nanostructures embedded in polymer*. in *Journal of Physics: Conference Series*. 2017. IOP Publishing.
91. Lloyd-Hughes, J. and T.-I. Jeon, *A review of the terahertz conductivity of bulk and nano-materials*. *Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves*, 2012. 33(9): p. 871-925.
92. Walther, M., and al., *Terahertz conductivity of thin gold films at the metal-insulator percolation transition*. *Physical Review B*, 2007. 76(12): p. 125408.
93. Shimakawa, K. and S. Kasap, *Dynamics of carrier transport in nanoscale materials: Origin of non-Drude behavior in the terahertz frequency range*. *Applied Sciences*, 2016. 6(2): p. 50.

ANNEXE 1 – Extrait d'un fichier de mesures expérimentales

Première mesure de référence pour l'échantillon CB 0 : extrait des 18 premières sur les 2048 données expérimentales.

2019-03-14 16:56:03

THz Time (ps)	point#1	point#2	Positions (mm)	Lock-in Reading 1(%)	Lock-in Reading 2(%)
-0.100000	0.000000	0.000000	130.485000	0.000000	0.000000
-0.200000	-1.430520E-6	0.000000	130.469500	-0.014305	0.000000
-0.300000	4.768410E-7	0.000000	130.454500	0.004768	0.000000
-0.400000	0.000000	0.000000	130.439500	0.000000	0.000000
-0.500000	-4.768410E-7	0.000000	130.424500	-0.004768	0.000000
-0.600000	-1.430520E-6	0.000000	130.409500	-0.014305	0.000000
-0.700000	-9.536820E-7	0.000000	130.394500	-0.009537	0.000000
-0.800000	-1.430520E-6	0.000000	130.379500	-0.014305	0.000000
-0.900000	-2.384200E-6	0.000000	130.364500	-0.023842	0.000000
-1.000001	-1.430520E-6	0.000000	130.349500	-0.014305	0.000000
-1.100001	0.000000	0.000000	130.334500	0.000000	0.000000
-1.200001	-1.430520E-6	0.000000	130.319500	-0.014305	0.000000
-1.300001	0.000000	0.000000	130.304500	0.000000	0.000000
-1.400001	-2.384200E-6	0.000000	130.289500	-0.023842	0.000000
-1.500001	-2.384200E-6	0.000000	130.274500	-0.023842	0.000000
-1.600001	-2.384200E-6	0.000000	130.259500	-0.023842	0.000000
-1.700001	-1.430520E-6	0.000000	130.244500	-0.014305	0.000000
-1.800001	-2.384200E-6	0.000000	130.229500	-0.023842	0.000000

ANNEXE 2 – Protocole expérimental (spectroscopie térahertz dans le domaine temporel des échantillons de graphène)



Attention laser !

Cette expérience comprend l'utilisation de lasers. Il est alors nécessaire de porter en tout temps des lunettes protectrices adaptées à la fréquence du signal laser.

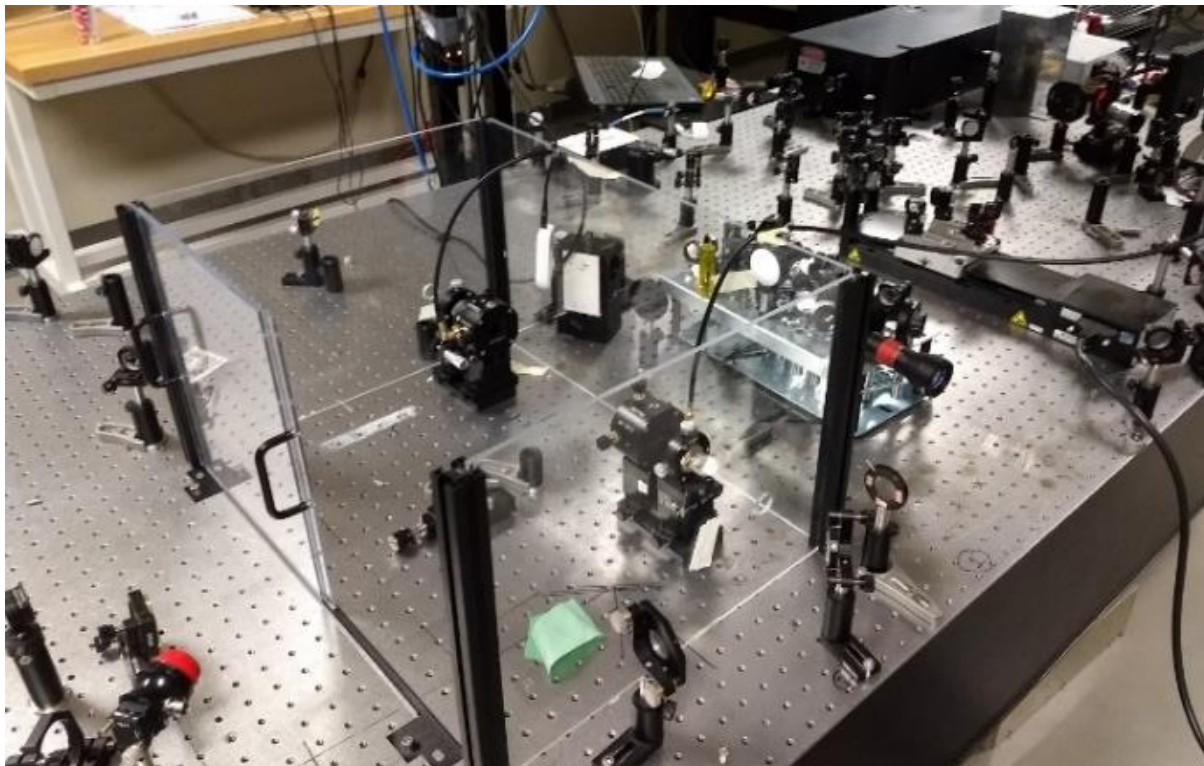
Matériel :

- 1 banc optique monté sur vérins Newport RS 4000
- 1 laser femtoseconde Ti :saphir de Kapteyn-Murnane Laboratories inc. (fréquence de répétition : 82 MHz ; impulsions femtosecondes de 20-35 fs, longueur d'onde centrale : 810 nm ; largeur à mi-hauteur 30 nm ; puissance mesurée en sortie : 380 mW) avec sa pompe Lighthouse Photonics Sprout
- 15 miroirs plans sur monture rotative ThorLabs
- 2 prismes sur montures Del-Tron
- 2 atténuateurs
- 2 bloqueurs de faisceaux
- 1 émetteur THz cristal GaAs Teravil Ekspla couplé avec une lentille convergente
- 1 détecteur THz cristal GaAs Teravil Ekspla couplé avec une lentille convergente
- 1 hacheur optique Newport et son contrôleur Driel Instruments
- 1 générateur de tension continue Ekspla
- 1 ligne à délais et son contrôleur Newport ESP301
- 1 préamplificateur de courant à faible bruit Stanford SR70
- 1 amplificateur de courant Stanford SR830 DSP
- 1 appareil de mesure de la puissance du signal laser ThorLabs PM200
- 1 spectromètre haute résolution OceanOptics HR2000+
- 1 caisson étanche en profilés et plexiglass
- 1 capteur d'humidité Omega OM-62
- 1 PC équipé des logiciels LabView, Origin et Omega
- 1 compresseur et déshumidificateur d'air Namo avec son système de distribution

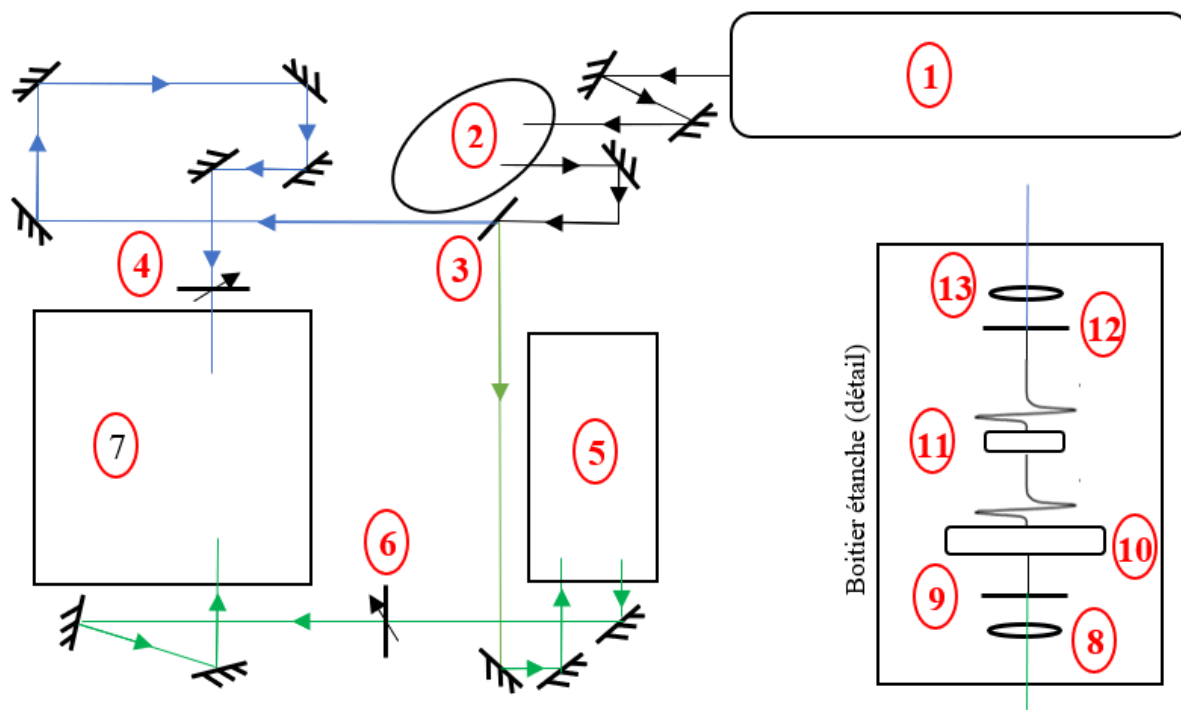
1. Mise en place du banc d'expérience et paramétrage des appareils

La spectroscopie térahertz (THz) dans le domaine temporel (*Terahertz Time-Domain Spectroscopy* – *THz-TDS*) permet de caractériser des matériaux par détection d'une impulsion THz transmise à travers celui-ci. Mettre en place cette expérience nécessite un banc avec divers composants optiques ainsi que des systèmes électroniques et informatiques de contrôle et récupération des résultats.

1.1. Mise en place du banc optique



Annexe 2 – Figure 1 – Photo du banc optique organisé pour l'expérience THz-TDS

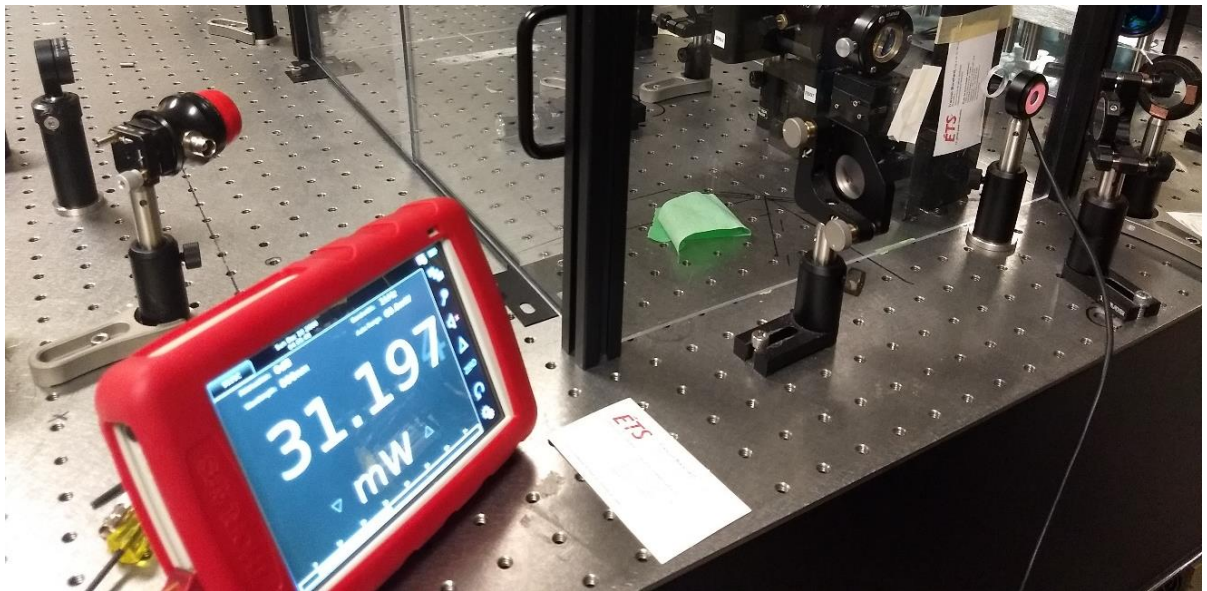


Annexe 2 – Figure 2 – Schéma du montage optique

Le banc optique est composé de : laser femtoseconde (1), compresseur (2), lame séparatrice (3), atténuateurs (4 et 6), système à délais (5), caisson étanche (7), lentilles convergentes (8 et 13), cristal émetteur (9), hacheur (10), échantillon (11) et cristal détecteur (12). Le chemin vert correspond au signal dit de « pompe » tandis que le chemin bleu correspond au signal dit de « sonde ». Seuls des miroirs planaires sont utilisés ici

La spectroscopie THz est une technique de caractérisation de matériaux faisant intervenir différents composants optiques et électroniques. Ces différents composants sont agencés sur un banc d'optique tel que présenté en Figure 2. L'émission et la détection d'une onde THz nécessite une excitation laser de longueur d'onde courte fournie par un laser femtoseconde (1). Cette impulsion est tout d'abord compressée (2) avant d'être séparée par une lame séparatrice (3) en deux chemins : le chemin dit de « pompe » (vert) pour la génération de l'onde THz, et le chemin dit de « sonde » (bleu) pour la détection. Ces faisceaux lasers sont ensuite concentrés sur les antennes émettrices (9) ou de détection (12) de très petite taille à l'aide de lentilles convergentes (8 et 13). On ajoute alors des atténuateurs (4 et 6) pour protéger ces antennes de dégâts voire de destruction pouvant être causées par une puissance laser trop importante. Les échantillons seront placés entre

l'émetteur et le détecteur (11) dans la zone de propagation de l'onde THz, plongée dans un environnement contrôlé (7) sans humidité (les molécules d'eau ayant une grande absorption dans le domaine THz). Enfin, un système à délais (5) permet d'allonger ou rétrécir le chemin parcouru par le faisceau laser et obtenir un décalage temporel sur la détection : c'est le principe de séquençage et reconstruction du signal transmis. Le hacheur (10) permet quant à lui d'ajuster la fréquence d'émission sur la fréquence de détection.



Annexe 2 – Figure 3 – Ajustement de la puissance du signal de pompe

Ici le signal laser est trop puissant pour être dirigé vers l'antenne émettrice sans risquer de l'endommager, on va alors ajuster l'atténuateur afin de réduire cette puissance

Lors de la construction des chemins optiques il est alors nécessaire de porter attention à certains aspects :

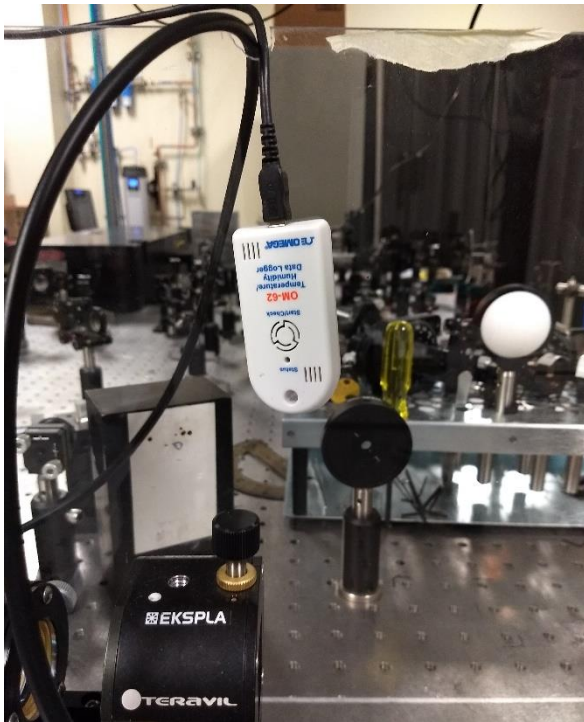
- Bonne conduction des faisceaux laser vers l'émetteur et le détecteur. Utiliser différents miroirs dont l'orientation est ajustable pour diriger les faisceaux laser vers leur destination. Le signal laser étant invisible à l'œil nu, l'utilisation d'une carte révélatrice permet de s'assurer du chemin de celui-ci.
- Équivalence de longueur des chemins de « sonde » et de « pompe ». Faire des mesures précises des chemins optiques entre chacun des miroirs pour ajuster la position de ces derniers. Le système à délais permettra ensuite un réglage précis.

- Atténuation de la puissance des faisceaux. Pour ne pas endommager l'émetteur et le récepteur, utiliser un bloqueur de signal devant l'émetteur et le détecteur avant toute manipulation. Placer un système de mesure de la puissance après l'atténuateur sur le chemin de « pompe » et régler celui-ci pour obtenir une puissance suffisante en s'assurant de ne pas dépasser la limite (Figure 3). Appliquer la même procédure pour régler le signal de « sonde ». Une fois les puissances ajustées, ne plus toucher aux atténuateurs. On peut désormais retirer les bloqueurs de signaux.

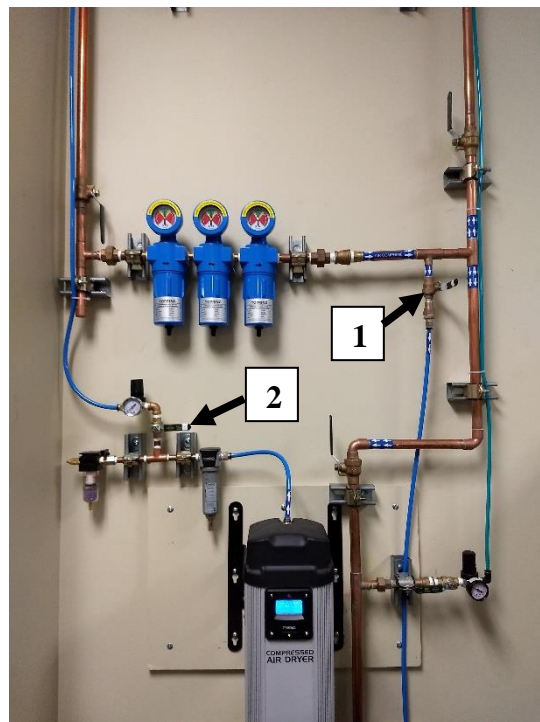
Données :

Puissance du signal ≈ 25 mW pour émetteur et le détecteur (ATTENTION : max 30 mW)

1.2. Circuit d'air sec

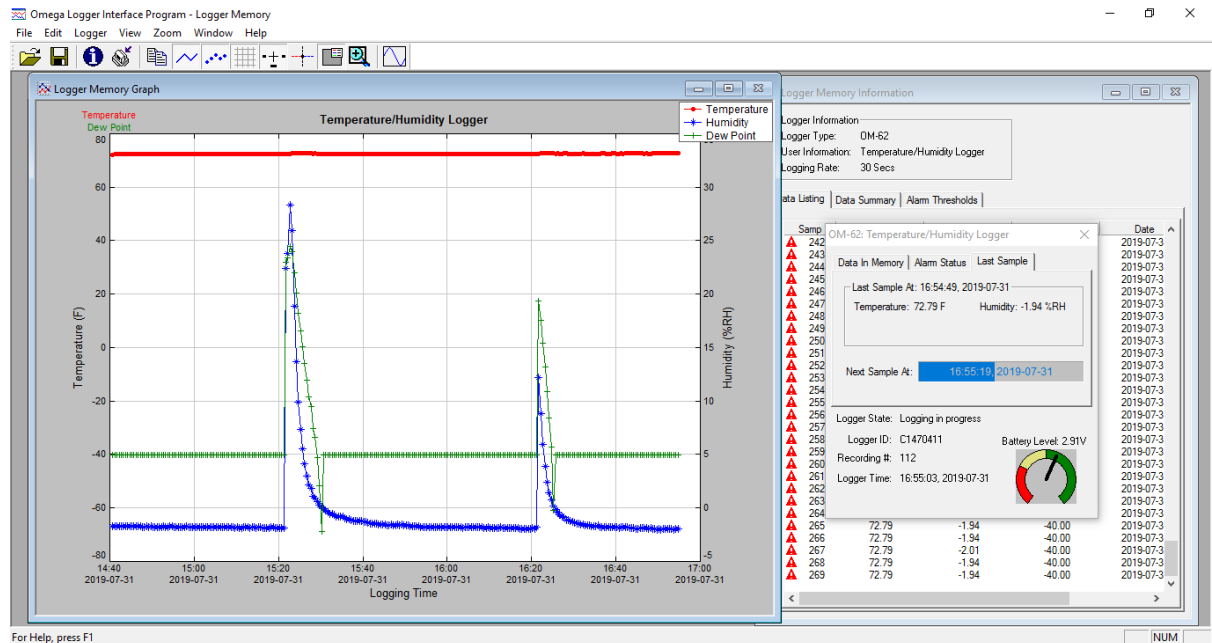


Annexe 2 – Figure 4 – Capteur d'humidité placé dans le caisson étanche



Annexe 2 – Figure 5 – Système d'admission de l'air sec

Le circuit d'air sec permet de réduire l'humidité à un niveau pratiquement nul dans la zone de propagation du signal THz. Dans le domaine THz, les molécules d'eau présentent une forte absorption, affectant considérablement les résultats de l'étude.



Annexe 2 – Figure 6 – Monitoring de l'humidité dans le caisson étanche à l'aide du logiciel Omega (les pics correspondent à l'ouverture du caisson lors de l'ajout/retrait d'échantillons)

- Ouvrir les deux valves (1) et (2) présentées en Figure 5.
- S'assurer que l'air pénètre dans le caisson (7 en Figure 2).
- Vérifier le niveau d'humidité à l'aide du capteur (Figure 4) et du logiciel Omega (Figure 6)

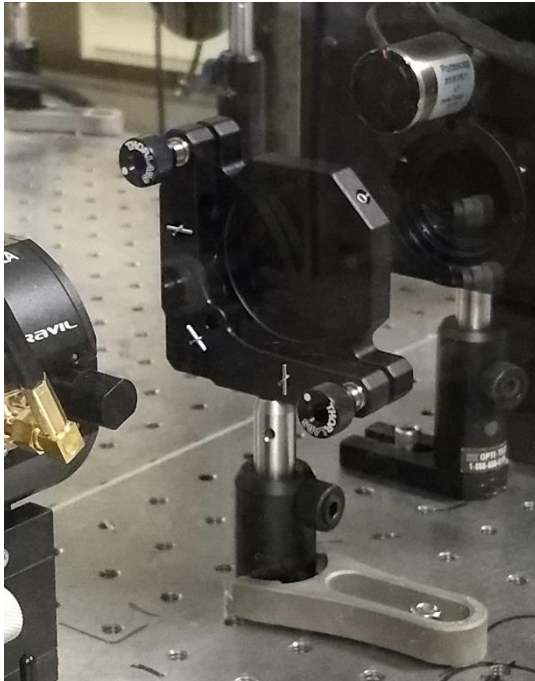
Logiciel Omega :

- Au lancement du logiciel, cliquer sur Logger → Setup
- Sélectionner 30 sec pour le « Sample rate » et cliquer sur continuer
- Activer l'Autoupdate (Logger → Autoupdate)
- Cliquer sur Logger → Get data pour afficher les mesures

Après ouverture du circuit d'air sec, l'humidité va diminuer progressivement pour s'approcher d'une valeur nulle. Cette transition dure approximativement 15min. Si l'humidité

ne diminue pas ou converge vers une valeur différente de $0 \pm 2 \%$, vérifier la bonne étanchéité du caisson, l'arrivée de l'air et la bonne connexion du capteur avec le logiciel.

1.3. Mise en place des échantillons



Annexe 2 – Figure 7 – Support pour les échantillons

- Insérer un échantillon dans l'insert tel que présenté en Figure 7
- Placer l'insert dans la zone entre l'émetteur et le détecteur (11 en Figure 2)
- S'assurer d'une bonne perpendicularité entre la surface de l'échantillon et la ligne de propagation du signal THz.

Bien noter qu'entre chaque échantillon il sera nécessaire d'effectuer des mesures de référence. Celles-ci nécessitent le retrait de l'échantillon sur l'insert.

1.4. Contrôle et mise en tension de l'émetteur et du détecteur THz



Annexe 2 – Figure 8 – Émetteur et détecteur d'ondes THz couplés chacun avec une lentille convergente (placés entre les deux se trouvent le hacheur optique et le support à échantillons)

Afin d'émettre un signal THz, le cristal émetteur doit être polarisé. Pour cela on l'associe à un générateur de tension. Le détecteur quant à lui ne nécessite pas de polarisation, il va émettre un courant en fonction de l'impulsion THz qui le traverse. C'est ce courant faible qui va être amplifié et mesuré pour donner une image de l'onde THz transmise. Les ajustements concernant l'amplification du signal seront effectués lors de la phase de paramétrage de la ligne à délais.

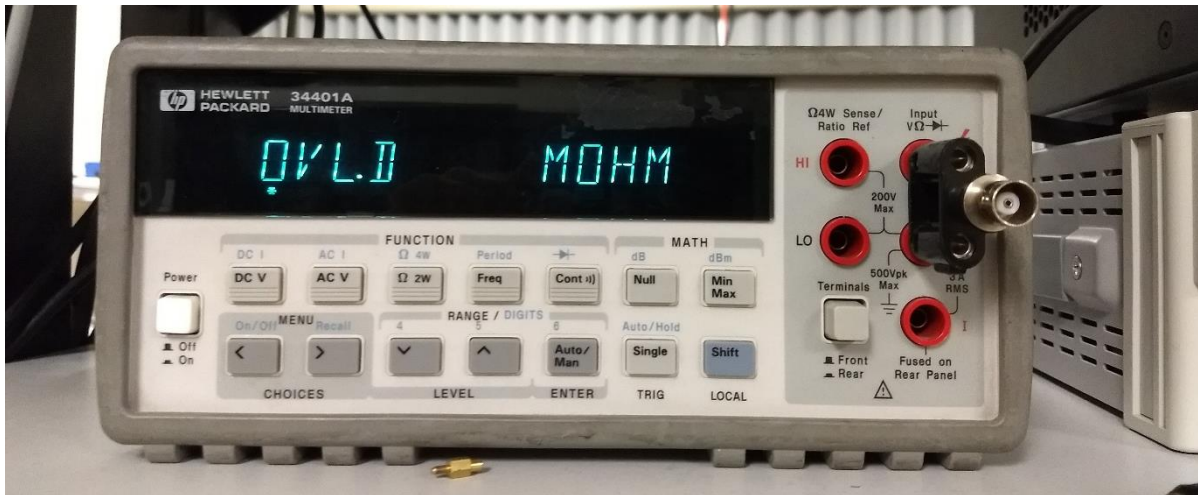
Par ailleurs, on peut s'assurer du bon état des deux cristaux en mesurant leur résistance interne. Pour cela, brancher le câble de cristal directement sur un Ohmmètre (Figure 9).

Données :

Tension de polarisation de l'émetteur ≈ 43 V DC

Résistance interne émetteur ≈ 50 k Ω

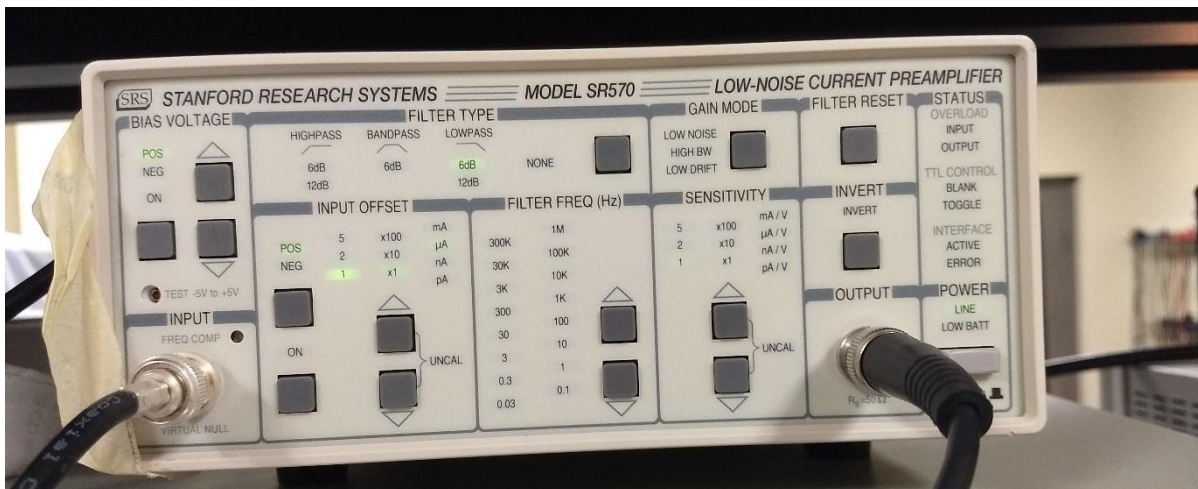
Résistance interne détecteur ≈ 300 k Ω



Annexe 2 – Figure 9 – Ohmmètre pour le contrôle des cristallins THz

1.5. Paramétrage de la ligne à délais

Paramétrer la ligne à délais permet d'identifier la distance pour laquelle on perçoit le pic d'intensité du signal THz. Cela signifie que le signal THz émis atteint le détecteur au même moment que le signal laser de « sonde ». La ligne à délais pourra alors parcourir une plage de distance autour de ce paramètre pour reconstruire l'ensemble du signal THz transmit.



Annexe 2 – Figure 10 – Préamplificateur de courant pour la détection



Annexe 2 – Figure 11 – Amplificateur et transformateur tension-courant



Annexe 2 – Figure 12 – Contrôleur de la ligne à délais

- Régler le préamplificateur (Figure 9) sur $1 \mu\text{A}$
- Régler l'amplificateur de tension (Figure 11) sur Time constant 100 ms, 18 dB et Sensitivity $50 \text{ mV} \cdot \text{nA}^{-1}$
- Parcourir les positions en faisant avancer ou reculer la ligne à délais avec les touches 1 et 2 du contrôleur (2)
- Repérer la position du pic d'intensité exprimé par un maximum de barres lumineuses (ajuster la sensibilité et le rapport d'amplification pour une meilleure visualisation)
- Appuyer sur Autophase de l'amplificateur pour initialiser la phase

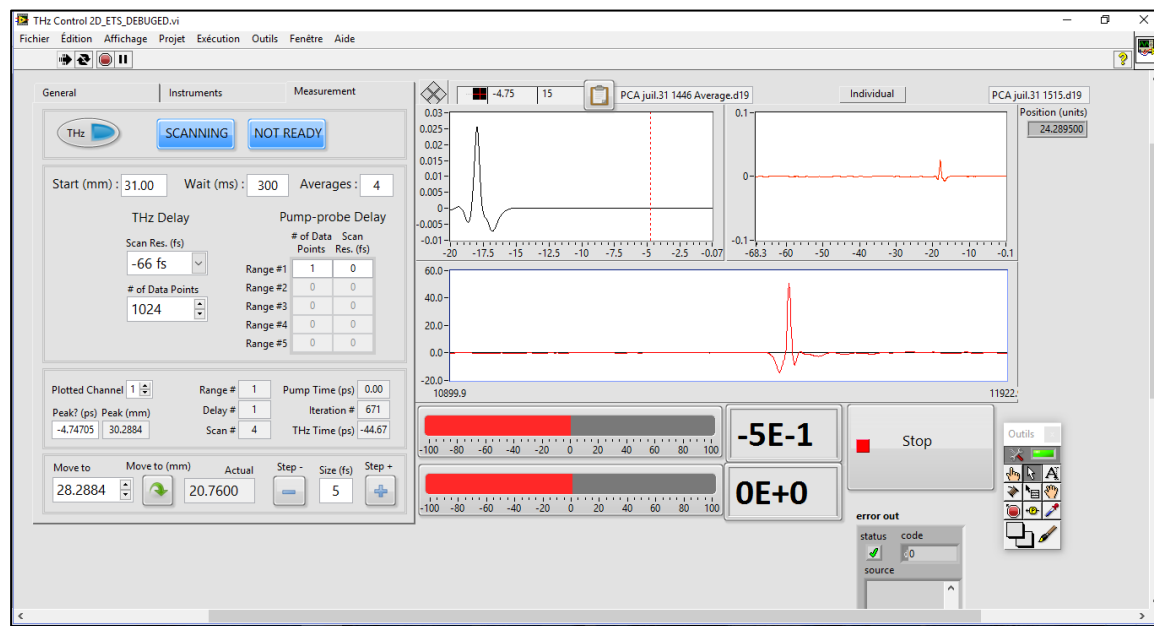
Données :

Distance approximative pour le pic d'intensité $\approx 128 \text{ mm}$

2. Lancement de l'expérience et résultats

Une fois l'ensemble des lignes optiques montées et des paramètres ajustés, on peut lancer la prise de mesures.

2.1. Lancement des mesures sur l'application LabView



Annexe 2 – Figure 13 – Capture d'écran de l'application THz Control 2D

Les mesures se contrôlent à travers l'application LabView « THz Control 2D ». Cette application permet d'ajuster les paramètres liés à l'expérience.

Différents paramètres :

Onglet « Instruments »

- Scan resolution : -66 fs ; écart temporel entre deux points de mesure
- Number of data points : 1024 ; nombre de point à enregistrer avant la fin de la mesure (détermine alors l'étendue temporelle de la mesure)

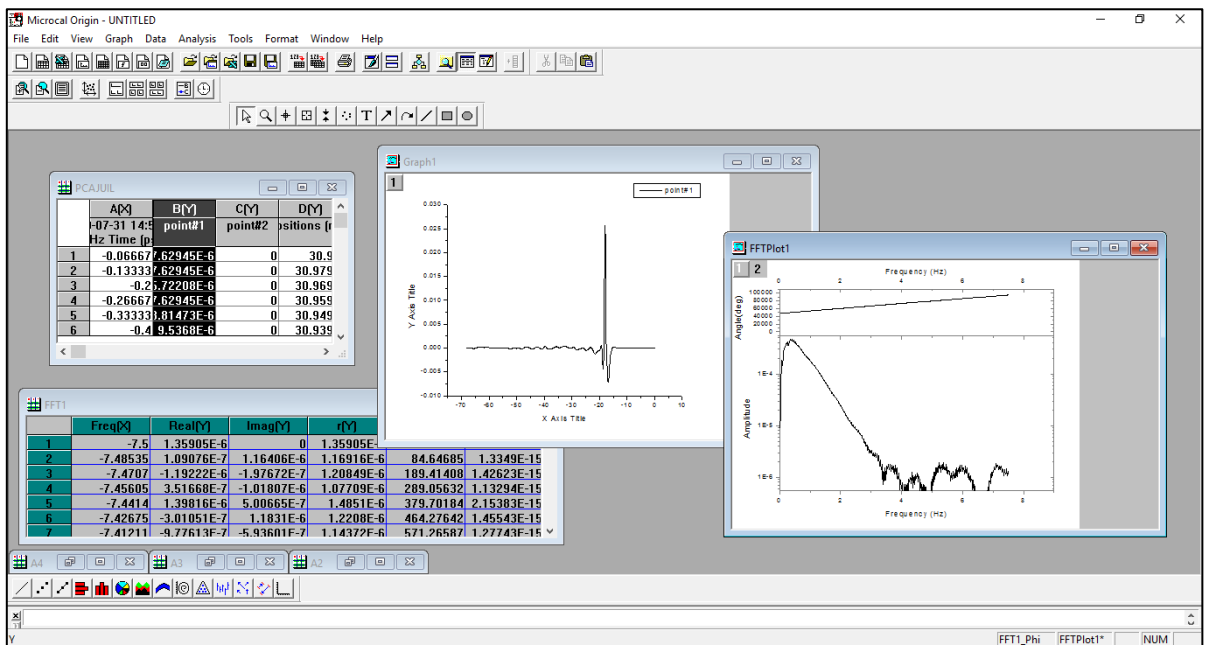
- Start : position du pic d'intensité repérée en 0 en ajoutant 2 mm
- Wait : 300 ms ($\sim 3 \times$ time constant) ; le point affiché sera une moyenne des points mesurés sur ce délais temporel (donc ici une moyenne de 3 points)

Onglet « Measurement »

- Time constant : 100 ms
- Sensibility : reprendre celle réglée sur l'amplificateur de signal




2.2. Exportation des résultats

Les données sont enregistrées automatiquement après mesure. Il suffit de récupérer le fichier de données intitulé « PCA [mois][jour] [heure][minute].d19 » dans le dossier « C:\data » ([mois],[jour],[heure] et [minute] correspondant à la date de début de la mesure).



Annexe 2 – Figure 14 – Affichage de la réponse temporelle et spectrale d'une mesure dans le logiciel Origin

Le logiciel Origin permet d'afficher et traiter les données mesurées. Cela permet de visualiser et vérifier le signal mesuré avant d'exporter les données pour traitement approfondi.

- Ouvrir le logiciel Microcal Origin
- Ouvrir un nouveau tableau de données 
- Importer les données ASCII en sélectionnant le fichier de données souhaité 
- Tracer la réponse temporelle (sélectionner la colonne B(Y) des données puis cliquer sur )
- Tracer la réponse spectrale (toujours en sélectionnant B(Y), choisir Analysis → FFT)

ANNEXE 3 – Présentation du fonctionnement de l'application

L'application programmée permet d'extraire et traiter les données expérimentales issues de la THz-TDS. Elle comporte divers onglets correspondant aux étapes principales du calcul des caractéristiques optiques et électriques du matériau. Ceux-ci occupent l'espace à gauche de l'interface, permettant en tout temps de naviguer entre les divers résultats.

1. Onglet « Data »

L'onglet « Data » ou « Données » correspond à la première étape : d'extraction des données expérimentales. Dans cet onglet l'utilisateur est appelé à renseigner l'ensemble des informations concernant l'expérience (délai temporel, nombre de points), l'échantillon

UI Figure

Data

Time domain

FFT

Transmission

Index of refraction

Absorption coefficient

Extinction coefficient

Dielectric permittivity

Conductivity

Extract data

▼ Sample 1

▼ Ref

Ref 1 : PCA mars14 1640.d19

Ref 2 : PCA mars14 1656.d19

Ref 3 : PCA mars14 1711.d19

▼ Sam

Sam 1 : PCA mars14 1549.d19

Sam 2 : PCA mars14 1604.d19

Sam 3 : PCA mars14 1620.d19

▶ Sample 2

< Sample 1 Sample 2 Sample 3 Sample 4 Sample 5 Sample 6 Samp >

Name 00 % Points 2048 Delay (ps) 0.1 Thickness (mm) 0.3

Number of ref data 1 Ref data Ref 1 Add

Number of sample data 1 Sample data Sam 1 Add

Add

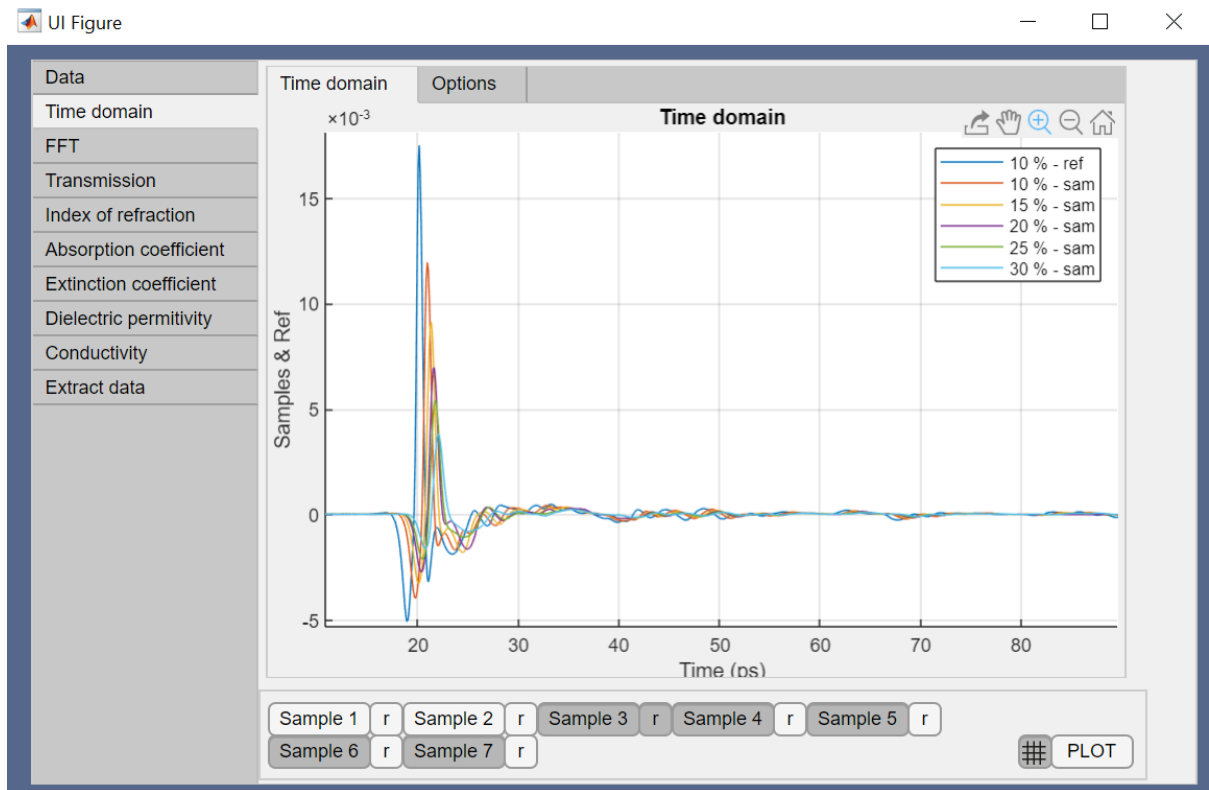
Annexe 3 – Figure 1 – Capture d'écran de l'onglet « Data »

(épaisseur, nom) et les données (nombre de mesures, chemin vers les fichiers de données).

- Partie supérieure représente une arborescence des échantillons permettant de vérifier le nom de l'échantillon, le nombre de mesures et les fichiers de données.
- « Name » : nom de l'échantillon (non-obligatoire) permettant de l'identifier dans les résultats suivants
- « Points » : nombre de points de mesures dans le fichier de données (obligatoire)
- « Delay (ps) » : délai temporel en ps entre deux points de mesure (obligatoire)
- « Thickness (mm) » : épaisseur moyenne de l'échantillon en mm (non-obligatoire mais nécessaire pour l'indice de réfraction et les résultats suivants)
- « Number of ref [sample] data » : nombre de mesure de référence [avec échantillon]
- « Ref [Sample] data » : permet de sélectionner la mesure dont on va ajouter le fichier de données
- « Add » (à côté de Ref/Sample data) : ouvre un explorateur de fichier permettant de sélectionner le fichier de données (obligatoire d'indexer autant de fichiers que de mesures renseignées au point précédent)
- « Add » (en bas) : une fois que tous les champs obligatoires sont renseignés le bouton est disponible et lance l'extraction des données
- « Auto fill » : permet de renseigner automatiquement tous les champs (se programme à l'avance) lorsque des mêmes données sont traitées régulièrement
- « Add all » : permet de lancer l'extraction simultanée de tous les échantillons dont l'ensemble des données obligatoires sont renseignées
- Onglets « Sample 2 » ... : permet d'ajouter d'autres échantillons à traiter en simultané

2. Onglet « Time domain »

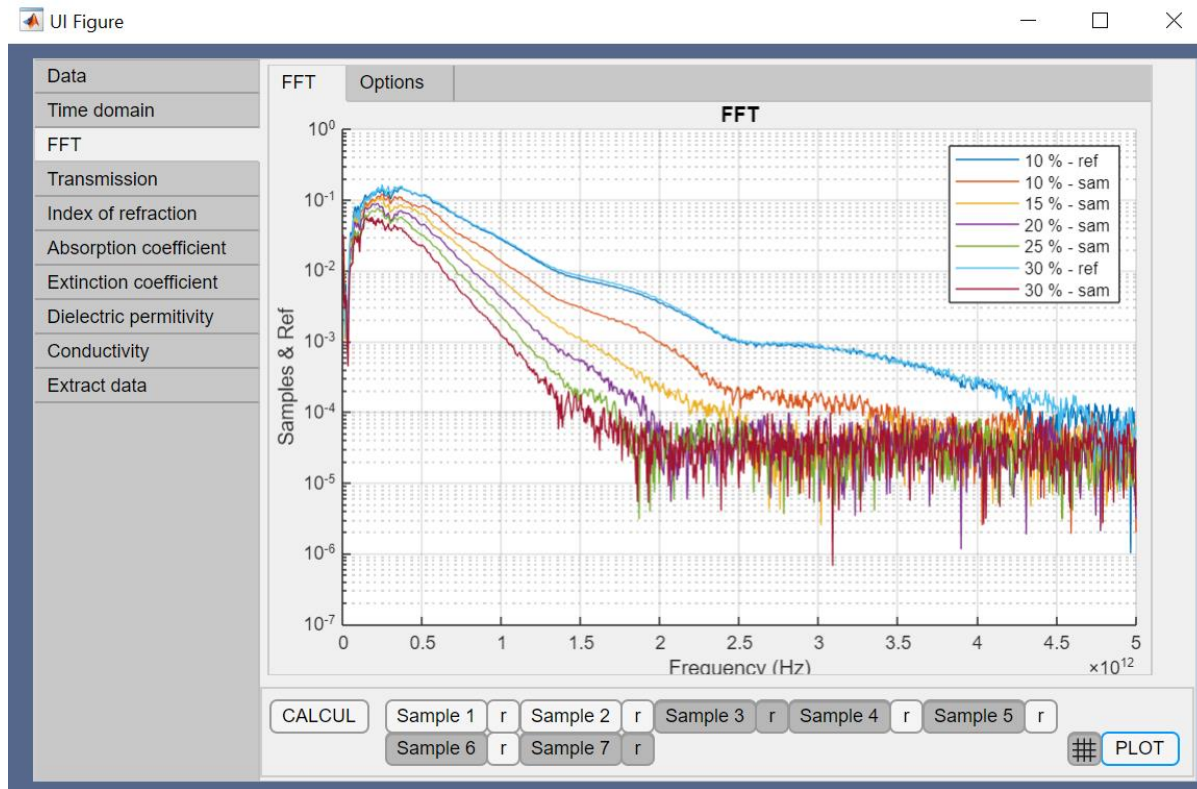
L'onglet « Time domain » ou « Réponse temporelle » permet d'afficher la réponse temporelle des échantillons. L'affichage des courbes permet de vérifier visuellement la bonne extraction des données expérimentales.



Annexe 3 – Figure 2 – Capture d'écran de l'onglet « Time domain »

- Partie supérieure : tracé des courbes correspondant à $e_{ref}(t)$ et $e_{sam}(t)$, des outils de visualisation classiques sont disponibles
- « Sample 1 [2...] » : cliquer sur le bouton permet de sélectionner l'échantillon dans la liste des courbes à tracer (accessible uniquement si les données de l'échantillons ont été extraites)
- « r » : permet de sélectionner le signal de référence associé à l'échantillon dans la liste des courbes à tracer
- « # » : choisir d'afficher une grille ou non
- « PLOT » : tracer les courbes des échantillons sélectionnés »
- Onglet « Options » : comporte un menu permettant le re fenêtrage des données en cas d'écho (en forçant tous les points après une limite à une valeur nulle)

3. Onglet « FFT »



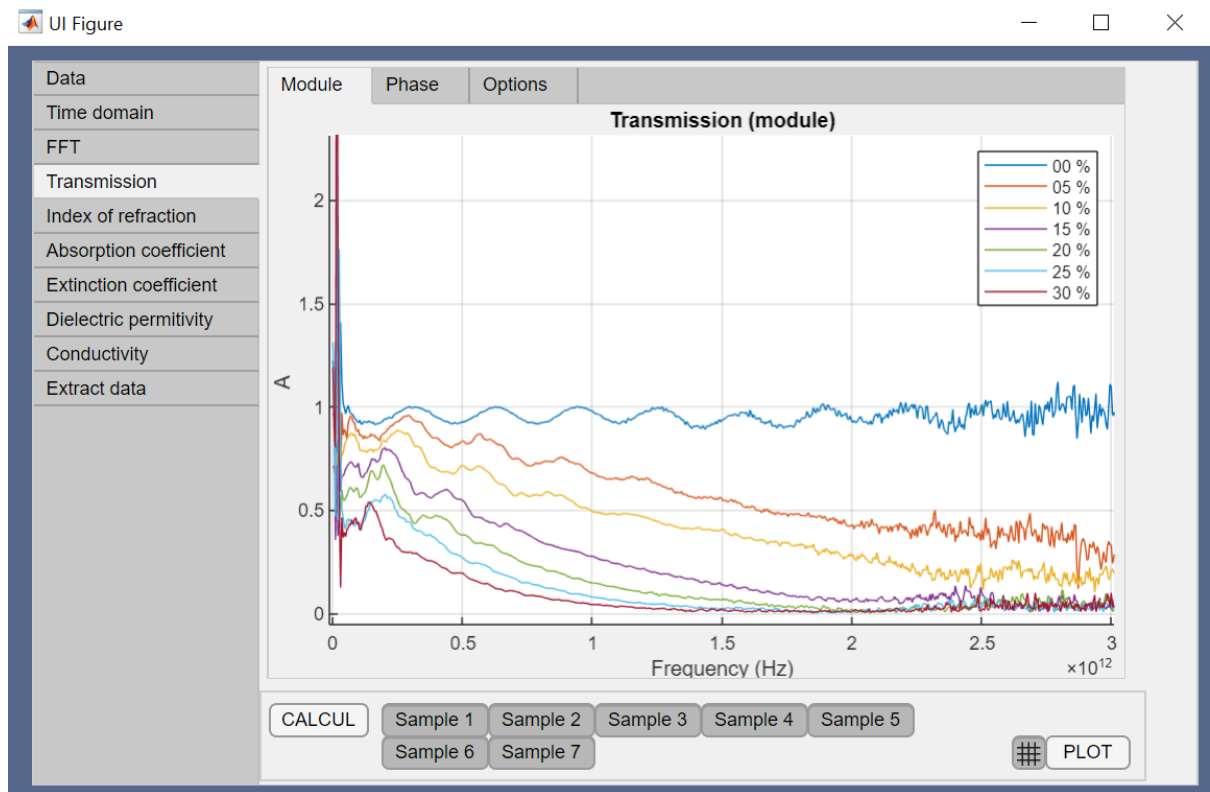
Annexe 3 – Figure 3 – Capture d'écran de l'onglet « FFT »

L'onglet « FFT » ou « Transformée de Fourier permet d'afficher la réponse spectrale des échantillons.

- Partie supérieure : tracé des courbes correspondant à $E_{ref}(f)$ et $E_{sam}(f)$, des outils de visualisation classiques sont disponibles
- « Calcul » : lance le calcul de transformée de Fourier discrète des échantillons (uniquement ceux dont les données ont été extraites)
- « Sample 1 [2...] » : cliquer sur le bouton permet de sélectionner l'échantillon dans la liste des courbes à tracer (accessible uniquement si les données de l'échantillons ont été extraites)
- « r » : permet de sélectionner le signal de référence associé à l'échantillon dans la liste des courbes à tracer
- « # » : choisir d'afficher une grille ou non

- « PLOT » : tracer les courbes des échantillons sélectionnés »
- Onglet « Options » : vide (aucune option ou correction pour cette étape)

4. Onglet « Transmission »



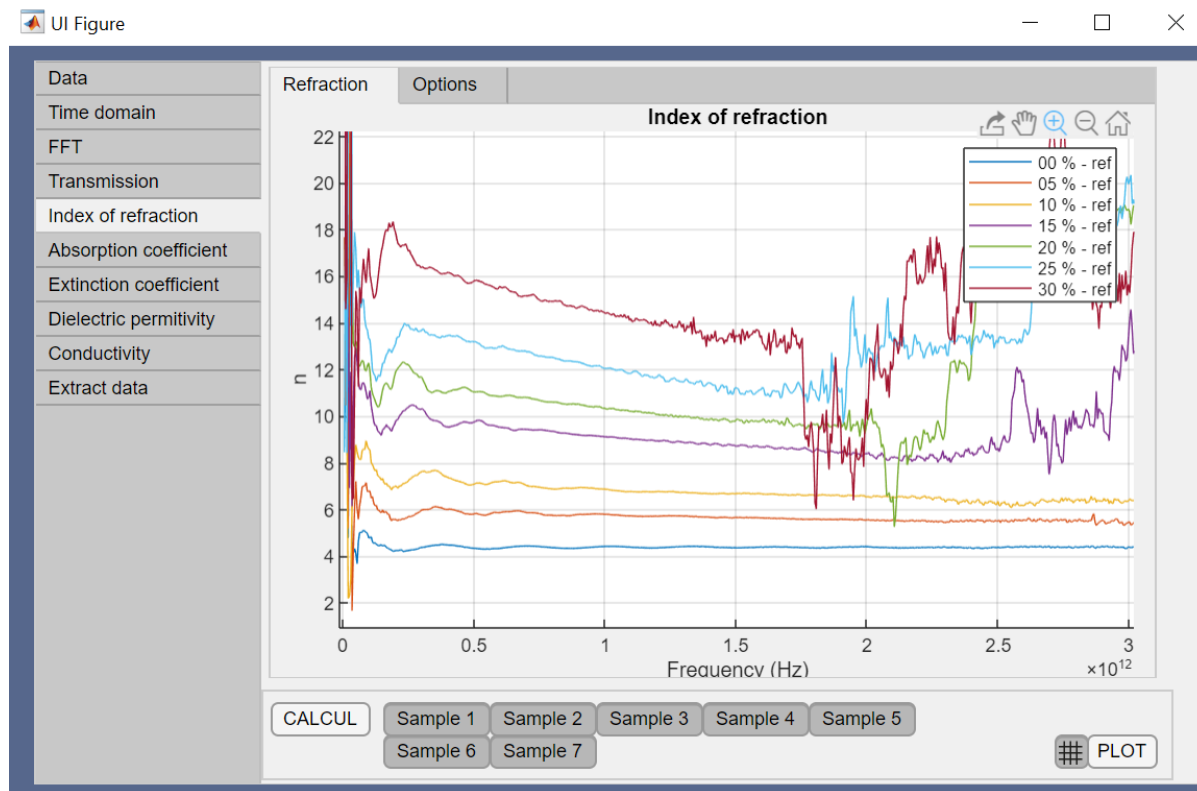
Annexe 3 – Figure 4 – Capture d'écran de l'onglet « Transmission »

L'onglet « Transmission » permet d'afficher la réponse spectrale en transmission : module et phase.

- Partie supérieure : tracé des courbes correspondant à $A(f)$, des outils de visualisation classiques sont disponibles
- « Calcul » : lance le calcul de la transmission des échantillons (uniquement ceux dont la transformée de Fourier a été calculée)

- « Sample 1 [2...] » : cliquer sur le bouton permet de sélectionner l'échantillon dans la liste des courbes à tracer (accessible uniquement si les données de l'échantillons ont été extraites)
- « # » : choisir d'afficher une grille ou non
- « PLOT » : tracer les courbes des échantillons sélectionnés »
- Onglet « Phase » : afficher les courbes correspondant à $\varphi(f)$
- Onglet « Options » : comporte un menu permettant la correction du déroulement de phase (en forçant les premiers points à une valeur nulle)

5. Onglet « Index of refraction »

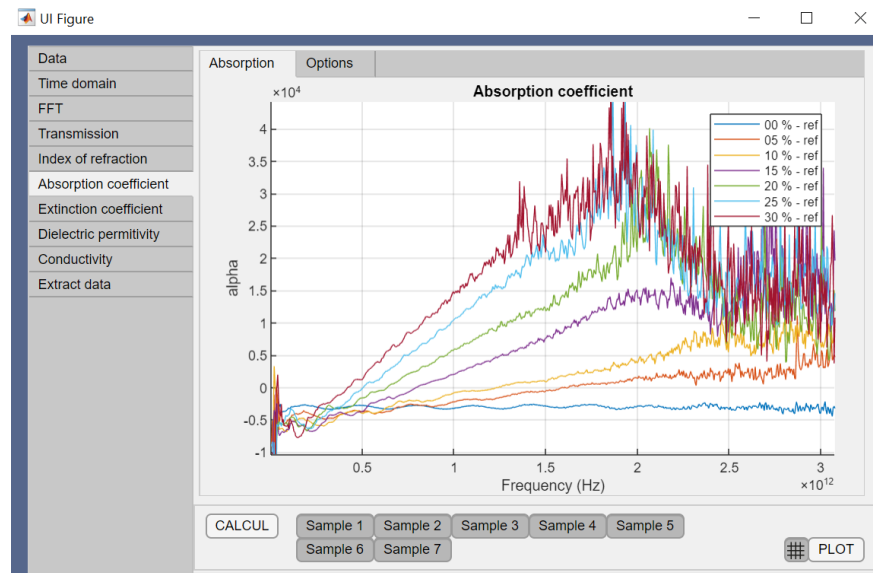


Annexe 3 – Figure 5 – Capture d'écran de l'onglet «Index of refraction »

L'onglet « Index of refraction ¹ » ou « Indice de réfraction » permet d'afficher la réponse spectrale de l'indice de réfraction réel de l'échantillon.

- Partie supérieure : tracé des courbes correspondant à $n(f)$, des outils de visualisation classiques sont disponibles
- « Calcul » : lance le calcul de l'indice de réfraction réel des échantillons (uniquement ceux dont la transmission a été calculée)
- « Sample 1 [2...] » : cliquer sur le bouton permet de sélectionner l'échantillon dans la liste des courbes à tracer (accessible uniquement si les données de l'échantillons ont été extraites)
- « # » : choisir d'afficher une grille ou non
- « PLOT » : tracer les courbes des échantillons sélectionnés »
- Onglet « Options » : vide (aucune option ou correction pour cette étape)

6. Onglet « Absorption coefficient »



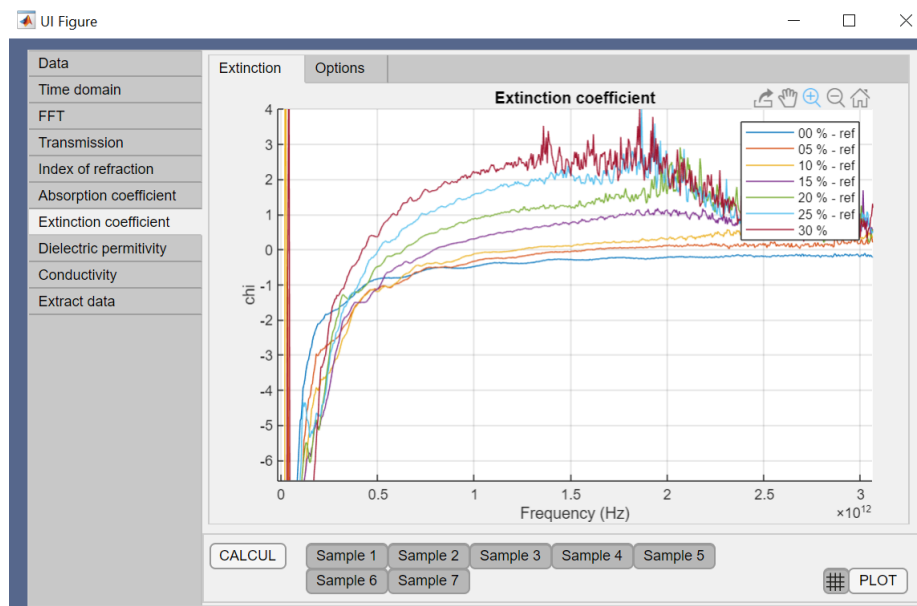
Annexe 3 – Figure 6 – Capture d'écran de l'onglet « Absorption coefficient »

¹ erreur de traduction, on aurait dû écrire « Refractive index »

L'onglet « Absorption coefficient » ou « Coefficient d'absorption » permet d'afficher la réponse spectrale du coefficient d'absorption de l'échantillon.

- Partie supérieure : tracé des courbes correspondant à $\alpha(f)$, des outils de visualisation classiques sont disponibles
- « Calcul » : lance le calcul du coefficient d'absorption des échantillons (uniquement ceux dont l'indice de réfraction réel a été calculé)
- « Sample 1 [2...] » : cliquer sur le bouton permet de sélectionner l'échantillon dans la liste des courbes à tracer (accessible uniquement si les données de l'échantillons ont été extraites)
- « # » : choisir d'afficher une grille ou non
- « PLOT » : tracer les courbes des échantillons sélectionnés »
- Onglet « Options » : vide (aucune option ou correction pour cette étape)

7. Onglet « Extinction coefficient »

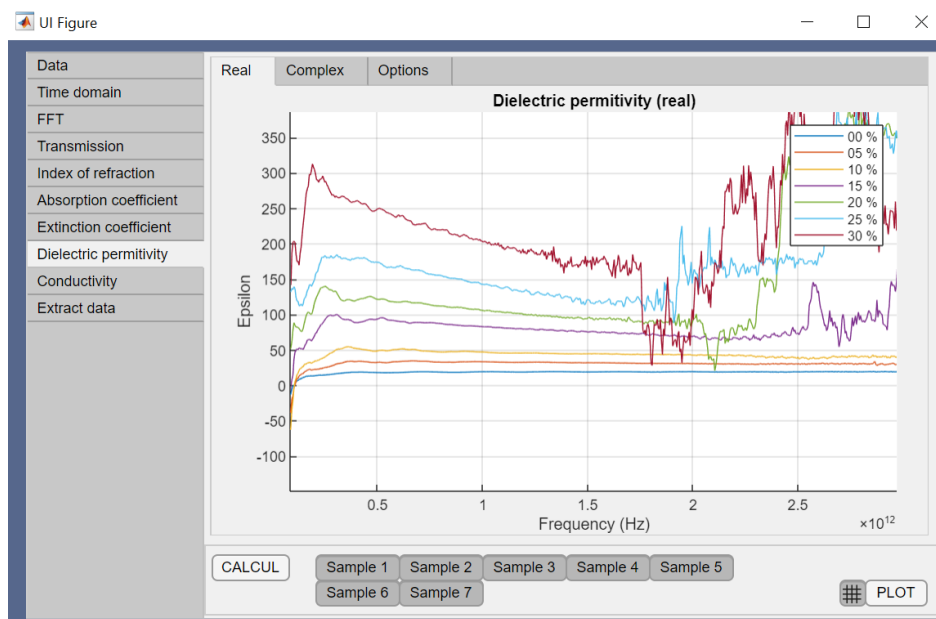


Annexe 3 – Figure 7 – Capture d'écran de l'onglet « Extinction coefficient »

L'onglet « Extinction coefficient » ou « Coefficient d'extinction » permet d'afficher la réponse spectrale du coefficient d'extinction (indice de réfraction imaginaire) de l'échantillon.

- Partie supérieure : tracé des courbes correspondant à $\kappa(f)$, des outils de visualisation classiques sont disponibles
- « Calcul » : lance le calcul du coefficient d'extinction des échantillons (uniquement ceux dont le coefficient d'absorption a été calculé)
- « Sample 1 [2...] » : cliquer sur le bouton permet de sélectionner l'échantillon dans la liste des courbes à tracer (accessible uniquement si les données de l'échantillon ont été extraites)
- « # » : choisir d'afficher une grille ou non
- « PLOT » : tracer les courbes des échantillons sélectionnés »
- Onglet « Options » : vide (aucune option ou correction pour cette étape)

8. Onglet « Dielectric permittivity »

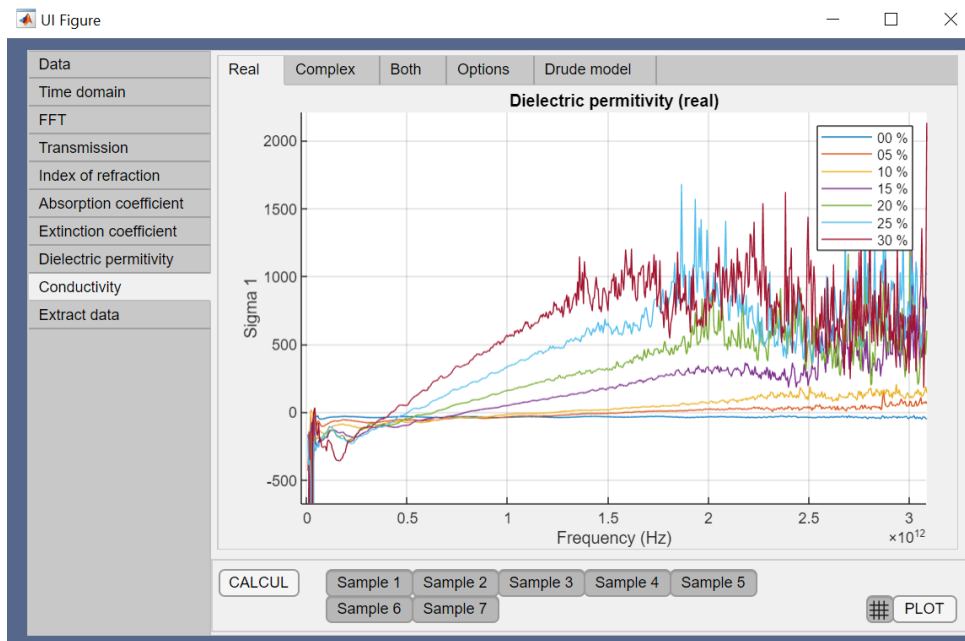


Annexe 3 – Figure 8 – Capture d'écran de l'onglet « Dielectric permittivity »

L'onglet « Dielectric permittivity » ou « Permittivité diélectrique » permet d'afficher la réponse spectrale de la fonction diélectrique complexe de l'échantillon.

- Partie supérieure : tracé des courbes correspondant à $\varepsilon_1(f)$, des outils de visualisation classiques sont disponibles
- « Calcul » : lance le calcul de la permittivité diélectrique complexe des échantillons (uniquement ceux dont le coefficient d'extinction a été calculé)
- « Sample 1 [2...] » : cliquer sur le bouton permet de sélectionner l'échantillon dans la liste des courbes à tracer (accessible uniquement si les données de l'échantillons ont été extraites)
- « # » : choisir d'afficher une grille ou non
- « PLOT » : tracer les courbes des échantillons sélectionnés »
- Onglet « Complex » : afficher les courbes correspondant à $\varepsilon_2(f)$
- Onglet « Options » : vide (aucune option ou correction pour cette étape)

9. Onglet « Conductivity »



Annexe 3 – Figure 9 – Capture d'écran de l'onglet « Conductivity »

L'onglet « Conductivity » ou « Conductivité » permet d'afficher la réponse spectrale de la conductivité complexe de l'échantillon.

- Partie supérieure : tracé des courbes correspondant à $\sigma_1(f)$, des outils de visualisation classiques sont disponibles
- « Calcul » : lance le calcul de la conductivité complexe des échantillons (uniquement ceux dont la fonction diélectrique complexe a été calculée)
- « Sample 1 [2...] » : cliquer sur le bouton permet de sélectionner l'échantillon dans la liste des courbes à tracer (accessible uniquement si les données de l'échantillon ont été extraites)
- « # » : choisir d'afficher une grille ou non
- « PLOT » : tracer les courbes des échantillons sélectionnés »
- Onglet « Complex » : afficher les courbes correspondant à $\sigma_2(f)$
- Onglet « Complex » : afficher les courbes correspondant à $\sigma_1(f)$ et $\sigma_2(f)$ dans le même graphique
- Onglet « Options » : comporte un menu permettant de désigner l'échantillon de polymère pur (pour les données de $\varepsilon_{p1}(f)$), comportera à l'avenir des options permettant d'assigner des modèles de conductivité (Drude-Smith par exemple) aux résultats.

10. Onglet « Extract data »

Cet onglet final permet d'extraire l'ensemble des données de chaque échantillon dans un format Microsoft Excel.

ANNEXE 4 – Ajustement de courbes

Dans le Chapitre 3.2.1, nous effectuons un ajustement de courbes au niveau de l'indice de réfraction n et du coefficient d'absorption α . Pour cela nous utilisons deux fonctions linéaires :

$$n(\omega) = k_1\omega + k_2 \quad (1)$$

$$\alpha(\omega) = k_3\omega + k_4 \quad (2)$$

avec ω la pulsation en $\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$ et $k_{1,2,3,4}$ des constantes par échantillon. Cela nous donne, à partir des Équations (4) à (8) du Chapitre 2.1 :

$$\kappa(\omega) = \frac{ck_3}{2} + \frac{ck_4}{2} \frac{1}{\omega} \quad (3)$$

$$\varepsilon_1(\omega) = k_1^2\omega^2 + 2k_1k_2\omega + k_2^2 - \frac{c^2}{4}k_3^2 + 2k_3k_4\frac{1}{\omega} + k_4^2\frac{1}{\omega^2} \quad (4)$$

$$\varepsilon_2(\omega) = c \left(k_1k_3\omega + k_1k_4 + k_2k_3 + k_2k_4\frac{1}{\omega} \right) \quad (5)$$

$$\sigma_1(\omega) = \varepsilon_0 c (k_1k_3\omega^2 + (k_1k_4 + k_2k_3)\omega + k_2k_4) \quad (6)$$

$$\sigma_2(\omega) = \varepsilon_0 \left(\varepsilon_{p1}\omega - k_1^2\omega^3 - 2k_1k_2\omega^2 - \left(k_2^2 - \frac{c^2}{4}k_3^2 \right) \omega - 2k_3k_4 - k_4^2\frac{1}{\omega} \right) \quad (7)$$

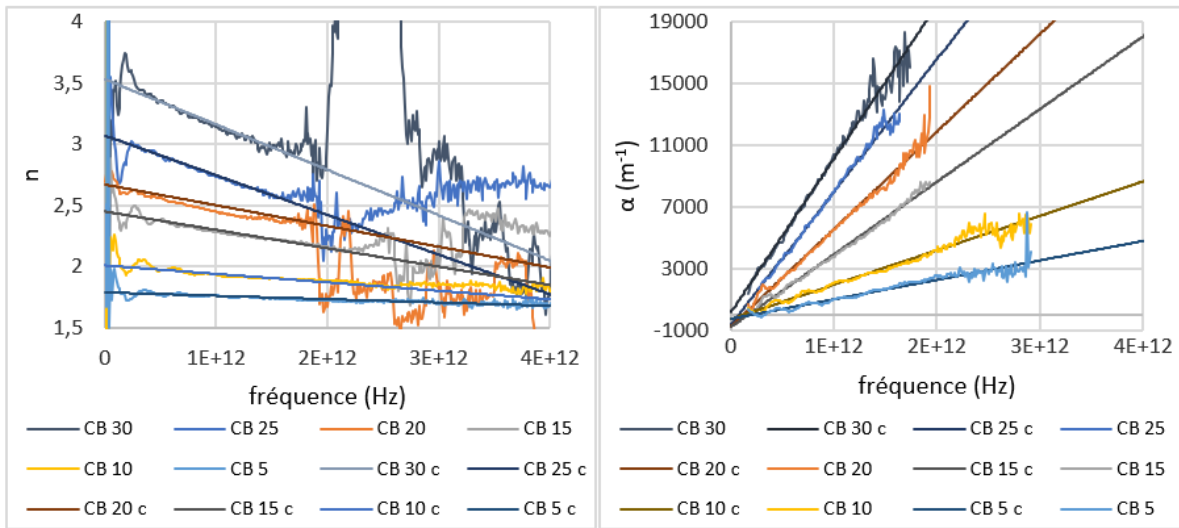
avec c la célérité de la lumière en $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ et ε_0 la permittivité du vide.

On peut également récupérer les coefficients de transmission :

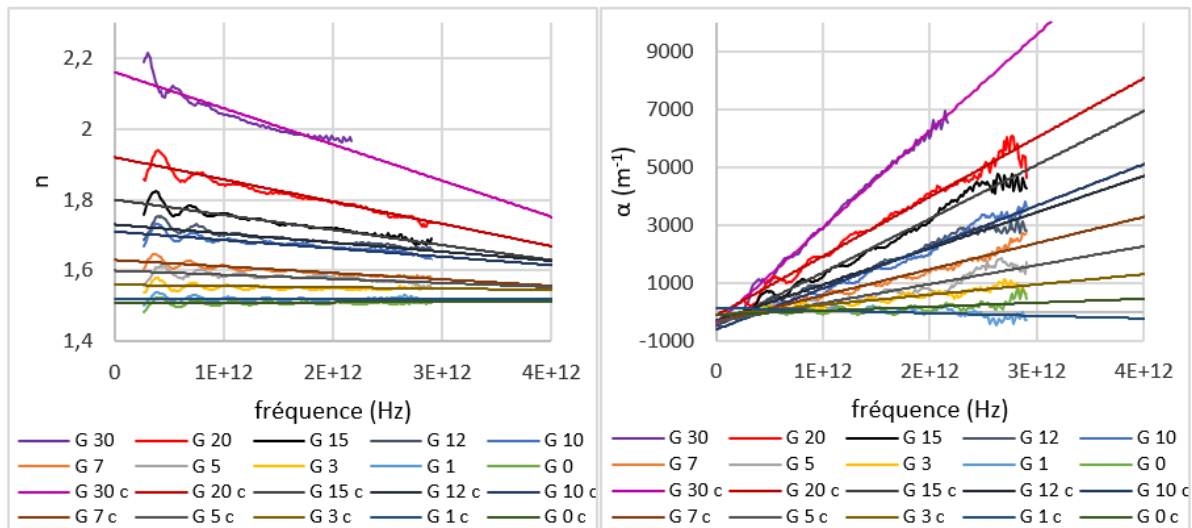
$$A(\omega) = \frac{4n(\omega)}{(n(\omega) + 1)^2} e^{-\frac{\alpha(\omega)d}{2}} \quad (8)$$

$$\varphi(\omega) = \omega \frac{(n(\omega) - 1)d}{2} \quad (9)$$

avec d l'épaisseur de l'échantillon en m.



Annexe 4 - Figure 1 – Ajustement de courbe appliqué aux indices de réfraction n et coefficients d'absorption α des échantillons CB (les courbes ajustées sont notées « c », voir Tableau 1 pour les coefficients de détermination et la plage de valeurs étudiée)



Annexe 4 - Figure 2 – Ajustement de courbe appliqué aux indices de réfraction n et coefficients d'absorption α des échantillons G (les courbes ajustées sont notées « c », voir Tableau 1 pour les coefficients de détermination et la plage de valeurs étudiée)

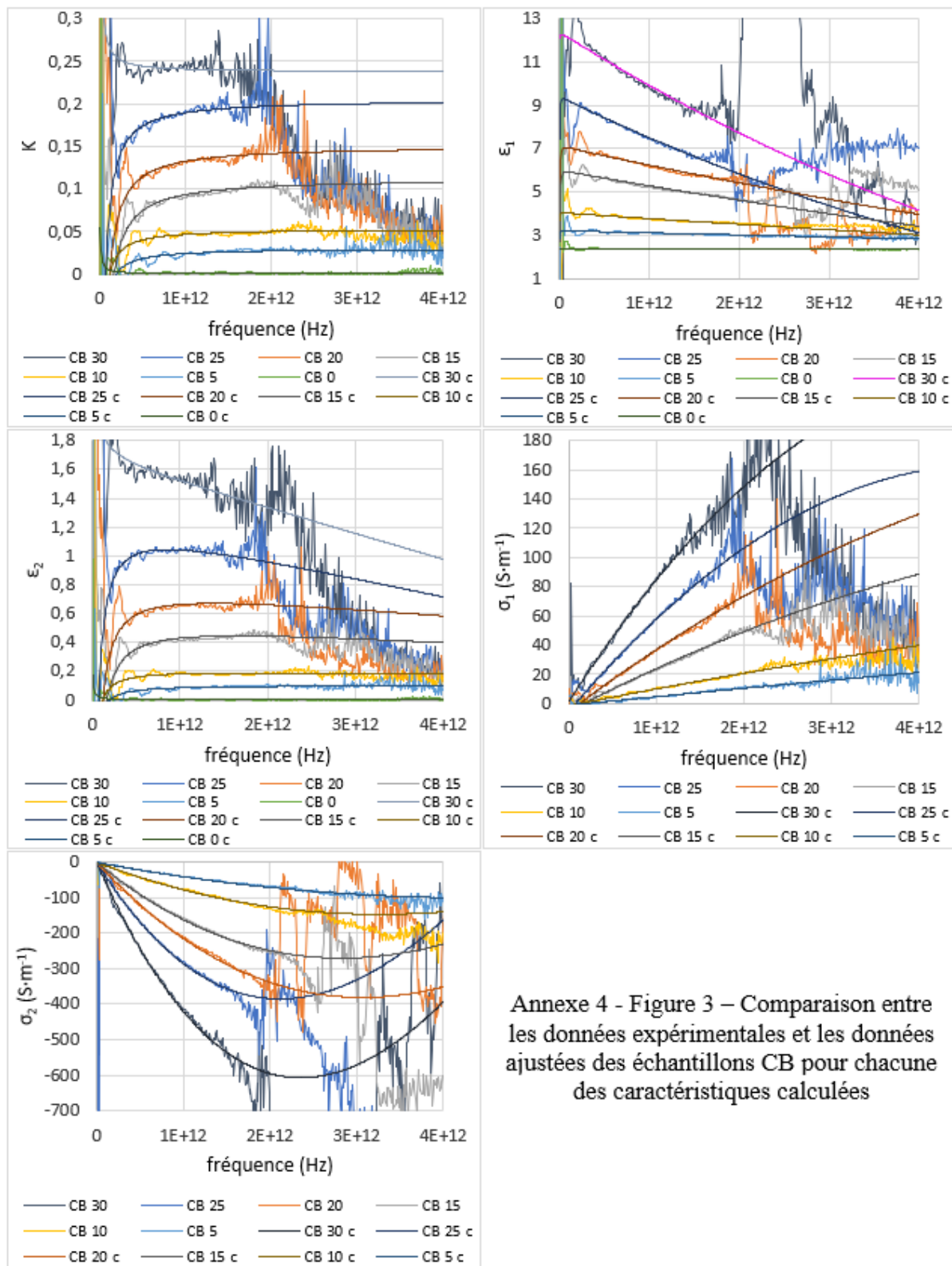
On réalise l'ajustement de courbe avec pour facteur déterminant le coefficient de détermination R^2 qui permet de renseigner sur la bonne corrélation entre les données expérimentales et la courbe calculée : une valeur proche de 0 indique une forte dispersion des

données autour des valeurs calculées et plus R^2 est proche de 1, plus les données sont proches de la courbe.

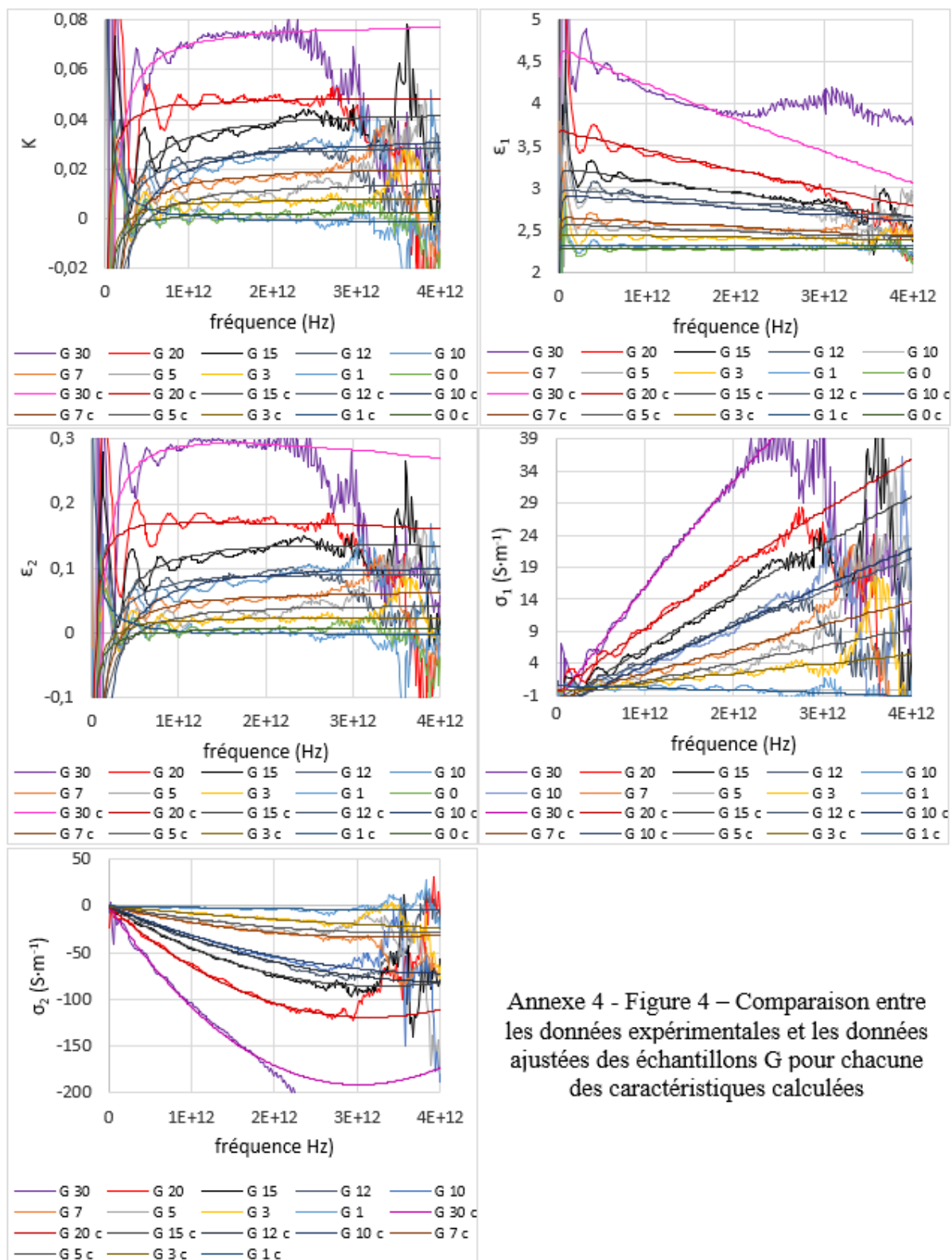
Annexe 4 - Tableau 1 – Coefficients liés à l’ajustement de courbe effectué sur n et α et aux courbes calculées pour la conductivité σ_1 et σ_2

Échantillon	k_1	k_2	$R^2(n)$	k_3	k_4	$R^2(\alpha)$	$R^2(\sigma_1)$	$R^2(\sigma_2)$	Plage de détermination
CB 0	5,17E-17	1,54	0,00175	1,49E-11	22,1	0,0113	/	/	[0,25 ; 2,9] THz
CB 5	-4,36E-15	1,79	0,785	1,26E-09	-248	0,923	0,924	0,984	[0,25 ; 2,9] THz
CB 10	-1,10E-14	2,01	0,865	2,23E-09	-273	0,973	0,972	0,9958	[0,25 ; 2,9] THz
CB 15	-2,39E-14	2,45	0,929	4,71E-09	-795	0,994	0,992	0,996	[0,25 ; 1,95] THz
CB 20	-2,69E-14	2,67	0,957	6,32E-09	-765	0,984	0,980	0,993	[0,25 ; 1,95] THz
CB 25	-5,16E-14	3,07	0,990	8,61E-09	-661	0,992	0,993	0,997	[0,25 ; 1,65] THz
CB 30	-5,89E-14	3,53	0,965	9,96E-09	145	0,982	0,981	0,990	[0,25 ; 1,75] THz
G 0	5,52E-17	1,51	0,00237	2,20E-11	-98,6	0,416	/	/	[0,25 ; 2,9] THz
G 1	-5,33E-17	1,52	0,00196	-1,44E-11	136	0,255	0,256	0,823	[0,25 ; 2,9] THz
G 3	-5,67E-16	1,56	0,165	5,62E-11	-111	0,883	0,882	0,994	[0,25 ; 2,9] THz
G 5	-1,85E-15	1,60	0,531	1,04E-10	-350	0,884	0,884	0,991	[0,25 ; 2,9] THz
G 7	-2,90E-15	1,63	0,830	1,44E-10	-338	0,965	0,964	0,997	[0,25 ; 2,9] THz
G 10	-3,76E-15	1,71	0,829	2,28E-10	-614	0,976	0,975	0,998	[0,25 ; 2,9] THz
G 12	-4,06E-15	1,73	0,829	1,99E-10	-304	0,974	0,974	0,999	[0,25 ; 2,9] THz
G 15	-6,78E-15	1,80	0,924	2,96E-10	-499	0,981	0,980	0,999	[0,25 ; 2,9] THz
G 20	-9,98E-15	1,92	0,938	3,26E-10	-122	0,984	0,982	1,00	[0,25 ; 2,9] THz
G 30	-1,62E-14	2,16	0,886	5,30E-10	-401	0,996	0,996	0,999	[0,25 ; 2,2] THz

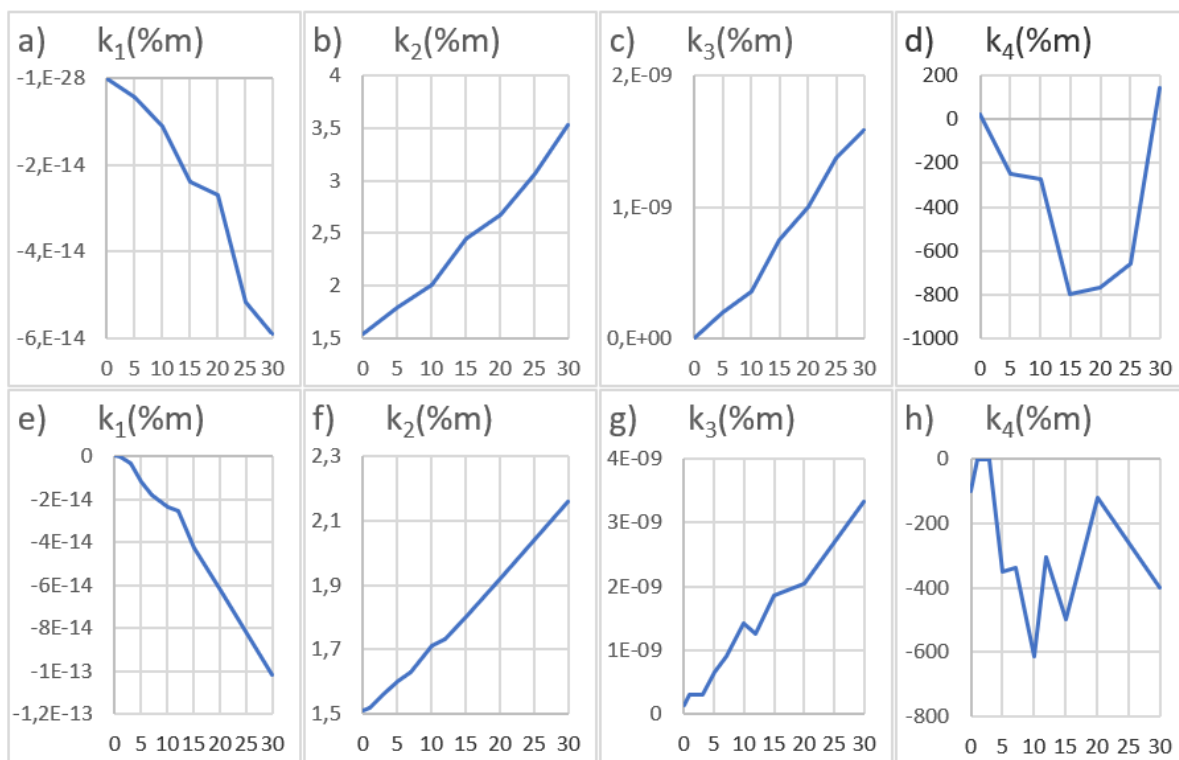
Les coefficients de corrélation (Tableau 1) confirment un bon choix du modèle linéaire pour l’ajustement des courbes au niveau de l’indice de réfraction et du coefficient d’absorption.



Annexe 4 - Figure 3 – Comparaison entre les données expérimentales et les données ajustées des échantillons CB pour chacune des caractéristiques calculées



Annexe 4 - Figure 4 – Comparaison entre les données expérimentales et les données ajustées des échantillons G pour chacune des caractéristiques calculées



Annexe 4 - Figure 5 – Coefficients des courbes d'ajustement selon la concentration massique (%m) en particules de carbone dans les échantillons CB a) à d) et G e) à h)

ANNEXE 5 – Modèle de Drude-Smith de la conductivité complexe

Afin d'analyser les courbes de conductivité, on se base sur le modèle de la conductivité complexe de Drude-Smith. Ce modèle, limité au premier ordre, est donné par les équations :

$$\sigma_1(\omega) = \varepsilon_0 \omega_p^2 \tau \left[\frac{1 + c_1 + \omega^2 \tau^2 (1 - c_1)}{(1 + \omega^2 \tau^2)^2} \right] \quad (1)$$

$$\sigma_2(\omega) = \varepsilon_0 \omega_p^2 \omega \tau^2 \left[\frac{1 + 2c_1 + \omega^2 \tau^2}{(1 + \omega^2 \tau^2)^2} \right] \quad (2)$$

avec ε_0 la permittivité du vide, ω_p la pulsation plasma, τ le temps de collision des porteurs et c_1 le coefficient de diffusion. Ces paramètres sont caractéristiques du matériau, il est alors intéressant de les déterminer à partir des courbes issues de la méthode THz-TDS. On opère un ajustement de courbe pour déterminer le meilleur jeu de paramètres (ω_p , τ , c_1) en optimisant le coefficient de détermination R^2 donné par :

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^p (y_i - y_{i,c})^2}{\sum_{i=1}^p (y_i - \bar{y})^2} \quad (3)$$

avec p le nombre de données, y_i les données expérimentales, $y_{i,c}$ les données calculées et \bar{y} la moyenne des données expérimentales.

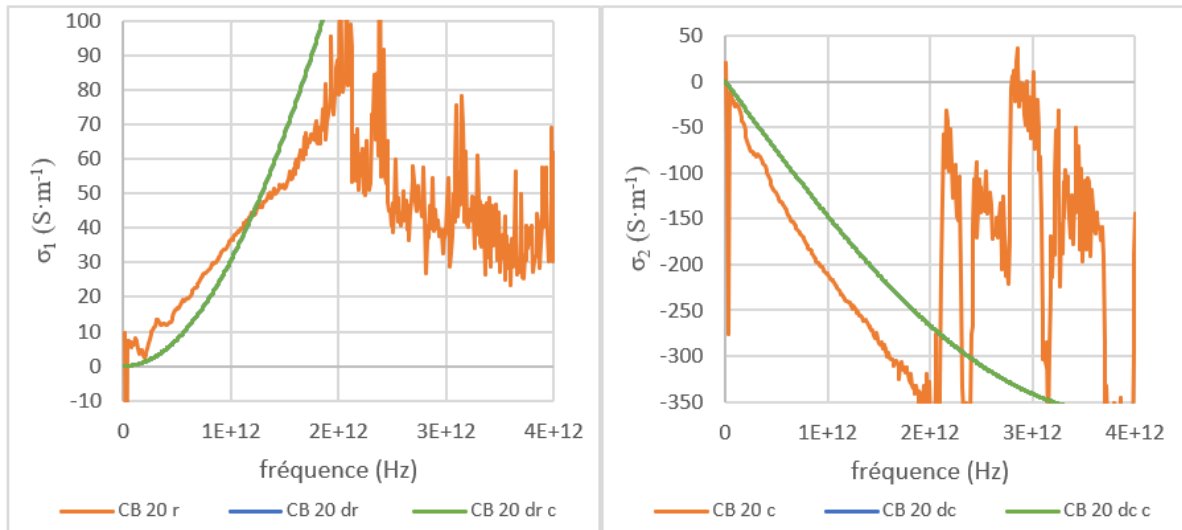
Avec un ensemble de trois paramètres, la probabilité de tomber sur des optimaux locaux lors de régressions est importante. C'est pour cela que notre code Matlab va un maximum de données sur les intervalles restreints à : $c_1 \in [-1; 0]$, $\omega_p \in [1; 100]$ THz et $\tau \in [1; 50]$ fs. Le temps de traitement est plus important comparé à un algorithme de détermination mais on s'offre la certitude d'atteindre un optimal global. D'autre part, l'ajustement ne se fait pas sur une mais deux fonctions liées, on choisit alors de faire l'ajustement sur chacune des courbes puis sur l'ensemble. Une fois les paramètres déterminés, nous pouvons calculer la conductivité DC σ_0 et la densité électronique N_e du matériau à l'aide des équations :

$$\sigma_0 = \varepsilon_0 \omega_p^2 \tau \quad (4)$$

$$N_e = \frac{\sigma_0 m_e}{\tau e^2} \quad (5)$$

- Ajustement par rapport à σ_1 sur les échantillons CB :

Le coefficient de détermination est calculé par rapport aux données expérimentales de la conductivité réelle σ_1 . Par curiosité, nous comparons les résultats avec la même méthode appliquées aux données ajustées (Annexe 3).



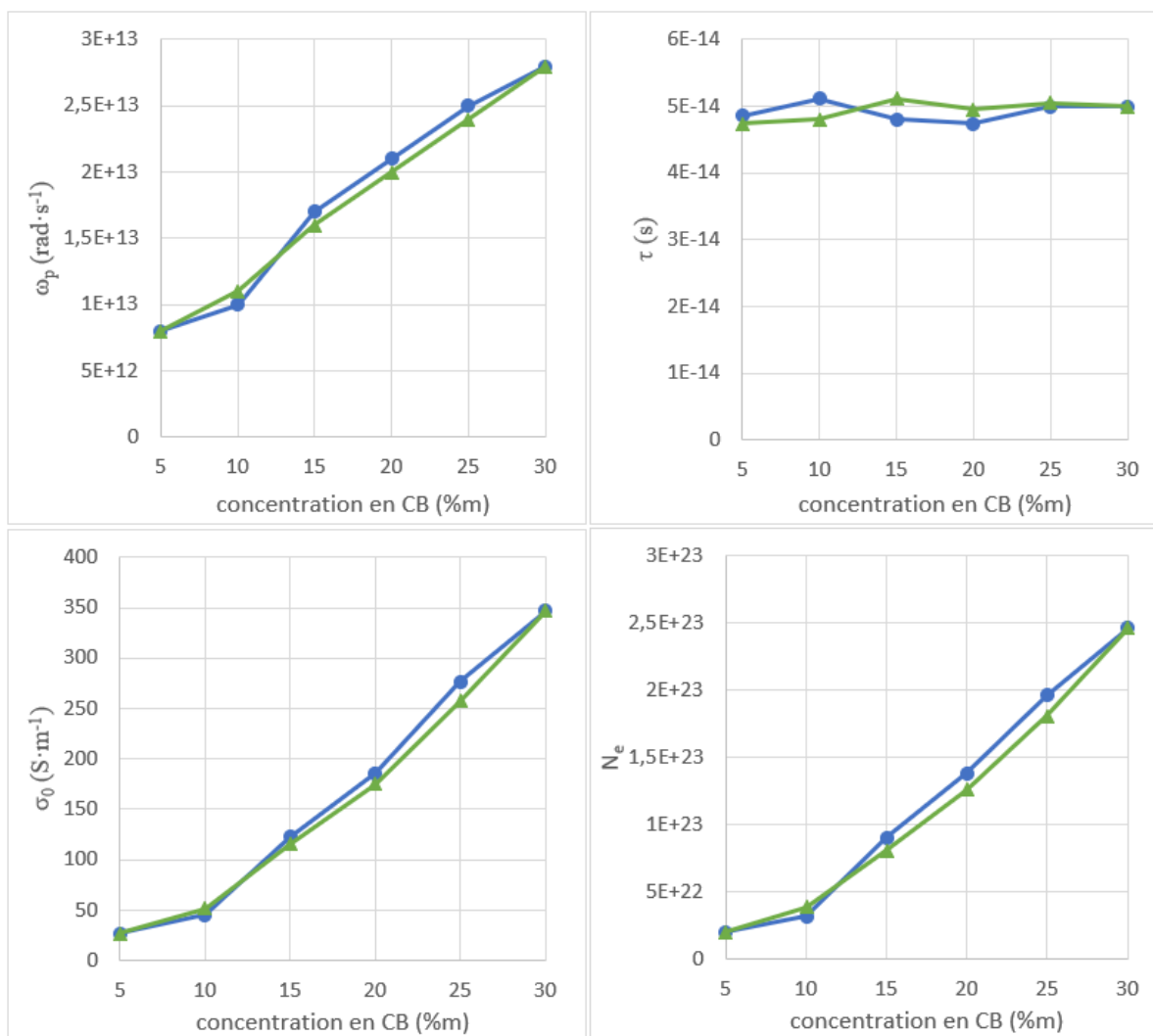
Annexe 5 - Figure 1 – Exemple de détermination des paramètres du modèle de Drude-Smith appliqué à la conductivité réelle de l'échantillon CB 20 («dr», «dc» pour le modèle ajusté sur les données brutes et «dr c», «dc c» sur les données ajustées)

Annexe 5 - Tableau 1 – Paramètres extraits du modèle de Drude-Smith appliqué à la conductivité réelle brute

Échantillon	R ²	ω_p (THz)	τ (fs)	c_1	σ_0 (S·m ⁻¹)	N_e (10 ²²)
CB 5	0,98	8,0	48,5	-0,99	27,4	2,0
CB 10	0,97	10	51,0	-0,94	45,2	3,1
CB 15	0,99	17	48,0	-0,96	123	9,1
CB 20	0,98	21	47,5	-0,95	185	14
CB 25	0,95	25	50,0	-0,95	276	20
CB 30	0,95	28	50,0	-0,91	347	25

Annexe 5 - Tableau 2 – Paramètres extraits du modèle de Drude-Smith appliqué à la conductivité réelle ajustée

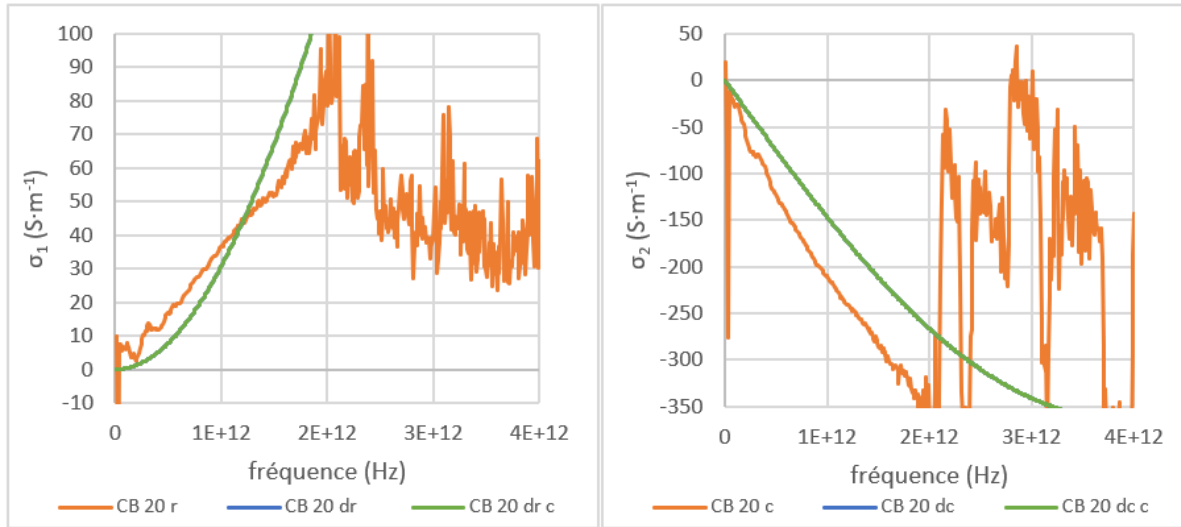
Échantillon	R ²	ω_p (THz)	τ (fs)	c_1	σ_0 (S·m ⁻¹)	N _e (10 ²²)
CB 5	0,99	8,0	47,5	-0,98	26,9	2,0
CB 10	0,99	11	48,0	-0,96	51,4	3,8
CB 15	0,99	16	51,0	-0,96	116	8,0
CB 20	0,99	20	49,5	-0,95	175	13
CB 25	0,98	24	50,5	-0,94	258	18
CB 30	0,99	28	50,0	-0,91	347	25



Annexe 5 - Figure 2 – Paramètres extraits du modèle de Drude-Smith appliqué à la conductivité réelle brute (●) et ajustée (▲)

- Ajustement par rapport à σ_2 sur les échantillons CB :

Le coefficient de détermination est calculé par rapport aux données expérimentales de la conductivité imaginaire σ_2 . Par curiosité, nous comparons les résultats avec la même méthode appliquées aux données ajustées (Annexe 3).



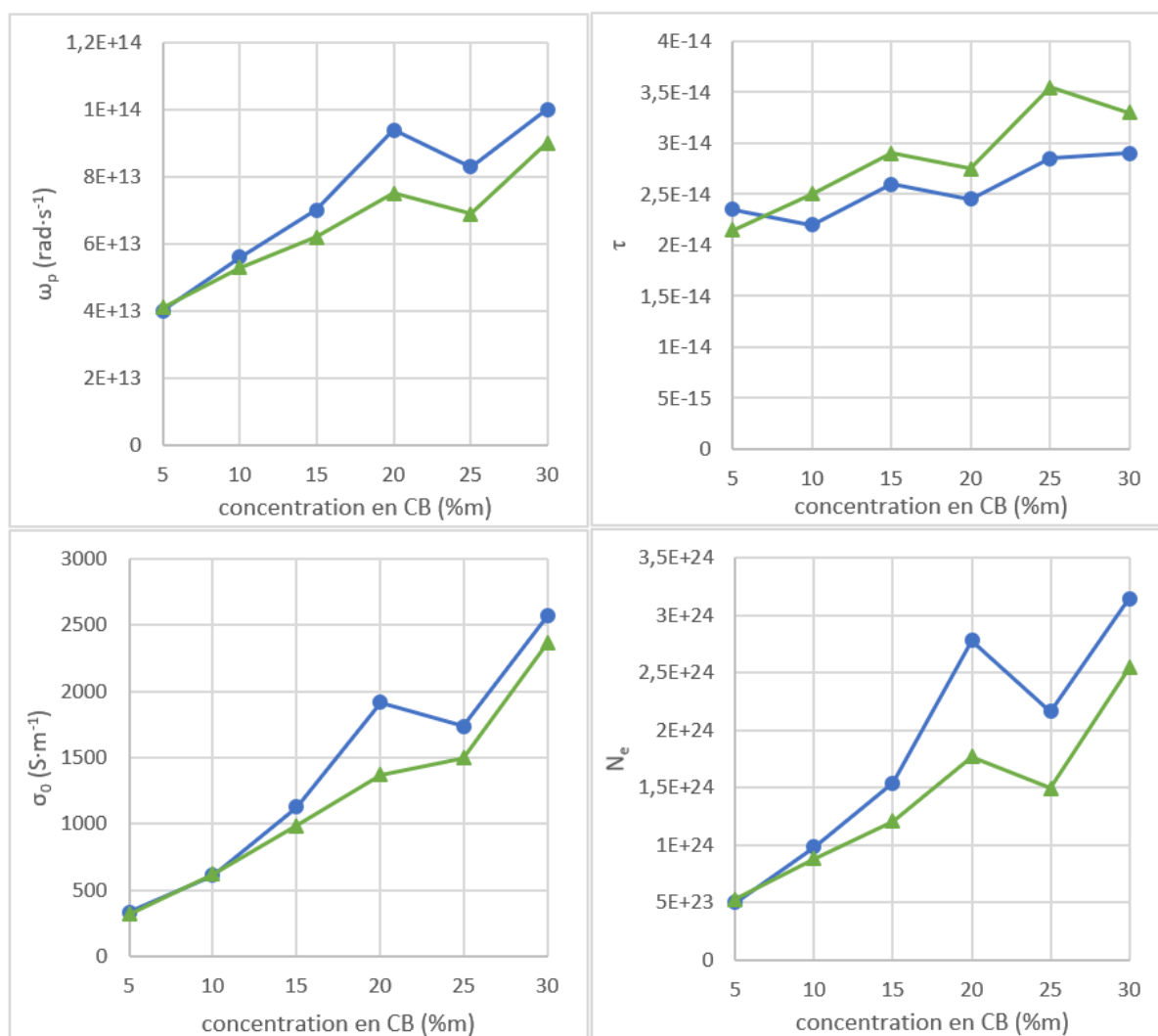
Annexe 5 - Figure 3 – Exemple de détermination des paramètres du modèle de Drude-Smith appliqué à la conductivité imaginaire de l'échantillon CB 20 («dr», «dc» pour le modèle ajusté sur les données brutes et «dr c», «dc c» sur les données ajustées)

Annexe 5 - Tableau 3 – Paramètres extraits du modèle de Drude-Smith appliqué à la conductivité imaginaire brute

Échantillon	R^2	ω_p (THz)	τ (fs)	c_1	σ_0 ($S \cdot m^{-1}$)	N_e (10^{22})
CB 5	1,0	40	23,5	-0,94	333	5,0
CB 10	0,99	56	22,0	-0,98	611	9,9
CB 15	1,0	70	26,0	-0,97	1128	15
CB 20	0,99	94	24,5	-0,89	1917	28
CB 25	0,96	83	28,5	-1,0	1738	22
CB 30	0,95	100	29,0	-1,0	2568	31

Annexe 5 - Tableau 4 – Paramètres extraits du modèle de Drude-Smith appliqué à la conductivité réelle ajustée

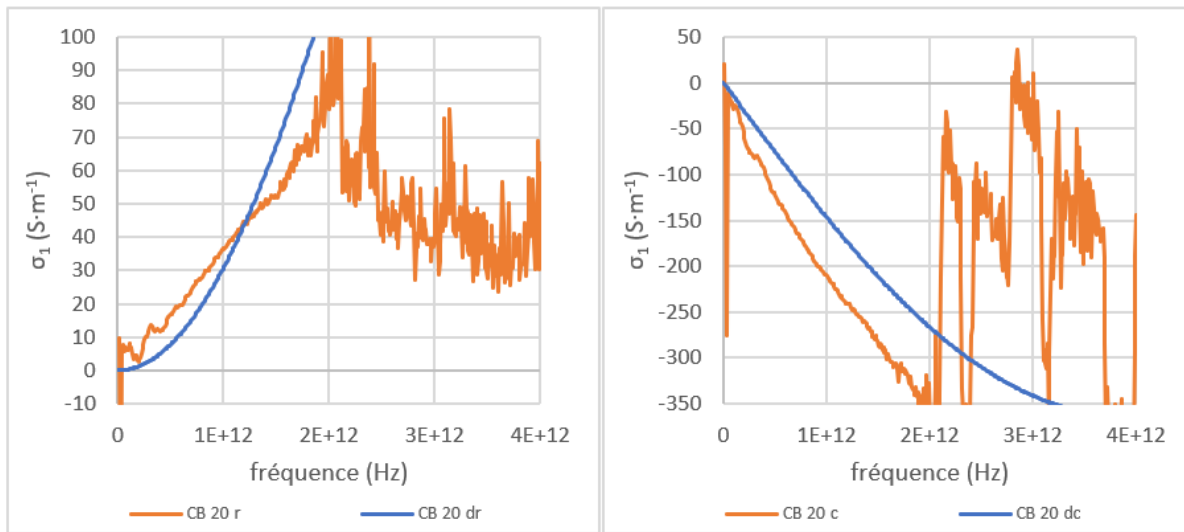
Échantillon	R ²	ω_p (THz)	τ (fs)	c_1	σ_0 (S·m ⁻¹)	N_e (10 ²²)
CB 5	1,0	41	47,5	-1,0	320	5,3
CB 10	1,0	53	48,0	-0,93	621	8,8
CB 15	1,0	62	51,0	-1,0	987	12
CB 20	1,0	75	49,5	-1,0	1369	18
CB 25	1,0	69	50,5	-1,0	1496	15
CB 30	1,0	90	50,0	-0,99	2366	25



Annexe 5 - Figure 4 – Paramètres extraits du modèle de Drude-Smith appliqué à la conductivité imaginaire brute (●) et ajustée (▲)

- Ajustement par rapport à σ_1 et σ_2 sur les échantillons CB :

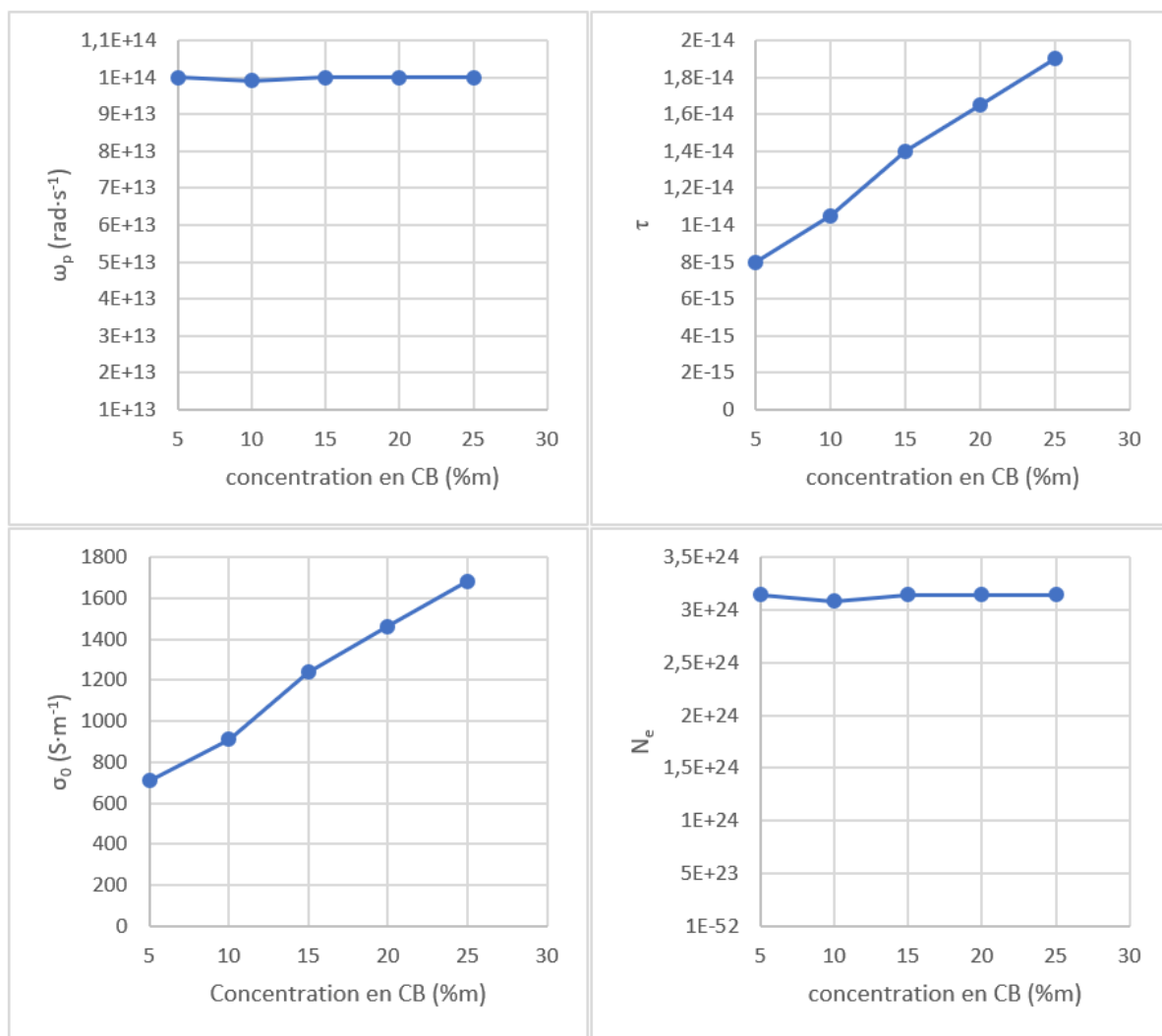
Le coefficient de détermination ici est la moyenne des deux coefficients de détermination appliqué respectivement aux deux composantes de la conductivité complexe. Les résultats de l'approche avec données brutes et données ajustées étant strictement similaires ici, nous n'afficheront qu'une seule courbe à chaque figure.



Annexe 5 - Figure 5 – Exemple de détermination des paramètres du modèle de Drude-Smith appliqué à la conductivité complexe de l'échantillon CB 20

Annexe 5 - Tableau 5 – Paramètres extraits du modèle de Drude-Smith appliqué à la conductivité imaginaire brute

Échantillon	R^2	ω_p (THz)	τ (fs)	c_1	σ_0 (S·m ⁻¹)	N_e (10 ²²)
CB 5	0,93	100	8,00	-1,0	708	314
CB 10	0,64	99	10,5	-1,0	911	308
CB 15	0,55	100	14,0	-1,0	1240	314
CB 20	0,47	100	16,5	-1,0	1461	314
CB 25	0,45	100	19,0	-1,0	1682	314
CB 30	pas de convergence convenable des paramètres					

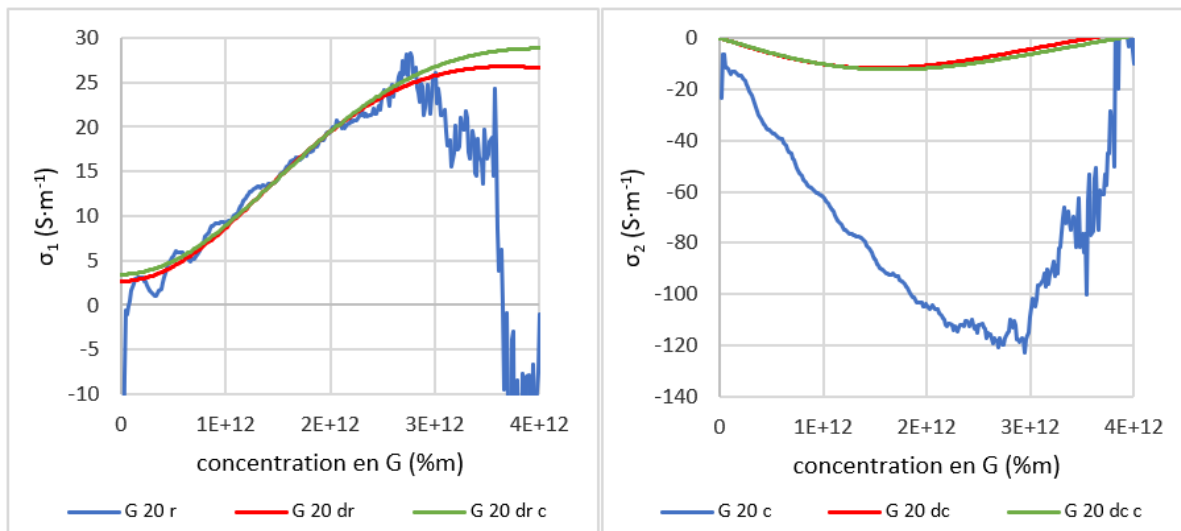


Annexe 5 - Figure 6 – Paramètres extraits du modèle de Drude-Smith appliqué à la conductivité complexe

La même démarche est appliquée aux échantillons G.

- Ajustement par rapport à σ_1 sur les échantillons CB :

Le coefficient de détermination est calculé par rapport aux données expérimentales de la conductivité réelle σ_1 . Par curiosité, nous comparons les résultats avec la même méthode appliquées aux données ajustées (Annexe 3).



Annexe 5 - Figure 7 – Exemple de détermination des paramètres du modèle de Drude-Smith appliqué à la conductivité réelle de l'échantillon G 20 («dr», «dc» pour le modèle ajusté sur les données brutes et «dr c», «dc c» sur les données ajustées)

Annexe 5 - Tableau 6 – Paramètres extraits du modèle de Drude-Smith appliqué à la conductivité réelle brute

Échantillon	R ²	ω_p (THz)	τ (fs)	c_1	σ_0 (S·m ⁻¹)	N_e (10 ²²)
G 1	pas de convergence convenable des paramètres					
G 3	0,88	5,0	37,5	-0,99	8,3	0,79
G 5	0,92	30	11,5	-1,0	91	28
G 7	0,98	24	15,0	-0,99	77	18
G 10	0,99	14	28,0	-0,99	49	6,2
G 12	0,98	8,0	47,5	-1,0	27	2,0
G 15	0,98	12	38,0	-0,98	48	4,5
G 20	0,98	12	42,0	-0,95	54	4,5
G 30	0,97	13	50,5	-0,95	76	5,3

Annexe 5 - Tableau 7 – Paramètres extraits du modèle de Drude-Smith appliqué à la conductivité réelle ajustée

Échantillon	R^2	ω_p (THz)	τ (fs)	c_1	σ_0 (S·m ⁻¹)	N_e (10 ²²)
G 1	pas de convergence convenable des paramètres					
G 3	0,88	5,0	36,0	-0,94	8,0	0,79
G 5	0,92	8,0	31,0	-1,0	18	2,0
G 7	0,98	8,0	37,5	-1,0	21	2,0
G 10	0,99	10	38,0	-1,0	34	3,1
G 12	0,98	10	37,0	-0,97	33	3,1
G 15	0,98	12	38,0	-0,98	48	4,5
G 20	0,98	13	38,5	-0,94	57	5,3
G 30	0,97	16	41,5	-0,95	94	8,0