



DOCTORAT DE
L'UNIVERSITE DE LILLE 1



Ecole Doctorale : SPI

Discipline : Micro et Nano Technologies,
Acoustique et Télécommunications

Nom du candidat : Sri Saran VENKATACHALAM

JURY

Président de Jury

Directrice de Thèse

D. HOURLIER Directrice de Recherche à l'Université de Lille1, IEMN

Rapporteurs

D. S. SMITH Professeur au SPCTS à Limoges
M. SCHEFFLER Professeur au OVGU-Magdeburg, Allemagne

Membres

F. BABONNEAU Directrice de Recherche à l'UPMC à Paris
M.-R. AMMAR Maître de Conférences au CEMHTI à Orléans
G. DUCOURNAU Maître de Conférences à l'Université de Lille1, IEMN

TITRE DE LA THESE



Matériaux carbonés dérivés de polymères pour l'absorption
des ondes terahertz

Polymer-derived carbon materials for terahertz wave absorption

RESUME

L'objectif de ce travail de thèse est de développer des absorbants large bande et un détecteur thermique à base de matériaux carbonés issus de la pyrolyse de polymères, pour des applications dans le domaine terahertz. Deux types de polymères précurseurs ont été utilisés : un polymère organique (polyimide) et un hybride organique-inorganique (organopolysiloxane). La conversion thermique sous atmosphère inerte a été suivie par diverses techniques d'analyse : la thermogravimétrie couplée à la spectrométrie de masse, les spectroscopies Infrarouge et Raman. La pyrolyse à 1200 °C conduit à des résidus noirs. Les matériaux issus du polymère organique sont constitués principalement de carbone graphitique avec des rendements à la pyrolyse de 55% en poids. En revanche, la pyrolyse des organosiloxanes conduit à des matériaux céramiques de type composite dans lesquels des domaines de graphène sont répartis dans un réseau oxycarbure de silicium, avec des rendements de 85% en poids. Il a été trouvé que la présence de carbone sp^2 est une condition nécessaire mais pas suffisante pour l'absorption des radiations terahertz. Le carbone doit être, au moins partiellement, organisé en un empilement de quelques couches de graphène. L'absorption THz de 78%, sur une large bande 0.2-3 THz, a été obtenue sur l'échantillon d'épaisseur 0.95 mm, issu de la pyrolyse à 1500°C du polymère organosilicé. Le principal avantage de l'utilisation de polymères réside dans la facilité de leur mise en forme pour obtenir des formes complexes aux dimensions souhaitées, grâce au procédé par coulage. Comme preuve de concept, la fabrication d'un micro-bolomètre, utilisant le matériau carboné céramique à structure pyramidale comme absorbant THz à large bande, a permis d'atteindre une sensibilité SV de 0.76 V/W, une constante de temps de 180ms et un seuil de détection de puissance de 2 nW/Hz^{1/2}, valeur avoisinant, voire meilleure, que celle des dispositifs actuellement disponibles sur le marché.

The aim of this work is the development of broadband absorbers and thermal detectors, based on carbon materials issued from pyrolysis of polymers and devoted to terahertz (THz) applications. Two types of polymer, organic (polyimide) and hybrid organic-inorganic polysiloxane, have been used. The progress of thermal conversion of these polymers in inert atmosphere was followed by thermogravimetric analysis coupled with mass spectrometry, and IR and Raman spectroscopies. The pyrolysis of polymers up to 1200 °C left black residues materials. Organic-derived materials are composed of mainly graphitic-carbon with a yield of about 55 wt%, while organosiloxane polymers result in a ceramic composite material, in which free carbon domains are embedded into an oxycarbide network, with a yield of 85 wt%. It has been found that the presence of sp^2 carbon is necessary but not sufficient in and itself for the absorption of terahertz radiations. Carbon must be at least partially ordered into a few stacked-graphene layers. The THz absorbance of up to 78% over the broadband of 0.2-3 THz was obtained for a 0.95 mm thick sample resulting from pyrolysis of organosiloxane polymer at 1500 °C. The main advantage of using polymers lies in their ability to form complex small parts in a near net-shape by the casting process. Finally, using net-shaped pyramidal ceramic structures as absorbers, a proof of concept was achieved with the fabrication of a broadband terahertz micro-bolometer, with a responsivity of 0.76 V/W, time constant of 180 ms, and noise equivalent power of 2 nW/Hz^{1/2}, thus putting it in fair competition with commercial thermal detectors.

Soutenance le 10 février 2017 à 14h00
Amphi LCI