



**HAL**  
open science

# Matériaux organiques microstructurés et optique non linéaire: 1) Nanocristaux organiques en matrice sol-gel pour l'optique quadratique, 2) Polymérisation initiée par absorption à deux photons pour la microfabrication 3D

Irène Wang

► **To cite this version:**

Irène Wang. Matériaux organiques microstructurés et optique non linéaire: 1) Nanocristaux organiques en matrice sol-gel pour l'optique quadratique, 2) Polymérisation initiée par absorption à deux photons pour la microfabrication 3D. Physique Atomique [physics.atom-ph]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2002. Français. NNT: . tel-00008089

**HAL Id: tel-00008089**

**<https://theses.hal.science/tel-00008089>**

Submitted on 17 Jan 2005

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

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

# THÈSE

pour obtenir le grade de

**Docteur de l'université Joseph Fourier – Grenoble 1**

**Spécialité : optique, opto-électronique et micro-ondes**

présentée et soutenue publiquement par

Irène WANG

le 27 novembre 2002

## **Matériaux organiques microstructurés et optique non linéaire:**

- 1) Nanocristaux organiques en matrice sol-gel  
pour l'optique quadratique**
- 2) Polymérisation initiée par absorption à deux  
photons pour la microfabrication 3D**

### **Composition du jury**

*Rapporteurs :* Isabelle LEDOUX  
Michael CANVA

*Examineurs :* Jean-Michel JONATHAN  
Jacques DEROUARD  
Olivier STÉPHAN

*Directeurs de thèse :* Alain IBANEZ  
Patrice BALDECK

# Table des matières

Introduction	v
<b>I Des nanocristallites organiques pour l'optique non linéaire du 2<sup>nd</sup> ordre</b>	<b>1</b>
<b>1 Généralités sur les matériaux organiques pour l'optique non linéaire quadratique</b>	<b>3</b>
1.1 L'optique non linéaire quadratique . . . . .	3
1.1.1 Approche phénoménologique . . . . .	3
1.1.2 Aspects microscopiques dans les matériaux organiques . . . . .	6
1.1.3 Avantages des matériaux organiques pour l'optique non linéaire et l'électro-optique . . . . .	9
1.2 Les matériaux polymères et sol-gel . . . . .	12
1.2.1 Les polymères organiques . . . . .	13
1.2.2 Les matériaux sol-gel . . . . .	22
<b>2 Nos objectifs</b>	<b>29</b>
2.1 Les nanocristaux organiques en matrice sol-gel: un nouveau type de matériau	29
2.2 Leur intérêt pour l'optique quadratique . . . . .	31
2.3 La démarche envisagée . . . . .	32
<b>3 Méthode d'élaboration et caractérisation du matériau</b>	<b>35</b>
3.1 Élaboration . . . . .	35
3.1.1 La matrice sol-gel . . . . .	35
3.1.2 Le contrôle de la nanocristallisation . . . . .	40
3.1.3 Préparation des couches minces pour cette étude . . . . .	45
3.2 Caractérisations structurales . . . . .	49
3.2.1 Épaisseurs . . . . .	49
3.2.2 Densité volumique de molécules . . . . .	49
3.2.3 Visualisation des cristallites . . . . .	51

<b>4</b>	<b>Propriétés optiques linéaires</b>	<b>57</b>
4.1	Absorption . . . . .	57
4.1.1	Allure des spectres d'absorption des nanocristallites en couches minces	57
4.1.2	Spectre d'absorption en fonction de la concentration dans les couches de NPP . . . . .	58
4.2	Évaluation de l'indice de réfraction des couches . . . . .	60
4.2.1	Mesures expérimentales: réflectivité . . . . .	61
4.2.2	Calcul de Kramers-Kronig . . . . .	64
<b>5</b>	<b>Méthodes expérimentales d'orientation et de caractérisation non linéaire</b>	<b>69</b>
5.1	Polarisation par décharge corona . . . . .	69
5.2	Génération de second-harmonique en couche mince . . . . .	72
5.2.1	Équation de propagation dans un milieu non linéaire . . . . .	72
5.2.2	Franges de Maker . . . . .	72
5.3	Dispositif expérimental . . . . .	77
<b>6</b>	<b>Orientation des nanocristallites sous champ électrique</b>	<b>79</b>
6.1	Résultats typiques et influence de paramètres expérimentaux . . . . .	79
6.1.1	Analyse de la réponse typique . . . . .	80
6.1.2	Influence de la haute tension . . . . .	82
6.1.3	Influence de la nature du substrat . . . . .	84
6.1.4	Influence des paramètres d'élaboration des couches et de la température de polarisation . . . . .	85
6.1.5	Conclusions . . . . .	88
6.2	Problèmes principaux: mise en évidence et analyse . . . . .	88
6.2.1	La conductivité . . . . .	89
6.2.2	La désorientation pendant le refroidissement . . . . .	93
6.3	Dynamique de déclin du signal de 2 <sup>nde</sup> harmonique . . . . .	96
6.3.1	Procédure expérimentale . . . . .	97
6.3.2	Remarque sur l'analyse des résultats . . . . .	97
6.3.3	Échantillon de MMOONS . . . . .	98
6.3.4	Échantillons de NPP . . . . .	99
<b>7</b>	<b>Comportement diélectrique</b>	<b>103</b>
7.1	Principe et intérêt . . . . .	103
7.1.1	Des propriétés diélectriques aux relaxations moléculaires . . . . .	103
7.1.2	Intérêt dans le cadre de notre étude . . . . .	107
7.2	Technique expérimentale . . . . .	107
7.3	Résultats . . . . .	111
7.3.1	Échantillon de CLONL . . . . .	112
7.3.2	Échantillon de NPP . . . . .	122
7.3.3	Conclusions . . . . .	124



<b>Conclusion de la première partie</b>	<b>125</b>
<b>II La photopolymérisation initiée à 2 photons pour la fabrication de micro-structures 3D</b>	<b>127</b>
<b>1 Introduction</b>	<b>129</b>
1.1 Intérêt de la photopolymérisation initiée à 2 photons . . . . .	129
1.1.1 Profondeur de pénétration . . . . .	130
1.1.2 Résolution spatiale . . . . .	131
1.2 Bibliographie . . . . .	132
1.2.1 Des objets petits et fonctionnels . . . . .	133
1.2.2 La recherche d'initiateurs plus efficaces . . . . .	134
1.3 Nos objectifs . . . . .	136
<b>2 Optimisation des propriétés d'absorption à deux photons</b>	<b>139</b>
2.1 Le phénomène d'absorption à deux photons: du macroscopique au microscopique . . . . .	139
2.1.1 Approche macroscopique . . . . .	139
2.1.2 Approche microscopique . . . . .	141
2.2 Choix des molécules pour la photoinitiation . . . . .	143
2.2.1 Choix de molécules symétriques . . . . .	144
2.2.2 Règles d'ingénierie . . . . .	144
2.2.3 Présentation de nos photoinitiateurs . . . . .	145
2.3 Caractérisation de l'absorption à deux photons . . . . .	147
2.3.1 Technique expérimentale . . . . .	147
2.3.2 Résultats expérimentaux . . . . .	151
<b>3 Le montage de micro-fabrication</b>	<b>157</b>
3.1 Description . . . . .	157
3.2 Distribution d'intensité autour du point focal . . . . .	160
3.2.1 Calculs théoriques . . . . .	160
3.2.2 Mesures expérimentales . . . . .	165
<b>4 Fabrication d'objets par photopolymérisation à deux photons</b>	<b>169</b>
4.1 Préparation des résines . . . . .	169
4.2 Tracé de lignes de polymère . . . . .	170
4.3 Exemples d'objets fabriqués . . . . .	172
4.3.1 Méthode . . . . .	172
4.3.2 Hélices . . . . .	173
4.3.3 L'euro . . . . .	174

<b>5</b>	<b>Caractéristiques cinétiques et spatiales de la polymérisation</b>	<b>177</b>
5.1	Séquence des évènements . . . . .	177
5.1.1	L'initiation . . . . .	177
5.1.2	La propagation . . . . .	179
5.1.3	La terminaison . . . . .	179
5.2	Considérations sur la cinétique des réactions . . . . .	180
5.2.1	Equations cinétiques générales . . . . .	181
5.2.2	Taux d'initiation induit par absorption à deux photons . . . . .	184
5.2.3	Valeurs numériques et simulation . . . . .	188
5.2.4	Remarques sur les dimensions spatiales du polymère formé: rôle de la mobilité . . . . .	194
5.3	Évaluation des efficacités d'initiation . . . . .	195
5.3.1	Méthodes . . . . .	195
5.3.2	Résultats et interprétation . . . . .	198
5.3.3	Conclusions . . . . .	205
5.4	Étude de la résolution . . . . .	206
5.4.1	Identification des phénomènes en jeu . . . . .	206
5.4.2	Influence des caractéristiques de la résine . . . . .	217
	<b>Conclusion de la seconde partie</b>	<b>223</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>226</b>

# Introduction

L'origine de ce travail de thèse est à chercher du côté de l'intérêt croissant de la science et de la technologie pour les objets de tailles de plus en plus petites, micrométriques puis nanométriques. Cette évolution vers les petites tailles est compréhensible. D'un point de vue fondamental, on gagne à l'observation d'un petit nombre d'atomes ou de molécules une meilleure compréhension des phénomènes physiques élémentaires. Des propriétés physiques nouvelles, invisibles dans le monde macroscopique, apparaissent lorsqu'on s'intéresse à des échelles plus petites. D'un point de vue des applications, des considérations plus pratiques de réductions d'échelle et de gain en vitesse sont à l'origine du développement de la nanoélectronique. De même, les efforts de miniaturation des capteurs ont été motivés par des perspectives d'élargissement de leur champ d'application et de réduction des coûts.

En optique aussi, les structures de petites tailles prennent une importance croissante: on citera, par exemple, les composants pour l'optique intégrée, les MOEMS (*micro opto electro mechanical systems*), les structures à bande interdites photoniques, les puits et les boîtes quantiques semiconductrices pour l'émission laser. Les relations entre l'optique et les structures de petites tailles sont essentiellement de 2 sortes: il s'agit soit d'utiliser ces structures pour faire naître des propriétés optiques nouvelles, ou alors considérer les méthodes optiques comme des outils pour fabriquer et manipuler des objets de petite taille. Dans ce contexte, la question se pose de savoir quel peut être le rôle de l'optique non-linéaire par rapport aux matériaux nanostructurés vers lesquels l'évolution nous porte: comment favoriser les effets optiques non-linéaires grâce à la nanostructuration des matériaux et comment utiliser l'optique non-linéaire pour le développement de structures de petites tailles.

Dans ce mémoire, sont développés deux sujets qui relient l'optique non-linéaire aux matériaux organiques micro- et nano-structurés. Dans la première partie, nous nous sommes intéressés à des nanocristallites organiques en matrice sol-gel en tant que nouveau type de matériaux pour les applications de l'optique non-linéaire du 2<sup>nd</sup> ordre. Nous nous sommes concentrés sur l'étude de l'orientation sous champ électrique de ces nanocristallites (car seul un matériau non-centrosymétrique possède une susceptibilité d'ordre 2). Ce travail se situe dans la continuité des études entreprises depuis 4 ans en collaboration avec le laboratoire de Cristallographie (Grenoble) sur les propriétés optiques de ce nouveau matériau nanocomposite.

Dans la deuxième partie, c'est un effet non-linéaire, l'absorption à deux photons, que nous avons mis à profit pour améliorer la résolution de la photopolymérisation et fabriquer des structures micrométriques tri-dimensionnelles. Ce sujet représente un prolongement du travail qui a été mené dans notre groupe avec le laboratoire STIM à l'ENS Lyon portant sur l'optimisation de matériaux organiques absorbant à deux photons, initialement entrepris pour des applications de protection contre les impulsions lasers intenses.

## Première partie

# Des nanocristallites organiques pour l'optique non linéaire du 2<sup>nd</sup> ordre



# Chapitre 1

## Généralités sur les matériaux organiques pour l'optique non linéaire quadratique

En guise d'introduction et pour mieux situer le contexte de ce travail, je rappelle dans cette partie les bases de l'optique non linéaire d'ordre 2 avant de m'intéresser plus spécifiquement aux travaux sur les matériaux organiques amorphes (polymères et sol-gel): les différentes voies explorées et les problèmes qui subsistent. On pourra obtenir plus d'informations sur l'optique non linéaire dans les matériaux organiques en consultant les quelques livres donnés en référence [1–5].

### 1.1 L'optique non linéaire quadratique

#### 1.1.1 Approche phénoménologique

Lorsqu'une onde électromagnétique traverse un matériau, le champ électrique qui lui est associé modifie la position des charges des atomes ou molécules du milieu. La polarisation de celui-ci dépendra ainsi du champ  $\vec{E}$ . La polarisation peut s'écrire comme un développement en puissances du champ électrique:

$$\vec{P} = \vec{P}_0 + \epsilon_0 \chi^{(1)} \vec{E} + \epsilon_0 \chi^{(2)} \vec{E} \vec{E} + \epsilon_0 \chi^{(3)} \vec{E} \vec{E} \vec{E} + \dots \quad (1.1)$$

Les susceptibilités  $\chi^{(n)}$  sont des tenseurs de rang  $n + 1$ .

$\vec{P}_0$  est la polarisation permanente du matériau. Le deuxième terme rend compte des propriétés linéaires du matériau:

- indice de réfraction:  $n = Re\{\sqrt{1 + \chi^{(1)}}\}$
- absorption linéaire:  $\alpha = Im\{\sqrt{1 + \chi^{(1)}}\}$

À partir du troisième terme, on parlera de polarisation non linéaire  $\vec{P}^{NL}$ . Celle-ci m'apparaît que pour un champ suffisamment intense: dans ce cas, les charges n'oscillent plus à la

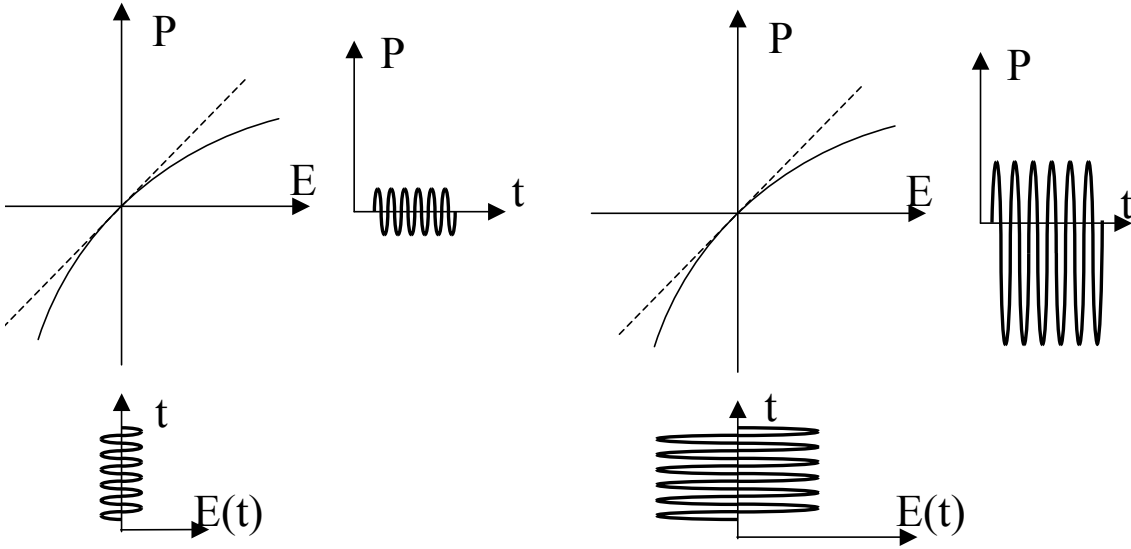


FIG. 1.1 – Apparition de la polarisation non linéaire. À champ faible,  $P$  dépend linéairement de  $E$ . À fort champ,  $P$  contient visiblement des composantes harmoniques

fréquence du champ incident et de nouvelles fréquences sont générées. Cet effet est illustré sur la figure 1.1.

Dans la suite, on considérera exclusivement le premier terme non linéaire: il correspond à l'optique non linéaire quadratique.

On peut tout d'abord préciser que les effets liés à la non-linéarité d'ordre 2 (plus généralement des ordres pairs) n'existent pas dans un milieu centro-symétrique pour la raison suivante: si le milieu est centro-symétrique, la polarisation induite par le champ  $\vec{E}$  devra être opposée à celle induite par un champ  $-\vec{E}$ .

$$\vec{P}^{NL}(\vec{E}) = -\vec{P}^{NL}(-\vec{E}) \Rightarrow \chi^{(2)}\vec{E}\vec{E} = -\chi^{(2)}\vec{E}\vec{E} \Rightarrow \chi^{(2)} = 0$$

Dans ce cas, la susceptibilité d'ordre 2 est donc nulle.

**Somme de fréquences** Pour 2 ondes de fréquences  $\omega_1$  et  $\omega_2$  qui interagissent dans un milieu non linéaire pour créer une onde à  $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$ , on écrira (en omettant les signes de sommation sur les indices  $j, k$ ):

$$P_i^{\omega_3} = \epsilon_0 \frac{1}{2} [\chi_{ijk}^{(2)}(-\omega_3; \omega_1, \omega_2) E_j^{\omega_1} E_k^{\omega_2} + \chi_{ijk}^{(2)}(-\omega_3; \omega_2, \omega_1) E_j^{\omega_2} E_k^{\omega_1}] \quad (1.2)$$

où les indices  $i, j, k, l$  valent 1, 2 ou 3 (coordonnées d'espace) et le signe négatif de  $\omega_3$  indique qu'il s'agit d'un photon sortant.

$\chi^{(2)}$  est un tenseur de rang 3 qui comporte donc  $3^3 = 27$  coefficients. Les fréquences incidentes ( $\omega_1$  et  $\omega_2$ ) et la fréquence de sortie ( $\omega_3$ ) doivent vérifier la relation de conservation de l'énergie.



**Effet électro-optique** Un autre processus important, qui résulte d'une interaction du  $2^{nd}$  ordre entre une onde optique et un champ électrique statique, est l'effet électro-optique linéaire ou effet Pockels. Ce dernier rend compte de la déformation de l'ellipsoïde des indices lorsqu'un champ électrique est appliqué au matériau. Il peut aussi s'écrire en fonction du tenseur de susceptibilité:

$$P_i^\omega = 2\epsilon_0\chi_{ijk}^{(2)}(-\omega; \omega, 0)E_j^\omega E_k^0 \quad (1.3)$$

Pour décrire cet effet, on utilise le tenseur électro-optique  $r_{ijk}$  défini par:

$$\Delta\left(\frac{1}{n^2}\right)_{ij} = \Delta\left(\frac{1}{\epsilon}\right)_{ij} = r_{ijk}E_k^0$$

Cet effet est très important pour les applications dans les télécommunications, car il permet un contrôle de la phase ou de l'intensité d'un signal optique par un signal électrique. Il est mis à profit, en particulier dans les modulateurs électro-optiques.

Le tableau 1.1 rassemble les principaux phénomènes non linéaires du  $2^{nd}$  ordre.

PHENOMENE	FREQUENCES
Rectification optique (champ statique induit)	$\omega - \omega \rightarrow 0$
Effet Pockels (effet électro-optique linéaire)	$\omega + 0 \rightarrow \omega$
Génération de seconde harmonique	$\omega + \omega \rightarrow 2\omega$
Somme de fréquences	$\omega_1 + \omega_2 \rightarrow \omega_{somme}$
Différence de fréquences	$\omega_1 - \omega_2 \rightarrow \omega_{diff}$
Fluorescence paramétrique	$\omega_{pompe} \rightarrow \omega_{signal} + \omega_{idler}$

TAB. 1.1 – Différents phénomènes non linéaires du  $2^{nd}$  ordre

**Considérations de symétrie et notations pour génération de seconde harmonique** Je vais décrire avec plus de détails les notations utilisées dans le cas de la génération de seconde harmonique (GSH) puisque c'est elle que nous étudierons dans la suite de ce travail. Pour le GSH, il est courant d'écrire le tenseur de susceptibilité avec les coefficients  $d$  définis par:

$$P_i^{2\omega} = \frac{1}{2}\epsilon_0\chi_{ijk}(-2\omega; \omega, \omega)E_j^\omega E_k^\omega = \epsilon_0 d_{ijk}(-2\omega; \omega, \omega)E_j^\omega E_k^\omega \quad (1.4)$$

Dans le cas général, les coefficients  $\chi_{ijk}^{(2)}(-\omega_3; \omega_1, \omega_2)$  et  $\chi_{ikj}^{(2)}(-\omega_3; \omega_2, \omega_1)$  sont indiscernables, car on peut écrire indifféremment  $E_j^{\omega_1} E_k^{\omega_2}$  ou  $E_k^{\omega_2} E_j^{\omega_1}$ : c'est la *symétrie de permutation intrinsèque*. Dans le cas de la GSH, on a deux fréquences identiques:  $\omega_1 = \omega_2$  donc les 2 indices finaux de  $\chi^{(2)}$  peuvent être permutés ( $d_{ijk}^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega) = d_{ikj}^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega)$ ). Ainsi des 27 composantes du tenseur  $\chi^{(2)}$ , il reste 18 coefficients indépendants. Cela nous permet de simplifier les indices pour ne plus utiliser que les coefficients  $d_{im}$  définis par  $d_{im} = d_{ijk}$  avec la correspondance d'indices suivante:

$m$	1	2	3	4	5	6
$jk$	11	22	33	23	31	12

L'avantage de cette notation est qu'elle permet d'écrire le tenseur de susceptibilité sous la forme d'une matrice  $6 \times 3$  et la polarisation avec l'expression suivante:

$$\begin{pmatrix} P_x^{2\omega} \\ P_y^{2\omega} \\ P_z^{2\omega} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} (E_x^\omega)^2 \\ (E_y^\omega)^2 \\ (E_z^\omega)^2 \\ 2E_y^\omega E_z^\omega \\ 2E_x^\omega E_z^\omega \\ 2E_x^\omega E_y^\omega \end{pmatrix} \quad (1.5)$$

On fait couramment subir au tenseur de susceptibilité une simplification supplémentaire, appelée approximation de Kleinman. Elle n'est valable que si toutes les fréquences sont loin des résonances du matériau ( $\Rightarrow \chi_{ijk}$  réels) et s'il n'existe pas de dispersion c'est-à-dire aucune raie d'absorption entre deux des fréquences en interaction. Dans ce cas, les coefficients du tenseur restent inchangés si l'on permute circulairement les indices:

$$\chi_{ijk}^{(2)} = \chi_{jki}^{(2)} = \chi_{kij}^{(2)}$$

### 1.1.2 Aspects microscopiques dans les matériaux organiques

#### Polarisabilités moléculaires

La polarisabilité dans un cristal résulte généralement de contributions des composantes individuelles de la maille (atomes, molécules) et des interactions entre ces éléments. Dans les cristaux inorganiques, la deuxième contribution est dominante car les atomes et les complexes sont peu polarisables individuellement mais sont liés par des liaisons fortes (ioniques, covalentes). Au contraire, dans les matériaux organiques, les interactions intermoléculaires sont faibles (Van der Waals, dipolaires, liaisons hydrogène). Chaque molécule est supposée fonctionner de façon indépendante. Les effets non linéaires ont donc presque exclusivement une origine intramoléculaire.

La polarisation non linéaire est créée par le déplacement du nuage électronique à l'échelle d'une molécule, sous l'effet d'un champ extérieur. La polarisation d'une molécule

sous un champ exciteur  $\vec{E}$  peut s'écrire (somme implicite):

$$p_i = \mu_{g,i} + \epsilon_0 \left( \alpha_{ij}^{(1)} E_j + \beta_{ijk}^{(2)} E_j E_k + \gamma_{ijkl}^{(3)} E_j E_k E_l + \dots \right) \quad (1.6)$$

où  $i, j, k, l = x, y, z$  (dans le repère de la molécule).

$\mu_{g,i}$  est le moment dipolaire permanent dans l'état fondamental,  $\alpha_{ij}^{(1)}$  est le tenseur de polarisabilité,  $\beta_{ijk}^{(2)}$  est le tenseur de polarisabilité de 2<sup>nd</sup> ordre ou d'hyperpolarisabilité de 1<sup>er</sup> ordre,  $\gamma_{ijkl}^{(3)}$  est le tenseur d'hyperpolarisabilité de 2<sup>nd</sup> ordre. Le champ  $\vec{E}$  représente le champ ressenti par la molécule: lorsqu'elle est en solution ou en solide, la valeur de  $\vec{E}$  est obtenue en corrigeant le champ appliqué par des facteurs de champ local.

Ainsi la recherche de matériaux pour l'optique non linéaire du 2<sup>nd</sup> ordre passe par la recherche de molécules non-centrosymétrique ayant une forte hyperpolarisabilité  $\beta$ . La

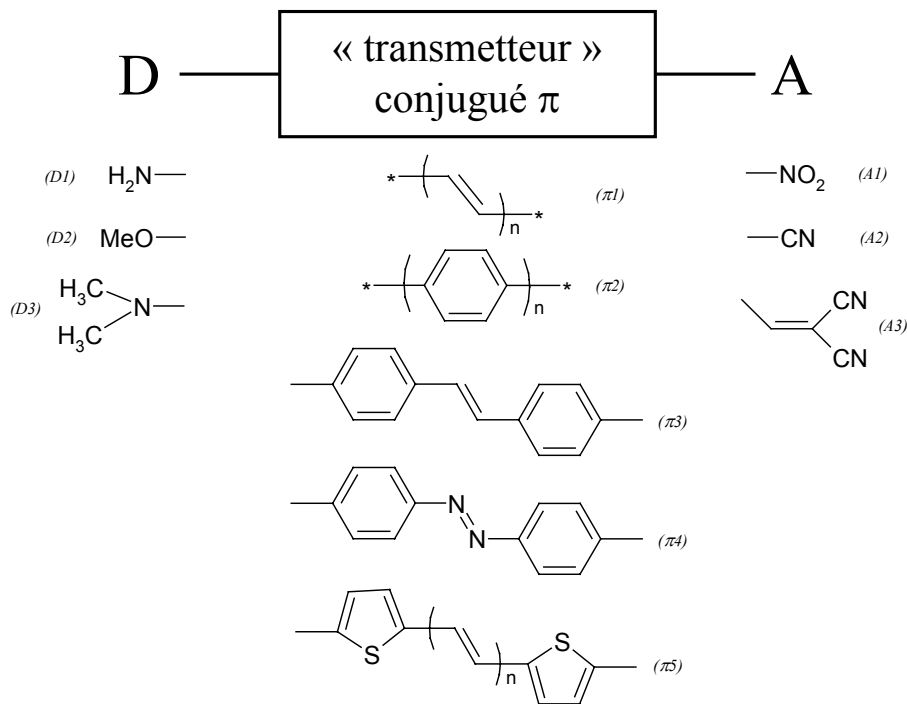
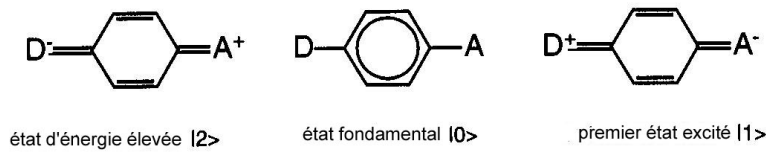


FIG. 1.2 – Molécule typique pour l'optique non linéaire du 2<sup>nd</sup> ordre. On donne des exemples de groupements donneurs: amino (D1), methoxy (D2), diméthylamino (D3); de groupements accepteurs: nitro (A1), cyano (A2), dicyanoéthényle (A3); et de ponts conjugués: polyènes (π1), benzènes (π2), stilbènes (π3), azobenzènes (π4), thiophènes (π5)

structure de base d'une molécule utilisée pour les effets non linéaires du 2<sup>nd</sup> ordre est composée d'un groupement donneur et d'un groupement accepteur reliés par un système conjugué π (figure 1.2). Les groupements donneur et accepteur assurent une distribution de charges asymétrique. Les liaisons π sont caractérisées par une distribution électronique délocalisée (au-dessus et en-dessous de l'axe reliant les noyaux des 2 atomes) et assure une plus grande mobilité de la densité électronique par rapport aux liaisons σ, ce qui favorise la redistribution des charges en réponse à l'application d'un champ extérieur.

L'origine physique de la non-linéarité des molécules conjuguées  $\pi$  est illustrée par la figure 1.3. La nature et la longueur du pont conjugué ainsi que la force des substituants



Réponse à un champ oscillant:

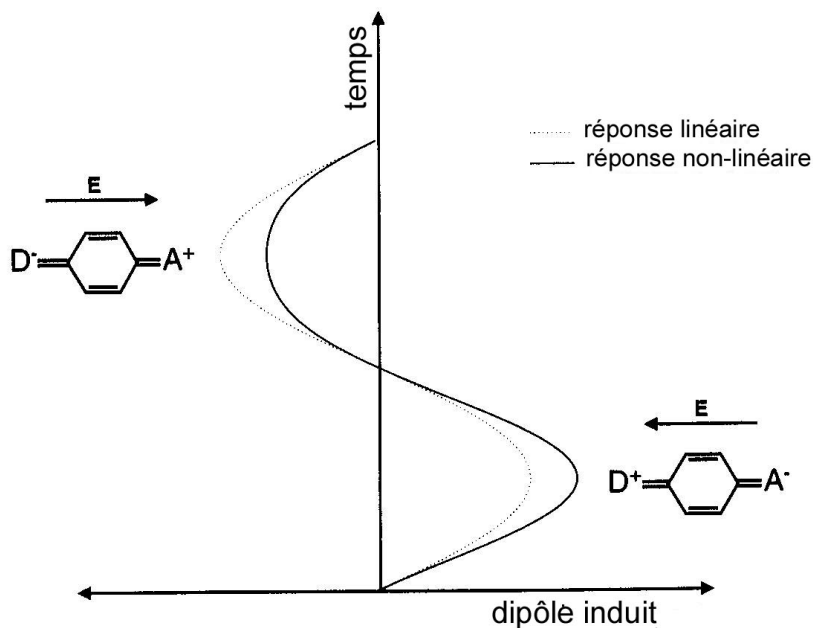


FIG. 1.3 – Représentation simple de la réponse non linéaire d'une molécule conjuguée: le transfert d'électrons du donneur vers l'accepteur est favorisé alors que le transfert dans l'autre direction est très défavorable. La polarisation induite par le champ optique est donc asymétrique. (extrait de [3])

donneur/accepteur sont des paramètres sur lesquels il faut jouer pour améliorer la réponse non linéaire d'une molécule. On trouvera les chromophores les plus connus ainsi que leur hyperpolarisabilités dans les références [6, 7].

### Relations entre les grandeurs microscopiques et les coefficients macroscopiques

Comme il a été mentionné plus haut, on peut négliger les interactions intermoléculaires dans la plupart des matériaux organiques. Cette approche est connue sous le nom de modèle du gaz orienté [8]. À part les corrections de champ local, seules les contributions intramoléculaires sont prises en compte. Seule l'orientation des molécules dans la maille cristalline est importante. Cela mène à des relations directes entre les susceptibilités non

linéaires pour le doublage de fréquence et les hyperpolarisabilités moléculaires. Elles ont été introduites par Zyss et Oudar pour un cristal moléculaire:

$$d_{IJK} = N \frac{1}{n(g)} f_I^{2\omega} f_J^\omega f_K^\omega \sum_s^{n(g)} \sum_{ijk}^3 \cos(\theta_{Ii}^s) \cos(\theta_{Jj}^s) \cos(\theta_{Kk}^s) \beta_{ijk}(-2\omega; \omega, \omega) \quad (1.7)$$

$\theta_{Ii}^s$  sont les angles entre les axes diélectriques  $I$  et moléculaires  $i$ ,  $N$  est la densité de molécules,  $n(g)$  est le nombre de positions équivalentes par symétrie dans la maille élémentaire,  $s$  représente un site de la maille élémentaire,  $f_I^{2\omega, \omega}$  sont les facteurs de champ local, et  $\beta_{ijk}$  est l'hyperpolarisabilité moléculaire. Pour les molécules qui suivent le modèle ci-dessus et qui ont donc un axe unique de transfert de charge ( $\vec{z}$ ), l'hyperpolarisabilité est aussi supposée unidimensionnelle et seul le terme  $\beta_{zzz}$  est pris en compte.

Les facteurs de champ local sont souvent obtenus par le modèle de Lorentz-Lorenz, dans le domaine de fréquences optiques:

$$f^{2\omega, \omega} = \frac{(n^{2\omega, \omega})^2 + 2}{3} \quad (1.8)$$

### 1.1.3 Avantages des matériaux organiques pour l'optique non linéaire et l'électro-optique

Le premier attrait des matériaux organiques est qu'ils bénéficient de toute la richesse de la chimie de synthèse qui ouvre la possibilité d'obtenir des propriétés optiques "sur-mesure" par une approche d'ingénierie moléculaire. Cependant, le développement de ces matériaux s'est heurté à des difficultés de mise en forme, de stabilité mécanique et thermique, et de dommage optique. Dans ce paragraphe, nous présentons quelques arguments supplémentaires qui soulignent l'intérêt des matériaux organiques et justifient les efforts de recherche dont ils ont fait l'objet depuis 2 décennies.

#### De fortes susceptibilités non linéaires

De nombreux matériaux organiques possèdent des réponses non linéaires plus efficaces que les cristaux inorganiques couramment utilisés ( $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{KNbO}_3$ ...). La figure 1.4 montrent les facteurs de mérite pour la conversion de fréquence des cristaux les plus importants ainsi que leur domaine de transparence.

#### Des réponses plus rapides

Les effets non linéaires dans les matériaux moléculaires ne concernent que les déplacements des électrons dans les orbitales  $\pi$  et ne mettent pas en jeu, contrairement au cas des cristaux inorganiques, les vibrations du réseau cristallins qui ont lieu dans une gamme de fréquence allant typiquement de 1 MHz à 100 MHz. Les matériaux organiques conviennent donc bien aux applications rapides (impulsions ultra-courtes, modulation électro-optique à haut débit)

En particulier, l'effet électro-optique met en jeu un champ électrique quasi-statique de

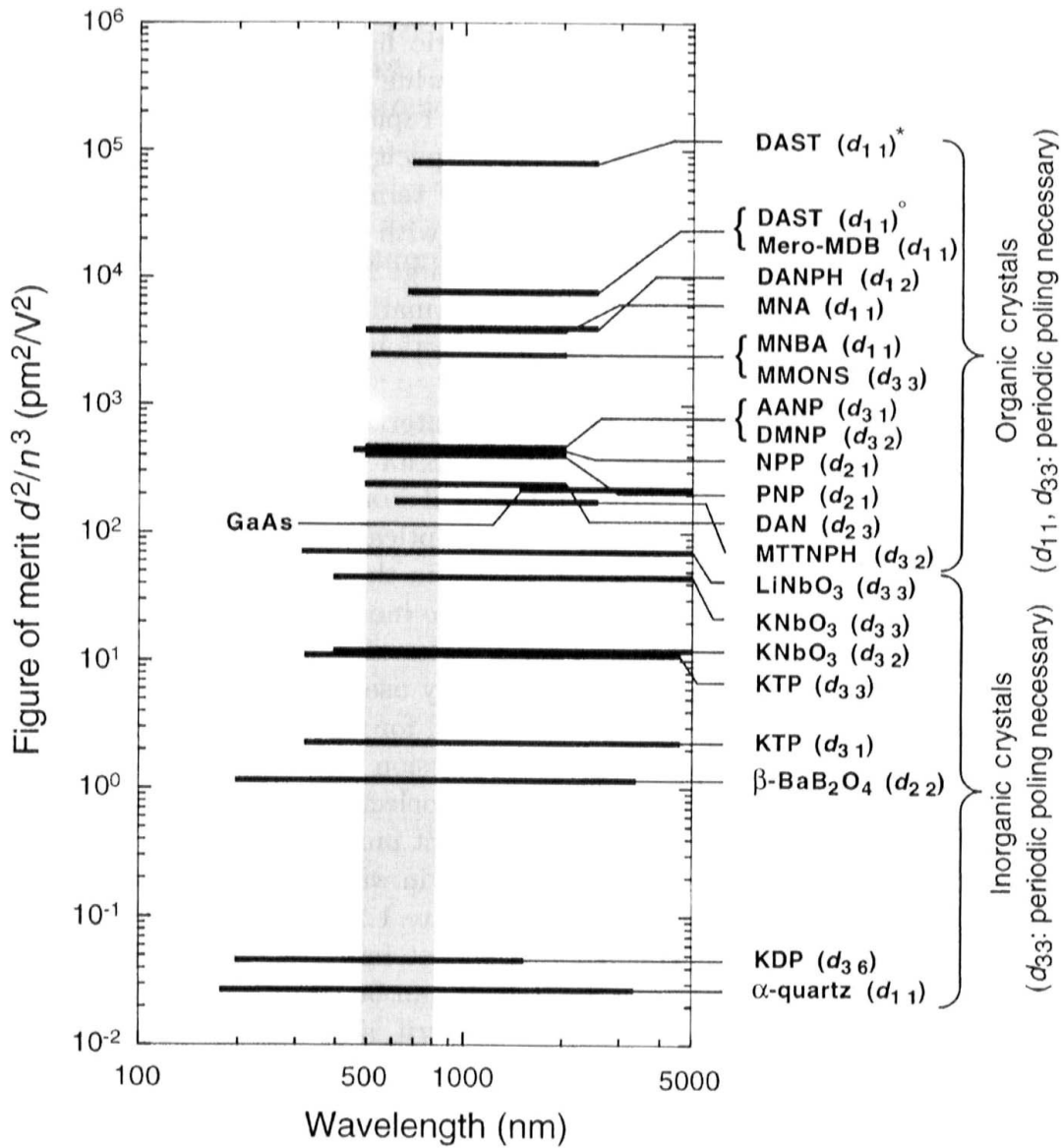


FIG. 1.4 – *Facteur de mérite  $d^2/n^3$  pour la conversion de fréquence et domaine de transparence de cristaux inorganiques et organiques (extrait de [5])*

fréquence faible. Ainsi les phonons acoustiques et optiques, qui ont des temps de réponse lents, peuvent tout de même contribuer à l'effet électro-optique. Les coefficients électro-optiques dans les matériaux inorganiques varient donc avec la fréquence de modulation lorsque celle-ci s'approche des fréquences des phonons. Au contraire, les matériaux organiques présentent l'avantage important de posséder un coefficient électro-optique constant sur de très larges gammes de fréquences, car la contribution électronique est prédominante et ses temps de réponse correspond à des fréquences de  $10^{15}$  à  $10^{16}$  Hz. La figure

1.5 montre une comparaison schématique de la dispersion des coefficients électro-optiques entre matériaux organiques et inorganiques.

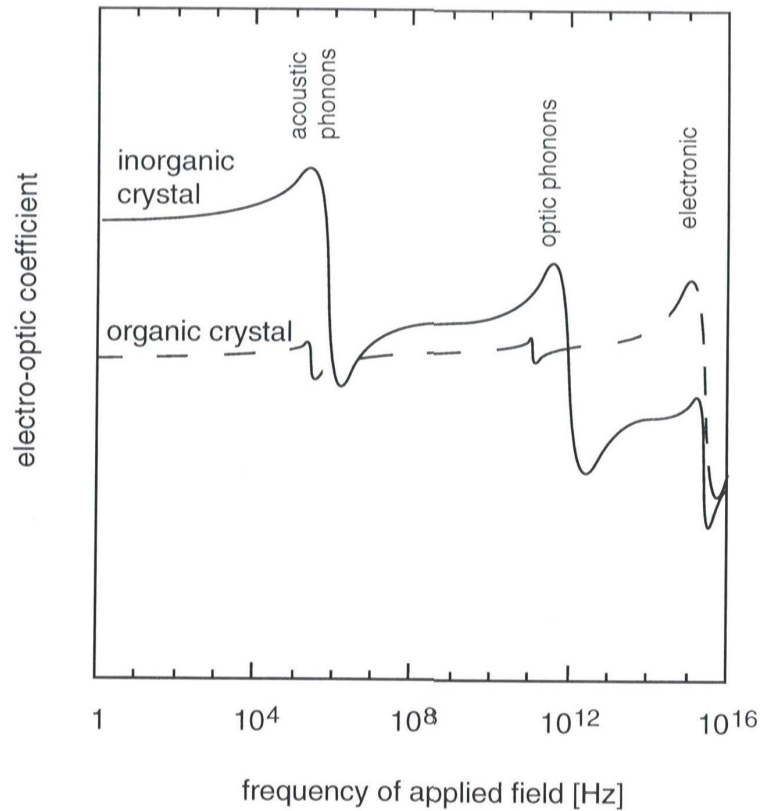


FIG. 1.5 – Représentation simplifiée de la dispersion des coefficients électro-optiques avec la fréquence du champ appliqué pour des composés organiques et inorganiques (extrait de [3])

### De faibles constantes diélectriques

Les modulateurs électro-optiques sont utilisés dans les télécommunications pour transmettre les informations à travers les fibres optiques à des débits de plus en plus élevés. On cherche maintenant à atteindre des bandes passantes de 100 GHz ou plus, ce que ne peuvent réaliser les modulateurs actuels en niobate de lithium. Lorsque la fréquence augmente, la longueur d'onde du champ modulateur se réduit et on doit faire interagir l'onde optique avec une onde micro-onde qui se propage aussi à l'intérieur du composant. Pour obtenir une modulation efficace, les 2 ondes doivent se déplacer à la même vitesse. Cette condition d'accord de phase impose une limitation sur la bande passante utilisable pour réaliser la modulation:

$$\Delta f_{3dB} = \frac{1.4c}{\pi|n_o - n_m|L}$$

où  $n_o$  et  $n_m = \sqrt{\epsilon_m}$  sont les indices de réfraction des ondes optiques et micro-onde respectivement et  $L$  la longueur du composant. Les matériaux inorganiques, tel  $\text{LiNbO}_3$ , présentent

une forte dispersion de constante diélectrique entre les fréquences micro-onde et optique. Dans les matériaux organiques, en revanche, la permittivité diélectrique reste constante (et faible) sur toute cette gamme de fréquence car la polarisabilité est uniquement d'origine électronique. On bénéficie donc d'une bande passante intrinsèque très large.

LiNbO <sub>3</sub>	$n_0 \approx 2.2, n_m \approx 4.2$	→ bande passante: 6.6 GHz cm/L
m-NA [9]	$n_0 \approx 1.7, n_m \approx 1.8$	→ bande passante: 134 GHz cm/L
MNBA [10]	$n_0 \approx 2.02, n_m \approx 2.0$	→ bande passante: 669 GHz cm/L

De plus, l'utilisation de matériaux organiques pour les modulateurs représente un dernier avantage: les faibles constantes diélectriques assurent une faible consommation électrique puisque celle-ci dépend de la capacité du modulateur  $C$  qui est proportionnelle à  $\epsilon$ .

## 1.2 Les matériaux polymères et sol-gel

Nous avons présenté, dans les paragraphes précédents, l'intérêt des matériaux organiques pour l'optique non linéaire et l'électro-optique. Cependant, leur utilisation à grande échelle est actuellement freinée par la difficulté d'inclure les chromophores organiques dans des matériaux solides satisfaisant aux exigences pratiques (faibles pertes optiques, stabilité thermique et mécanique, mise en forme aisée, bas coût,...). En particulier, différents types de couches minces organiques ont été étudiés pour l'optique non linéaire et l'électro-optique:

- couches monocristallines
- couches de Langmuir-Brodgett
- couches amorphes polymériques

Les couches monocristallines possèdent des densités élevées de molécules ce qui permettrait potentiellement d'obtenir de fortes non-linéarités macroscopiques. De plus, les cristaux bénéficient d'une parfaite stabilité orientationnelle. Cependant, l'arrangement et l'orientation des chromophores dans la maille cristalline est un paramètre crucial qu'il n'est pas facile de contrôler. Une autre difficulté concerne la croissance de monocristaux de grande dimension. La croissance en solution de couches cristallines est réalisée à l'aide de deux lames parfaitement planes positionnées à une distance de quelques microns pour imposer une croissance bidimensionnelle. Une autre méthode prometteuse est l'épitaxie moléculaire, mais elle requiert l'utilisation de substrats présentant un bon accord de maille avec la couche que l'on désire croître.

Les couches de Langmuir-Brodgett sont composées de plusieurs couches de molécules ordonnées que l'on dépose successivement par trempage dans une solution. En jouant sur l'affinité des molécules, une orientation polaire de celles-ci peut être obtenue rendant la couche active en optique non linéaire quadratique. Cependant, les couches de Langmuir-Brodgett s'avèrent souvent trop fragiles.

Les couches amorphes polymériques constituent une méthodes de mise en forme intéressante pour les applications. En effet, de faible coût, faciles à produire et compatibles avec des substrats variés, les matrices polymères sont de bonne qualité optique et permettent



facilement l'incorporation d'une diversité de molécules non linéaires. Cependant, l'orientation a priori aléatoire de ces molécules en font des matériaux centro-symétriques incapables de produire des effets non linéaires quadratiques. Une polarisation ("*poling*" en anglais) sous champ électrique est alors utilisée pour créer un ordre non-centrosymétrique par l'alignement des chromophores. Mais, une fois le champ de polarisation coupé, l'orientation tend à relaxer et la non-linéarité décroît. Ainsi, la stabilisation dans le temps de l'état non-centrosymétrique est une question majeure dans ces matériaux et a fait l'objet d'importants efforts de recherche. Je tenterai de présenter les travaux les plus marquants dans les deux paragraphes suivants. Dans un premier paragraphe, il sera rappelé quelques idées générales sur l'orientation et la réponse non linéaire dans les matériaux amorphes avant d'aborder une brève revue des principaux développements dans les polymères organiques: ce type de matériau considéré comme très prometteur a suscité un travail considérable depuis 15 ans. Dans le second paragraphe, nous détaillerons les quelques travaux émergents portant sur les matrices hybrides organique/inorganique obtenues par méthode sol-gel.

### 1.2.1 Les polymères organiques

#### Orientation des chromophores sous champ électrique

Le principe de la polarisation électrique des polymères est illustré par la figure 1.6.

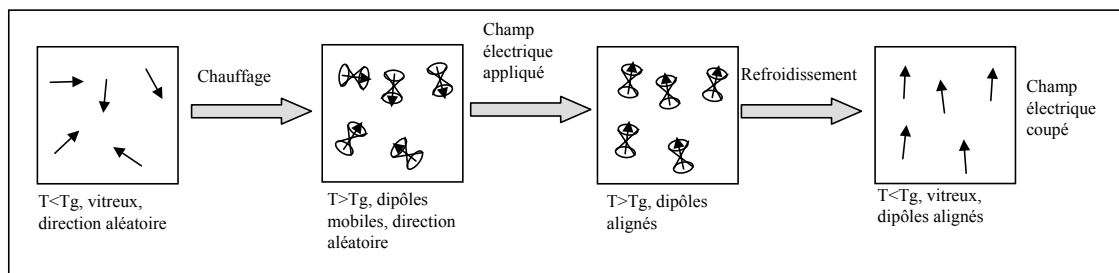


FIG. 1.6 – Principe de la polarisation électrique d'un polymère contenant des chromophores dipolaires (les flèches indiquent les directions des dipôles)

Cette méthode s'applique à des polymères thermoplastiques dans lesquels sont incluses des molécules possédant un moment dipolaire permanent. A température ambiante, les interactions stériques avec la matrice empêchent le mouvement des molécules. Lorsque l'on augmente la température jusqu'à la transition vitreuse, les molécules deviennent très mobiles. En appliquant un champ électrique, il est ainsi possible de les orienter. Le refroidissement jusqu'à température ambiante permet de "geler" l'ordre non-centrosymétrique obtenu. La température à laquelle on doit porter l'échantillon est une question essentielle. En effet, si elle est trop basse, l'orientation sera lente et peu avancée. Dans le cas contraire, l'augmentation importante de la conductivité au dessus de la température de transition vitreuse peut causer un écrantage du champ appliqué. Pour appliquer le champ électrique, on peut soit déposer des électrodes de contact de chaque côté de la couche polymère soit

utiliser une décharge corona. Les mérites respectifs de ces deux méthodes sont exposés dans la partie 5.1.

Le polymère non linéaire dopé le plus classique et l'un des premiers étudiés est composé d'une matrice de polyméthylmethacrylate (PMMA) dopée avec des molécules de Disperse Red 1 (DR1) [11], il est illustré sur la figure 1.7.

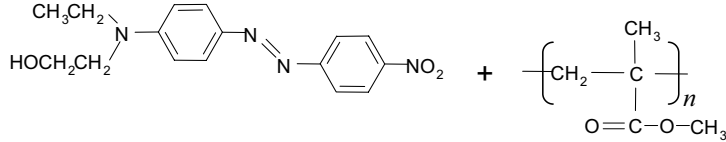


FIG. 1.7 – Un polymère non linéaire dopé classique: des molécules Disperse Red 1 (DR1) dans une matrice de polyméthylmethacrylate (PMMA)

Le champ électrique crée une orientation préférentielle selon son axe mais ne brise pas la symétrie azimutale. Le matériau résultant est donc uniaxial de classe  $C_{\infty v}$  et possède un seul axe de symétrie 3 autour duquel il existe une symétrie de rotation d'ordre infini et par lequel passe une infinité de plans miroirs. Dans ce cas, il n'y a que 5 composantes non nulles dont 3 sont indépendantes [12]:  $\chi_{333}^{(2)}$ ,  $\chi_{311}^{(2)}$  ( $= \chi_{322}^{(2)}$ ) et  $\chi_{113}^{(2)}$  ( $= \chi_{223}^{(2)}$ ). De plus, dans le domaine de transparence du matériau loin des résonances, les relations de Kleinman s'appliquent:  $\chi_{311}^{(2)} = \chi_{113}^{(2)}$ . Il ne reste donc que deux éléments indépendants dans le tenseur de susceptibilité.

Il s'agit maintenant de relier ces éléments de susceptibilité macroscopique aux propriétés des molécules et à l'ordre orientationnel créé. Dans la suite, nous présentons le résultat dans la situation la plus simple et la plus courante [11]:

- les molécules sont supposées uni-dimensionnelles: leur hyperpolarisabilité a un seul élément non nul  $\beta_{zzz}$  et leur moment dipolaire est dirigé dans la même direction;
- le matériau est initialement isotrope, les molécules n'ayant pas de directions d'orientation privilégiées, c'est à dire qu'il n'existe pas de forces agissant sur l'orientation autres que celle produite par le champ électrique (contrairement, par exemple, au cas des cristaux liquides);
- l'énergie d'orientation imposée par le champ électrique est plus faible ou du même ordre que l'énergie thermique (on verra que cela permet de linéariser les fonctions de Langevin).

La susceptibilité macroscopique s'exprime en fonction de l'hyperpolarisabilité moléculaire de la manière suivante:

$$\chi_{333}^{(2)} = NF\beta_{zzz}\langle \cos^3 \theta \rangle \quad (1.9)$$

$$\chi_{311}^{(2)} = NF\beta_{zzz}\langle \frac{1}{2} \cos \theta \sin^2 \theta \rangle \quad (1.10)$$

$N$  est le nombre de chromophores par unité de volume,  $\theta$  est l'angle entre l'axe de la molécule et le champ électrique,  $F$  est le produit des facteurs de correction de champ local

(pour le doublage de fréquence:  $F = f^{2\omega} f^\omega f^\omega$  où  $f^\omega$  est du type Lorentz-Lorenz donné dans l'équation 1.8).

Pour calculer la distribution de l'angle  $\theta$ , on utilise une fonction de Gibbs:

$$G(\theta) = \frac{\exp(-\frac{U(\theta)}{kT})}{\int d\theta \exp(-\frac{U(\theta)}{kT})} \quad (1.11)$$

où  $U(\theta)$  est l'énergie d'orientation d'un dipôle  $\vec{\mu}$  dans le champ électrique de polarisation corrigé par un facteur de champ local:

$$U(\theta) = -f^0 \vec{\mu} \cdot \vec{E}_p = -f^0 \mu E_p \cos \theta$$

Comme  $E_p$  est un champ statique, le facteur de champ local sera du type Onsager:

$$f^0 = \left( \frac{\epsilon_r(n^2 + 3)}{n^2 + 2\epsilon_r} \right) \quad (1.12)$$

En combinant les équations 1.9 et 1.10 avec l'expression de la fonction de distribution (Eq. 1.11), on peut exprimer les éléments de susceptibilités avec des fonctions de Langevin, comme l'a montré Kielich [13]:

$$\chi_{333}^{(2)} = NF\beta_{zzz}L_3(p) \quad (1.13)$$

$$\chi_{311}^{(2)} = NF\beta_{zzz}\frac{1}{2}(L_1(p) - L_3(p)) \quad (1.14)$$

où  $p = \frac{f^0 \mu E_p}{kT}$  et  $L_n$  la fonction de Langevin d'ordre  $n$  dont voici la définition générale:

$$L_n(p) = \frac{\int_0^\pi \cos^n \theta \exp(p \cos \theta) \sin \theta d\theta}{\int_0^\pi \exp(p \cos \theta) \sin \theta d\theta}$$

Comme le champ électrique applicable est limité par le claquage diélectrique, on a  $p \leq 1$  dans la plupart des situations pratiques. Dans ce cas, les fonctions de Langevin peuvent être approximées par des droites:  $L_1 \approx p/3$  et  $L_3 \approx p/5$ . On obtient donc les expressions simplifiées suivantes:

$$\chi_{333}^{(2)} = Nf^0 F\beta_{zzz} \frac{\mu E_p}{5kT} \quad (1.15)$$

$$\chi_{311}^{(2)} = Nf^0 F\beta_{zzz} \frac{\mu E_p}{15kT} \quad (1.16)$$

Le rapport 1/3 entre ces deux composantes est souvent bien vérifié expérimentalement.

A l'aide des expressions précédentes, on peut distinguer les paramètres qui déterminent l'efficacité de la réponse non linéaire dans le cas d'un matériau isotrope:

- la densité de chromophores dans le matériau
- le champ appliqué durant la polarisation: la susceptibilité non linéaire lui est proportionnelle.
- les propriétés intrinsèques des chromophores: moment dipolaire et hyperpolarisabilité. Le produit  $\mu\beta$  est utilisé comme facteur de mérite pour l'optimisation des molécules pour ce type d'applications.

### Le problème de relaxation de l'orientation

Les phénomènes de relaxation se rencontrent dans tout polymère qui a été mis hors équilibre par une contrainte externe comme une contrainte mécanique, un choc thermique, un champ électrique ou magnétique. Ainsi, lorsqu'on met fin au champ de polarisation, on observe un déclin de l'ordre polaire et de la non-linéarité dans le temps. Ce phénomène est le principal obstacle à l'utilisation courante de ces couches polymères. Des nombreux travaux ont donc visé à mesurer et comprendre ces phénomènes de relaxation.

Nous soulignerons tout d'abord que le déclin de l'orientation met en jeu des phénomènes de constantes de temps différentes et ne peut généralement pas être ajusté par une fonction mono-exponentielle. Bien que les fonctions bi-exponentielles faisant apparaître une composante rapide et une composante lente ont été utilisées dans la littérature, la loi la plus courante est l'exponentielle étirée ou fonction de Kohlrausch-Williams-Watts (KWW) [14–16]:

$$x(t) = x_0 \exp(-t/\tau)^\beta$$

Cette loi empirique est connue depuis longtemps pour bien s'appliquer aux phénomènes de relaxation dans les polymères [17]. Elle fournit une description satisfaisante sur un domaine de temps étendu et ne fait intervenir que deux paramètres:  $\tau$  représente le temps caractéristique moyen et  $\beta$  la largeur de la distribution de constantes de temps ( $0 \leq \beta \leq 1$ ). Des justifications théoriques en ont été proposées [18].

Un problème important consiste à identifier le mécanisme de cette relaxation. Elle peut avoir deux origines distinctes: rotation thermiquement activée des chromophores dans le polymère ou relaxation des chaînes polymères elles-mêmes. Pour comprendre l'origine du processus de relaxation, on mesure généralement la dépendance des temps caractéristiques en fonction de la température. Le comportement est très différent selon si la température est supérieure ou inférieure à la température de transition vitreuse  $T_g$ .

À des températures supérieures ou proches de  $T_g$ , la relaxation de l'orientation semble intimement liée à la mobilité des chaînes de polymère. En effet, plusieurs travaux, portant sur différents systèmes de polymère/chromophore, ont montré que la dépendance des constantes de temps de relaxation en fonction de la température suivait une loi de Williams-Landel-Ferry (WLF) [15, 19, 20].

$$\log \frac{\tau_T}{\tau_{ref}} = \frac{-C_1(T - T_{ref})}{C_2 + (T - T_{ref})}$$

Cette théorie a été initialement développée pour décrire l'évolution de la viscosité et s'appuie sur la dépendance du volume libre en fonction de la température [21]. Elle a été vérifiée sur de nombreux polymères avec  $T_{ref} = T_g$ ,  $C_1 \approx 17$  et  $C_2 \approx 52$ . Elle est généralement applicable entre  $T_g$  et  $T_g + 50K$ . Certains écrivent plutôt la formule de Vogel-Tamman-Fulcher qui lui est équivalente:

$$\tau \propto \exp\left[-\frac{A}{T - T_c}\right]$$

Il est donc possible de conclure à une relation directe entre le déclin de la non-linéarité et les mouvements coopératifs des chaînes polymères dans leur état liquide ( $T \geq T_g$ ).

Le comportement en-dessous de  $T_g$  est plus important car, dans les applications pratiques, les polymères sont utilisés dans leur état vitreux. Dans cet état, le modèle WLF ne peut pas s'appliquer car le volume libre devient quasiment indépendant de la température. On peut alors penser que la variation de mobilité en fonction de la température est essentiellement déterminée par activation thermique et suit une loi d'Arrhenius:

$$\frac{1}{\tau} \propto \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right)$$

où  $E_a$  correspond à une énergie d'activation (voir figure 1.8). Ce comportement n'est cependant pas toujours vérifié et certaines matrices sont mieux décrites par une loi WLF modifiée [22,23], ce qui montrerait que la dilation thermique ne peut être négligée dans l'état vitreux.

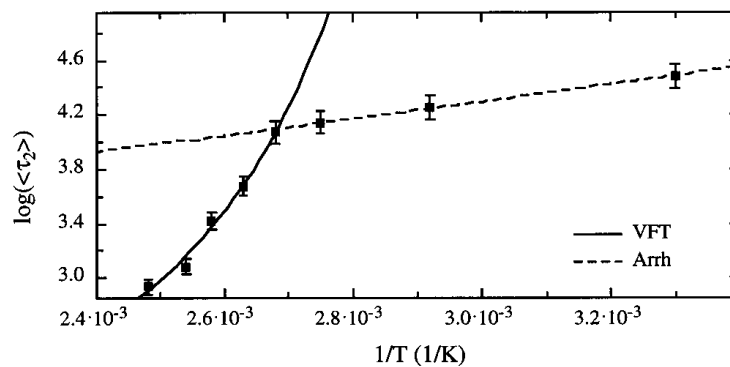


FIG. 1.8 – Exemple de dépendance du temps de relaxation en fonction de la température. Au-dessus de  $T_g$ : fit WLF (ou VFT); en-dessous de  $T_g$ : fit Arrhenius. (extrait de [24])

Cependant, le comportement d'activation thermique a pu être mis en évidence pour une matrice de polyméthylméthacrylate (PMMA) dopée avec des molécules de Disperse Red 1 (DR1) [14]. L'énergie d'activation de 220 kJ/mol a été obtenue. Celle-ci peut être comparée à l'énergie d'activation mesurée pour la relaxation du PMMA seul (420kJ/mol). Cette différence d'énergie montre que le couplage de l'orientation du chromophore avec le polymère n'est pas complet: la molécule dopante a la possibilité de tourner librement. La même mesure effectuée pour un système où les chromophores DR1 sont greffés au PMMA donne une énergie d'activation de 415kJ/mol. Cela atteste d'un couplage chromophore/matrice presque total. Cet exemple montre clairement les deux aspects qui interviennent pour la stabilité de l'orientation:

- le couplage matrice/chromophores: il peut être modifié par la taille du dopant ou en introduisant des liaisons spécifiques entre le chromophore et la matrice (liaisons covalentes, hydrogènes)
- la rigidité du polymère hôte: on a vu que la relaxation de la matrice elle-même est souvent cause du déclin de la non-linéarité.

On présentera dans la suite quelques exemples de solutions proposées pour améliorer ces deux aspects.

### Des matrices plus rigides

Deux approches ont été poursuivies pour augmenter la rigidité de la matrice:

- recherche de polymères de hautes températures de transition vitreuse ( $T_g$ )
- réticulation des chaînes polymères (voir figure 1.9) induite thermiquement ou par irradiation UV

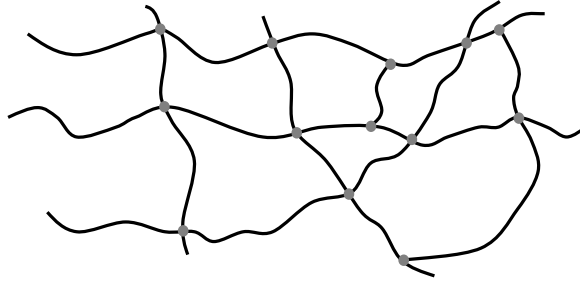


FIG. 1.9 – Structure d'un polymère réticulé

Dans la catégorie des polymères à haut  $T_g$ , des travaux ont été menés sur des polyquinoxalines [25], polyesters [26] et copolymères des maleimides [27]. Mais la famille de polymère ayant suscité le plus d'intérêt est la classe des polyimides. Les polyimides sont des matériaux importants dans l'industrie, beaucoup étudiés en tant qu'isolants. Ils sont obtenus à partir de prépolymères (acide polyamique) qui subissent une procédure de durcissement en 2 étapes : une imidisation à  $150^\circ\text{C}$  environ puis une étape brève de densification à  $300^\circ\text{C}$ . Les polyimides ainsi obtenus auront des températures de transition vitreuse s'étendant de  $180^\circ\text{C}$  à  $400^\circ\text{C}$  (alors que pour le PMMA vaut  $T_g=90^\circ\text{C}$ ). Cependant, deux problèmes se posent habituellement dans ce type de système: (i) il faut utiliser des chromophores très stables thermiquement capables de résister au traitement à haute température nécessaire à l'imidisation [22]; (ii) la polarisation par champ électrique doit aussi être réalisée à haute température où la conductivité devient alors gênante pour l'obtention d'un champ effectif suffisant. De plus, l'ajout de dopant de faible masse molaire tend à réduire la température de transition vitreuse (effet plastifiant). De bons résultats ont été obtenus par Wong et Jen [28]: en ajoutant un chromophore très non linéaire dans un acide polyamique commercial, un coefficient électro-optique de  $r_{33} = 10,8\text{pm/V}$  a été obtenu. Le  $T_g$  est estimé à  $220^\circ\text{C}$  et ce matériau garde plus de 60% de sa non-linéarité initiale après 700h à  $150^\circ\text{C}$ . On peut également citer un travail concernant des polyimides fluorés [29]: ils conviennent particulièrement aux guides d'ondes pour les télécommunications car ils n'ont pas de bandes d'absorption et donc de faibles pertes optiques dans le proche IR. Un  $T_g$  de  $310^\circ\text{C}$  a été obtenu.

Les matériaux réticulés ont une mobilité plus faible, ce qui a pour effet de réduire les mouvements de réorientation. La réticulation peut être provoquée par un traitement thermique ou par illumination UV, pendant ou juste à la suite de la polarisation. Elle conduit à la création d'un réseau tri-dimensionnel à travers la formation de liaisons chimiques

entre les chaînes polymériques ou avec les chromophores. Elle est réalisée en introduisant des composés qui possèdent plusieurs fonctionnalités susceptibles de réagir pour former des liaisons. Au cours de la réticulation, la température de transition vitreuse augmente continûment, signe de l'augmentation de la rigidité. L'orientation des matériaux thermiquement réticulables ("*thermosets*") est très sensible au protocole de chauffage. En effet, les réactions de réticulation ont lieu pendant la polarisation et peuvent faire obstacle à l'orientation des chromophores. Après les travaux pionniers de Eich [30], un grand nombre de matériaux ont été étudiés pour leurs propriétés de réticulation sous traitement thermique: des méthacrylates (des polymères à base de PMMA ont pu être réticulés à basse température (120°C) [31] permettant l'incorporation de chromophores fragiles), les résines époxy [32], les polyuréthanes (une très bonne stabilité a été obtenue par Shi *et al.* [33]: perte de 30% pendant 125 jours à 90°C), les polyamides [34]. Des systèmes très prometteurs ont été obtenus en introduisant des sites de réticulation sur les 2 extrémités des chromophores afin de les immobiliser efficacement [35].

Pour éviter les éventuelles dégradations causées par le traitement à haute température, une alternative intéressante est offerte par les composés photo-polymérisables que l'on peut réticuler par irradiation UV. La plupart des travaux ont concerné les fonctions acrylates [36,37], cinnamates [38]. Mais, on connaît souvent un problème de photodégradation des chromophores car ils absorbent à la longueur d'onde d'irradiation. Parmi les solutions possibles, on peut envisager: l'ajout de photoinitiateurs efficaces permettant de réduire les durées d'exposition et l'utilisation de composés photosensibles à de plus grandes longueurs d'onde [37] (en dehors de la bande d'absorption des chromophores non linéaires). Pour le moment, la vitrification photoinduite n'a pas produit d'aussi bons résultats que la réticulation thermique en terme de stabilité.

### Des chromophores fortement couplés aux chaînes polymères

La manière la plus simple d'obtenir un polymère non linéaire consiste à disperser des molécules actives dans un polymère hôte. Cette configuration est appelée "*guest-host*". De tels matériaux sont faciles à élaborer et permettent d'optimiser chromophore et matrice de façon indépendante. Mais ils présentent d'importantes limitations:

- des phénomènes d'agrégation et de séparation de phase surviennent lorsqu'on essaie d'augmenter la densité de molécules non linéaires;
- au cours du chauffage, les molécules actives ont tendance à se sublimer car elles ne sont retenues par aucune liaison forte;
- une importante diminution de la température de transition vitreuse est habituellement observée, en raison de l'ajout de molécules de faible masse molaire dans le polymère. Cet effet est défavorable pour la stabilité de l'ordre polaire;
- le couplage chromophore/matrice n'y est pas optimal car les chromophores ont la possibilité de tourner indépendamment des chaînes polymères, comme nous l'avons

vu dans un paragraphe précédent, ce qui est également préjudiciable à la stabilité de l'orientation induite.

Ces problèmes peuvent se résoudre si les chromophores non linéaires sont reliés au polymère par des liaisons covalentes.

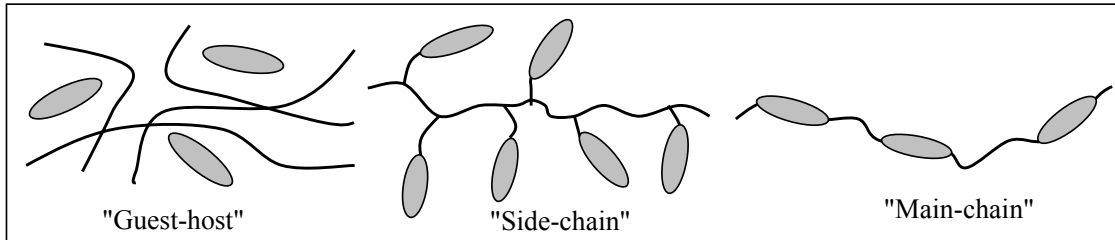


FIG. 1.10 – Différentes manières d'incorporer des chromophores non linéaires dans une matrice polymère

Deux types de systèmes comportant des chromophores greffés sont distingués, comme le montre la figure 1.10: (i) le groupement non linéaire est attaché par une seule extrémité au réseau inorganique, il pend donc en dehors des chaînes principales ("*side-chain*"); (ii) le groupement est lié au réseau par les deux extrémités, il est donc complètement incorporé aux chaînes principales ("*main-chain*").

**"Side-chain"** Dans cette configuration, les molécules sont liées par une liaison covalente à une de leur extrémité à la chaîne polymérique, parfois par l'intermédiaire d'un espaceur flexible. Un certain nombre d'inconvénients des systèmes "guest-host" sont résolus ici :

- De fortes concentrations sont atteintes sans problèmes de séparation de phase ou d'agrégation (20% à 60% en masse).
- Durant les traitements à haute température, les entités non linéaires ne se volatilisent pas aussi facilement.
- La stabilité de l'ordre polaire est améliorée par la présence de liaisons chimiques assurant un meilleur couplage avec la matrice. De plus, la même densité de molécules entraînera un effet plastifiant du polymère moins important ; la température de transition vitreuse restera ainsi plus haute, ce qui joue en faveur de la stabilité.

Les polymères "side-chain" attirent ainsi beaucoup d'intérêt, malgré les difficultés de synthèse qu'impose le greffage des molécules. Les premiers travaux ont porté sur un copolymère de type méthacrylate incluant un chromophore dicyanovinylazobenzène (DCV-MMA). Les résultats montrent une amélioration sensible de la stabilité par rapport à la situation où des molécules de DCV sont diluées dans le PMMA, car la réorientation du chromophore implique de déplacer des segments de chaînes et exige donc plus d'énergie. Bien que montrant une stabilité améliorée par rapport à la configuration "guest-host", celle-ci n'est pas encore suffisante. De grandes améliorations peuvent être obtenues par l'utilisation de polymères à haut Tg. Des systèmes très prometteurs sont basés sur un réseau polyimide sur



lequel des chromophores de type azobenzène sont greffés: Prêtre *et al.* ont [39] obtenu de fortes non-linéarités  $d_{31}=23$  pm/V, grâce à des concentrations importantes en chromophores (90% des monomères possèdent la fonctionnalité non linéaire correspondant à 56% de chromophores en masse ) et une température de transition vitreuse élevée (170°C), ce qui assure une bonne stabilité: à une température de 100°C, les temps de relaxation sont estimés à 3 ans. Yu *et al.* [40] ont montré sur un matériau similaire que des concentrations plus faibles en chromophores permettent de maintenir le  $T_g$  vers 250°C, la stabilité à haute température est alors améliorée: après 700h à 180°C, le coefficient non linéaire reste à 85% de sa valeur initiale.

**"Main-chain"** Dans ces polymères, les entités non linéaires sont totalement incorporées dans la chaîne polymérique par leur deux extrémités. La motivation première consiste à considérer que la réorientation des dipôles devra alors impliquer le mouvement d'une portion importante du polymère rendant ainsi l'énergie mise en jeu plus importante. On distingue 3 types d'incorporation dans la chaîne polymérique selon que les molécules sont disposées dans le même sens, en opposition ou dans un sens aléatoire, comme le montre la figure 1.11.

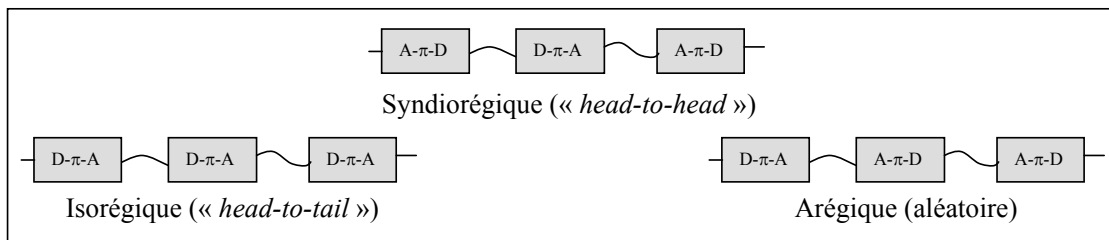


FIG. 1.11 – Les configurations possibles des chromophores non linéaires dans un polymère "main-chain"

Dans la configuration isorégique, on peut attendre des effets coopératifs qui augmenteraient le moment dipolaire  $\mu$  et l'hyperpolarisabilité  $\beta$  des molécules conduisant à des non-linéarités plus importantes [41]. Ces effets ont pu être mis en évidence en solution mais rarement dans l'état solide, probablement à cause de la géométrie repliée des chaînes. Le problème principal rencontré dans les systèmes "main-chain" vient de la difficulté à forcer l'orientation des chromophores inclus dans ces chaînes rigides. Pour résoudre ce problème, une alternative proposée consiste à orienter les monomères bi-fonctionnels avant polymérisation [42]. Une deuxième alternative est offerte par la configuration syndiorégique où les chromophores sont placés en opposition deux par deux. Des connecteurs en forme de U ont été placés entre chromophores voisins et une chaîne en accordéon sera créée de cette façon. L'orientation sous champ semble alors plus aisée que dans les systèmes isorégiques [43]. Une autre possibilité, proposée par Xu *et al.*, consiste à insérer les chromophores dans un sens aléatoire et à intercaler aux 2 extrémités de ceux-ci des espaceurs suffisamment longs et flexibles pour autoriser une orientation aisée. Cependant, la relaxation s'en trouve

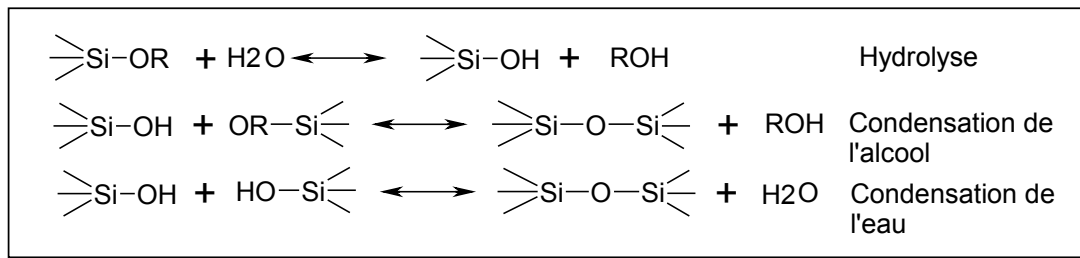


FIG. 1.12 – Le procédé de polymérisation sol-gel d'alkoxydes de Si

également facilitée. Pour la contrer, un agent réticulant a été introduit pour aboutir à une bonne stabilité (1000h à 25°C) [44].

### 1.2.2 Les matériaux sol-gel

Un matériau est appelé *sol-gel* [45,46] s'il est issu d'un procédé comprenant une transition sol-gel. Cette transition concerne en général une solution monophasée qui devient un système biphasé constitué d'un solide poreux et d'un solvant contenu dans les pores. Dans le cas le plus classique, la méthode sol-gel est utilisée pour synthétiser des oxydes ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ...). Les réactifs utilisés peuvent être des alkoxydes métalliques  $\text{M(OR)}_x$  où (OR) désigne un groupe alkoxy. Dans la solution de départ, ils doivent être mis en présence d'eau par l'intermédiaire d'un co-solvant. Les étapes de la réaction conduisant à un solide polymérique sont détaillées dans la figure 1.12 pour le cas d'alkoxydes de silicium. Il est également possible d'utiliser des précurseurs alcoxysilanes dont un ou plusieurs groupements alkoxy sont remplacés par une fonction organique (R') non-hydrolysable (qui ne peuvent donc pas polymériser):  $\text{R}'_x\text{Si(OR)}_{4-x}$  ( $x = 1,2$ ) et de les combiner aux alkoxydes métalliques en différentes proportions.

La méthode sol-gel offre la possibilité de combiner, à des échelles nanométriques, aussi bien différents oxydes inorganiques que des fonctionnalités organiques à des structures inorganiques. Ainsi elle permet de concevoir des matériaux composites avec de multiples fonctions optiques dont les propriétés peuvent être modulées continûment entre celles de polymères organiques et de verres minéraux.

Comme c'est un procédé basse température, il est particulièrement bien adapté à l'incorporation de colorants organiques [47], souvent instables thermiquement, qui confère au matériau des propriétés optiques spécifiques. Cela a permis d'envisager l'utilisation de tels matériaux pour les lasers solides à colorants [48,49] et les dispositifs non linéaires, photochromes [50] ou photoréfractifs [51]. De son côté, la matrice inorganique contribue à une meilleure stabilité mécanique et thermique et possède un seuil de dommage optique élevé. Les propriétés rhéologiques des sols permettent aisément le dépôt de matériaux sol-gel sous forme de couches minces (par "*dip coating*" ou "*spin-coating*"). La possibilité de réaliser des composants pour l'optique intégrée en verre inorganique ou en matériau hybride par

méthode sol-gel a suscité un certain intérêt [52–54]. En effet, leur indice de réfraction peut être modulé grâce au mélange de plusieurs précurseurs (les alkoxydes de Ti et Zr sont généralement utilisés pour augmenter l'indice) et l'ajout de groupements organiques (R') photopolymérisables par lithographie UV permet de fabriquer des guides d'ondes linéaires et divers composants passifs (jonctions Y, coupleurs, réseau de Bragg...) [55–57].

De même que les matrices polymères, les matrices sol-gel peuvent constituer des hôtes appropriés pour le développement de matériaux dédiés à l'optique non linéaire du second ordre. Ces réseaux inorganiques présentent des particularités par rapport aux polymères organiques: il s'agit d'un réseau très rigide avec une grande densité de liaisons réticulables. Ces caractéristiques sont de nature à améliorer la stabilité orientationnelle des entités non linéaires: un réseau plus rigide est moins susceptible de relaxer dans le temps et les interactions chromophores/matrice sont favorisées par la réticulation. C'est pourquoi il y a eu un certain nombre de travaux s'intéressant à l'orientation de chromophores non linéaires dans les matrices sol-gel. Cependant, ces matériaux, élaborés en milieu aqueux et souvent sous catalyse acide, sont plus ioniques que les polymères organiques et on a craint que leur conductivité ne soit un obstacle à la polarisation par champ électrique. Des premiers travaux se sont donc attachés à élaborer des matrices sans ions  $H^+$ , grâce en particulier à l'action catalytique d'alkoxydes de Zr [58,59]. Par la suite, il s'est avéré que l'influence des ions reste limitée car, lorsque la matrice se condense, leur mobilité est rapidement réduite.

On peut classer les matériaux sol-gel pour l'optique non linéaire dans 2 catégories, comme on le fait pour les polymères organiques non linéaires: (i) les molécules sont simplement dispersées et n'entretiennent avec le réseau sol-gel que des interactions "faibles"; (ii) les chromophores sont greffés sur les chaînes de la matrice par des liaisons covalentes.

### **Chromophores non linéaires dispersés dans une matrice sol-gel**

Dans le cas de molécules dispersées, les chromophores sont simplement piégés dans les pores de la matrice.

Comme on a intérêt à employer des matrices très rigides pour éviter les relaxations, les premiers travaux ont concerné des matrices composées uniquement d'oxydes inorganiques ( $SiO_2$ ,  $TiO_2$ ). Nosaka *et al.* [60] ont dopé des couches de  $TiO_2$  avec des molécules de DANS (5% en masse) et obtiennent un coefficient de  $\sim 11$  pm/V après les avoir polarisées immédiatement après dépôt à température ambiante pendant 2 heures. Le manque de stabilité (relaxation de 60% en 50 jours) est attribué à la porosité des films obtenus: l'indice de réfraction ne vaut que 1.77 alors que le  $TiO_2$  cristallin a un indice de 2.5. Zhang *et al.* [61] ont étudié des matrices inorganiques  $SiO_2$ - $TiO_2$  dopées avec du NPP. La polarisation est réalisée à température ambiante et un recuit sous champ à  $115^\circ$  est effectué afin de stabiliser l'orientation. Malgré l'hyperpolarisabilité  $\beta$  plus faible du NPP, les coefficients non linéaires obtenus (10,9 pm/V) sont comparables à ceux reportés pour le DANS, grâce aux fortes concentrations atteintes (15% en masse). De plus, la stabilité (20% de baisse après 100 jours) est améliorée par rapport aux travaux de Nosaka. Ces améliorations en terme de concentration et de stabilité ont été possibles grâce à la possibilité pour la molécule

de NPP (à travers sa fonction alcool) de former des liaisons iono-covalentes "TiONPP" avec le réseau sol-gel [62]. On voit encore ici l'intérêt de favoriser les interactions chromophore/matrice. En favorisant l'établissement de liaisons hydrogène, de fortes concentrations en molécules actives et des non-linéarités élevées ont pu être obtenues: 21% en masse de DR1 ont été introduits dans une matrice SiO<sub>2</sub> [63] et, grâce à la forte hyperpolarisabilité de la molécule de DR1, une non-linéarité résonnante de 75 pm/V a pu être mesurée à 1,064  $\mu\text{m}$ . Les systèmes TiO<sub>2</sub> dopés avec DR1 ont également été étudiés et produisent un coefficient de 20-60 pm/V [64].

Néanmoins, le caractère très poreux et hydrophile des matrices d'oxydes inorganiques nuit à la stabilité de la non-linéarité à long terme. En effet, la porosité favorise l'adsorption d'eau sur les parois des pores qui tend à briser les liaisons hydrogène ou iono-covalentes qui assurent la persistance de l'orientation des chromophores. Or, dans les matrices purement inorganiques, la réduction de la porosité exige des recuits à des températures très élevées, au moins 400°-500°C, ce qui est incompatible avec le dopage par des molécules organiques qui se décomposent souvent au-dessus de 200°C. Ce problème peut se résoudre par l'utilisation de précurseurs organoalkoxysilanes qui permettent de fabriquer des films denses et hydrophobes. En effet, une étude du volume spécifique de couches sol-gel [65] obtenues avec différents précurseurs organiquement modifiés a permis de montrer que plus le groupement organique est volumineux plus la porosité de la couche résultante est faible. De plus, la nature hydrophobe des fonctions organiques réduit l'adsorption d'eau [65], ce qui est également favorable à la stabilité de la non-linéarité.

Pour ces raisons, Jeng *et al.* [66] ont élaboré des films en utilisant un polymère phénylsiloxane dopé avec du DR1. Pour favoriser la réticulation, les couches sont chauffées à 220°C (en-dessous de la température de décomposition du DR1  $\sim$  254°C) pendant 4 h durant la polarisation sous champ électrique. Ce traitement thermique augmente de façon significative le degré de condensation, comme révélé sur les spectres IR, ainsi que la température de transition vitreuse qui passe de 110°C à 250°C. Le matériau résultant démontre une bonne stabilité même à une température de 100°C (baisse de 30% en 30h). Cependant, le traitement thermique à température élevée entraîne aussi la sublimation du chromophore organique. C'est pourquoi la durée de recuit a été limitée à 10 min dans leur article suivant [67], ce qui entraîne immédiatement une importante baisse de stabilité: à 100°C, relaxation de 64% en 30h.

### **Chromophores non linéaires greffés par liaisons covalentes au réseau sol-gel**

A la lumière des travaux décrits précédemment, l'intérêt s'est tourné vers les systèmes greffés. En effet, comme dans les polymères organiques, un meilleur couplage chromophore/matrice permet d'atteindre des concentrations plus élevées de chromophores sans problèmes de cristallisation ou de séparation de phase, et d'inhiber la relaxation de l'orientation. De plus, les chromophores greffés ne peuvent pas sublimer et il devient possible d'effectuer des recuits à haute température pour densifier la matrice et stabiliser l'orientation.

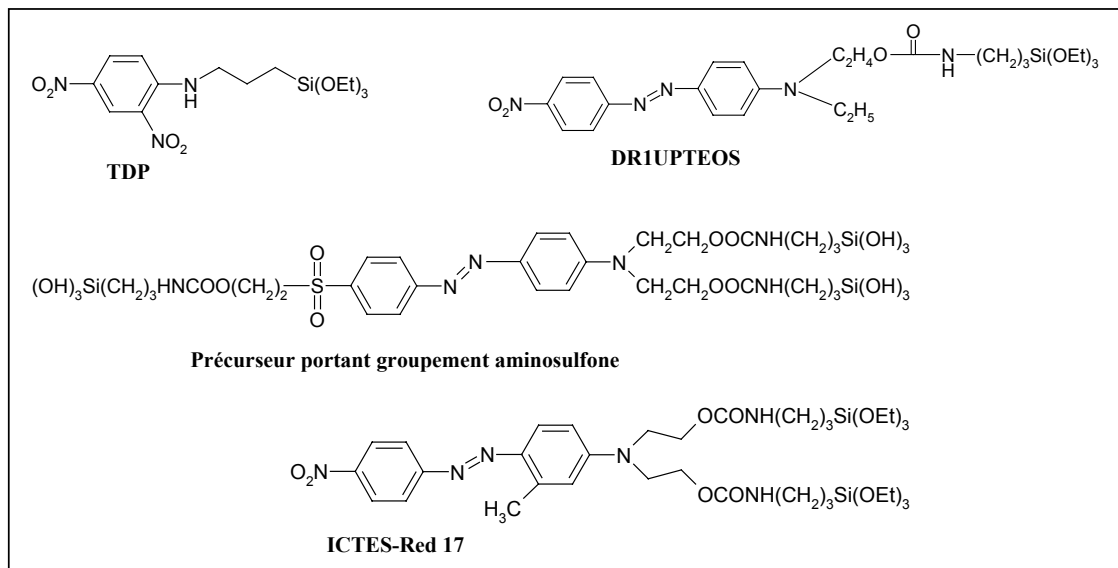


FIG. 1.13 – Exemples de précurseurs organoalkoxysilanes avec une fonction non linéaire: **TDP** [68–71], **DR1UPTEOS** [72], **Aminosulfone** [73–75], **ICTES-Red17** [76–79]

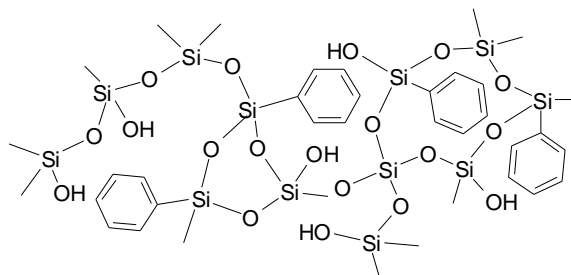


FIG. 1.14 – Matériau hybride: réseau sol-gel avec des chromophores non linéaires greffés (schématisés par des phenyl)

Afin de réaliser le greffage d'entités non linéaires sur le réseau sol-gel, il s'agit en général de synthétiser des précurseurs organoalkoxysilanes trifonctionnels qui portent le groupement non linéaire. Des exemples de tels précurseurs sont donnés sur la figure 1.13. En général, ils sont mélangés avec des précurseurs tétravalents  $\text{Si}(\text{OMe})_4$  ou  $\text{Si}(\text{OEt})_4$  qui permettent de rigidifier le matériau en augmentant le degré de réticulation et améliorent la stabilité.

La plupart des travaux ont porté sur des systèmes "side-chain". Une image conceptuelle de la structure des copolymères formés est donnée dans la figure 1.14. Ce n'est qu'une représentation hypothétique, car il n'a pas été démontré que la co-condensation entre les alkoxydes trivalents et tétravalents ne mène pas plutôt à la formation de nano-domaines riches en silice entourés de chaînes siloxanes issues des précurseurs organoalkoxysilanes.

Les premiers travaux ont portés sur le précurseur N-[3-(triéthoxysilyl)propyl]-2,4-dinitrophenylamine (TDP). Il a été vérifié que des concentrations en colorants très importantes ont pu être atteintes sans problème de recristallisation. Le matériau obtenu n'est cependant pas très efficace (11pm/V) [68] car le TDP a une faible hyperpolarisabilité (semblable à celle du *m*-nitroaniline, MNA) par rapport au DR1. De plus, les matrices hybrides obtenues sont peu rigides : leur température de transition vitreuse ( $T_g$ ) est comprise entre 30°C pour TDP pur et 80°C avec 80% de Si(OMe)<sub>4</sub> [70,71]. L'orientation induite n'est donc pas très stable. Cependant, l'étude de ces matériaux en <sup>29</sup>Si NMR et spectroscopie IR a contribué à une meilleure compréhension des réactions de condensation et de la structure microscopique de ce type de matériaux siloxane-oxyde. Kim *et al.* [69] ont montré que seuls des dimères et polymères linéaires étaient formés par les précurseurs TDP. Cette absence de réticulation et la faible masse molaire des chaînes siloxane sont à l'origine de leur bas  $T_g$ . Il est postulé que l'encombrement stérique du chromophore greffé inhiberait les réactions de condensation. Cependant, leurs mesures sont réalisées avant dépôt en couches minces, or, selon Lebeau *et al.* [71], les réactions de condensation ont principalement lieu lors du dépôt et de l'évaporation du solvant et peuvent se poursuivre pendant de longues périodes. Ils ont également émis les remarques suivantes : un recuit à 120°C de plusieurs heures entraîne une forte augmentation du  $T_g$ , ce matériau étant thermiquement réticulable ("*thermoset*") ; le degré de condensation global ainsi que la réticulation (nombre d'unités totalement condensées) sont augmentés par l'ajout de précurseurs tétravalents Si(OMe)<sub>4</sub> ; ces grandeurs dépendent beaucoup aussi de l'âge de la solution servant au dépôt.

La stratégie d'optimisation de ces systèmes est basée sur : d'une part la modification du groupement organique actif vers de plus fortes non-linéarités intrinsèques et d'autre part l'augmentation de la rigidité de la matrice en favorisant la réticulation (par l'introduction d'alkoxydes métalliques ou de groupements liants supplémentaires) ou encore en renforçant le réseau sol-gel par un réseau polymère organique aux propriétés mécaniques connues.

Oviatt *et al.* [80] ont étudié des précurseurs dérivés du TDP portant non plus 1 mais 2 groupements trialkoxysilanes attachés à au chromophore, afin de former un réseau sol-gel plus dense. Le manque de stabilité thermique (la non-linéarité décline graduellement de 80° à 150°C) est attribué au fait que le volume libre dans la matrice est trop grand par rapport à la taille de chromophores. Lebeau *et al.* [76–79] se sont intéressés à un système de type similaire mais comportant un chromophore plus efficace, ICTES-Red17. Un coefficient non linéaire hors résonance de 150pm/V a été mesuré, ce qui constitue la plus forte valeur hors résonance obtenue sur les systèmes sol-gel. La stabilité thermique de l'orientation n'est pas très satisfaisante (à 100°C désorientation complète) et dépend fortement du protocole de recuit/polarisation : en particulier, une couche recuite à 150°C pendant 2 heures avant polarisation voit sa stabilité améliorée de plus de 20°. A température ambiante, le signal non linéaire d'un échantillon recuit ne baisse que de 10% en 20 jours.

Marturunkakul *et al.* [81] ont étudié des réseaux interpénétrés formés par un organoalkoxysilane et un polyimide. L'analyse des relaxations montre que l'interaction entre le réseau inorganique et le polymère tend à réduire les mouvements des chaînes. De très

bonnes stabilités à 100°C ont donc été obtenues. Une autre possibilité d'amélioration est illustrée par le travail de Riehl *et al.* [72]: en utilisant comme précurseurs un mélange de alcoxysilane fonctionnalisé par du DR1 (DR1UPTEOS) et d'alkoxydes de silicium, des coefficients non linéaires importants (55pm/V) et stables sont observés. Dans ce cas, les réactions sol-gel ont été contrôlées soigneusement: après l'hydrolyse effectuée en milieu acide, une base est ajoutée pour favoriser la condensation. Cela a eu pour effet d'améliorer le taux de réticulation du réseau inorganique et donc la stabilité.

En ce qui concerne les systèmes "main-chain", il n'y a eu que peu de travaux. Mais des résultats encourageants ont été obtenus par Kalluri *et al.* [73–75]. Des chromophores portant un groupement amino-sulfone sont attachés au réseau par les 2 extrémités à l'aide de 3 sites de réticulation. Lorsque le film est chauffé et soumis au champ électrique, l'orientation des chromophores et la réticulation de la matrice ont lieu simultanément. Le protocole de polarisation/recuit devient donc essentiel: il a été montré qu'une montée en température "en escalier" donne de meilleurs résultats qu'une simple rampe. Ce matériau démontre une bonne stabilité à 100°C (20% de baisse après 500h) mais le principal gain apporté par le réseau inorganique est sa bonne résistance à de recuits de courtes durées (<30 min) à 200°C.





## Chapitre 2

# Nos objectifs

Je présente ici le contexte de mon travail ainsi que les idées préliminaires qui l'ont motivé.

### 2.1 Les nanocristaux organiques en matrice sol-gel: un nouveau type de matériau

Il y a environ 5 ans, un nouveau type de matériau nanocomposite a été développé par l'équipe d'Alain Ibanez au laboratoire de Cristallographie à Grenoble [82]. Il s'agit de nanocristallites organiques incluses dans une matrice inorganique élaborée par méthode sol-gel. La méthode qu'ils ont mis au point permet d'obtenir des monolithes (xérogels) ou des couches minces (d'épaisseur environ  $1 \mu\text{m}$ ) d'un verre nanoporeux transparent qui contient des agrégats organiques dont les tailles varient entre 10 nm et 200 nm selon les conditions de préparation. La généralité de ce procédé a pu être démontrée, car différents types de molécules ont pu être nanocristallisées [83].

L'intérêt à la fois fondamental et plus appliqué de ce type de matériau peut être souligné. En effet, bien que de nombreuses études aient porté sur les propriétés optiques ou électriques de nanoparticules métalliques et semi-conductrices inorganiques, les nano-agrégats organiques ont été très peu étudiés. Pourtant, les molécules organiques constituent un vaste champ d'investigation grâce à la diversité des propriétés optiques qu'elles possèdent (luminescence, non-linéarités, photochromisme...) qui peut être encore enrichie par des approches d'ingénierie moléculaire. Des nanocristallites organiques permettraient ainsi d'entreprendre l'étude de diverses propriétés optiques à l'échelle nanométrique.

Ces matériaux possèdent également des qualités particulièrement intéressantes pour les applications. Notre procédé autorise notamment l'introduction de fortes concentrations de molécules actives dans les matrices ( $>30\%$  en masse pour certains chromophores) tout en maintenant une bonne transparence. En effet, la croissance cristalline de la phase organique est contrôlée afin que les agrégats restent à une dimension sub-longueur d'onde et ne causent que peu de diffusion de la lumière. De plus, la matrice hôte, de par son caractère essentiellement inorganique, renforce la stabilité mécanique et thermique des chromophores

organiques inclus et, de par son caractère amorphe, offre une liberté et une facilité de mise en forme importantes. Ces matériaux solides pourraient donc constituer une alternative intéressante aux cristaux organiques dont la croissance se révèle souvent très difficile, ainsi qu'aux polymères dopés sur lesquels ils présentent des avantages en terme de qualité mécanique et de stabilité dans le temps.

Au cours des dernières années, plusieurs applications pour lesquelles les nanocristaux organiques pouvaient présenter un atout ont été étudiées. Nous présentons brièvement ci-dessous les différentes voies de recherches qui ont été entreprises concernant ces matériaux:

- ◇ Comme la nanocristallisation s'accompagne souvent d'un gain en photostabilité ainsi qu'en stabilité structurale, des nanocristallites de molécules luminescentes ont été étudiées pour la réalisation de milieux amplificateurs, de lasers solides à colorants [83], ou encore de dispositifs électroluminescents [84]. On peut également profiter de la nature poreuse de la matrice pour utiliser les nanocristaux en tant que capteurs chimiques ou biologiques [85].
- ◇ Les propriétés d'absorption non linéaire des molécules organiques sont intéressantes pour la protection contre les impulsions lasers intenses. Cependant, il est nécessaire pour des raisons pratique de disposer de matériaux solides. Or les cristaux organiques de bonne qualité optique sont difficiles à obtenir et leur réponse est fortement dépendante de la polarisation de la lumière incidente. Nos matériaux possèdent au contraire une parfaite transparence et l'orientation aléatoire des cristallites assure une réponse indépendante de la polarisation. Des molécules possédant une absorption non linéaire efficace ont été utilisées pour l'élaboration de nanocristaux et leurs performances en limitation optique évaluées [86]. Cela a permis, dans le cadre d'un contrat DGA-THOMSON, la mise au point d'un dispositif de protection de photodétecteur contre les impulsions nanoseconde dans toute la gamme du visible.

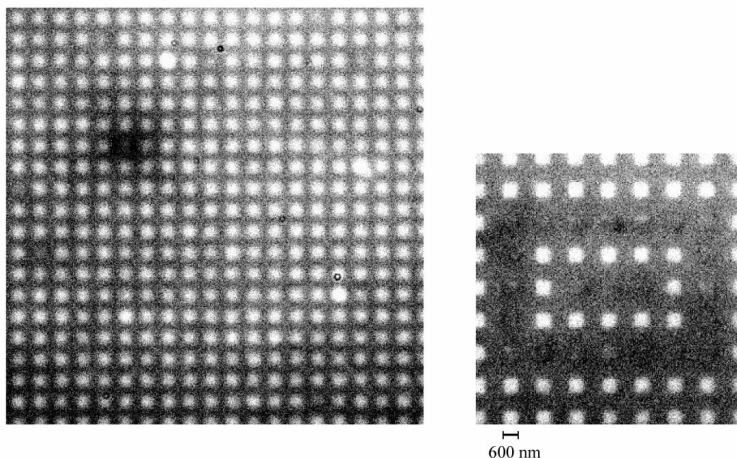


FIG. 2.1 – Image de microscopie de fluorescence de réseaux 2D de nanocristallites. Sur l'image de droite, l'exposition à un faisceau laser a permis d'"écrire" sur certaines cristallites par photodégradation.

- ◇ Une troisième voie de recherche très prometteuse repose sur le contrôle des sites de nucléation des nanocristaux en couche mince. Des images en microscopie de fluorescence de réseaux de nanocristaux sont présentées sur la figure 2.1. Grâce à cette possibilité, des mémoires optiques multicouches, dans lesquels une nanocristallite représenterait un bit, sont réalisables. Afin que ces mémoires soient réinscriptibles, des molécules organiques photochromes peuvent être utilisées. L'étude du comportement photochrome de nanocristaux est actuellement en cours.

## 2.2 Leur intérêt pour l'optique quadratique

Nous nous sommes intéressés dans ce travail aux propriétés des nanocristallites organiques en optique non linéaire du 2<sup>nd</sup> ordre. Dans le contexte des travaux résumés dans le chapitre précédent, on a vu que les matériaux amorphes à base de polymère organique ou de sol-gel présentent une potentialité intéressante pour les applications telles que la modulation électro-optique ou le développement de sources intégrées de courtes longueurs d'onde. Cependant, le problème récurrent que rencontre ce type de matériaux provient du manque de stabilité de l'orientation des chromophores qui tend à relaxer dans le temps, alors que des dispositifs commerciaux doivent garder un coefficient non linéaire constant sur plusieurs années à température ambiante et lors de courtes excursions à haute température.

Jusqu'à présent toutes les études qu'elles aient concerné les polymères organiques ou les sol-gels se sont intéressées à l'orientation de chromophores dispersées ou greffées individuellement aux chaînes de la matrice. Il nous a semblé que l'orientation, non plus de molécules isolées mais de nanocristallites pouvait constituer une approche intéressante et qui n'avait jamais encore été étudiée. Du point de vue de la stabilité de l'orientation, des agrégats de quelques dizaines de nanomètres (contenant plusieurs dizaines de milliers de molécules) entretiennent avec la matrice des interactions stériques bien plus fortes que de simples chromophores. Un tel couplage pourrait donc être capable de bloquer la relaxation de l'orientation. La rigidité de la matrice inorganique serait également de nature à favoriser la stabilité.

Parmi les autres avantages éventuels des nanocristaux relatifs à l'optique non linéaire quadratique, on pourrait citer les suivantes: les nanocristaux de structure non-centrosymétrique peuvent posséder de forts moments dipolaires en raison de l'effet coopératif des molécules qui les composent, ce qui entraînerait une orientation plus efficace; les molécules non linéaires usuelles sont souvent unidimensionnelles, tandis que les nanocristaux présentent un tenseur non linéaire plus riche, ce qui offrirait des possibilités intéressantes en termes d'accord de phase.

Pour ces différentes raisons, nous avons décidé d'étudier la possibilité d'orienter des nanocristallites organiques incluses dans des couches minces sol-gel.

## 2.3 La démarche envisagée

Pour pouvoir orienter les nanocristallites, on doit bénéficier d'une mobilité suffisante. Contrairement aux polymères qui possèdent en général une température de transition vitreuse relativement bien définie traduisant la libération de mouvements coopératifs sur de longs segments de chaînes, le comportement en fonction de la température des réseaux sol-gel est mal connu. Ceci provient simplement de ce que le taux de condensation qui détermine les propriétés mécaniques du sol-gel dépend de façon critique des paramètres d'élaboration. Comme une grande diversité de méthodes et de conditions de préparation est présente dans la littérature et qu'il est en outre difficile de déterminer la structure microscopique de ces matériaux, il n'existe pas de connaissances générales sur les caractéristiques des matériaux sol-gel. Si on examine les travaux antérieurs, il apparaît que l'orientation des chromophores peut avoir lieu à des températures très différentes selon les conditions d'élaboration, allant de la température ambiante [61] à 120°C [72] ou même 180°C [87]. Au commencement de notre étude, nous avons imaginé que la matrice est totalement rigide et ne subit pas de modification de ses propriétés mécaniques jusqu'à des températures élevées dépassant la température de fusion des nanocristallites organiques. Nous nous sommes donc basés pour l'orientation des nanocristallites organiques sur le scénario illustré sur la figure 2.2. Contrairement à ce qui est habituellement fait dans les polymères où l'orientation est rendue possible par la variation des propriétés mécaniques de la matrice (qui passe d'un état vitreux à un état caoutchoutique ou liquide), la mobilité nécessaire à l'orientation serait obtenue ici par la fusion des nanocristallites. Une fois les molécules orientées, l'échantillon est refroidi sous champ. On peut s'attendre alors à ce que la recristallisation sous champ électrique conduise à des nanocristallites orientées.

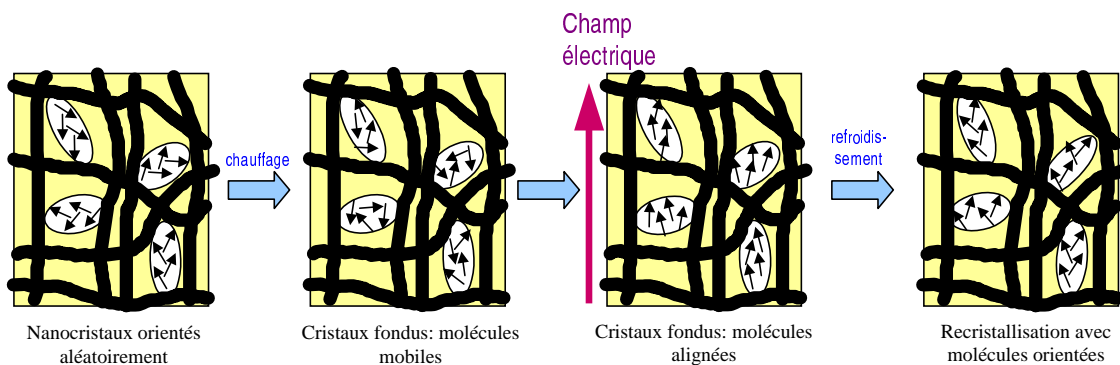


FIG. 2.2 – Schéma du mécanisme envisagé pour l'orientation des nanocristaux (les molécules à l'intérieur des cristallites sont représentées par des flèches)

Ce mécanisme est totalement spéculatif, mais il permet de mettre en place les objectifs qui sont à l'origine du travail que nous présentons dans la suite.

Dans ce mémoire, après une présentation détaillée de la méthode d'élaboration des échantillons et des moyens de les caractériser au niveau structural, nous discuterons de quelques propriétés optiques linéaires de nos nanocristallites. Puis, l'étude de l'orientation sous champ électrique sera abordée. Les mécanismes d'orientation se sont révélés bien plus complexes que ce que laisse penser le schéma présenté ici. Nous avons tenté de tirer des problèmes que nous avons rencontrés quelques indices sur les phénomènes qui gouvernent cette orientation dans nos matériaux. Enfin, nous traiterons des mesures de spectroscopie diélectrique qui ont été effectuées pour apporter un complément à notre compréhension du comportement de ce matériau complexe à l'échelle microscopique.



## Chapitre 3

# Méthode d'élaboration et caractérisation du matériau

### 3.1 Élaboration

L'élaboration des matériaux que nous avons étudiés a été entièrement réalisée au Laboratoire de Cristallographie (CNRS Grenoble) par Alain Ibanez et Estelle Botzung-Appert. Ainsi, je ne puis que renvoyer le lecteur à leurs travaux [82, 83, 85, 88] pour les détails de cette élaboration et me contenterais ici d'en souligner les principaux aspects. En outre, j'aimerais préciser que, bien que notre étude ait porté sur des couches minces, il est souvent fait référence à la méthode d'élaboration de gels massifs (xérogels) qui a été mise au point antérieurement et dont la préparation des couches minces est une extension.

#### 3.1.1 La matrice sol-gel

Nous avons déjà mentionné dans la partie 1.2.2 que les matériaux sol-gel sont généralement obtenus à partir de la polymérisation d'alkoxydes métalliques. Ceux-ci sont employés car ils réagissent aisément avec l'eau. Dans ce travail, nous n'utiliserons que des alkoxydes de silicium, soit tétrafonctionnels ( $\text{Si}(\text{OR})_4$ ), soit trifonctionnels ( $\text{R}'\text{Si}(\text{OR})_4$  où  $\text{R}'$  est un groupement organique non-hydrolysable). On distingue trois étapes dans l'élaboration d'un matériau sol-gel massif: la gélification, la synérèse et le séchage. Pour l'élaboration de couches minces, le découplage entre ces trois étapes n'est plus évident, c'est pourquoi nous aborderons ce cas séparément, dans le paragraphe final.

#### La gélification

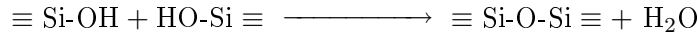
Au départ, on prépare une solution homogène contenant les alkoxydes de Si, l'eau et un cosolvant (il s'agit souvent d'un alcool). Ce dernier est nécessaire car les alkoxydes de silicium ne sont pas miscibles à l'eau. La gélification sera produite par les réactions chimiques suivantes: (le symbole  $\equiv$  désigne les liaisons de Si avec ses trois autres substituants)

L'hydrolyse

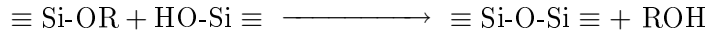


La condensation

avec formation d'eau



avec formation d'alcool



Ces réactions conduisent à la polymérisation d'un réseau silicate constitué de ponts siloxanes: Si-O-Si. La structure de ce réseau est principalement déterminée par le rapport entre la vitesse d'hydrolyse et celle de condensation. Elle est essentiellement influencée par les paramètres suivants:

- Le pH: il est connu que les réactions sol-gel peuvent avoir lieu soit en catalyse acide soit en catalyse basique. Une catalyse basique mène à la formation de particules de silice qui se repoussent du fait de leur charge de surface, ce qui empêche l'obtention d'un polymère homogène. Cependant, un procédé en deux étapes souvent utilisé consiste à ajouter une base, après avoir mené la première partie de la polymérisation sous catalyse acide, pour favoriser les réactions de condensation et obtenir un gel plus dense et plus réticulé. Nous utiliserons une catalyse acide ( $\text{pH} \leq 2$ ) pour obtenir une gélification polymérique homogène. Dans ce cas, la vitesse d'hydrolyse est très lente: l'hydrolyse est donc l'étape limitante pour la polymérisation. Cela favorise la formation de polymères linéaires.
- La proportion d'eau: elle est directement liée à la cinétique des réactions d'hydrolyse. En effet, plus on ajoute de l'eau, plus l'hydrolyse sera rapide et avancée par rapport à la condensation. Ainsi, ce paramètre nous permet d'ajuster le degré de ramification et de réticulation du polymère final. Nous avons défini le paramètre  $h$  appelé *taux d'hydrolyse* pour rendre compte de la proportion d'eau: ( $[-\text{OR}]$  est la concentration de fonctions hydrolysables)

$$h = \frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[-\text{OR}]}$$

Théoriquement, si l'hydrolyse et la condensation avec formation d'eau étaient des réactions totales, une valeur de  $h=0,5$  suffirait pour compléter tout le processus. En réalité, ces réactions sont très partielles. En catalyse acide, si  $h \leq 1$ , on obtient des polymères linéaires faiblement réticulés. Si  $h > 4$ , on obtient un réseau très réticulé ou encore un gel colloïdal.

- Le solvant: si on utilise un alcool comme solvant, on favorise la réaction inverse de l'hydrolyse: la trans-estérification. Il apparaît également que cette réaction devient d'autant plus importante que la quantité d'eau diminue, c'est-à-dire pendant le séchage. Nous avons défini un paramètre  $s$  pour représenter la quantité de solvant: ( $[\text{Si}]$  désigne la concentration molaire en alkoxydes de Si)

$$s = \frac{[\text{solvant}]}{[\text{Si}]}$$



Lorsque  $s$  augmente, le temps de gélification et de séchage s'allongent. Dans le cas de nos matériaux, le solvant sert également à dissoudre la phase organique. Ainsi, une densité importante en phase organique ne pourra être atteinte qu'à condition d'impliquer une quantité suffisante de solvant. Dans le cas des couches minces, on ajoute une plus forte proportion de solvant pour atteindre des temps de gélification plus longs. Typiquement:

Xérogels massifs	$s=1$
Couches minces	$5 \leq s \leq 10-12$

- La nature des alkoxydes: la nature des groupements substitués influe sur les réactions d'hydrolyse et de condensation par des effets soit inductifs, soit stériques. En ce qui concerne les groupements alkoxy -OR, l'effet le plus important provient du facteur d'encombrement stérique de R. Plus il est encombrant, plus l'hydrolyse sera lente. Si on remplace un alcoxy par une fonction alkyl R' non-hydrolysable, la vitesse d'hydrolyse augmente en raison d'un effet inductif électrodonneur produit par la fonction alkyl qui favorise l'attaque de (-OR) par les ions  $H^+$ . De plus, l'encombrement stérique de ces fonctions non-hydrolysables jouent sur la condensation qui est plus lente pour des groupements R' encombrants [89]. Si on utilise un mélange de précurseurs, il est important de prendre en compte leurs différences de réactivité.

Le point de gélification correspond au moment où la polymérisation entre les molécules de précurseur est suffisamment avancée pour que le sol devienne un gel, c'est-à-dire une structure solide, ouverte, imprégnée par la solution (dans les pores du réseau silicate), de la taille du récipient de réaction. La gélification se caractérise par une viscosité tendant vers l'infini. Le module d'élasticité du gel formé est nul au point de gélification puis augmente rapidement avec le temps du fait de la poursuite des réactions de condensation. Ces effets sont illustrés sur la figure 3.1. Afin d'obtenir des couches minces, on doit généralement attendre que la solution ait atteint une viscosité adéquate (avant le point de gélification) pour la déposer.

### La synérèse

Durant la gélification, on constate un accroissement de volume dû à la production d'eau et d'alcool par les réactions de condensation. Dans une seconde étape, de nouvelles liaisons se forment entre des chaînes siloxanes voisines. Cela conduit à la contraction du gel qui caractérise l'étape de synérèse. Elle s'accompagne d'une réduction de la taille des pores, conduisant à un gel plus dense et à l'expulsion de l'eau et de l'alcool contenus dans les pores, et d'une augmentation de la rigidité mécanique du gel.

### Le séchage

Le séchage est l'étape finale qui consiste à évaporer la phase liquide encore présente dans les pores. Durant le séchage, les gels ont une forte tendance à se fissurer. L'origine de ce

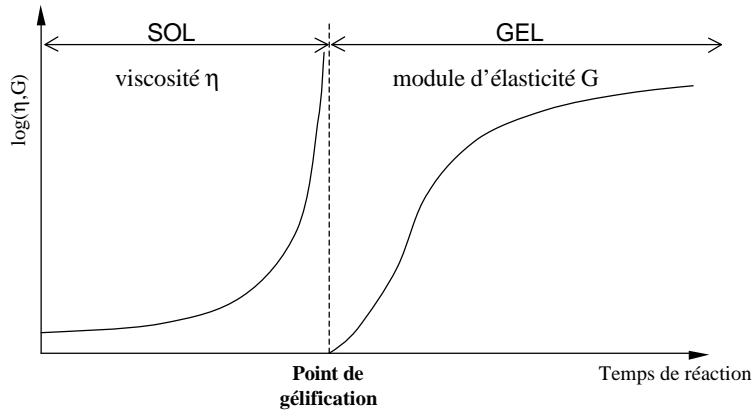


FIG. 3.1 – Évolution schématisée de la viscosité et du module d'élasticité lors de la transition sol-gel

problème est attribuée aux forces capillaires exercées par la phase liquide dont le caractère non-uniforme induit des contraintes dans le volume du gel. La fissuration est d'autant plus probable que l'épaisseur de l'échantillon est importante et la vitesse d'évaporation rapide. Dans le massif, des séchages longs (plusieurs semaines) et des solvants peu volatils sont utilisés pour éviter la fissuration. Dans les couches minces, leur faible épaisseur rend ce problème moins critique, mais, en revanche, l'évaporation du solvant est bien plus rapide. Dans les travaux sur les guides planaires en  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  [52], le problème de fissuration limitait l'épaisseur d'une couche à  $0,2 \mu\text{m}$  et des dépôts successifs devaient être réalisés pour obtenir des guides d'onde suffisamment épais. L'introduction de fonctions organiques permet de résoudre ce problème en réduisant notamment la porosité du matériau et en augmentant son élasticité. Nous n'avons jamais rencontré de problème de fissuration, grâce à l'utilisation de précurseurs comportant des groupements organiques et du dopage avec des molécules de colorant.

### Dépôt des couches minces

Le procédé sol-gel se prête bien à la réalisation de couches minces, pour les applications dans la microélectronique ou l'optique intégrée. Les principales méthodes de dépôt de couches sol-gel sont le "*dip-coating*" (immersion dans la solution de précurseurs puis tirage), le "*spin-coating*" (à la tournette), l'électrophorèse et la thermophorèse [45]. Dans notre travail, le dépôt par centrifugation à la tournette ("*spin-coating*") a été utilisé, les temps de dépôt très courts qu'autorise cette méthode conviennent particulièrement à l'obtention de nanocristaux de taille homogène, comme nous le verrons au paragraphe 3.1.2.

Le procédé de spin-coating peut être divisé en plusieurs parties illustrées sur la figure 3.2 [90]. On dépose tout d'abord le sol sur le substrat. Puis, le sol s'écoule vers l'extérieur sous l'action des forces centrifuges. Enfin, le liquide en excès quitte le bord du substrat et on obtient une couche d'épaisseur uniforme qui s'amincit progressivement. L'évapor-

tion du solvant réduit encore l'épaisseur de cette couche. En réalité, l'évaporation a lieu

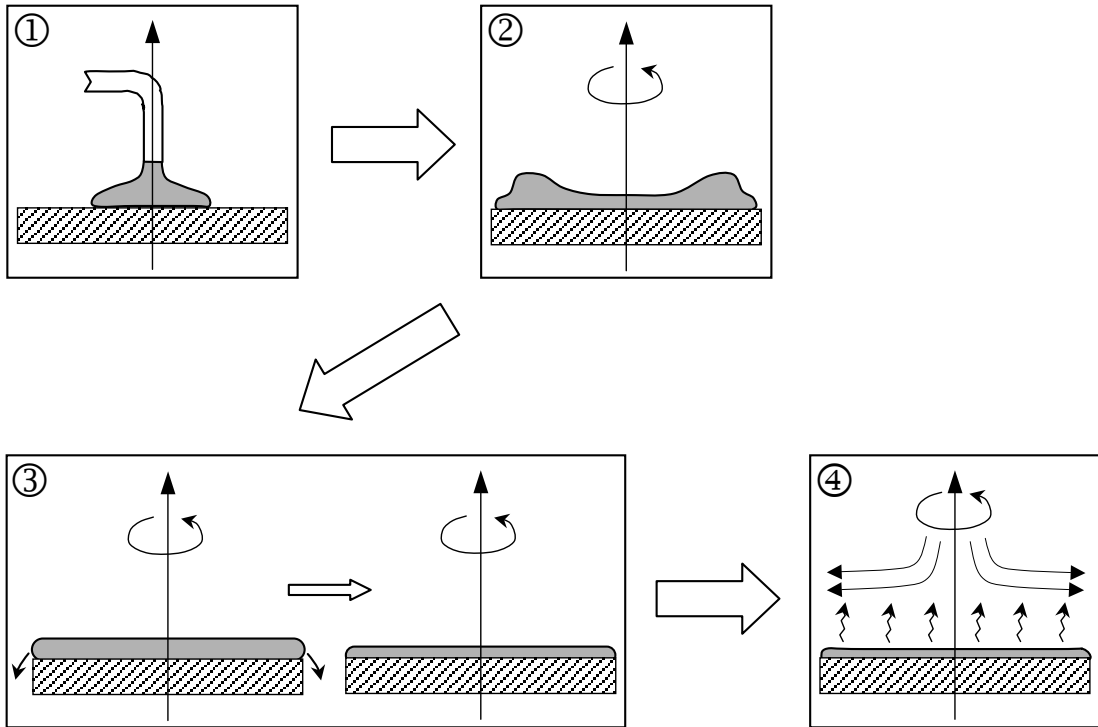


FIG. 3.2 – Schéma des différentes étapes du dépôt à la tournette

pendant toutes les étapes précédentes, ce qui représente une difficulté importante pour la modélisation du procédé de spin-coating. En effet, l'évaporation augmente la viscosité et réduit la diffusion du solvant à travers le film [91].

On suppose en général que les solutions de dépôt sont des liquides Newtoniens dont la viscosité ne dépend pas des contraintes de cisaillement. Dans les premiers modèles [92], il a été supposé qu'il n'y avait aucune évaporation durant la rotation. Le film tend alors vers une épaisseur à la fin de la phase ③ (avant évaporation du solvant) entièrement déterminée par l'équilibre entre les forces centrifuges qui repoussent le liquide vers l'extérieur et les forces visqueuses opposées et s'exprime simplement en fonction de la viscosité ( $\eta$ ), de la densité du liquide ( $\rho$ ), de la vitesse angulaire ( $\omega$ ), de la durée de la rotation ( $t$ ) et de l'épaisseur initiale ( $e_0$ ):

$$e = \frac{e_0}{\sqrt{1 + 4\rho\omega^2 e_0^2 t / 3\eta}}$$

Puis, Meyerhofer [93] a pris en compte un taux d'évaporation constant durant tout le processus et une concentration de solvant uniforme à travers l'épaisseur de la couche. Enfin, Bornside [91] propose un modèle plus complet où le taux d'évaporation peut varier et où la concentration du solvant en fonction de la profondeur dans le film (avec ses conséquences sur la viscosité et la diffusion du solvant) est prise en compte. Des simulations lui ont permis de mettre en évidence que l'amincissement du film est gouverné par le courant de

convection durant les premières secondes de rotation (il suit alors le premier modèle). Puis lorsque l'épaisseur diminue, les effets de l'écoulement convectif sont réduits (convection  $\propto$  (épaisseur)<sup>3</sup>) et l'évaporation du solvant devient le phénomène dominant. Cette évaporation provoque une augmentation de viscosité qui arrête tout phénomène d'écoulement. De plus, il a montré l'apparition d'une zone à l'interface avec l'air où la concentration de solvant devient très faible. Il se forme donc une "peau" solide à la surface qui peut éventuellement se craqueler en présence d'écoulement. Une solution à ce problème consiste à saturer le gaz au-dessus de la couche avec le solvant. De cette façon, la concentration de solvant varie peu entre la surface et l'intérieur de la couche. De plus, sous atmosphère saturée, il est possible d'avoir un meilleur contrôle de l'épaisseur du film en fonction du temps de rotation, car on peut découpler les phénomènes d'évaporation et d'étalement du liquide. Pour ces raisons, nous avons utilisé un dispositif permettant de réaliser les dépôts en milieu confiné.

Les études expérimentales sur les dépôts sol-gel ont montré, dans le cas d'oxydes purs, que l'épaisseur des films obtenus augmente avec la concentration en précurseurs, le temps de vieillissement de la solution avant dépôt, une vitesse de rotation plus lente et un taux d'hydrolyse plus faible [94]. De plus, il apparaît que la densité des films obtenus augmente avec la vitesse de rotation. En effet, lorsque la rotation est rapide, la vitesse d'évaporation augmente vis-à-vis des réactions de condensation, ce qui favorise la formation de chaînes linéaires plus flexibles. Cela conduirait ainsi à une réduction de la porosité. Dans le cas où la solution contient des polymères linéaires au moment du dépôt, on peut observer un alignement des chaînes parallèlement à la direction des forces de cisaillement (de l'axe de rotation vers l'extérieur).

### 3.1.2 Le contrôle de la nanocristallisation

L'élaboration des nanocristaux repose sur le contrôle des processus de nucléation et de croissance en milieu confiné.

#### Cristallogénèse en solution

**Sursaturation** Lorsqu'une solution d'un composé (soluté) dans un solvant est en équilibre thermodynamique avec la phase solide de ce composé, cette solution est dite *saturée* et la concentration du soluté dans la solution est appelée *solubilité*. La saturation d'une solution est définie par:  $S = C/C_0$  où  $C$  est la concentration effective et  $C_0$  la solubilité du soluté. Une solution dont la concentration de soluté dissous est supérieure à la solubilité est dite *sursaturée*. La sursaturation relative pourra être définie, elle vaut:  $\sigma = (C - C_0)/C_0$ . Une solution sursaturée est dans un état métastable et elle pourra retrouver l'équilibre thermodynamique à travers la formation d'une phase solide. Pour cela, il faudra passer par les étapes de nucléation et de croissance.

**Nucléation et croissance** Une solution sursaturée peut rester très longtemps sans qu'il y ait cristallisation, car une barrière de potentiel doit être franchie pour former une particule

solide, à cause de la tension superficielle de l'interface solide-liquide créée. C'est pourquoi la présence d'impuretés ou d'autres surfaces solides favorise la nucléation. On considère en général que des agrégats moléculaires se forment en permanence dans une solution sursaturée: un agrégat de taille plus petite qu'une taille critique a tendance à se redissoudre car il n'est pas thermodynamiquement stable, par contre s'il est plus gros que la taille critique, il pourra croître. Pour des nuclei sphériques, ce rayon critique vaut:  $r_c = \frac{2\gamma\Omega}{kT \ln(S)}$  où  $\gamma$  est l'énergie interfaciale solide/solution,  $\Omega$  est le volume d'une molécule de soluté et  $S$  la sursaturation. Si la sursaturation augmente, le rayon critique diminuera et on aura une plus grande probabilité de nucléation, car, parmi les agrégats qui se forment spontanément, un plus grand nombre auront une taille suffisante pour subsister. Quant à la croissance des germes, il est souvent observé que la vitesse de croissance cristalline est proportionnelle à une puissance de la sursaturation:  $v \propto S^n$  où  $n$  vaut 1 ou 2. On voit donc que les phénomènes de nucléation et de croissance sont fortement dépendants de la sursaturation de la solution.

### Nanocristallisation dans les xérogels massifs

Pour pouvoir contrôler la taille des cristallites formées, nous utilisons les pores du sol-gel comme réacteurs de croissance. Ainsi nous devons attendre que la gélification de la matrice soit suffisamment avancée pour démarrer l'étape de cristallisation de la phase organique.

**Nucléation et croissance dans les gels** La nucléation dans les pores d'un gel présente quelques particularités par rapport à la nucléation en solution libre. Tout d'abord, dans les solutions libres, le transport de masse se fait principalement par des mécanismes de convection, tandis que, dans un gel, la convection est absente et le transport de masse ne peut se faire que par la diffusion de la matière à travers les pores du gel. Ce phénomène de diffusion est généralement lent, d'autant plus que la structure du gel est dense. Si l'on considère que la solution est confinée à l'intérieur de chaque pore, la probabilité de formation d'un agrégat suffisamment gros pour rester stable dépend du volume de ce pore. À cause de la présence du gel, la sursaturation nécessaire pour qu'il y ait nucléation doit être bien plus importante ( $\sigma \sim 1$ ) que les sursaturations habituellement pratiquées dans les solutions libres ( $\sigma \sim 10^{-2}$ ). La structure du sol-gel influe donc à la fois sur la probabilité de nucléation et sur la vitesse de croissance (à travers la diffusion de la matière).

**Comment obtenir des agrégats de taille uniforme?** L'origine de la polydispersité des particules qui cristallisent dans une solution libre par exemple peut être attribuée à l'étalement dans le temps du processus de nucléation et au couplage entre nucléation et croissance. En effet, des nuclei sont produits alors que d'autres plus gros ont déjà démarré leur croissance. Cela conduit à une large distribution de tailles. Au contraire, si l'on imagine un moyen de découpler la nucléation et la croissance, tous les germes créés connaîtront une période de croissance identique et une parfaite monodispersité pourra être atteinte. Nous avons essayé de reproduire cette situation idéale. Pour ce faire, nous nous sommes basé sur

le principe proposé par V.K. La Mer [95]. Il a été observé expérimentalement que les taux de nucléation et de croissance dépendent très différemment de la sursaturation. Comme

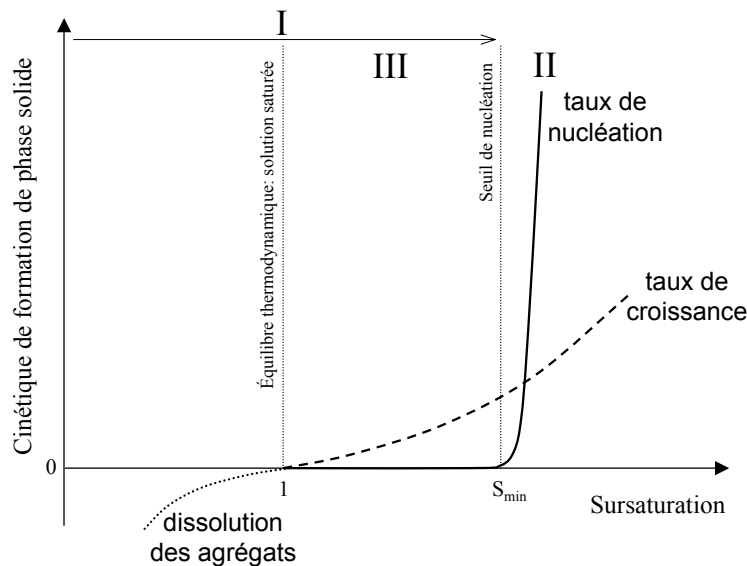


FIG. 3.3 – *Allure des cinétiques de nucléation et de croissance en fonction de la sursaturation: on peut définir un seuil de nucléation. Les gammes de sursaturation correspondant aux étapes de la méthode de La Mer sont indiquées.*

le montre la figure 3.3, la vitesse de croissance augmente comme une puissance 1 ou 2 de la sursaturation relative, tandis que la nucléation en dépend à la puissance 10, ce qui permet de dire avec une bonne approximation qu'il existe un seuil de sursaturation au-dessus duquel la nucléation est très rapide et en-dessous duquel elle devient négligeable. Par conséquent, pour de très fortes sursaturations ( $>S_{min}$ ), la nucléation est largement dominante face à la croissance. La Mer a proposé le procédé suivant, dont les différentes étapes sont illustrées par la figure 3.4:

- I. On atteint très vite une sursaturation plus élevée que le seuil de nucléation.
- II. Un grand nombre de nuclei est formé. Cette forte nucléation appauvrit la solution en soluté et la sursaturation repasse en-dessous du seuil de nucléation. Durant cette étape, la croissance doit pouvoir être négligée. Il importe donc que cette étape soit courte dans le temps et que la sursaturation initiale soit suffisamment élevée pour que la nucléation prédomine.
- III. Il ne peut plus y avoir de nucléation. Les nuclei formés à l'étape précédente croissent lentement jusqu'au retour à l'équilibre de la solution. Une assemblée de particules monodisperses peut ainsi être obtenue.

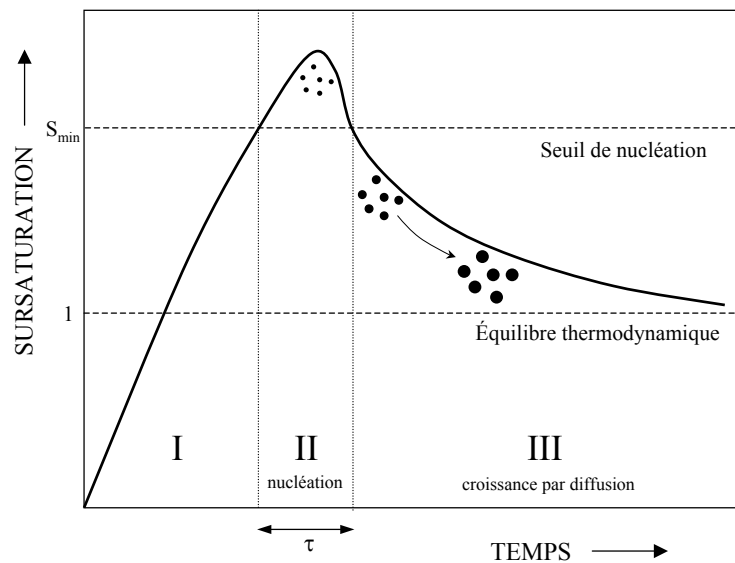


FIG. 3.4 – Diagramme de sursaturation proposé par La Mer pour parvenir à des particules monodisperses (adapté de [95])

L'utilisation d'un gel dense comme matrice favorise ce procédé. La difficulté de transporter de la matière par diffusion à travers le réseau entraîne un meilleur découplage des étapes de nucléation et de croissance:

- La vitesse de croissance est réduite et peut être complètement négligée pendant l'étape de nucléation.
- La formation d'un noyau dans un pore consomme une grande partie de la matière que celui-ci contenait. Ainsi, par la suite, il ne peut plus y avoir de nucléation pendant l'étape de croissance.

De plus, le réseau sol-gel permet l'obtention de particules de très petites tailles (les nanocristaux obtenus sont de 10 nm à 20 nm dans les gels massifs [83]) en inhibant la croissance des nuclei grâce à ses pores de taille nanométrique. Enfin, il empêche la coalescence des particules formées. Il est donc essentiel de former un réseau suffisamment dense avant de déclencher la nucléation.

L'élaboration d'échantillons massifs, qui est illustrée sur la figure 3.5, se compose d'étapes bien séparées:

1. gélification et synérèse (un à plusieurs jours à 80°C) pour obtenir un gel dense imprégné par la solution de molécules organiques,
2. application d'une forte sursaturation (200% à 300%) par abaissement de la température à 20°C pour déclencher la nucléation,
3. séchage lent et recuit pour améliorer la qualité cristalline des agrégats.

L'élaboration et la caractérisation de ces matériaux font l'objet du travail de thèse de Nathalie Sanz [83]. Ce travail a servi de base pour l'élaboration des couches minces étudiées ici.

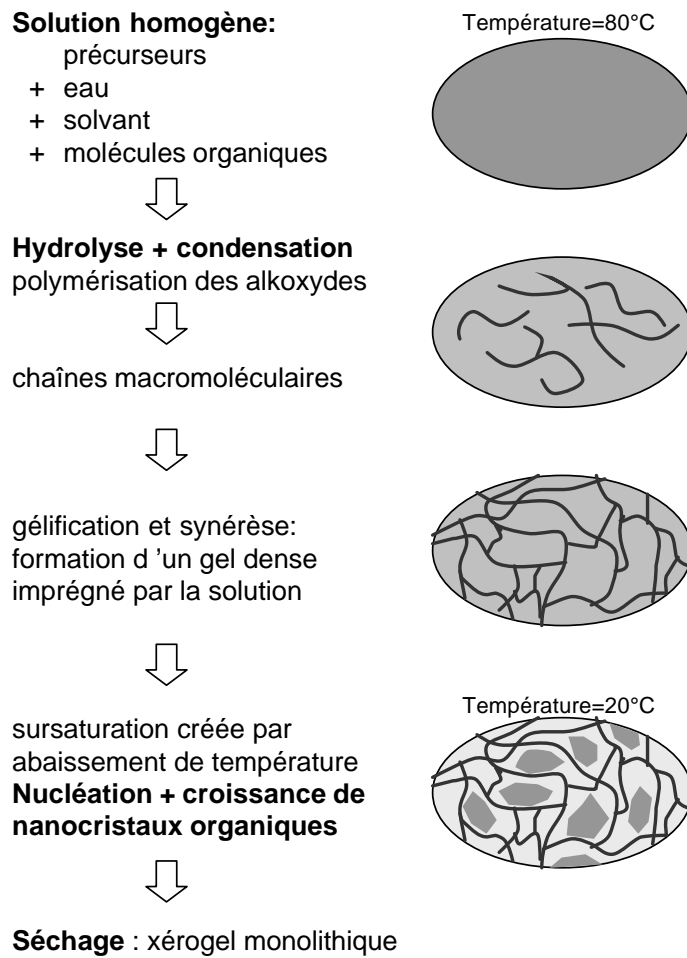


FIG. 3.5 – Les étapes de la méthode d'élaboration de nanocristallites organiques incluses dans un xérogel

### Cas des couches minces

En essayant d'étendre la méthode d'élaboration de nanocristaux dans les gels monolithiques à la préparation de couches minces, nous nous heurtons à un premier obstacle: il est impossible d'attendre la gélification de la matrice et la formation de pores nanométriques bien définis avant le dépôt de la couche. À cause des contraintes sur la viscosité qu'impose l'étape de dépôt, la nucléation et la croissance des cristallites ne pourront avoir lieu dans des conditions aussi bien contrôlées. En réalité, toutes les étapes (gélification, nucléation, croissance) ont maintenant lieu simultanément, déclenchées par l'évaporation du solvant durant le dépôt. L'amincissement du film liquide et le flux de gaz causé par la rotation du substrat provoque l'évaporation du solvant, ce qui aura pour effet d'induire la polymérisation du réseau sol-gel et de créer une forte sursaturation conduisant à la nucléation et la croissance des cristallites. Le couplage entre ces phénomènes rend difficile



le contrôle de la cristallogénèse et on obtient des cristallites de tailles plus grosses (de 50 nm à quelques centaines de nm) que pour les monolithes. Pour obtenir une distribution de taille étroite, nous devons compter sur une forte sursaturation, afin de provoquer un phénomène de nucléation instantané, et sur la courte durée du processus (les temps de dépôt sont de quelques secondes), afin de réduire les différences de temps de croissance entre les cristallites.

Les influences de certains paramètres expérimentaux sur la taille et la monodispersité des nanocristaux ont pu être mis en évidence [83]:

- La nature du solvant: les couches préparées avec du méthanol montrent une distribution de taille plus étroite par rapport à celles obtenues avec de l'éthanol. Un solvant plus volatil permet en effet de réduire la durée du processus de nucléation/croissance, ce qui mène logiquement à des particules monodisperses.
- La concentration en molécules organiques dans la solution initiale: quand elle augmente, les nanocristaux sont plus gros. À plus forte concentration, la sursaturation nécessaire à la nucléation est atteinte plus tôt. La nucléation survient donc alors que le réseau silicate est peu dense: la vitesse de croissance est plus rapide et les particules peuvent croître pendant une durée plus longue avant solidification du film. Cependant, il est possible que des concentrations élevées conduisent à une distribution de tailles plus large, puisque la durée du processus de nucléation/croissance est allongée.
- La vitesse de rotation de la tournette: en réduisant la vitesse de rotation (de 4000 tr/min à 500 tr/min) on observe une augmentation de la taille moyenne ainsi qu'un élargissement de la distribution de tailles des nanocristaux. Ces deux observations peuvent s'expliquer par une évaporation plus lente (comme la sursaturation n'est pas très élevée, nucléation et croissance sont en compétition) et une durée plus longue avant solidification du réseau silicate (la nucléation et la croissance sont étalées dans le temps ce qui favorise la polydispersité; la croissance dure plus longtemps et est facilitée par une matrice moins dense, ce qui résulte en une augmentation de la taille moyenne).

### 3.1.3 Préparation des couches minces pour cette étude

Nous apportons ici quelques précisions sur la préparation pratique des couches minces étudiées dans la suite de ce travail.

#### Préparation des solutions

Les solutions sont préparées en mélangeant: les précurseurs, l'eau, l'acide (HCl à 0,1M), la molécule organique et un co-solvant adapté à la molécule utilisée (méthanol, tétrahydrofurane). La concentration en phase organique sera représentée par le paramètre  $d$  défini par le rapport entre le nombre de moles de molécules organiques et le nombre de moles

d'alcoxyde de silicium noté [Si]:

$$d = \frac{[organique]}{[Si]} \quad (3.1)$$

Le taux d'hydrolyse  $h$  est fixé à 1. La quantité de solvant  $s$  est plus importante que pour les massifs ce qui permet de retarder la gélification pour pouvoir atteindre un vieillissement des sols avant dépôt. La plupart du temps,  $s$  est pris égal à 5, au lieu de 1 dans les gels massifs. Les deux paragraphes suivants présentent les molécules organiques et les précurseurs sol-gel que nous avons employés.

**Molécules organiques** Pour l'étude des propriétés d'optique non linéaire quadratique, nous avons utilisé principalement 2 chromophores organiques différents (figure 3.6): N-(4-nitrophényl)-(L)-prolinol (**NPP**) et le 3-Méthyl-4-méthoxy-4-nitrostilbène (**MMONS**). Sur la figure 3.6, une 3<sup>e</sup> molécule est représentée: elle ne sera utilisée que pour les mesures de relaxation diélectrique (chapitre 7). Pour l'orientation sous champ électrique, les paramètres moléculaires importants sont le moment dipolaire permanent  $\mu$  et l'hyperpolarisabilité  $\beta$ . Ces grandeurs ainsi que la température de fusion cristalline et les concentrations maximales atteintes dans les solutions de dépôt ( $d$  est défini par l'équation 3.1) pour chacune des 2 molécules sont données dans le tableau 3.1. Au dessus de la limite de concentration, les cristallites deviennent suffisamment grosses pour diffuser visiblement la lumière: la couche n'est plus transparente mais devient opalescente.

Molécule	Moment dipolaire $\mu$ [Debye]	Hyperpolarisabilité $\beta$ [ $10^{-40} \text{m}^4/\text{V}$ ]	Température de fusion	Concentration maximale $d_{max}$
<b>NPP</b>	7	176 à $\lambda=1064 \text{ nm}$ [96] (à fréquence nulle: $\beta_0=67$ )	116°C	$\sim 0,2$
<b>MMONS</b>	5,2	109 à $\lambda=1907 \text{ nm}$ [97] (à fréquence nulle: $\beta_0=90$ )	110°C	$\sim 0,02$

TAB. 3.1 – *Propriétés des molécules non linéaires utilisées (L'hyperpolarisabilité à fréquence nulle  $\beta_0$  correspond à une extrapolation très loin des résonances.)*

Le NPP est une molécule très connue en optique non linéaire. Elle a une structure classique donneur/accepteur. Son arrangement cristallin, avec un angle de  $58,6^\circ$  des axes des molécules par rapport au plan miroir, est quasiment optimal pour favoriser le coefficient non-diagonal  $d_{21}$  de la susceptibilité non linéaire [98], ce qui est très important dans la mesure où seuls les coefficients non-diagonaux sont utilisables pour un accord de phase par biréfringence. Des nanocristallites de NPP ont été initialement incorporés dans les xérogels massifs pour l'étude de la nanocristallisation sous champ magnétique [83, 99]. Dans ce travail, la plupart des caractérisations portent sur des couches de NPP, car des taux de dopage importants peuvent être atteints avec cette molécule (environ 40% en masse), ce qui entraîne un signal non linéaire plus important que celui obtenu pour les autres molécules. Cependant, ce choix s'est révélé *a posteriori* pas très judicieux, car la molécule de NPP

peut établir des liaisons fortes avec la matrice (liaisons hydrogène et iono-covalentes [62]), ce qui favorise la dispersion de molécules isolées au détriment de l'agrégation.

Le MMONS a une structure plus conjuguée que le NPP puisqu'il possède un système  $\pi$  de type stilbène, cela entraîne une hyperpolarisabilité hors résonance légèrement plus élevée que celle du NPP. Dans l'état cristallin, le coefficient non linéaire diagonal  $d_{33}$  est prédominant car l'angle des molécules par rapport à l'axe **3** n'est que de  $\sim 30^\circ$ . La valeur de ce coefficient est très élevée (184 pm/V) [100]. La raison principale pour laquelle nous avons choisi le MMONS provient de sa stabilité thermique. En effet, il n'y a pas de décomposition de la molécule dans l'état fondu, car la croissance des cristaux de MMONS peut se faire à partir du bain fondu.

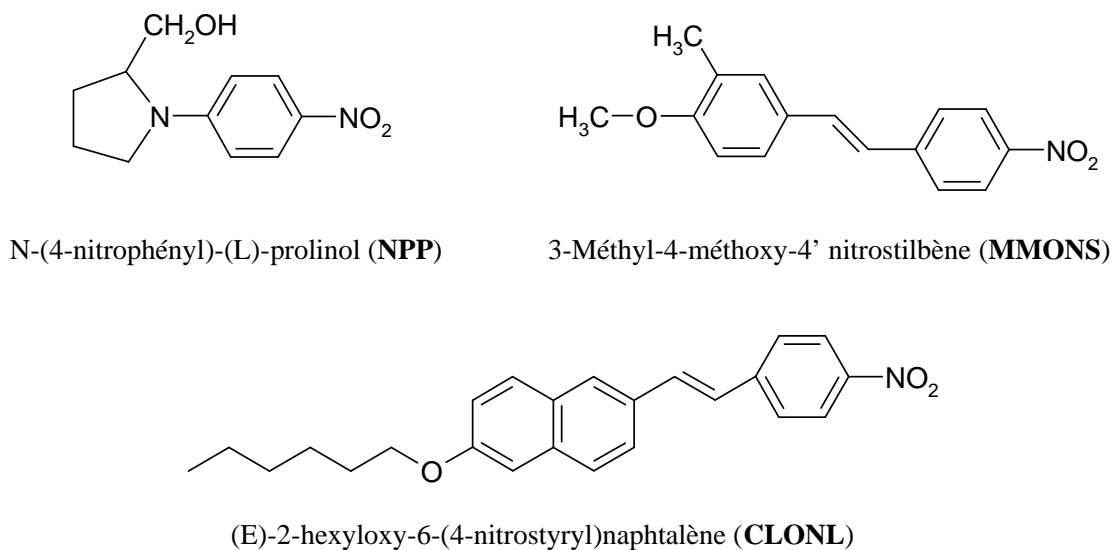


FIG. 3.6 – Formules des molécules organiques non linéaires utilisées dans ce travail

**Précurseurs sol-gel** Toutes les couches sont obtenues à partir d'un mélange de précurseurs. Les précurseurs utilisés dans ce travail sont dessinés sur la figure 3.7.

Pour les couches utilisées dans ce travail, nous ajoutons à un alkoxyde de silicium classique, le tétraméthoxysilane  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$  (TMOS), un alkoxyde trivalent qui comporte une fonction méthyl, le méthyltriméthoxysilane (MTMOS) en proportion 50%/50%. En effet, les fonctions silanol  $\text{Si-OH}$  résiduelles peuvent former des liaisons hydrogène avec les molécules organiques, comme le montre la figure 3.8 dans le cas du NPP. Ces liaisons s'opposent à l'agrégation des molécules sur elles-mêmes et favorisent leur dilution dans la matrice. Grâce à l'utilisation de MTMOS, des groupements méthyls tapissent les pores et écrantent ces interactions. On obtient alors des agrégats mieux définis et avec une meilleure cristallinité. Ces effets ont été mis en évidence expérimentalement par des mesures de pic de fusion des nanocristaux, de spectroscopie RMN sur les xérogels massifs et par les images obtenues par microscopie de fluorescence sur les couches minces [83]. La présence

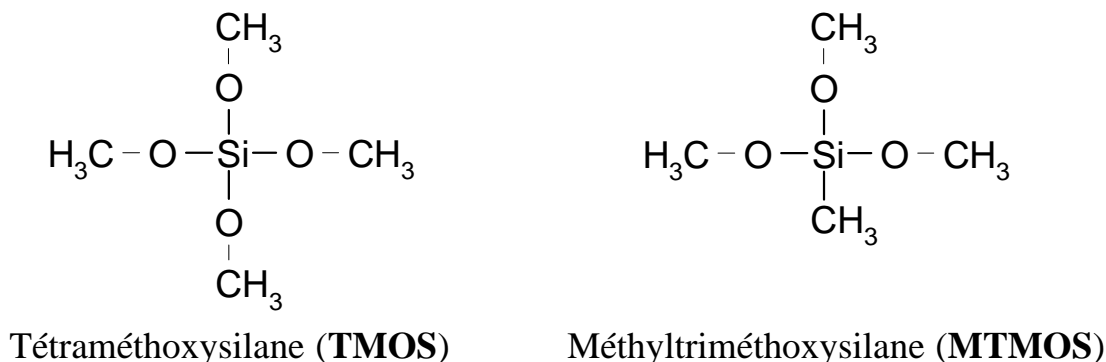


FIG. 3.7 – Formules des précurseurs sol-gel utilisés dans ce travail

de MTMOS influence également la formation du réseau sol-gel. En particulier, les spectres RMN et Raman ont montré que les réactions de condensation sont plus avancées dans le cas d'une matrice TMOS/MTMOS que pour une matrice TMOS pure, ce qui semble en accord avec la cinétique d'hydrolyse plus rapide attendue chez les précurseurs trivalents (section 3.1.1).

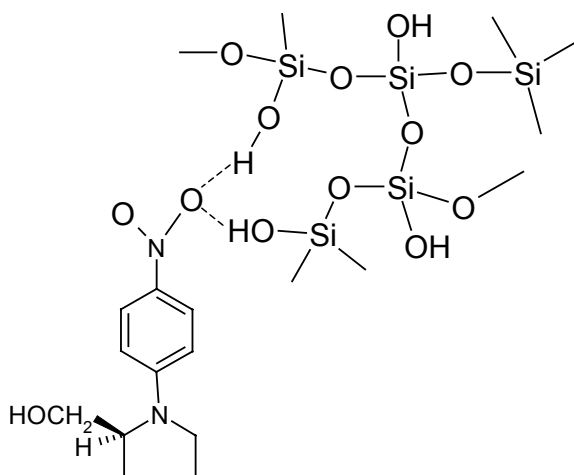


FIG. 3.8 – Interactions entre la molécule de NPP et le réseau sol-gel par l'intermédiaire de liaisons hydrogène

### Dépôt des couches

La solution est mise à l'étuve à 60°C pendant 12 heures avant dépôt. Le dépôt des couches est réalisé sur une tournette Karl SUSS munie d'un système GYRSET: il s'agit d'un couvercle placé au-dessus du substrat, qui tourne avec celui-ci, permettant de créer une atmosphère saturée en solvant. Ce système est schématisé sur la figure 3.9 Nous utilisons toujours l'accélération maximale de 3000 tr/min/s. Comme le dépôt est réalisé sous atmosphère confinée, l'évaporation du solvant reste faible durant la rotation et intervient

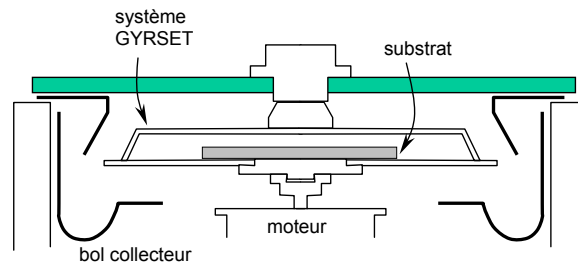


FIG. 3.9 – Schéma de la tournette avec système GYRSET pour le dépôt sous atmosphère confinée

principalement à l'ouverture du capot. Il est donc possible de contrôler l'épaisseur des couches en faisant varier soit la vitesse soit le temps de rotation (plus il est long, plus les couches sont fines). Les conditions typiques de dépôt sont les suivantes:

Vitesse	4000 tr/min
Accélération	3000tr/min/s
Durée de rotation	3 secondes

## 3.2 Caractérisations structurales

Dans cette section, nous présentons les caractérisations de base effectuées sur nos couches minces: les mesures d'épaisseur, l'estimation de la densité volumique moyenne en molécules organiques (car elle entre en jeu pour calculer les réponses non linéaires macroscopique à partir des propriétés moléculaires) et les moyens que nous avons mis en oeuvre pour visualiser directement les nanocristallites.

### 3.2.1 Épaisseurs

Les mesures d'épaisseur sont réalisées à l'aide d'un profilomètre, après avoir rayé la couche avec une pointe métallique. La figure 3.10 montre les résultats pour deux séries de couches de NPP de concentration croissante réalisées avec des taux de solvant différents. Comme nous l'avons déjà mentionné, l'ajout de solvant retarde les réactions de gélification. Lors du dépôt, la solution est donc moins visqueuse et donne une couche plus fine. On remarque que la concentration en organique influe aussi sur l'épaisseur des couches.

### 3.2.2 Densité volumique de molécules

On peut estimer la densité volumique en molécules organiques au sein de la couche sol-gel, à partir du spectre d'absorption de la couche qui ne contient, dans le visible, qu'une bande d'absorption liée au dopant organique. Pour cela, on fait comme si les molécules étaient dispersées de façon uniforme dans le matériau et on néglige leur regroupement sous

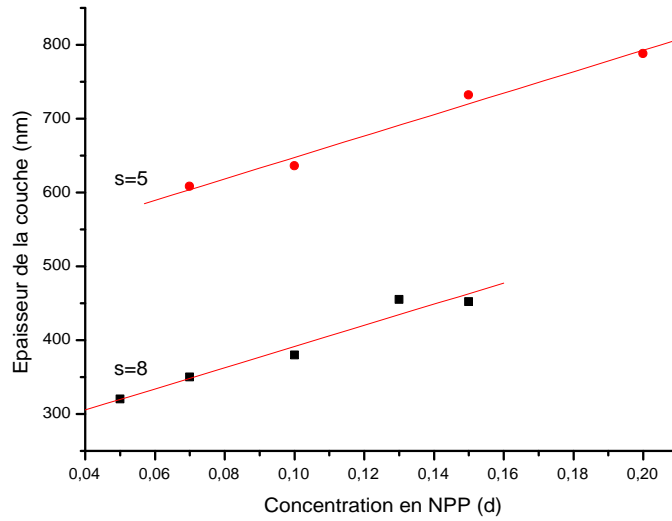


FIG. 3.10 – Épaisseurs de couches de NPP en fonction de la concentration pour des taux de solvant de  $s=5$  et  $s=8$  (Conditions de dépôt:  $4000\text{tr}/\text{min}$ ,  $3000\text{tr}/\text{min}/s$ ,  $3s$ )

forme de cristallites. Le calcul suivant n'est donc valable que pour des cristallites petites ayant un pouvoir d'extinction faible.<sup>1</sup>

Pour relier le spectre d'absorption à la densité de molécules, il faut connaître l'épaisseur de la couche et le coefficient d'extinction  $\varepsilon$  de la molécule. Pour obtenir ce coefficient d'extinction, nous avons mesuré le spectre d'absorption d'une solution de NPP à  $10^{-4}\text{M}$  dans du méthanol contenue dans une cuve de largeur 10 mm. La densité optique obtenue est définie par:

$$DO = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = \varepsilon cL$$

où  $c$  désigne la concentration (en  $\text{mol.l}^{-1}$ ) de la solution et  $L$  la longueur du parcours de la lumière dans l'échantillon. Au sommet de la bande d'absorption, on trouve  $\varepsilon=2,53.10^4 \text{ mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}.\text{L}$ . La densité de NPP dans les couches, notée  $N$ , est alors calculée par:  $N = \mathcal{N}_A DO_{max}/(\varepsilon e)$  où  $\mathcal{N}_A$  est le nombre d'Avogadro,  $DO_{max}$  la densité optique au sommet de la bande d'absorption et  $e$  l'épaisseur de la couche. Le résultat de ce calcul est montré sur la figure 3.11, où l'on observe que la densité de molécules est quasiment insensible au taux de solvant  $s$ , celui-ci agissant principalement sur l'épaisseur. Pour les fortes concentrations, les couches deviennent diffusantes, ce qui peut rendre les résultats peu précis.

1. Si de grosses cristallites sont formées, le nombre réel de molécules pourrait être supérieur à ce que l'on déduirait de la mesure de la transmission (par la méthode présentée ici). En effet, le nombre de molécules évolue en  $R^2$  ( $R$  étant le rayon des cristallites) alors que la transmission diminue approximativement en  $R^2$  (pour des cristallites qui absorberaient toute la lumière incidente).

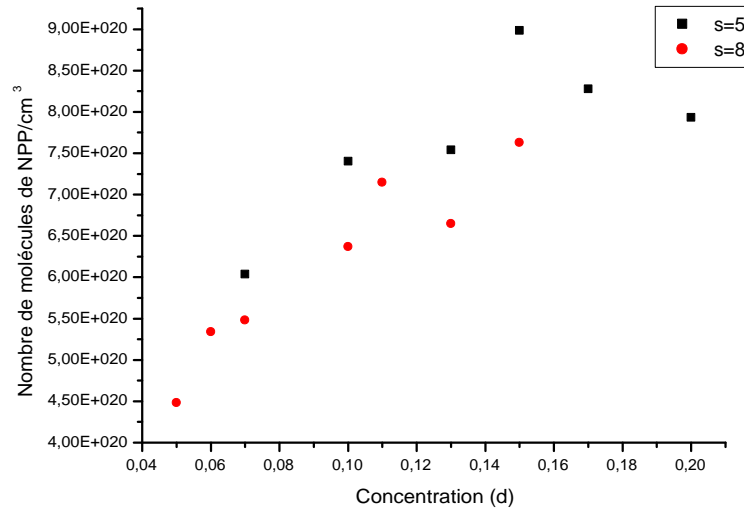


FIG. 3.11 – Densité volumique en NPP en fonction de la concentration dans les couches de taux de solvant de  $s=5$  et  $s=8$  (Conditions de dépôt: 4000 tr/min, 3000tr/min/s, 3 s)

### 3.2.3 Visualisation des cristallites

Nous présentons dans ce paragraphe les techniques que nous avons employées pour tenter de visualiser directement les agrégats dans les couches minces. Elles ont apporté des informations sur la structure des couches ainsi que la tailles des nanocristaux. Les couches de MMONS contiennent des cristallites qui peuvent atteindre quelques centaines de nanomètres pour des fortes concentrations. Au contraire, les cristallites de NPP ne peuvent dépasser des diamètres de l'ordre de 200 nm.

#### Microscope optique en transmission

Un microscope optique en transmission permet l'observation d'agrégats d'une centaine de nanomètres. Cependant, il n'est généralement pas possible d'en estimer la taille, car le diamètre de la réponse percussionnelle donnée par cet instrument (tâche image la plus petite que l'on peut voir) vaut environ 300 nm, ce qui est trop gros pour caractériser précisément nos nanocristallites. Les images de couches de MMONS déposées avec des vitesses et des temps de rotation différents sont présentées sur la figure 3.12. Sur cet exemple, il apparaît que la taille des cristallites est fortement dépendante de l'épaisseur de la couche: un temps de rotation plus long et une vitesse plus élevée conduisent à la formation de couches plus fines et réduisent également la taille de nanocristallites incluses. Ce phénomène peut s'expliquer en considérant que lorsque la couche s'amincit, la solution organique est confinée sur une épaisseur plus fine. Ainsi la quantité de matière pouvant participer à la croissance d'une cristallite s'en trouve réduite.

Les images obtenues par le microscope en transmission présentent la limitation importante qui est qu'il n'est possible d'estimer les dimensions que des cristallites de taille

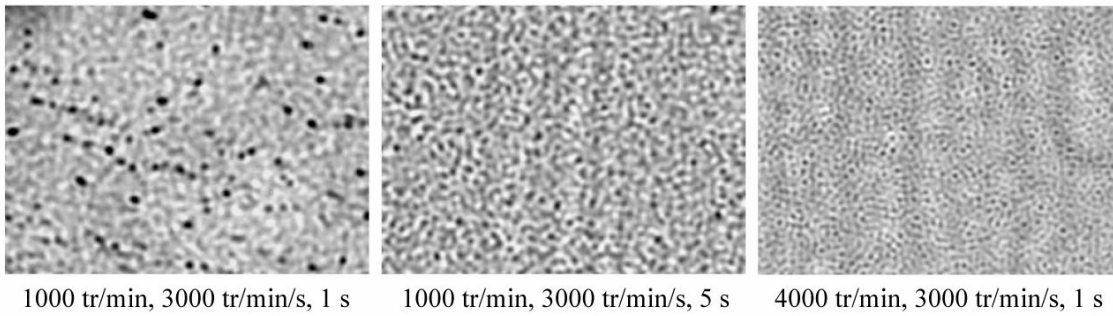


FIG. 3.12 – Images au microscope optique en transmission de couches de MMONS ( $d=0,02$  -  $s=5$ ) avec différents paramètres de dépôt (Le grossissement est le même sur les trois images.)

supérieure à  $0,5 \mu\text{m}$ . C'est pourquoi nous avons souvent utilisé plutôt la microscopie confocale pour visualiser les agrégats.

### Microscopie confocale

Les images de microscopie confocale ont été réalisées à l'Institut Albert Bonniot (UJF) grâce à Yves Usson. Voici le principe d'un microscope confocal: un laser focalisé par un objectif de microscope balaie l'échantillon, le signal de fluorescence ou de réflexion issu de ce dernier est collecté par le même objectif. Un diaphragme permet ensuite de rejeter la lumière issue de régions hors du point focal. Il est possible de montrer que la résolution d'un tel montage est améliorée (d'un facteur  $\sqrt{2}$ ) par rapport à l'utilisation d'un détecteur ou d'un éclairage large. De plus, grâce à son diaphragme qui élimine la lumière ne provenant pas du plan focal, un microscope confocal possède la capacité de discriminer les objets en profondeur, ce que ne peut faire les microscopes classiques [101, 102]. Il est possible de faire des images confocales soit en fluorescence soit en réflexion (pour les composés organiques qui fluorescent peu).

La figure 3.13 montre une image de fluorescence d'une couche de MMONS obtenue au microscope confocal. Comme seules les nanocristallites fluorescent, on peut les distinguer clairement d'éventuels trous de la matrice. La résolution du microscope confocal est typiquement de  $200 \text{ nm}$  pour un laser He-Ne, ce qui ne permet pas de caractériser fidèlement les nanocristallites de NPP.

### Microscope électronique à balayage

Nous avons utilisé le microscope électronique à balayage (MEB) dans le but de visualiser les nanocristaux de NPP dont les tailles sont souvent inférieures à  $100 \text{ nm}$ . On distingue habituellement 2 types d'électrons: les électrons secondaires et les électrons rétrodiffusés. Les électrons secondaires sont attachés aux atomes de l'échantillon par suite d'ionisations. Ils sont très peu énergétiques et ne peuvent provenir que d'une faible profondeur à la



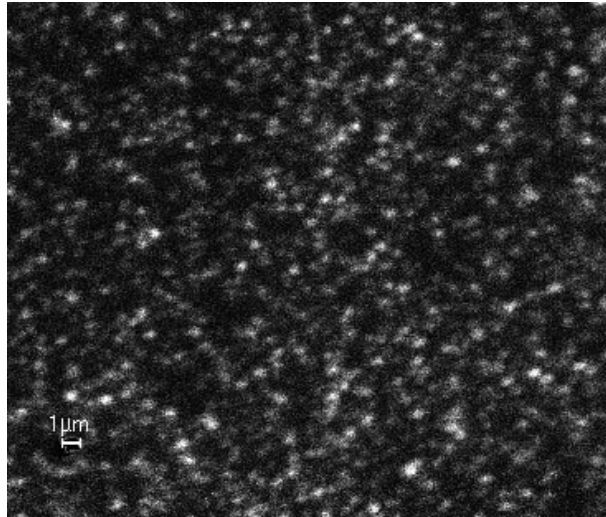


FIG. 3.13 – Image en microscopie confocale de fluorescence d'une couche de MMONS

surface de l'échantillon. Donc ils n'apportent qu'une information sur le relief de surface. Au contraire, les électrons rétrodiffusés ont subi des chocs élastiques dans un matériau et fournissent une information qui dépend théoriquement du numéro atomique  $Z$  de ses constituants. Cependant, en pratique, cette technique est plutôt sensible à la topographie de surface des couches et l'information de composition ne constitue qu'une faible partie du signal détecté, alors que les aspérités de surface influent fortement sur le contraste. On obtient donc principalement une information de relief.

La figure 3.14 donne les images MEB obtenues sur des couches de NPP de concentrations croissantes. Le détecteur utilisé est sensible à la fois aux électrons secondaires et aux électrons rétrodiffusés.

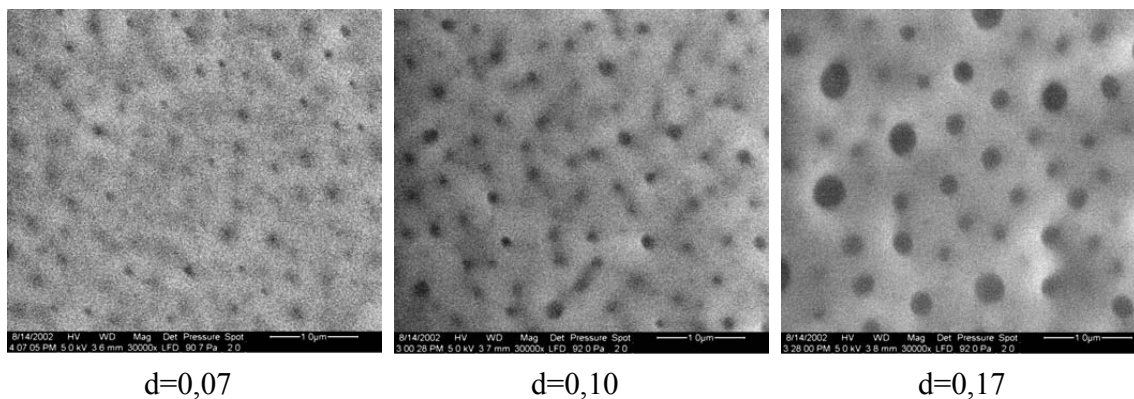


FIG. 3.14 – Images obtenues au microscope électronique à balayage de couches de NPP de concentrations croissantes (Taux de solvant:  $s=5$  - Conditions de dépôt: 4000 tr/min, 3000 tr/min/s, 3 s)

Il semble y avoir des trous sur la surface des couches. Relativement peu nombreux à faible concentration, ils deviennent plus nombreux et plus larges lorsque la concentration en NPP augmente (allant jusqu'à 1  $\mu\text{m}$  de diamètre pour  $d=0,2$ ). Pourtant, nous n'avons pas observé de trous sur les couches obtenues avec d'autres molécules organiques. L'observation de trous dans le cas du NPP peut être expliquée de la façon suivante: comme les couches de NPP contiennent des concentrations de molécules très fortes – que l'on ne peut pas atteindre avec d'autres composés organiques (les concentrations maximales valent habituellement  $d=2 \cdot 10^{-2}$ ) – nous pensons qu'il existe une forte proportion de molécules dispersées dans le réseau sol-gel qui entrave la formation de ce dernier. Ainsi la matrice n'est que faiblement réticulée et reste fragile. De grosses cristallites peuvent donc se former et s'arracher de la couche en y laissant des trous. On peut aussi imaginer qu'il y a sublimation des molécules de NPP. L'origine exacte de ce phénomène reste à être éclaircie.

Les tailles des trous semblent reliées aux tailles des nanocristallites présentes dans la couche. On peut voir sur la figure 3.14 que le diamètre des tâches sombres augmente avec la concentration en molécules organiques. Nous avons vérifié, pour des cristallites d'environ 200 nm de diamètre (estimé à l'aide du microscope confocal), que les tâches sur l'image MEB sont de dimensions semblables. À partir des images MEB, nous pouvons donc obtenir une estimation des tailles de nanocristaux dans les couches de NPP.

### Taille des particules

Nous donnons ci-dessous une évaluation des tailles des cristallites de NPP. L'incertitude de cette évaluation est importante car elle a été réalisée en mesurant seulement une dizaine d'agrégats jugés "représentatifs". Les tailles limites que nous avons pu mesurer sont d'environ 50 nm. Les résultats en fonction de la concentration  $d$  sont donnés dans le tableau 3.2. Nous avons également représenté le diamètre approximatif des nanocristaux

<b>Taux de solvant s=8</b> Concentration $d$	Diamètre moyen des cristallites	<b>Taux de solvant s=5</b> Concentration $d$	Diamètre moyen des cristallites
0,15	230 $\pm$ 20 nm	0,17	160 $\pm$ 20 nm
0,13	185 $\pm$ 20 nm	0,1	115 $\pm$ 20 nm
0,11	120 $\pm$ 20 nm	0,07	70 $\pm$ 10 nm
0,1	90 $\pm$ 10 nm		
0,08	60 $\pm$ 10 nm		
0,07	50 nm $\pm$ 10 nm		

TAB. 3.2 – Tailles des nanocristaux de NPP estimées à partir des images MEB (Conditions de dépôt: 4000 tr/min, 3000 tr/min/s, 3 secondes)

en fonction de la concentration ( $d$ ) sur la figure 3.15.

Un taux de solvant plus élevé rend possible la formation de cristallites plus grosses. En effet, comme le solvant ralentit la polymérisation du réseau sol-gel, la croissance des cristallites se produit alors dans un milieu moins confiné, ce qui conduit à des particules de

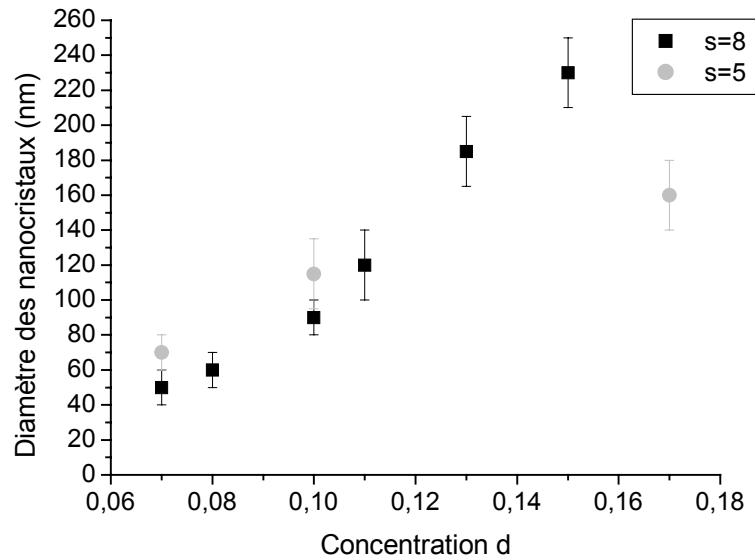


FIG. 3.15 – Diamètre approximatif des nanocristaux de NPP en fonction de la concentration  $d$

tailles plus grosses. À  $s=5$ , on ne peut obtenir des tailles supérieures à 160 nm, même en augmentant la concentration  $d$ . Si on augmente la concentration  $d$ , on aboutit à une couche qui cesse d'être transparente car elle contient des cristaux et des trous micrométriques.

### Distance inter-cristallite

À partir des valeurs de densité moléculaire et de diamètre des particules, nous pouvons estimer la distance moyenne entre les agrégats, si l'on suppose que la densité de molécules à l'intérieur des cristallites est la même que celle dans le cristal massif. Dans le cristal massif de NPP, il y a 2 molécules par maille de  $543,8 \text{ \AA}^3$  de volume [98], ce qui donne une densité moyenne de  $N_{cristal}=3,7 \cdot 10^{21}$  molécules/cm<sup>3</sup>. Si toutes les cristallites ont le même rayon  $R$ , chaque cristallite contient  $4/3\pi R^3 N_{cristal}$  molécules. On peut alors obtenir la densité volumique de cristallites à partir de la densité moléculaire déterminée dans la section 3.2.2, si l'on ne tient pas compte des molécules isolées ne faisant pas partie d'agrégats. Dans le cadre de ces approximations, nous avons déduit la fraction du volume occupée par les cristallites organiques et la distance moyenne entre particules, qui figurent dans le tableau 3.3.

Sur les photos MEB, les distances inter-particules semblent bien plus importantes que celles que nous avons calculées. Il est possible que les cristallites enterrées plus profondément ne puissent être vues. Cependant, une explication très probable serait la présence d'une quantité non-négligeable de molécules dispersées dans les couches, alors que nous avons considéré dans le calcul que toutes les molécules étaient agrégées.

Taux de solvant s=8			Taux de solvant s=5		
Concentration $d$	Fraction volumique	Distance inter-cristallites	Concentration $d$	Fraction volumique	Distance inter-cristallites
0,15	21%	315 nm	0,17	22,5%	210 nm
0,13	18%	265 nm	0,1	20%	160 nm
0,11	19%	167 nm	0,07	16%	105 nm
0,1	17%	130 nm			
0,07	15%	80 nm			

TAB. 3.3 – Fraction volumique occupée par les cristallites et distance moyenne entre particules évaluées par calcul pour des couches de NPP (Conditions de dépôt: 4000 tr/min, 3000 tr/min/s, 3 secondes)

## Chapitre 4

# Propriétés optiques linéaires

Nous abordons dans ce chapitre la caractérisation en optique linéaire de nos couches. En particulier, nous verrons que celle-ci apportent des informations intéressantes sur la composition et la structure de nos couches.

### 4.1 Absorption

Les spectres d'absorption de nos couches ont été mesurés à l'aide d'un spectromètre Perkin Lambda 9. Nous avons adopté une largeur de fente correspondant à  $\Delta\lambda=2$  nm pour tous les spectres. Dans cette section, nous présentons tout d'abord l'allure des spectres pour les 2 molécules. Puis, nous présentons l'évolution des spectres d'absorption des couches en fonction de la concentration de NPP ( $d$ ).

#### 4.1.1 Allure des spectres d'absorption des nanocristallites en couches minces

Les spectres d'absorption des couches minces de MMONS et de NPP, comparés aux spectres de ces molécules en solution, sont consignés dans la figure 4.1. On observe que les spectres d'absorption des nanocristallites en couche mince et des molécules en solution présentent la même bande principale. Cela indique que les molécules ne sont pas modifiées chimiquement pendant l'élaboration de la couche mince et qu'il n'y a pas d'effet notable des interactions entre molécules.

Dans le cas du MMONS, la bande d'absorption se superpose à un signal de diffusion dû à la taille importante des cristallites formées dans la couche (plus de 300 nm de diamètre). De plus, la bande d'absorption des cristallites est fortement élargie par rapport à celle de la solution. Cet élargissement pourrait provenir de l'épaisseur importante des cristallites: si leur densité optique est suffisante pour saturer localement l'absorption, la lumière incidente sur une cristallite serait totalement absorbée sur un domaine spectral plus ou moins large en fonction de son épaisseur. Dans ce cas, l'allure du spectre d'absorption global dépend de la distribution de taille des cristallites et paraîtra élargi. D'autre part, on remarque que le spectre d'absorption des nanocristallites est décalé vers le rouge. Un décalage similaire a

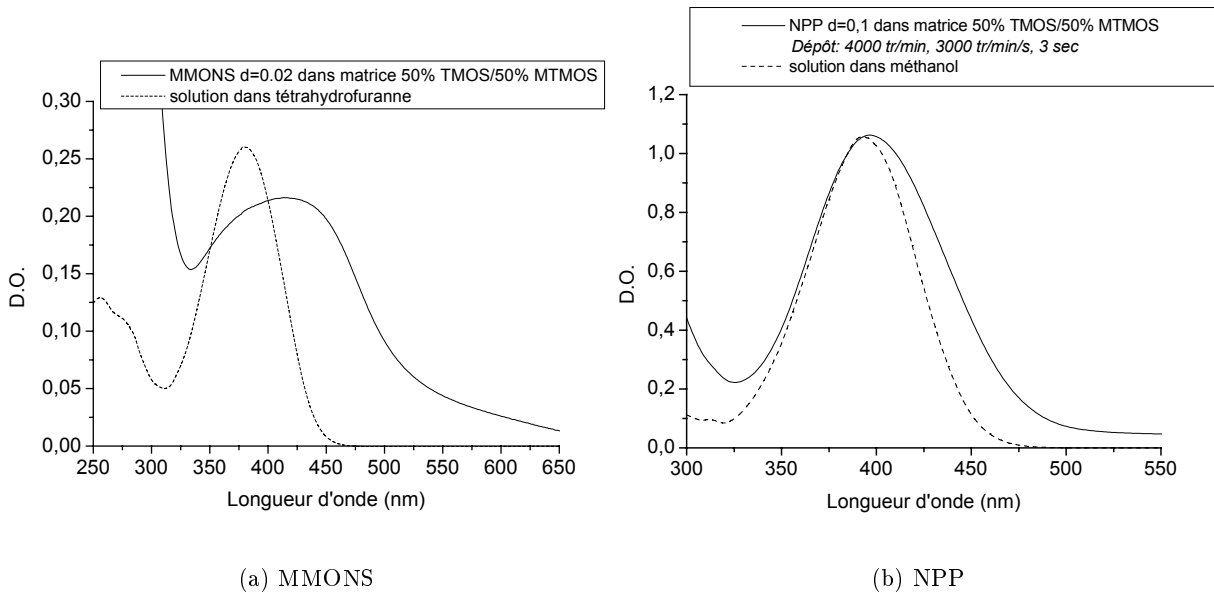


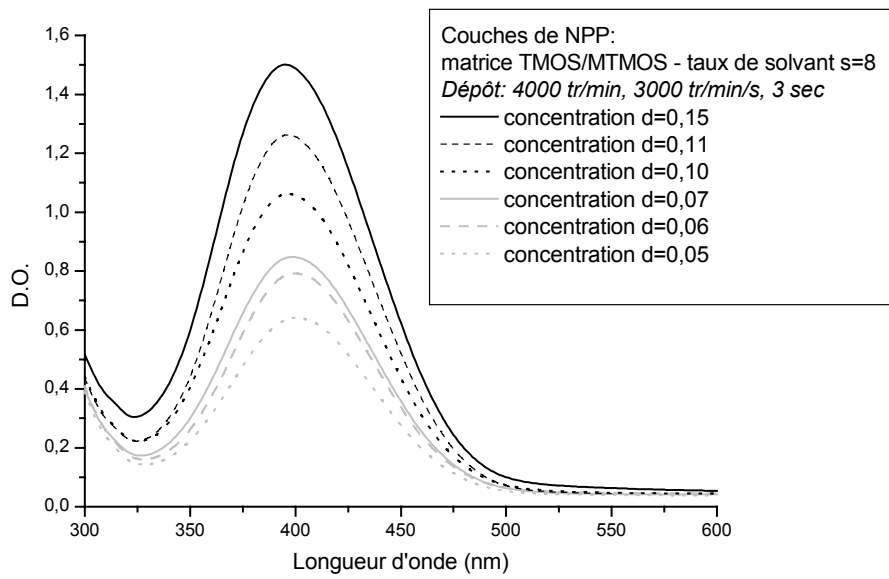
FIG. 4.1 – Spectres d'absorption de couches minces de nanocristallites organiques comparés aux spectres des molécules correspondantes en solution (les hauteurs des spectres des solutions ont été réajustées)

déjà pu être observé dans le cristal de MMONS [103]. Il peut être attribué aux interactions  $\pi - \pi$  entre les molécules. En effet, dans le cristal, les plans aromatiques des molécules de MMONS sont empilés et très proches, favorisant la délocalisation de l'excitation sur plusieurs molécules. Cela entraîne un abaissement de l'énergie de l'état excité et un décalage du spectre d'absorption de 128 nm. Dans les nanocristallites, de tels effets semblent également présents, mais le décalage n'est pas aussi prononcé.

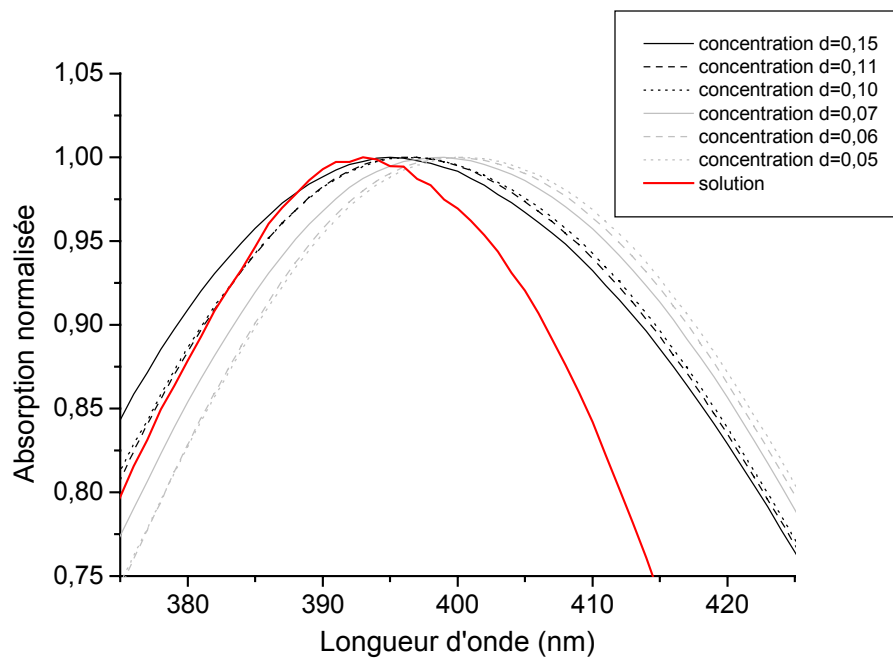
Dans le cas du NPP, la bande d'absorption des nanocristallites est un peu plus large que celle de la solution et légèrement décalée vers les grandes longueurs d'onde, de façon similaire au MMONS. Pour expliquer ces observations, il est possible d'invoquer des couplages intermoléculaires dans les agrégats de NPP qui ont pour conséquences un effet bathochromique et un éclatement des niveaux électroniques. Ces effets sont cependant relativement faibles, car les spectres de la solution et des nanocristaux restent très semblables.

#### 4.1.2 Spectre d'absorption en fonction de la concentration dans les couches de NPP

Les spectres d'absorption d'une série d'échantillons de NPP de concentration croissante sont présentés sur la figure 4.2(a). Les mêmes spectres normalisés, auxquels nous avons ajouté le spectre du NPP en solution, sont repris sur la figure 4.2(b). Ces spectres ont été obtenus sur des couches de taux de solvant  $s=8$  qui ont été observées au MEB et dont les tailles approximatives des agrégats sont indiquées dans le tableau 3.2.



(a)



(b) les mêmes spectres normalisés

FIG. 4.2 – Spectres d'absorption de couches de NPP de différentes concentrations. Pour mieux voir le décalage spectral, ces courbes sont normalisées (en bas)

On observe deux conséquences principales de l'augmentation de concentration en NPP sur le spectre: un décalage de la bande d'absorption vers le bleu et un élargissement de celle-ci. Il semble peu probable que ce décalage soit dû à la localisation de l'excitation dans les

agrégats, car, pour nos nanocristaux, ces effets se poursuivent jusqu'à des tailles très grosses (100 à 200 nm) par rapport aux longueurs de cohérence des excitons [104]. Des décalages de bande d'absorption dans des nanocristaux organiques de tailles comparables aux nôtres ont été mis en évidence dans plusieurs travaux où un déplacement des bandes vers le rouge est observé lorsque les tailles augmentent [105–108]. Les explications invoquées sont les suivantes: lorsque les particules diminuent en taille, la proportion de molécules situées à la surface de la cristallite augmente et, en même temps, on peut penser que la maille cristalline se relâche. Ces deux effets entraîneraient une réduction des interactions entre les molécules. Une autre possibilité consiste à considérer l'effet de solvatation subi par les molécules qui change en fonction de la taille de l'agrégat, modifiant le champ électrique local qu'elle ressent.

Dans notre cas, il est difficile de déterminer si de tels effets ont lieu. Nous croyons cependant qu'il n'existe pas d'effet de taille dans nos matériaux et que le décalage du spectre est à attribuer essentiellement à une simple redistribution des proportions de molécules dispersées par rapport aux molécules formant des nanocristaux. En effet, lorsque la concentration en NPP augmente, le maximum de la bande d'absorption se déplace entre celui correspondant aux couches les moins concentrées (maximum à 399 nm) et celui de la solution (maximum à 393 nm). Ainsi, il semble que la proportion de molécules isolées (ayant donc le même spectre que celui de la solution) est plus importante pour les couches très concentrées. Avec le NPP, on peut atteindre des concentrations  $d$  (0,1 à 0,2) bien supérieures à celles accessibles avec d'autres molécules ( $\sim 2 \cdot 10^{-1}$ ) en gardant des couches transparentes. Cela peut provenir de ce que le NPP établit des liaisons hydrogène, mais aussi iono-covalentes [62] avec le réseau sol-gel. La possibilité d'établir ces liaisons est défavorable à l'agrégation des molécules qui auront tendance à se lier individuellement aux chaînes de la matrice. Comme nous l'avons déjà mentionné dans la section 1.2.1 à propos du greffage des chromophores dans les polymères, de telles liaisons permettent d'obtenir des concentrations élevées. À mesure que la concentration  $d$  augmente, il semble vraisemblable que la proportion de molécules individuelles augmente aussi. Il est difficile d'évaluer la proportion de molécules isolées dans les couches à partir de ces spectres d'absorption, car nous ne connaissons pas la position de la bande d'absorption correspondant aux molécules nanocristallisées. Cependant, pour se faire une idée approximative, on peut supposer qu'il n'y a pas de molécules isolées dans les couches à  $d=0,05$ . Dans ce cas, dans la couche à  $d=0,15$ , environ 50% des molécules sont dispersées individuellement dans la matrice et ne font pas partie d'agrégats.

## 4.2 Évaluation de l'indice de réfraction des couches

Pour la détermination des indices de réfraction dans les couches minces, les méthodes les plus courantes utilisent une configuration d'onde guidée (méthode *m-lines*, par exemple). Cependant, nos couches ne peuvent guider la lumière car leur indice est plus faible que celui des substrats en verre. Nous nous sommes donc tournés vers une simple méthode de



réflectivité pour essayer d'évaluer les indices de réfraction. Nous avons également tenté d'en obtenir des valeurs approchées et leur dispersion spectrale par le calcul à partir des spectres d'absorption présentés dans la section précédente. Ici, nous présentons les résultats de ces efforts et les difficultés rencontrées.

#### 4.2.1 Mesures expérimentales: réflectivité

Nous avons mesuré les spectres de réflectivité de couches minces déposées sur une lame préalablement recouverte d'aluminium, en utilisant le spectromètre Perkin-Elmer Lambda 9 muni d'un module de réflectivité (voir schéma du trajet des rayons dans l'échantillon sur la figure 4.4). La couche d'aluminium est épaisse de 200 nm, ce qui la rend totalement réfléchissante à la lumière visible. La dépendance de la réflexion en fonction de la longueur d'onde pour une couche blanche ne contenant aucun dopant organique et une couche de NPP ( $s=5$ ,  $d=0,1$ ) est donnée sur la figure 4.3. Pour la couche non-dopée, les franges

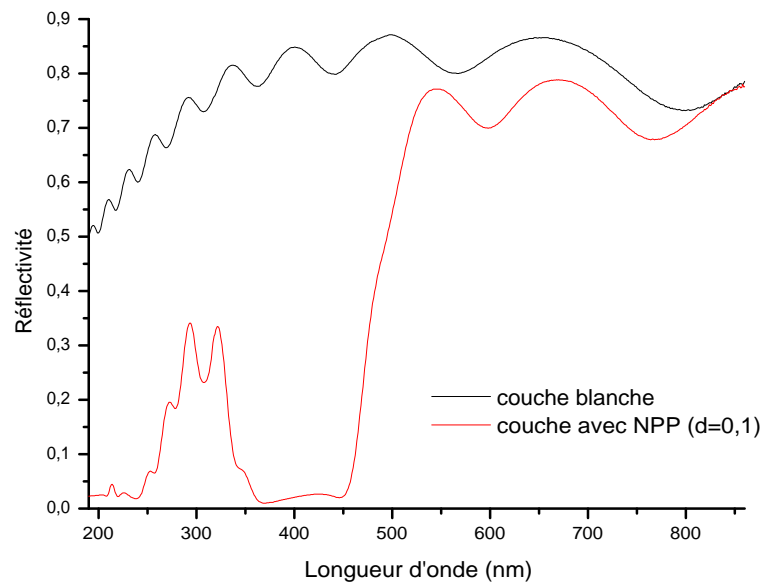


FIG. 4.3 – Réflectivité d'une couche de sol-gel non-dopée (blanche) et d'une couche de NPP (Taux de solvant  $s=5$ )

d'interférence dues aux réflexions multiples aux interfaces air/film et film/aluminium sont bien distinctes dans le visible et l'absorption ne devient gênante qu'en-dessous de 300 nm. On peut donc utiliser ces mesures pour déterminer l'indice de réfraction sur une large bande spectrale. Pour les couches de NPP au contraire, on distingue seulement 2 franges, car les longueurs d'onde inférieures à 500 nm sont fortement absorbées par les molécules de NPP. Il sera donc difficile de déterminer les indices des couches dopées par cette méthode.

### Expression de la réflexion

Le schéma de la figure 4.4 montre le chemin des rayons lumineux dans la couche mince.

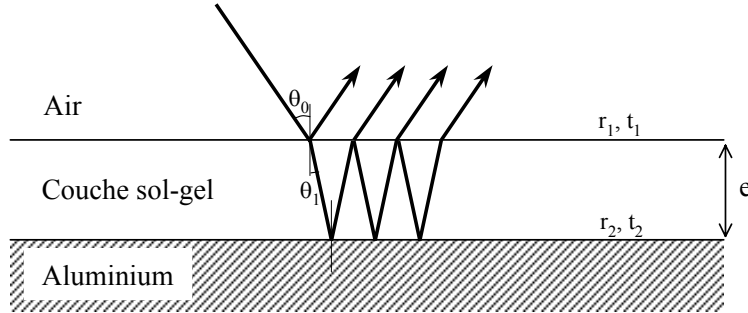


FIG. 4.4 – *Parcours et réflexions multiples des rayons lumineux dans le film mince déposé sur aluminium*

Dans le montage utilisé pour obtenir ces spectres, la lumière incidente n'est pas polarisée et l'angle d'incidence  $\theta_0$  vaut environ  $7^\circ$ . Nous considérerons une incidence normale ( $\theta_0 = 0$ ) car la différence est faible. Aux interfaces, les coefficients de réflexion de Fresnel s'expriment par:

- Interface air/film:  $r_1 = \frac{n-1}{n+1}$ ,  $t_1 = \frac{2}{n+1}$  (le coefficient de réflexion pour une onde se propageant du film vers la couche est  $r'_1 = -r_1$ )
- Interface film/alu:  $r_2 \simeq 1$ ,  $t_2 \simeq 0$  (la couche d'aluminium réfléchit presque totalement sur le domaine spectral considéré)

Pour connaître le coefficient de réflexion du système global, il faut sommer les amplitudes de toutes les ondes sortantes. On pose:  $\phi = 2\pi ne/\lambda$

$$\begin{aligned} r &= r_1 + t_1^2 r_2 e^{-i2\phi} + t_1^2 r_2^2 r'_1 e^{-i4\phi} + \dots \\ &= \frac{r_1 + r_2 e^{-i2\phi}}{1 + r_1 r_2 e^{-i2\phi}} \end{aligned}$$

Le coefficient de réflexion en intensité vaudra donc:

$$R = rr^* = \frac{r_1^2 + r_2^2 + 2r_1 r_2 \cos 2\phi}{1 + r_1^2 r_2^2 + 2r_1 r_2 \cos 2\phi}$$

Les maxima correspondent à  $\cos 2\phi = 1$  et les minima à  $\cos 2\phi = -1$ . On aura donc:

$$\begin{aligned} \text{un maximum si } \frac{4\pi}{\lambda} ne &= p\pi = 2k\pi && \text{avec } p, k \in \mathbb{Z} \text{ et } p \text{ pair} \\ \text{un minimum si } \frac{4\pi}{\lambda} ne &= q\pi = (2k+1)\pi && \text{avec } q, k \in \mathbb{Z} \text{ et } q \text{ impair} \end{aligned}$$

Pour traiter les courbes de réflectivité, nous déterminons tout d'abord l'ordre d'une frange loin de la résonance en utilisant les valeurs de  $\lambda$  de deux extremums successifs (on suppose pour cela que  $n$  et  $e$  ne changent pas entre ces 2 longueurs d'onde). Puis, les valeurs de l'indice aux longueurs d'onde correspondant à des extremums peuvent être calculées si l'on

connaît l'épaisseur de la couche. Cependant, les épaisseurs mesurées au profilomètre sont relativement imprécises (au moins 5% d'erreur) et certaines des couches ont des rugosités atteignant 50 nm. C'est pourquoi, on observe une certaine dispersion des mesures et cette méthode est peu fiable dans le cas de couches dopées.

### Analyse des résultats

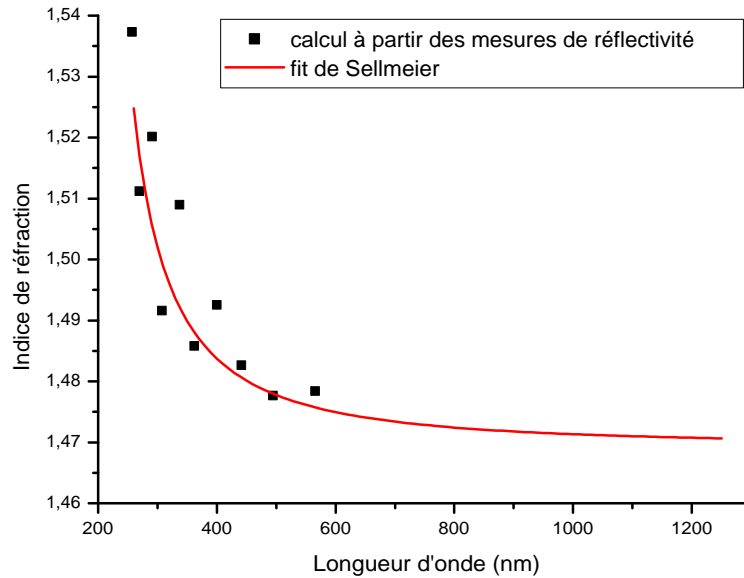


FIG. 4.5 – Indices de réfraction obtenus par les franges de réflexion et ajustement de Sellmeier

Dans le cas d'une couche sol-gel blanche ( $s=5$ ), la figure 4.5 montre les indices calculés ainsi qu'un fit de Sellmeier. La formule de Sellmeier que nous avons utilisé est la suivante [109]:

$$n(\lambda)^2 - 1 = A + \frac{q}{\lambda_{max}^{-2} - \lambda^{-2}}$$

où  $\lambda_{max}$  est la longueur d'onde de la résonance principale et  $A$  est une constante prenant en compte la contribution des autres oscillateurs. Cette formule permet de prédire la dispersion de l'indice. Elle découle de l'équation de l'oscillateur de Lorentz et ne constitue une bonne approximation que dans le cas d'une résonance unique et pour des longueurs d'onde assez éloignées de  $\lambda_{max}$ . Elle convient donc pour estimer l'indice du sol-gel pur dans le visible, puisque le maximum de sa bande d'absorption se situe vers 200 nm.

Dans le cas de couches dopées par du NPP, deux problèmes se posent:

- Les positions des franges d'interférence dans le spectre de réflectivité ne peuvent être déterminées avec précision, car les franges sont perturbées par l'absorption.
- La présence de cette résonance va induire une forte dispersion de la valeur de l'indice et des difficultés pour déterminer les ordres des extremums.

- Nous n'avons accès qu'à 2 franges, ce qui donne au mieux l'indice à 3 longueurs d'onde différentes. On ne peut donc effectuer un fit de Sellmeier comme pour les couches blanches.

Nous allons donc tout d'abord évaluer l'indice des couches dopées par le calcul à partir des spectres d'absorption des couches de NPP, en utilisant les relations de Kramers-Kronig, puis nous tenterons de les corrélérer aux mesures de réflectivité.

### 4.2.2 Calcul de Kramers-Kronig

Les relations de Kramers-Kronig dérivent des propriétés des fonctions analytiques dans le plan complexe. Elles relient les parties réelles et imaginaires de ces fonctions. Grâce à la condition de causalité, les fonctions telles que la susceptibilité  $\chi(\omega)$ , la permittivité  $\epsilon(\omega)$  ou l'indice complexe  $\tilde{n}(\omega)$  sont analytiques. Dans le cas de l'indice complexe,  $\tilde{n} = n + i\kappa$ , les relations de Kramers-Kronig peuvent alors s'écrire:

$$n(\omega_0) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{+\infty} \frac{\omega \kappa(\omega)}{\omega^2 - \omega_0^2} d\omega \quad (4.1)$$

$$\kappa(\omega_0) = \frac{2\omega_0}{\pi} P \int_0^{+\infty} \frac{n(\omega)}{\omega^2 - \omega_0^2} d\omega \quad (4.2)$$

On utilise ici les parties principales des intégrales désignées par la lettre  $P$ :

$$P \int_0^{+\infty} \frac{\omega \kappa(\omega)}{\omega^2 - \omega_0^2} d\omega = \lim_{\rho \rightarrow 0} \left\{ \int_0^{\omega_0 - \rho} \frac{\omega \kappa(\omega)}{\omega^2 - \omega_0^2} d\omega + \int_{\omega_0 + \rho}^{+\infty} \frac{\omega \kappa(\omega)}{\omega^2 - \omega_0^2} d\omega \right\}$$

Le coefficient  $\kappa$  se déduit des spectres d'absorption et de l'épaisseur de la couche par l'expression suivante:

$$\kappa = \frac{\lambda \ln 10 DO}{4\pi e}$$

où  $DO$  est la densité optique mesurée et  $e$  l'épaisseur.

Pour être parfaitement exacte, la formule 4.1 nécessite la connaissance du spectre d'absorption sur un domaine de fréquences infini (de 0 à  $+\infty$ ). Or, nous ne disposons de mesures que sur un domaine limité autour de la bande d'absorption des chromophores dans le visible. Nous devons donc introduire (à la place du 1) un indice  $n_f$  pour rendre compte des autres contributions provenant des bandes d'absorption de la matrice sol-gel et des molécules organiques dans l'UV. L'évaluation de ce terme est d'une importance primordiale.

### Evaluation des autres contributions

Nous adoptons la méthode décrite par Prêtre *et al.* [110] qui fournit l'expression de l'indice d'un milieu composite chromophores/polymère en fonction des indices de ses constituants. Elle est basée sur l'équation de Lorenz-Lorentz (analogue dans le domaine optique de la relation de Clausius-Mossotti) qui relie l'indice de réfraction à la polarisabilité  $\alpha$  de la molécule:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} N\alpha$$

où  $N$  est le nombre de molécules par unité de volume. On peut faire comme si notre matériau composite est formé d'une seule espèce dont chaque élément contient un chromophore associé à une portion de la matrice (composé d'un nombre  $k$  d'unités de répétition,  $k$  dépendant de la densité de chromophores). Le nombre par unité de volume et la polarisabilité de tels éléments vont donc déterminer l'indice du matériau. Comme la polarisabilité de l'ensemble "*chromophore + portion de chaîne sol-gel*" est la somme des polarisabilités de chaque partie, l'expression suivante pourra être écrite:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{N_{ens}}{N_{NPP\chi}} \frac{n_{NPP\chi}^2 - 1}{n_{NPP\chi}^2 + 2} + \frac{N_{ens}}{N_{sol-gel}} \frac{n_{sol-gel}^2 - 1}{n_{sol-gel}^2 + 2} \quad (4.3)$$

où  $N_{ens}$  est la densité de l'ensemble ( $NPP + k$  unités de répétition de la matrice) dans notre matériau composite,  $N_{NPP\chi}$  est la densité de molécules dans un cristal massif de NPP et  $N_{sol-gel}$  la densité de  $k$  unités de répétition dans un matériau sol-gel non-dopé. Pour les indices:  $n_{NPP\chi}$  est l'indice du cristal de NPP (comme celui-ci est très anisotrope, on prendra une moyenne orientationnelle des indices selon les 3 axes:  $n_{NPP\chi} = \sqrt{n_X^2/3 + n_Y^2/3 + n_Z^2/3}$ , les valeurs de ces indices étant données dans la littérature [111]) et  $n_{sol-gel}$  est l'indice de la matrice sol-gel non-dopée que nous avons obtenu dans le paragraphe précédent.

Le facteur du premier terme de l'équation 4.3 peut être aisément calculé par le rapport de la densité de chromophores dans nos couches (déterminée par absorption, voir paragraphe 3.2.2) par celle du cristal ( $N_{NPP\chi}=3,7$  molécules/cm<sup>3</sup>). Le facteur du second terme est plus difficile à évaluer. On peut écrire les densités volumiques sous la forme:  $N = \mathcal{N}_A \rho / M_{mol}$  avec  $\mathcal{N}_A$  le nombre d'Avogadro,  $\rho$  la masse volumique et  $M_{mol}$  la masse molaire du composé. Le facteur du second terme s'écrira ainsi:

$$\frac{N_{ens}}{N_{sol-gel}} = \frac{\rho}{\rho_{sol-gel}} \frac{M_k \text{ unités}}{M_{NPP} + M_k \text{ unités}}$$

En supposant que les masses volumiques sont identiques et que la proportion de molécules organiques dans la solution ( $d$ ) est conservée dans la couche mince, on obtient:

$$\frac{N_{ens}}{N_{sol-gel}} = \frac{M_1 \text{ unité}}{M_1 \text{ unité} + dM_{NPP}}$$

La masse molaire d'une unité de répétition dépend du degré de réticulation. On supposera que le matériau ne contient que des chaînes siloxanes linéaires (unité de répétition = SiO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>).

On peut maintenant déterminer la valeur du fond associé aux résonances du NPP dans l'UV et à la contribution de la matrice. Le fond constant dû aux autres résonances du NPP peut être obtenu à partir des coefficients de Sellmeier du cristal de NPP [111]:  $n_{fNPP} = 1,71$ . La contribution de la matrice sera donnée par l'indice des couches non-dopées  $n_{blanche}$  que nous avons évalué précédemment.

$$\frac{n_f(\lambda)^2 - 1}{n_f(\lambda)^2 + 2} = \frac{N}{N_{NPP\chi}} \frac{1,71^2 - 1}{1,71^2 + 2} + \frac{77}{77 + d \times 206} \frac{n_{blanche}(\lambda)^2 - 1}{n_{blanche}(\lambda)^2 + 2}$$

### Confrontation du calcul avec les mesures expérimentales

Finalement, l'indice de réfraction des couches de NPP se calculerait par:

$$n(\lambda_0) = n_f(\lambda_0) + \frac{\lambda_0^2 \ln 10}{2\pi^2 e} P \int_{300nm}^{600nm} \frac{DO(\lambda)}{\lambda_0^2 - \lambda^2} d\lambda$$

Le résultat de ce calcul est montré pour 3 échantillons de NPP de caractéristiques différentes sur la figure 4.6.

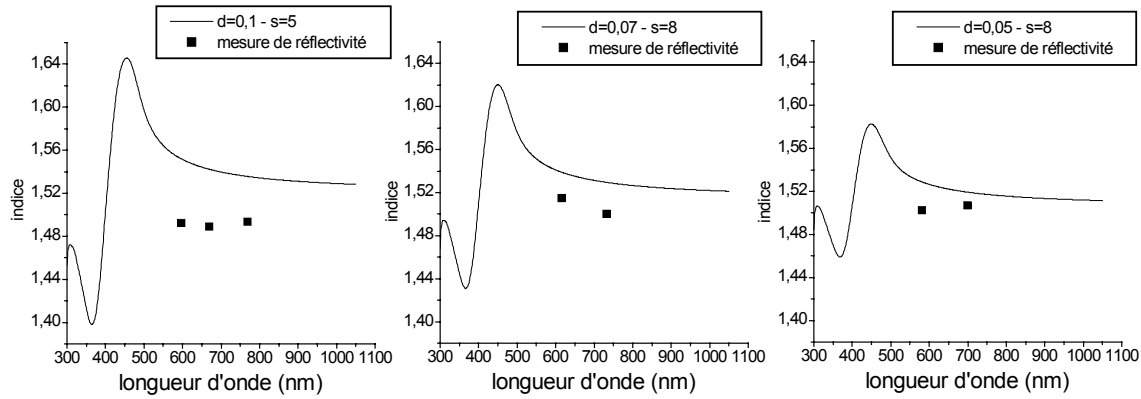


FIG. 4.6 – Calcul de l'indice de réfraction par la relation de Kramers-Kronig pour des couches dopées par du NPP sans prendre en compte la porosité. Confrontation avec les mesures de réflectivité.

On voit qu'un problème spécifique se pose dans le cas de nos couches sol-gel. En effet, contrairement aux polymères organiques dopés qui sont très denses, nos couches ne contiennent pas seulement des chromophores organiques et des chaînes siloxanes, mais également beaucoup de trous et de pores. Cette porosité aura pour effet d'abaisser l'indice effectif. Relativement faible dans les couches sol-gel non-dopées [65,83], la porosité devient plus importante quand la concentration de molécules organiques augmente (les observations au MEB révèlent de nombreux trous, voir paragraphe 3.2.3). On ne peut donc pas en tenir compte à travers les mesures sur les couches non-dopées. C'est pourquoi il est en réalité plus faible que ce qui nous donne le calcul du paragraphe précédent. Sur la figure 4.6, les points représentant les résultats des mesures de réflectivité sont effectivement situés en-dessous des courbes calculées en considérant uniquement la matrice et la phase organique. On peut introduire, dans l'expression de l'indice ci-dessus, une contribution négative constante liée à l'effet de porosité:

$$n(\lambda_0) = n_f(\lambda_0) - \Delta n_{pores} + \frac{\lambda_0^2 \ln 10}{2\pi^2 e} P \int_{300nm}^{600nm} \frac{DO(\lambda)}{\lambda_0^2 - \lambda^2} d\lambda$$

Les ajustements des points expérimentaux, montrés sur la figure 4.7, donnent alors des va-

leurs de  $\Delta n_{pores}$  que nous résumons dans le tableau ci-dessous:

Caractéristique de la couche	$\Delta n_{pores}$
d=0,1 - s=5	0,05
d=0,07 - s=8	0,026
d=0,05 - s=8	0,018

Les valeurs de  $\Delta n_{pores}$  semblent montrer que plus la concentration est élevée, plus la po-

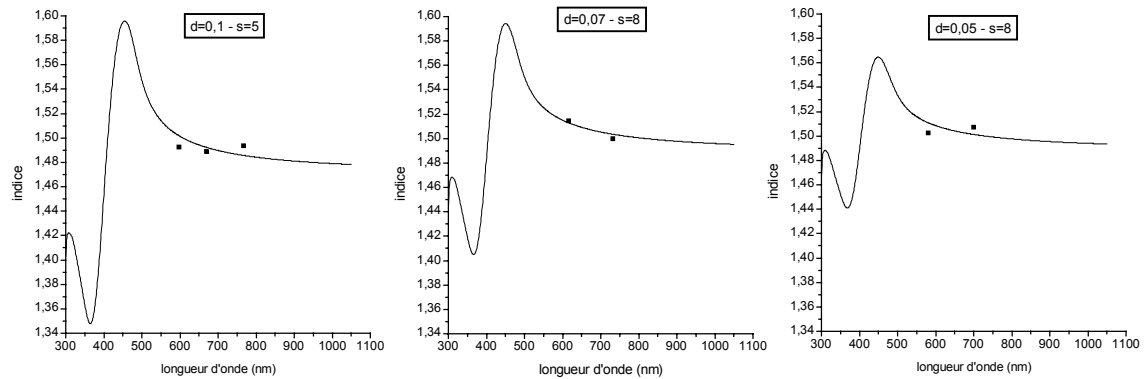


FIG. 4.7 – Réajustement des courbes calculées sur les points expérimentaux à l'aide d'une constante  $\Delta n_{pores}$  qui rend compte de la porosité.

rosité est importante. Cela est en accord avec ce que nous avons observé au MEB et peut s'expliquer par le fait que la présence d'organique gêne la condensation de la matrice qui laisse alors plus de lacunes.

En résumé, les mesures de réflectivité, dans le cas de couches dopées, ne permettent pas d'obtenir des valeurs très précises de l'indice à cause de l'absorption du matériau. Le calcul de l'indice se heurte lui au problème de la porosité des couches qui tend à abaisser l'indice d'une quantité difficile à estimer. Cependant, cette approche présente tout de même un intérêt, car, à partir d'une valeur précise de l'indice à une longueur d'onde, elle nous permettrait d'en connaître la dispersion sur un large domaine spectral. Il serait donc nécessaire d'utiliser une méthode (ellipsométrie, par exemple) pour déterminer plus précisément la valeur de l'indice (à une longueur d'onde au moins).





## Chapitre 5

# Méthodes expérimentales d'orientation et de caractérisation non linéaire

Dans ce chapitre, nous présentons tout d'abord quelques considérations générales sur les techniques expérimentales que nous avons mis en œuvre pour orienter nos couches et mesurer leur propriétés optiques non linéaires. Puis, nous décrirons concrètement le dispositif expérimental utilisé.

### 5.1 Polarisation par décharge corona

Pour appliquer un champ électrique au travers d'une couche mince, on utilise généralement deux méthodes: soit la couche est mise en contact avec deux électrodes conductrices, soit on utilise une décharge corona. Les avantages respectifs de ces 2 méthodes sont résumés dans le tableau 5.1.

DÉCHARGE CORONA	ÉLECTRODES DE CONTACT
Mise en œuvre technologique aisée	Contrôle précis de la valeur du champ appliqué
Insensible aux impuretés et défauts (qui ne causent pas de court-circuits) → <b>Champ plus fort sans claquage</b>	Commutation rapide: mesure de dynamiques

TAB. 5.1 – *Comparaison entre la polarisation par décharge corona et avec électrodes de contact*

La décharge corona consiste à produire un claquage partiel de l'air à pression atmosphérique, afin de déposer des charges sur la surface de la couche. Du fait de la faible conductivité de surface des matériaux étudiés (polymères, verres sol-gel), une fuite de courant localisée n'a d'effet que sur les charges de surface situées dans le voisinage immédiat du point de fuite. Ainsi, la présence de défauts ne cause qu'un dommage localisé et non pas un court-circuit susceptible de détruire entièrement le dispositif comme dans le cas d'électrodes de contact. C'est pourquoi un champ important, proche de la limite de claquage diélectrique du matériau étudié, est facilement applicable par méthode corona, ce qui permet d'obtenir des susceptibilités non linéaires plus élevées [112–114]. De plus, il est en général possible de polariser des couches polymères déposées sur de simples lames de verre, celles-ci s'étant révélées suffisamment conductrices. Pour ces raisons, la décharge corona est devenue une méthode de polarisation très populaire pour orienter les couches organiques amorphes.

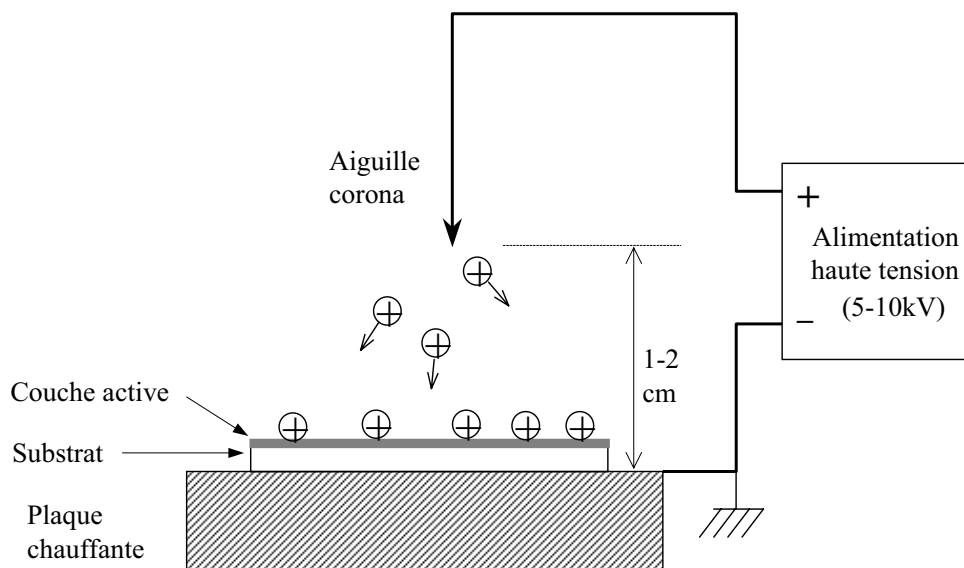


FIG. 5.1 – *Dispositif de polarisation par décharge corona*

Un montage typique de polarisation corona est montré sur la figure 5.1. Le principe des décharges corona ainsi que ses applications courantes sont présentées dans les références [115–117]. J'en donne ici un rapide rappel. Une source corona permet à la fois de créer des charges et de produire le champ qui les transporte jusqu'à la surface. Selon les dimensions de la surface à charger, il peut s'agir d'un point unique (aiguille), d'un fil fin (quelques dizaines de  $\mu\text{m}$  de diamètre) ou d'une grille, que l'on porte à un potentiel de 5 à 10 kV avec une polarité positive ou négative. Des études expérimentales tendent à prouver qu'il y a peu d'influence de la polarité sur l'efficacité de polarisation [118]. Dans le cas d'un potentiel positif (que nous avons utilisé), les électrons sont attirés par l'électrode, entraînant la création d'ions positifs (dans l'air, il s'agit principalement d'ions  $H_3O^+$  auxquels sont attachées plusieurs molécules d'eau; ils sont donc volumineux et ne peuvent

pénétrer dans la couche [119]). Ces ions vont ensuite suivre les lignes de champ jusqu'à des régions de bas potentiel, c'est-à-dire le substrat. Il faut typiquement quelques secondes pour charger un isolant et atteindre une valeur de saturation du potentiel de surface. La tension nécessaire pour établir l'effet corona dépend des conditions atmosphériques et des dimensions géométriques de l'électrode (typiquement 5 kV). Lorsqu'on atteint ce potentiel, le courant entre l'électrode et la masse subit une augmentation brusque de 4 ordres de grandeur, passant de quelques pA à quelques  $\mu\text{A}$ . Comme l'air est un bon isolant, les ions forment une zone de charge d'espace entre l'électrode et le substrat. Le courant étant limité par cette charge d'espace, il dépend quadratiquement de la haute tension.

Le champ électrique effectivement appliqué à travers une couche mince par décharge corona dépend du potentiel de surface et de l'épaisseur de la couche. Sa valeur est donc assez difficile à connaître. Plusieurs approches ont été utilisées pour l'évaluer de manière directe ou indirecte. Les travaux cités ci-dessous ont tous concerné des couches polymères de PMMA dopées ou fonctionnalisées avec des molécules non linéaires.

Voici d'abord quelques exemples d'évaluations indirectes de ce champ. Mortazavi *et al* ont mesuré la diminution de la bande d'absorption des molécules dopantes causée par leur alignement perpendiculairement à la couche. Cela permet d'évaluer le paramètre d'ordre créé par le champ électrique, puis d'en déduire l'énergie d'interaction entre les molécules polaires et le champ. Grâce à cette énergie d'interaction, ils ont pu estimer le champ effectif à  $320 \text{ V}/\mu\text{m}$  (épaisseur  $6 \mu\text{m}$ ) [113]. En comparant l'effet électro-optique obtenu sur le même matériau soumis à un champ appliqué par électrodes de contact ou à une décharge corona, Hill *et al* ont estimé le champ effectif créé par décharge corona à  $242 \text{ V}/\mu\text{m}$  (épaisseur  $3 \mu\text{m}$ ), tandis qu'en utilisant des électrodes, le champ maximal qu'ils ont pu appliquer sans dommage était seulement de  $50 \text{ V}/\mu\text{m}$  [114]. Enfin, l'électrochromisme des molécules dopantes peut aussi être utilisé pour évaluer le champ électrique interne. En effet, durant l'application du champ, le maximum d'absorption se déplace vers le rouge. La mesure de ce décalage spectral fournit une estimation du champ appliqué. Page *et al.* ont trouvé pour ce dernier une valeur de 200-240  $\text{V}/\mu\text{m}$  [120].

Il est également possible de mesurer directement le potentiel à la surface de la couche, comme l'a fait Liu [121]. La sonde d'un voltmètre électrostatique fut placée proche de la surface de la couche. Une forte variation du potentiel de surface au passage de la température de transition vitreuse a été mesurée, car la conductivité du polymère augmente fortement au passage de  $T_g$  [122]. Le champ appliqué varie donc de  $100 \text{ V}/\mu\text{m}$  pour une température de  $78^\circ$  inférieure au  $T_g$  à  $73 \text{ V}/\mu\text{m}$  pour  $74^\circ$  au-dessus du  $T_g$  (épaisseur  $3,8 \mu\text{m}$ ).

Si l'on coupe la haute tension, le potentiel de surface ne va généralement pas s'annuler immédiatement. Sa durée de persistance dépend de la nature des ions créés par la décharge corona et de celle de la couche. L'évolution temporelle de celui-ci a fait l'objet de quelques études. Dans l'article de Hampsch *et al.* [123], il est montré que la décroissance du signal de second-harmonique, après coupure de la haute tension appliquée sur la pointe corona, est essentiellement déterminée par la persistance de la charge surfacique, laquelle diffère selon

l'atmosphère (He, N<sub>2</sub>, air) dans laquelle a lieu la polarisation. La durée de persistance du champ dépend de la possibilité pour les ions de pénétrer dans la couche.

## 5.2 Génération de second-harmonique en couche mince

La génération de second-harmonique sera utilisée tout le long de notre travail pour sonder l'apparition de la réponse non linéaire qui indique le degré d'orientation des nanocristallites. Il convient donc de préciser un peu comment ce signal harmonique prend naissance ainsi que la façon dont il dépend des différents paramètres de l'expérience. Nous limitons cette description à quelques remarques élémentaires, car l'objectif du travail qui suit a surtout consisté à comprendre les phénomènes qui gouvernent l'orientation sous champ électrique dans nos matériaux, et non pas à évaluer leurs performances en mesurant les coefficients non linéaires obtenus.

### 5.2.1 Équation de propagation dans un milieu non linéaire

En utilisant les équations de Maxwell, on voit que la polarisation non linéaire apparaît comme un terme source de l'équation de propagation de l'onde de second-harmonique (on l'écrit ici en une dimension):

$$\frac{\partial^2 \vec{E}^{2\omega}}{\partial z^2} - \frac{n_{2\omega}^2}{c} \frac{\partial^2 \vec{E}^{2\omega}}{\partial t^2} = \mu_0 \frac{\partial^2 \vec{P}_{NL}^{2\omega}}{\partial t^2}$$

L'onde harmonique, solution de cette équation, peut alors être exprimée comme la somme de la solution générale de l'équation avec  $\vec{P}_{NL}^{2\omega}=0$  (c'est l'onde libre ou "*free wave*") et d'une solution particulière de l'équation complète (c'est l'onde liée ou "*bound wave*"). L'onde liée est générée au fur et à mesure de la propagation de l'onde fondamentale dans le milieu: elle suit donc exactement le même chemin que le fondamental et se propage à la même vitesse de phase ( $|\vec{k}_b| = 2\omega n_\omega/c$ ), tandis que libre se propage à la vitesse habituelle d'une onde à  $2\omega$  ( $|\vec{k}_f| = 2\omega n_{2\omega}/c$ ). Ces deux ondes peuvent donc interférer. L'intensité du signal de second-harmonique dépend donc de la phase entre ces deux ondes.

### 5.2.2 Franges de Maker

Les coefficients optiques non linéaires peuvent être déterminés par génération de 2<sup>nde</sup> harmonique en mesurant le signal harmonique en fonction de l'angle d'incidence du laser sur un échantillon à faces parallèles. C'est ce qu'on appelle la technique des franges de Maker. Comme notre montage de suivi *in situ* de la polarisation est basé sur le même principe, nous détaillons ci-après le calcul des franges de Maker.

Cette méthode a été modélisée en détail par Jerphagnon et Kurtz en 1970 [124] dans le cas de cristaux uniaxiaux. Bien que ce modèle présente des inexactitudes<sup>1</sup> qui ont été rectifiées plus tard [125], sa simplicité le rend très populaire. Dans les simulations qui

---

1. La biréfringence et l'absorption du matériau ne sont pas pris en compte et certaines simplifications exigent que la dispersion d'indice soit faible entre les fréquences  $\omega$  et  $2\omega$

suivent, nous nous sommes donc contentés du formalisme de Jerphagnon et Kurtz, mais les expressions originelles ont été adaptées au cas d'une couche mince où la présence d'un substrat est pris en compte, de façon similaire à ce qui est présenté par Kuzyk [126]. La situation considérée est illustrée sur la figure 5.2.

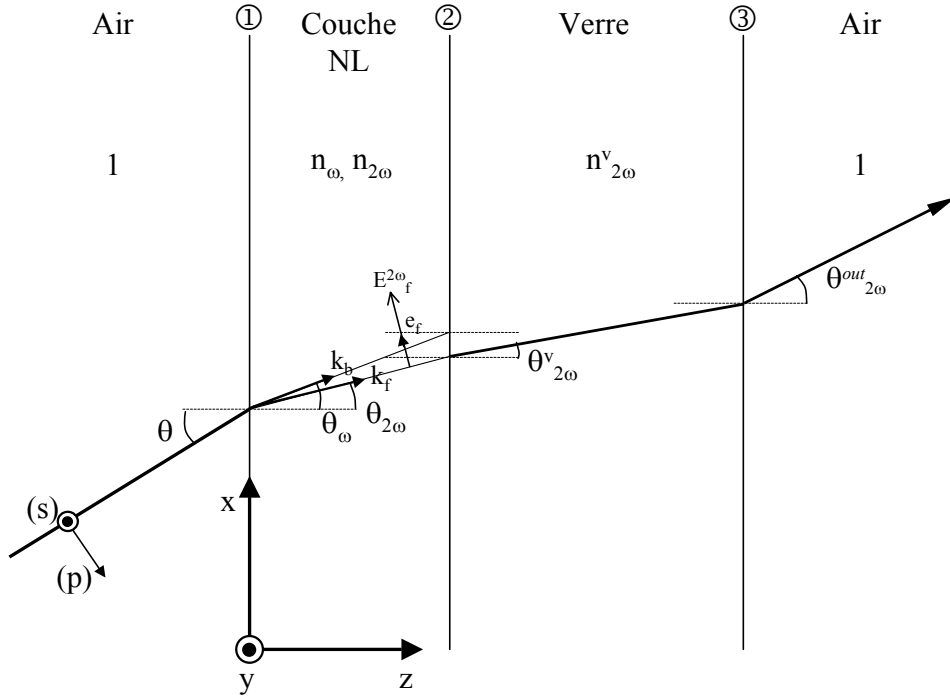


FIG. 5.2 – Géométrie de l'échantillon pour la génération de second-harmonique

La direction Z correspond à la direction de polarisation (le champ électrique s'applique en effet perpendiculairement à la couche) et donne lieu au coefficient non linéaire principal  $d_{33}$ . Le milieu a une symétrie  $C_\infty$  et on en néglige l'absorption (c'est-à-dire qu'on peut appliquer les relations de Kleinman qui réduisent le nombre de coefficients indépendants à deux en imposant  $d_{15} = d_{31}$ ). Le tenseur de susceptibilité s'écrit donc sous la forme:

$$\begin{pmatrix} P_x^{2\omega} \\ P_y^{2\omega} \\ P_z^{2\omega} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{31} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{31} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} (E_x^\omega)^2 \\ (E_y^\omega)^2 \\ (E_z^\omega)^2 \\ 2E_y^\omega E_z^\omega \\ 2E_x^\omega E_z^\omega \\ 2E_x^\omega E_y^\omega \end{pmatrix} \quad (5.1)$$

Le coefficient  $d_{33}$  est le plus élevé et on a habituellement  $d_{33} = 3d_{31}$ .

On peut faire la remarque suivante au vu de ce tenseur: Que l'onde fondamentale soit dans le plan d'incidence (polarisation  $p$ ) ou qu'elle soit perpendiculaire à celui-ci (polarisation  $s$ ), la polarisation non linéaire est toujours parallèle au plan d'incidence. Ainsi, deux configurations sont possibles: elles sont appelées  $p$ - $p$  et  $s$ - $p$ .

Le calcul (d'après Jerphagnon et Kurtz) consiste à écrire les conditions de continuité sur les composantes tangentielles des vecteurs champ ( $\vec{E}$  et  $\vec{H}$ ) à l'interface air/milieu non linéaire puis à l'interface milieu non linéaire/verre, afin d'établir des relations entre l'onde incidente, les ondes harmoniques libre et liée dans le milieu non linéaire et l'onde harmonique de sortie. L'intensité de second-harmonique obtenue à la sortie de la lame de verre est donnée par:

$$I_{2\omega} = \frac{\epsilon_0 (t_1^\omega)^4 (t_3^{2\omega})^2 T^{2\omega}}{(n_\omega^2 - n_{2\omega}^2)^2} [\vec{P}_{NL} \cdot \vec{e}_f]^2 \sin^2 \Psi$$

On distingue dans cette équation:

- des **coefficients de transmission**:  $t_1^\omega$  est le coefficient de Fresnel relatif à la traversée de la 1<sup>e</sup> interface (air/couche) par l'onde fondamentale et  $t_3^{2\omega}$  correspond au passage de la 3<sup>e</sup> interface (verre/air) par l'onde harmonique. Enfin,  $T^{2\omega}$  est l'équivalent d'un coefficient de transmission harmonique qui résulte des conditions aux limites bornant la couche non linéaire. Comme on l'a remarqué, l'onde harmonique est toujours polarisée *p* dans notre cas. Les expressions convenable pour ces coefficients sont donc:

	$t_1^\omega$	$t_3^{2\omega}$	$T^{2\omega}$
<b>p-p</b>	$\frac{2 \cos \theta}{n_\omega \cos \theta + \cos \theta_\omega}$	$\frac{2n_{2\omega}^v \cos \theta_{2\omega}^v}{\cos \theta_{2\omega}^v + n_{2\omega}^v \cos \theta_{2\omega}^{ut}}$	$\frac{2n_{2\omega} \cos \theta_{2\omega} (n_\omega \cos \theta + \cos \theta_\omega) (n_{2\omega} \cos \theta_\omega + n_\omega \cos \theta_{2\omega})}{(n_{2\omega} \cos \theta + \cos \theta_{2\omega}) (n_{2\omega} \cos \theta_{2\omega}^v + n_{2\omega}^v \cos \theta_{2\omega}^v)^2}$
<b>s-p</b>	$\frac{2 \cos \theta}{n_\omega \cos \theta_\omega + \cos \theta}$	idem	idem

- la **projection de la polarisation non linéaire** sur la direction de polarisation de l'onde libre: cela permet d'évaluer la partie de la polarisation non linéaire qui participe effectivement à l'onde harmonique détectée. On peut ramener ce facteur à l'intensité incidente:  $\vec{P}_{NL} \cdot \vec{e}_f = d_{eff} |E^\omega|^2$  où l'on introduit un coefficient non linéaire effectif qui prend en compte les facteurs de projection. Voici les valeurs qu'il prend:

	$d_{eff}$
<b>p-p</b>	$d_{31} (\cos^2 \theta_\omega \sin \theta_{2\omega} + \cos \theta_{2\omega} \sin 2\theta_\omega) + d_{33} \sin \theta_{2\omega} \sin^2 \theta_\omega$
<b>s-p</b>	$d_{31} \sin \theta_{2\omega}$

On remarque que le coefficient dominant  $d_{33}$  intervient dans la configuration p-p, alors qu'en configuration s-p, seul le coefficient  $d_{31}$  apparaît dans la réponse. Le signal de second-harmonique est donc généralement plus fort pour une polarisation incidente *p*, comme on peut le voir sur les courbes calculées de la figure 5.3.

- le **facteur d'interférence entre les ondes libre et liée**:  $\sin^2 \Psi$  où

$$\Psi = \frac{2\pi e}{\lambda} (n_\omega \cos \theta_\omega - n_{2\omega} \cos \theta_{2\omega})$$

(*e* est l'épaisseur de la couche non linéaire). Pour les échantillons épais, ce facteur donne lieu à une modulation du signal de second-harmonique dont la période dépend de l'épaisseur de l'échantillon et de la différence entre les indices à  $\omega$  et  $2\omega$ : c'est ce que l'on voit sur la figure 5.3 pour une épaisseur de 200  $\mu\text{m}$ . Les coefficients

de transmission définissent une enveloppe de ces franges. Pour les couches minces, l'épaisseur est généralement trop faible et ne permet pas d'obtenir des franges: la variation d'intensité de la second-harmonique avec l'angle est alors uniquement créée par la diminution des coefficients de transmission (voir figure 5.3). Le terme de "franges Maker" est donc utilisé un peu abusivement lorsque cette méthode est appliquée aux couches minces.

Il peut être utile de mentionner les relations qui existent entre les différents angles:

$$\begin{aligned} n_{2\omega} \sin \theta_{2\omega} &= \sin \theta \\ n_{\omega} \sin \theta_{\omega} &= \sin \theta \\ n_{2\omega}^v \sin \theta_{2\omega}^v &= n_{2\omega} \sin \theta_{2\omega} \\ \sin \theta_{2\omega}^{out} &= n_{2\omega}^v \sin \theta_{2\omega}^v \end{aligned}$$

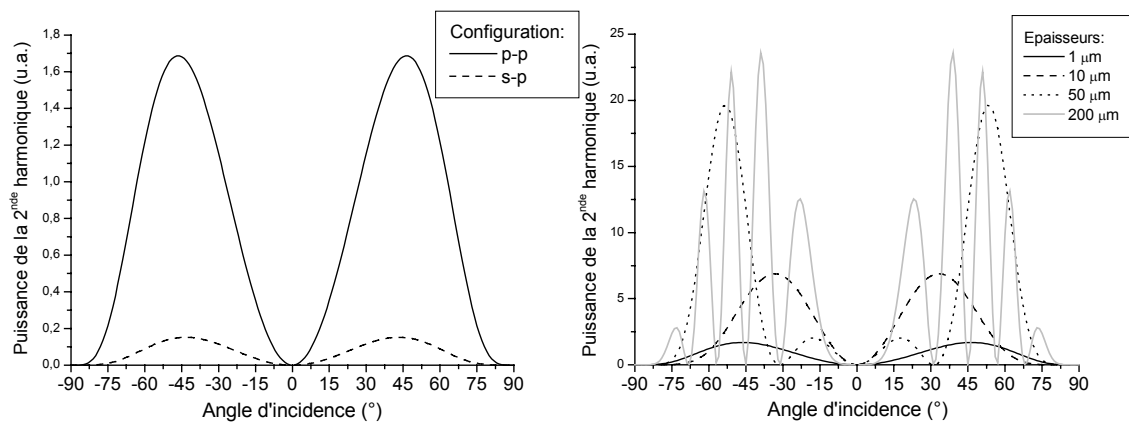


FIG. 5.3 – Exemples de franges de Maker calculées (avec  $d_{33} = 3d_{31}$ ). À gauche, comparaison entre les signaux obtenus en polarisation p-p et s-p pour une couche mince d'épaisseur  $1 \mu\text{m}$ . À droite, allure des franges pour différentes épaisseurs du matériau non linéaire.

La figure 5.3 montre des courbes calculées. Nous avons réalisé ce calcul avec des valeurs d'indices correspondant approximativement à nos couches. Pour suivre la polarisation sous champ, nous nous placerons à un angle d'incidence d'environ  $45^\circ$  en polarisation p-p. Bien que le signal de second-harmonique détecté dans cette configuration puisse ne pas dépendre exclusivement du coefficient  $d_{33}$  mais aussi des changements d'indices de réfraction (en particulier si la couche devient biréfringente), nous négligerons ces effets qui n'ont généralement qu'une faible influence. Comme les couches sol-gel que nous étudions n'ont pas toutes la même épaisseur, il est intéressant de voir comment varie le signal détecté en fonction de l'épaisseur quand les coefficients non linéaires et les indices restent identiques. Nous montrons cette évolution sur la figure 5.4 où l'on voit que le signal détecté (à  $\theta=45^\circ$ )

dépend approximativement du carré de l'épaisseur dans la gamme d'épaisseurs qui nous intéresse.

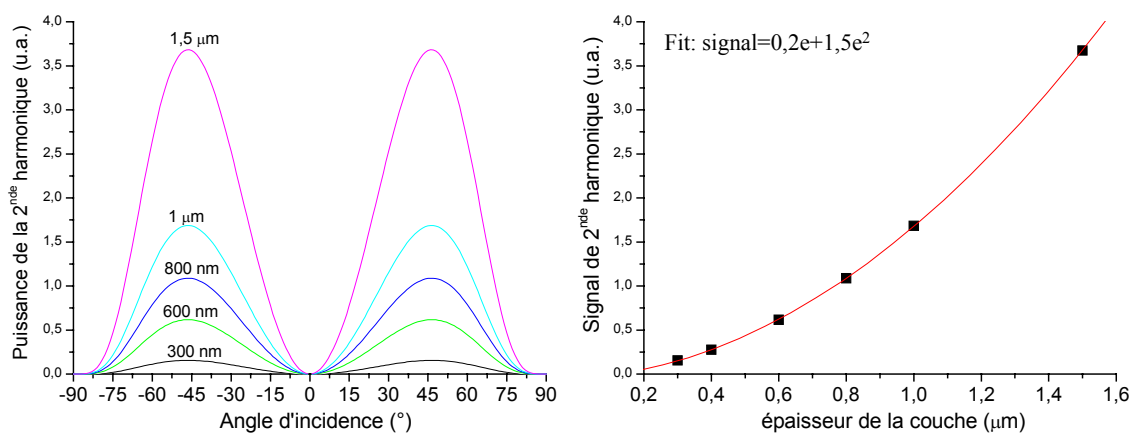


FIG. 5.4 – Résultats de calcul: dépendance du signal de seconde-harmonique pour différentes épaisseurs de couche autour de 1 μm. À droite, est représenté le signal détecté avec un angle d'incidence de 45° en fonction de l'épaisseur ainsi qu'un fit polynomial des points.

Pour clore cette section, nous montrons en guise d'exemple une frange de Maker mesurée, sur la figure 5.5. Cela permet de vérifier que le signal de 2<sup>ème</sup> harmonique est bien le résultat d'une orientation des molécules non linéaires perpendiculairement à la couche, et qu'il ne provient pas, par exemple, de grosses cristallites qui pourraient diffuser de la 2<sup>ème</sup> harmonique comme de la poudre.

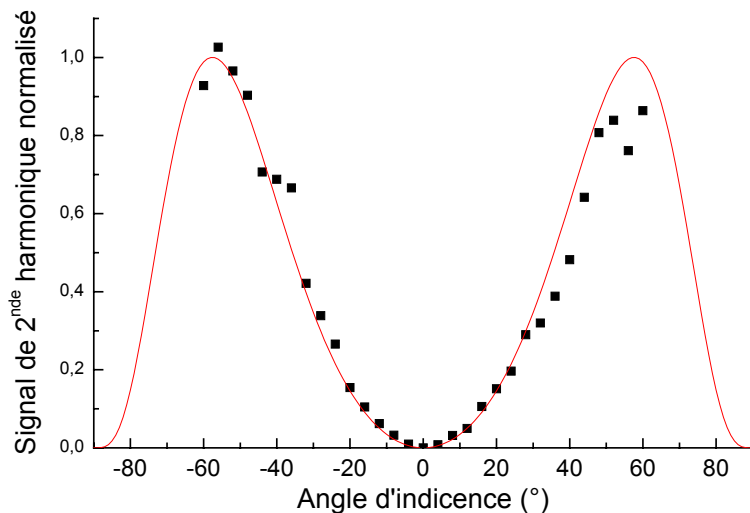


FIG. 5.5 – Exemple de frange de Maker mesurée sur une couche de NPP polarisée



### 5.3 Dispositif expérimental

Le schéma du montage expérimental est présenté sur la figure 5.6. Le chemin du faisceau laser peut être commuté entre 2 positions pour permettre soit le suivi *in situ* de la polarisation, soit l'obtention de franges de Maker. Nous limitons notre description à la partie concernant le suivi de la polarisation, puisque nous ne discuterons pas des franges de Maker dans ce mémoire.

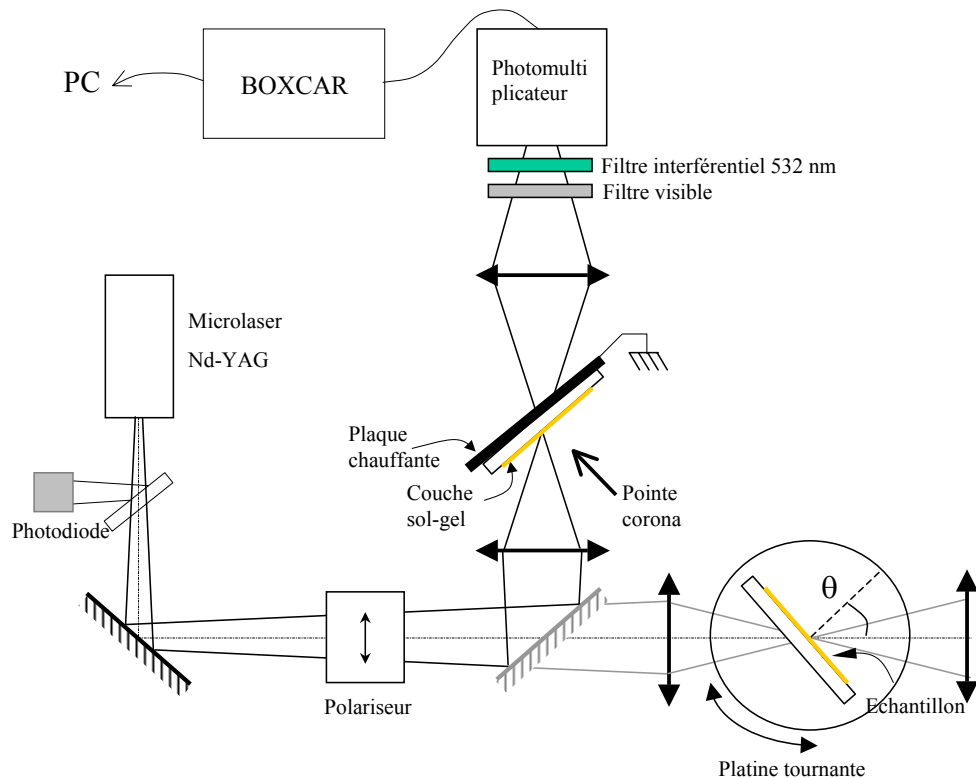


FIG. 5.6 – Montage expérimental pour le suivi de polarisation par génération de 2<sup>nde</sup> harmonique

Nous utilisons comme source un microlaser Nd-YAG ( $\lambda=1,064 \mu\text{m}$ ) de JDS Nanolase. Il est pompé par diode et déclenché passivement. Il fournit des impulsions de 0,64 ns à une fréquence de 13,6 kHz. Son énergie maximale par impulsion vaut  $5.4 \mu\text{J}$  (puissance moyenne 73 mW). Une lame de verre est placée après la sortie du laser pour prélever une partie du faisceau et l'envoyer vers une photodiode. Le signal de cette photodiode permet de synchroniser le boxcar sur les impulsions du laser. Le faisceau est polarisé horizontalement pour pouvoir bénéficier du coefficient non linéaire  $d_{33}$  qui est le plus élevé, comme nous l'avons vu.

Avant d'arriver sur l'échantillon, le faisceau est focalisé par une lentille de focale  $f=30$  mm pour augmenter l'intensité et favoriser les effets non linéaires (la génération de 2<sup>nde</sup> harmonique dépend au carré de l'intensité incidente). Une telle focalisation est indispen-

sable dans notre cas, car le laser que nous utilisons est relativement peu puissant comparé à ceux habituellement utilisés pour la caractérisation de matériaux non linéaires. Les caractéristiques du faisceau au passage dans l'échantillon sont les suivantes:

$$\begin{array}{ll} \text{Waist (1/2 largeur à } 1/e^2) & w_0=7,5 \mu\text{m} \\ \text{Longueur de Rayleigh} & Z_R=160 \mu\text{m} \end{array}$$

L'échantillon est monté sur une plaque en cuivre sur la face arrière de laquelle sont fixés 2 résistances chauffantes de  $18 \Omega$ , convenant pour des puissances jusqu'à 25 W, montées en série. Une alimentation variable 40V/1A est branchée aux résistances et permet de réguler la température de l'échantillon. Un trou est percé dans la plaque chauffante pour permettre le passage du laser. Nous négligerons les inhomogénéités de température que cela peut causer. À l'aplomb de ce trou, nous avons fixé une aiguille pour créer la décharge corona. La distance échantillon/aiguille est d'environ 1 cm. L'aiguille est alimentée par un générateur haute tension de polarité positive. On utilise des tensions comprises entre 5 kV et 10 kV. La plaque de cuivre est connectée à la masse de ce générateur.

Pour suivre la température de l'échantillon, un thermocouple est fixé sur la plaque chauffante. Afin de relier la tension qu'il émet à la température réelle de l'échantillon, nous avons effectué une calibration en utilisant un deuxième thermocouple appuyé contre la surface de la couche (à l'endroit du passage du laser). Le signal provenant du thermocouple est amplifié électroniquement avant être envoyé sur la carte d'acquisition du PC. Lorsque la décharge corona est établie, le fonctionnement du thermocouple est perturbé. Nous avons donc dû le protéger sous une pièce isolante. Malgré ces précautions, en présence du champ, la température indiquée par le thermocouple est plus faible que la température réelle. Cette déviation est d'autant plus forte que la haute tension appliquée sur l'aiguille est élevée. Nous devons donc corriger la température de cet effet.

La détection du signal de 2<sup>nde</sup> harmonique est effectuée par un photomultiplicateur R3896 (Hamamatsu). Une tension de 500 V à 900 V est habituellement utilisée pour l'alimenter. Ce PM est placé derrière une lentille ( $f=50$  mm) qui reprend le faisceau à la sortie de l'échantillon pour le focaliser dans la zone active du PM. Devant le PM, on place 2 filtres pour rejeter la longueur d'onde fondamentale: un filtre coloré qui coupe l'ensemble de l'infrarouge ( $\lambda > 700$  nm) et un filtre interférentiel centré autour de 532 nm.

Le signal issu du PM est envoyé à un échantillonneur-intégrateur (*boxcar*) qui réalise l'intégration de ce signal sur une fenêtre temporelle (de durée 10 ns environ) centrée autour de l'impulsion laser. Puis il calcule la moyenne de 3000 échantillons. Le *boxcar* permet, pour les signaux impulsionnels et faibles, de gagner beaucoup en rapport signal/bruit.

L'acquisition est réalisée par une carte d'acquisition DAS 800 (Keithley). L'interface est réalisée sous LABVIEW. Les évolutions de la température et du signal harmonique sont visualisées simultanément pendant l'acquisition. Un intervalle de temps de 1 sec entre chaque mesure est presque toujours utilisé.

## Chapitre 6

# Orientation des nanocristallites sous champ électrique

Nous abordons ici l'étude de l'orientation des couches minces de nanocristallites afin d'obtenir une réponse non linéaire quadratique. Grâce au suivi *in situ* de la polarisation, nous tenterons d'en comprendre les mécanismes. Cette section est composée de 3 parties: une première où l'on présente la réponse typique ainsi que l'influence de quelques paramètres expérimentaux (tension, nature du substrat, paramètres d'élaboration des couches); une seconde partie dans laquelle nous insisterons sur les problèmes qui limitent le degré d'ordre et la stabilité obtenus. La troisième est consacrée à une étude du déclin de la non-linéarité lorsqu'on coupe la haute tension.

La plupart des résultats présentés ici a été obtenue avec des couches de NPP car, en raison de leur forte concentration, elles génèrent un signal de 2<sup>nde</sup> harmonique bien plus élevé que les couches de MMOONS (qui présentent globalement un comportement similaire sous polarisation). Pour les mesures de déclin de la 3<sup>e</sup> section néanmoins, des résultats sur les couches de MMOONS seront discutés.

Si le contraire n'est pas précisé, les couches sont testées après dépôt et n'ont pas subi de recuit préalable.

### 6.1 Résultats typiques et influence de paramètres expérimentaux

Dans ce paragraphe, les couches sont polarisées à température constante selon un protocole classique utilisé dans la plupart des expériences de polarisation. Il est schématisé sur la figure 6.1: l'échantillon est chauffé rapidement (25° à 30° par minute) jusqu'à la température voulue. Une fois celle-ci stabilisée, on applique la haute tension. La température de l'échantillon est ensuite maintenue constante pendant une période variable allant de 20 minutes à 2 heures. On peut suivre l'évolution de la réponse de 2<sup>nde</sup> harmonique au cours du temps. Lorsque le signal atteint un niveau stable, l'échantillon est refroidi. La haute tension n'est coupée qu'une fois de retour à température ambiante.

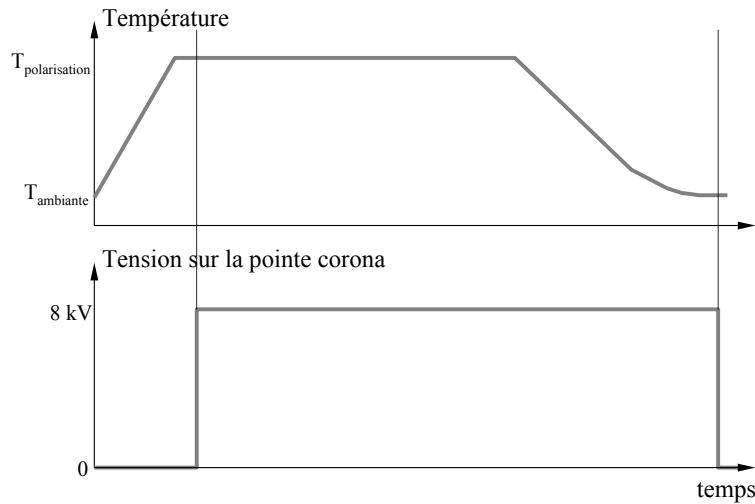


FIG. 6.1 – Protocole employé pour les expériences de polarisation à température constante

### 6.1.1 Analyse de la réponse typique

Une évolution typique du signal de 2<sup>nde</sup> harmonique détecté durant la polarisation à température constante est illustrée par la figure 6.2. Elle se caractérise par une première montée quasiment instantanée, puis une croissance plus lente. Une valeur maximale stable est atteinte en 10 min à 1 heure. Si l'on coupe brutalement la haute tension, le signal retombe en 5 à 10 secondes. Après rétablissement de la haute tension, il réapparaît également en quelques secondes. Pendant le refroidissement, on observe une importante chute du signal harmonique. Il est également intéressant de remarquer que, si l'on effectue un deuxième cycle de polarisation sur un échantillon ayant déjà été polarisé à la même température, le signal maximum est atteint immédiatement après mise en route de la haute tension, comme le montre la courbe de droite de la fig. 6.2. Nous émettons, dans la suite, quelques commentaires sur cette réponse typique.

#### A l'établissement de la haute tension

Le signal harmonique augmente lentement à partir du moment où la tension est appliquée sur l'aiguille corona. Nous pouvons observer que les temps caractéristiques d'orientation/désorientation des molécules non linéaires responsables de la génération de second-harmonique sont très courts (quelques secondes) à 110°. Par conséquent, la croissance lente du signal à la 1<sup>re</sup> application du champ ne peut être attribuée à la dynamique de rotation des molécules. Elle provient d'une baisse de la conductivité due soit à la disparition progressive d'espèces chargées, soit à leur piégeage dans la matrice. Ainsi le champ appliqué voit son efficacité augmenter. On peut montrer que le traitement thermique seul ne suffit pas à produire cet effet: sur la figure 6.3, sont comparés un échantillon vierge polarisé à 100°C avec une tension de 8 kV et un autre similaire mais installé sur la plaque et chauffé pendant 2 heures à 100°C avant application du champ. L'échantillon préchauffé montre

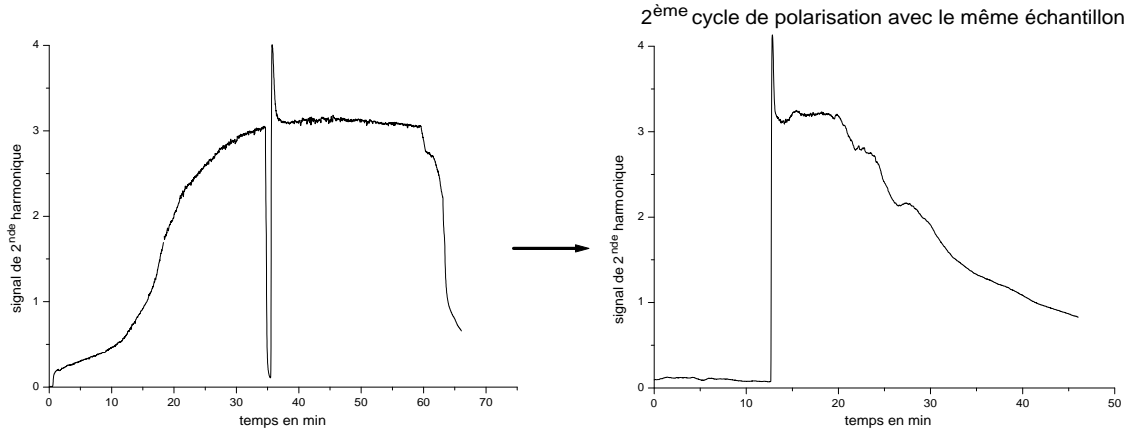


FIG. 6.2 – Orientation sous une température de  $110^{\circ}\text{C}$  d'une couche de NPP ( $d=0,07$  -  $s=5$ )- haute tension de  $8\text{ kV}$  appliquée à la pointe corona à  $1\text{ cm}$  de la couche

une conductivité initiale un peu plus faible puisque il produit un signal plus fort à l'établissement de la tension, mais ce signal est multiplié par 6 après moins d'une demi-heure de polarisation.

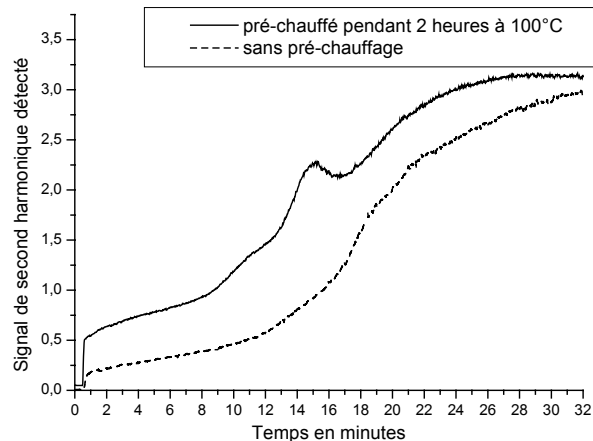


FIG. 6.3 – Comparaison entre une couche de NPP ( $d=0,07$  -  $s=5$ ) préchauffée pendant 2 heures avant application du champ et la même n'ayant pas subi ce préchauffage

Deux phénomènes peuvent se trouver à l'origine de la réduction de la conductivité de la couche induite par la polarisation:

- Des ions peuvent être déplacés grâce au champ électrique puis éliminés quand ils atteignent la surface de la couche. En effet, une polarisation par décharge corona a déjà été utilisée pour attirer des ions ( $\text{Na}^+$  et  $\text{Li}^+$ ) à la surface dans les couches de silice [119]. Dans notre cas, ce transport est bien sûr favorisé par le chauffage. Les ions proviennent du solvant et en particulier de l'acide ( $\text{HCl}$ ) utilisé comme catalyseur de la réaction sol-gel.

- On peut aussi considérer une augmentation du degré de condensation de la matrice, qui aurait pour effet d’inhiber la mobilité des charges ioniques. Hibben *et al* ont observé une accélération des réactions de condensation sous l’effet d’un champ corona [127].

Ces 2 effets peuvent contribuer tous deux à réduire la conductivité de la matrice. Ce changement dans la matrice semble définitif puisque, si on polarise à nouveau le même échantillon après quelques jours, le signal atteint son niveau stable dès l’application du champ. Des travaux précédents sur la polarisation de couches sol-gel ont mis en évidence le même phénomène de réduction de la conductivité sous champ corona [72, 73, 75].

### Au refroidissement

On observe une diminution très importante du signal de 2<sup>nde</sup> harmonique, lorsque l’échantillon est refroidi jusqu’à température ambiante alors que la tension corona reste inchangée. Le travail de Riehl *et al* [72] concernant des couches sol-gel qui comportent des chromophores DR1 greffés, a déjà montré un tel comportement au cours du refroidissement. À température ambiante, ils conservaient 1/4 du signal initial. Dans notre cas, la chute semble souvent plus importante (le signal résiduel valant en général moins de 20% du maximum). Ce problème, lié – comme on le verra par la suite – aux contraintes exercées par la matrice sur les cristallites, constitue l’obstacle principal à l’obtention de coefficients non linéaires élevés dans nos matériaux.

#### 6.1.2 Influence de la haute tension

Nous avons testé l’effet de la haute tension appliquée à l’aiguille corona. La température durant la polarisation est fixée à 150°C. Sur la figure 6.4, nous avons fait varier la haute tension appliquée à l’aiguille Corona pour lui donner 3 valeurs: 6 kV, 8 kV et 10 kV. On ne s’attend pas à ce que le champ électrique à travers la couche dépende beaucoup de la haute tension, à condition que celle-ci dépasse la valeur minimale nécessaire à l’établissement de l’effet corona. En effet, le champ interne est principalement déterminé par le potentiel de surface maximal et donc la conductivité de l’échantillon. Cependant, la densité de courant va augmenter avec la haute tension (en général  $J \propto V^2$ ).

La distance aiguille/échantillon a toujours été maintenue à 1 cm, pour assurer une polarisation homogène sur un diamètre de l’ordre du centimètre comme cela a été montré sur des études antérieures [113, 128].

L’augmentation de la tension appliquée à l’aiguille a pour première conséquence une croissance plus rapide du signal de second-harmonique. Nous avons vu que la croissance initiale du signal est due à une réduction de la conductivité de la couche, laquelle entraînait un écrantage du champ appliqué. Il semble donc que l’augmentation de la densité de courant accentue ce phénomène, car le champ effectif croît plus rapidement. Cela suggère des pistes quant à l’origine de la diminution de conductivité induite par la polarisation corona: il est probable que la création et le dépôt sur la couche d’espèces (ioniques ou

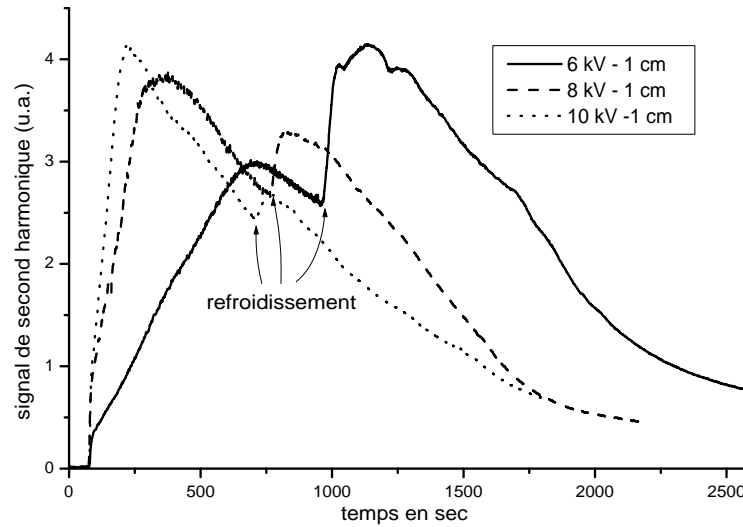


FIG. 6.4 – Influence de la tension appliquée à la pointe corona. Une même couche de NPP ( $d=0,13$  -  $s=8$ ) a été polarisée à une température de  $150^{\circ}\text{C}$ . Le moment où commence le refroidissement de l'échantillon est indiqué pour chaque courbe.

neutres) durant la décharge corona provoquent des réactions chimiques conduisant à une modification structurale et chimique. L'hypothèse du transport d'ions du solvant à travers la couche paraît maintenant moins convaincante, car le potentiel de surface étant *a priori* inchangé quand on augmente la tension appliquée à la pointe, la migration des ions n'a pas de raison d'être accélérée.

Sur les 3 courbes, on observe une dégradation rapide de l'échantillon: le signal décroît après la montée initiale, alors que la température et le champ restent constants. Cette dégradation est toujours observée pour les échantillons élaborés avec un taux de solvant élevé (ici  $s=8$ ), comme nous le verrons par la suite.

L'utilisation de tensions plus fortes présentent des désavantages: à 10 kV, il devient difficile d'isoler électriquement les parties soumises à la haute tension et d'éviter les claquages diélectriques. De plus, bien que la dégradation de l'échantillon puisse être observée sur les 3 courbes, elle est accentuée pour les fortes tensions et survient au bout d'un temps très court. En effet, pour des tensions plus élevées, l'augmentation du courant corona favorise la dégradation de la couche active, à travers des processus chimiques autant que physiques (création d'agents oxydants [129], pénétration des ions dans la couche [123], augmentation du "vent corona": les charges transfèrent de l'énergie cinétique aux molécules de l'air qui peuvent alors se déplacer et bombarder la couche). Certains auteurs ont donc préconisé l'utilisation de la tension minimale permettant l'apparition d'un effet corona ("corona onset poling") [113].

Dans la suite, la plupart des expériences de polarisation ont été effectuées avec une tension de 8 kV ou de 5 kV.

### 6.1.3 Influence de la nature du substrat

Comme il a été montré dans de nombreux travaux, les couches polymères organiques peuvent généralement être polarisées par effet Corona sur des substrats en verre. En effet, le verre présente une conductivité suffisante par rapport au polymère pour que l'on puisse négliger la chute de potentiel à travers la lame de verre, la considérant comme une électrode parfaite. Dans notre cas cependant, les couches sol-gel étudiées se sont révélées fortement conductrices. Si leur conductivité devient égale ou supérieure à celle du verre, la chute de potentiel au travers de la lame de verre qui sert de substrat augmente au détriment du champ effectif à travers la couche active et celle-ci ne pourra être polarisée de façon efficace. Pour éviter de tels problèmes, nous avons polarisé certaines couches déposées sur un substrat conducteur. Dans notre cas, il s'agissait de lames de verre recouvertes par de l'oxyde d'indium et d'étain (*Indium Tin Oxide* ou ITO). Le potentiel de la couche d'ITO est mis à la masse.

Les propriétés d'adhésion du film sol-gel sur l'ITO sont très mauvaises. Si l'on positionne une couche déposée sur ITO au point focal du laser, elle a tendance à se détacher, ce qui se révèle par des décrochements sur l'enregistrement du signal de second-harmonique. On doit donc la décaler légèrement par rapport au plan focal. L'intensité lumineuse n'est ainsi pas maximale et le signal non linéaire émis en est diminué. C'est pourquoi on ne peut généralement pas comparer les amplitudes des réponses non linéaires entre les couches polarisées sur substrats de verre et sur substrats d'ITO, car les lames de verre et les lames d'ITO ont des épaisseurs différentes (la distance de la couche au point focal ne sera donc pas conservée) et la position des échantillons sur ITO par rapport au point focal est difficile à définir.

Sur la figure 6.5, les réponses de deux échantillons obtenus à partir d'une même solution déposée sur verre et sur ITO sont comparées. Le signal maximum est atteint beaucoup plus rapidement pour la couche déposée sur ITO. Hibben *et al* [127] ont également observé une accélération du durcissement si la couche sol-gel est déposée sur un substrat conducteur. La création d'un champ plus important à travers la couche favorise donc les réactions de condensation: soit en orientant les groupements hydroxy ce qui faciliterait leur réaction (Hibben a observé que la surface devient hydrophile après polarisation corona car le champ a déplacé les groupements OH vers la surface), soit en favorisant la pénétration d'ions catalyseurs de ces réactions. Il n'y a cependant pas d'amélioration importante au niveau du signal restant après refroidissement, et on observe la même décroissance. L'augmentation du champ électrique que nous avons induite ne suffit donc pas à contrer les effets responsables de la désorientation durant le refroidissement. Par la suite, nous ne présentons que des résultats obtenus avec des substrats de verre, sur lesquels les couches adhèrent bien mieux.



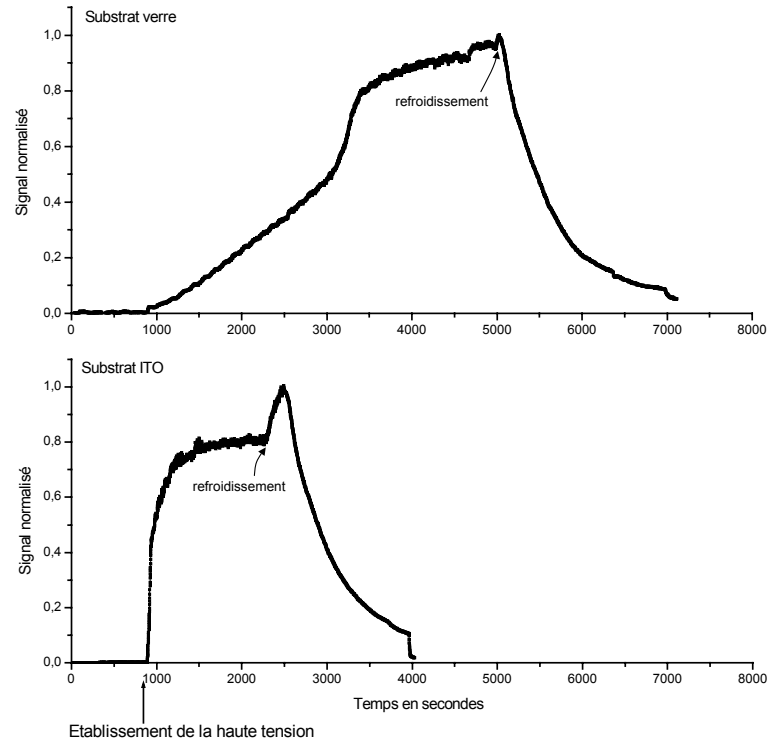


FIG. 6.5 – Influence de la conductivité du substrat: polarisation d'une couche de NPP ( $d=0,05$  -  $s=5$ ) déposée sur verre et sur ITO

#### 6.1.4 Influence des paramètres d'élaboration des couches et de la température de polarisation

Dans ce paragraphe, nous nous intéressons à 3 échantillons de NPP distincts. Chaque échantillon a été coupé en plusieurs morceaux identiques qui ont été polarisés à des températures différentes. Les caractéristiques de ces échantillons sont résumées ci-dessous (les conditions de dépôt sont restées les mêmes: 4000 tr/min, 3000 tr/min/s, 3 s):

Échantillon 1	$d=0.08$	$s=8$
Échantillon 2	$d=0.1$	$s=5$
Échantillon 3	$d=0.2$	$s=5$

Les courbes montrant l'évolution du signal de second-harmonique suite à l'application du champ sont montrées sur les figures 6.6(a), 6.6(b) et 6.6(c), pour les échantillons **1**, **2** et **3** respectivement. Les courbes représentant l'évolution de la température sont aussi représentées pour indiquer le déroulement du refroidissement. Une haute tension de 8 kV a été utilisée pour toutes les mesures. Sur ces courbes, on ne montre pas ce qui se passe quand la haute tension est coupée: les échantillons (même refroidis) restent toujours sous champ. Les valeurs de signaux de 2<sup>nde</sup> harmonique (en ordonnées) peuvent être comparées entre les 3 courbes.

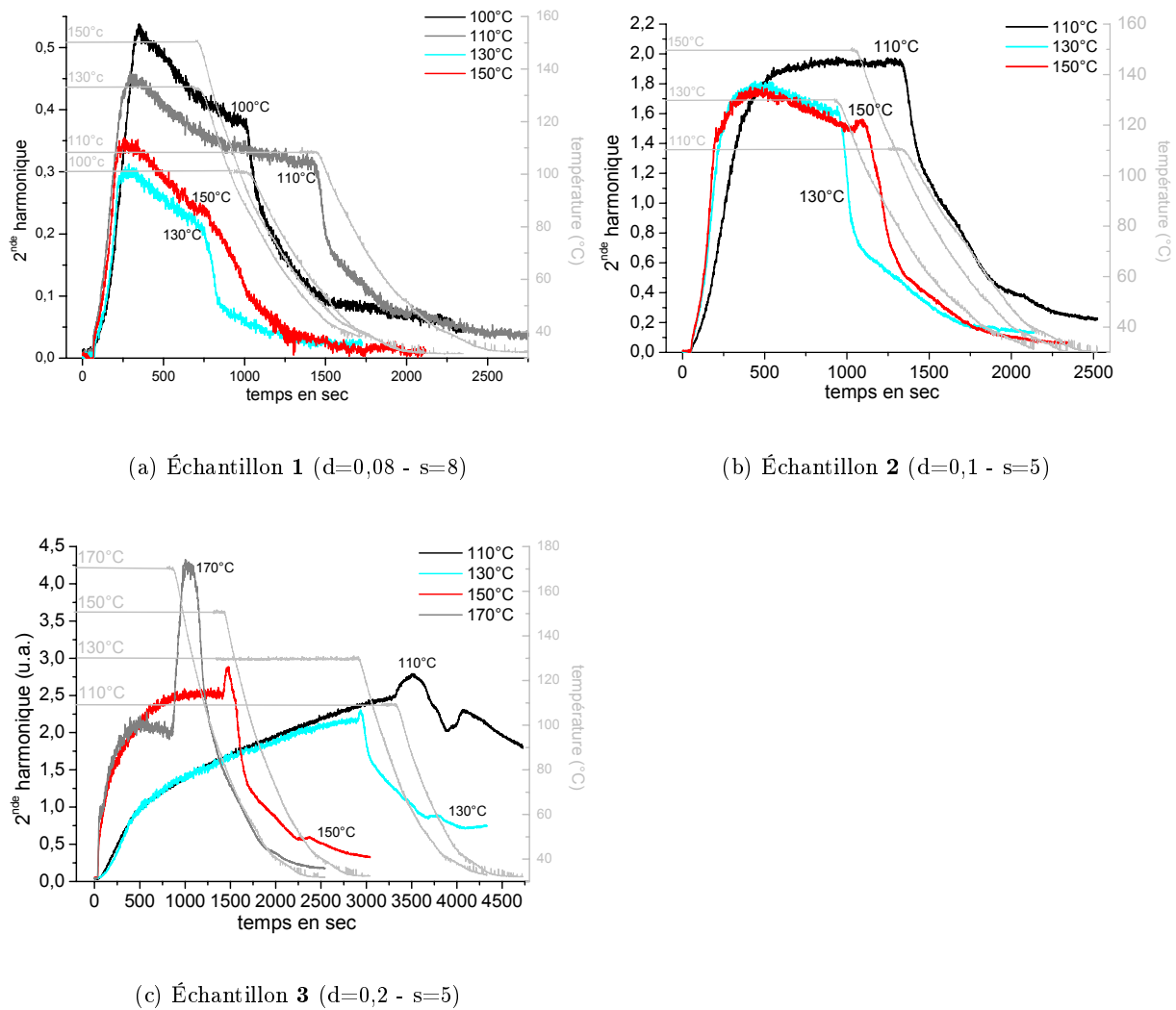


FIG. 6.6 – Influence des caractéristiques du matériau et de la température de polarisation: orientation sous différentes températures de 3 échantillons de NPP

**Échantillon 1 (figure 6.6(a))** La croissance du signal est très rapide. On remarque une dégradation de la couche puisque le signal décroît rapidement sur toutes les courbes. Cette dégradation ne semble pas uniquement thermique car on l'observe déjà à  $100^{\circ}\text{C}$ . Le champ corona y contribue. Quand on augmente la température ( $110^{\circ}$  puis  $130^{\circ}\text{C}$ ), le signal atteint est de plus en plus faible. La dégradation de la couche semble donc favorisée par une température plus haute. La faible épaisseur de cette couche (environ 360 nm, voir figure 3.10) peut expliquer à la fois l'augmentation rapide du signal – le champ interne est plus fort dans une couche fine et on retrouve l'effet mentionné dans le paragraphe précédent – et la dégradation. Pour cet échantillon, la polarisation devrait être effectuée avec une haute tension plus faible pour éviter d'endommager la couche. Au refroidissement, on observe une chute importante du signal qui va jusqu'à s'annuler entièrement.

**Échantillon 2 (figure 6.6(b))** L'échantillon **2** se distingue de l'échantillon **1** par une quantité de solvant ( $s$ ) plus faible dans la solution de dépôt. Cette couche est donc plus épaisse (environ 620 nm, c'est-à-dire 2 fois plus épaisse que l'échantillon précédent). Or le signal de second-harmonique dépend approximativement du carré de l'épaisseur pour des épaisseurs fines devant la longueur de cohérence du matériau. Par conséquent, on devrait atteindre un signal environ 3 fois plus élevé avec cet échantillon par rapport à l'échantillon **1**, car la densité en molécules actives ne change pas entre les 2 échantillons. L'augmentation du signal est légèrement plus importante en réalité, probablement parce que la dégradation est moindre. En effet, l'épaisseur plus importante de la couche en améliore la stabilité par rapport au champ corona et au chauffage. Par ailleurs, on vérifie ici que la vitesse des réactions qui réduisent la conductivité augmente avec la température. Enfin, l'échantillon polarisé à 150°C présente une légère hausse du signal au refroidissement. On peut l'interpréter de cette manière: la couche possède une conductivité résiduelle qui diminue quand on refroidit, permettant ainsi un meilleur alignement des molécules. La raison pour laquelle on n'observe cette remontée qu'à 150°C et non aux températures inférieures peut être attribuée à la mobilité des molécules qui s'accroît avec la température permettant un alignement supplémentaire.

**Échantillon 3 (figure 6.6(c))** L'échantillon **3** est obtenu avec la concentration ( $d=0,2$ ) la plus élevée que l'on puisse atteindre. Cependant, la densité effective de molécules n'est pas modifiée de façon significative (voir figure 3.2.2) par rapport à l'échantillon **2**. Il est donc logique que le niveau du signal reste du même ordre de grandeur. Il n'y a pas de dégradation visible sauf à 170°C: la stabilité semble améliorée pour des échantillons plus concentrés, contenant des nanocristallites plus grosses.

La montée initiale du signal est bien plus rapide aux températures 150°C/170°C par rapport à 110°C/130°C. Pour cet échantillon (en particulier à 110°C/130°C) la diminution de conductivité sous l'effet du champ se déroule beaucoup plus lentement que pour les autres échantillons. De plus, on constate pour toutes les températures une remontée du signal au refroidissement: la conductivité résiduelle semble donc jouer un rôle plus important que pour les autres échantillons. A partir de ces observations, on peut penser que la structure microscopique de cette couche est défavorable aux réactions de condensation induites par la polarisation corona: la conductivité diminue lentement et garde une valeur finale élevée. En effet, le fort dopage en NPP de cette couche peut inhiber la formation du réseau sol-gel tridimensionnel, d'autant que la couche présente de nombreux trous (voir paragraphe 3.2.3).

On peut enfin remarquer que, quand cet échantillon est refroidi jusqu'à température ambiante, il garde une non-linéarité plus importante que les échantillons **1** et **2**. Ce signal résiduel est d'autant plus élevé que la température de polarisation était basse. Cela semble un signe encourageant en faveur de l'utilisation d'échantillons très concentrés. Cependant, nous discuterons de ce point plus en détail dans le paragraphe 6.2.2.

### 6.1.5 Conclusions

En résumé, je rappelle les quelques observations que nous avons pu faire jusqu'à présent:

- ◇ Les couches sol-gel sont très conductrices après dépôt, ne permettant que l'application d'un champ électrique extrêmement faible. Cependant, l'action conjuguée du traitement thermique et du champ corona permet de réduire cette conductivité de façon importante en induisant un rapide avancement des réactions de condensation au sein de la matrice sol-gel. Cet effet sera nommé "*recuit accéléré*" et a pu être observé également dans des travaux antérieurs sur les couches sol-gel [127]. Le recuit accéléré est favorisé par une tension élevée appliquée sur la pointe corona, un fort champ électrique à travers la couche sol-gel, une haute température et une faible concentration en molécules organiques.
- ◇ Le signal harmonique maximal atteint durant la polarisation ne varie pas avec la température. On ne peut donc pas distinguer la température de fusion des cristallites. Ce signal est limité soit par la dégradation de la couche, ou encore par la conductivité résiduelle. Dans ce dernier cas, on observe un regain d'orientation au début du refroidissement. La brusque baisse de conductivité causée par le refroidissement provoque une augmentation du champ effectif, ce qui produit alors une meilleure orientation. Cet effet est plus significatif à haute température (où la mobilité des molécules est plus importante) et pour un échantillon très concentré (sa conductivité résiduelle est plus élevée).
- ◇ Le refroidissement de l'échantillon provoque une forte diminution du signal non linéaire, alors que le champ reste appliqué. Le signal résiduel est plus élevé pour un échantillon fortement concentré en organique et pour une température de polarisation basse.
- ◇ Influence des paramètres des échantillons:
  1. Le taux de solvant ( $s$ ): il agit sur l'épaisseur des couches. Les couches fines – élaborées avec un taux de solvant  $s=8$  – présentent une dégradation très rapide sous polarisation corona, et cela même avec une tension peu élevée (6kV). On préférera donc utiliser des couches  $s=5$  plus épaisses qui montrent peu de signes de dégradation.
  2. la concentration en organique ( $d$ ): elle agit sur la taille des cristallites et la structure de la couche. L'effet de recuit accéléré est inhibé dans les couches fortement concentrées, et le signal subsistant à température ambiante est plus élevé. Ces deux observations sont liées, comme nous le verrons, au fait que la structure de la couche et les interactions matrice/cristallites dépendent de la concentration.

## 6.2 Problèmes principaux: mise en évidence et analyse

Dans cette section, nous revenons sur deux problèmes que nous avons déjà pu observer précédemment et qui limitent la non-linéarité atteinte au sein de notre matériau: la

conductivité qui limite l'efficacité du champ appliqué et la désorientation causée par le refroidissement.

### 6.2.1 La conductivité

Pour mettre en évidence l'influence de la conductivité et sa dépendance avec la température, un profil de température en escalier a été imposé durant la polarisation. La haute tension est appliquée à basse température et maintenue constante, et la température de l'échantillon est montée par paliers jusqu'à 140°, puis abaissée également par paliers. La réponse non linéaire obtenue est illustrée par la figure 6.7 qui montre clairement que le degré d'orientation est gouverné par le problème de conductivité. Bien qu'il y ait un début d'orientation à 60°C, à partir de 100°C, le champ électrique à travers la couche devient très faible et le signal tombe brutalement. L'orientation redevient possible durant le refroidissement vers 100°C (le chauffage jusqu'à 140°C a permis de réduire la conductivité par rapport au début du poling).

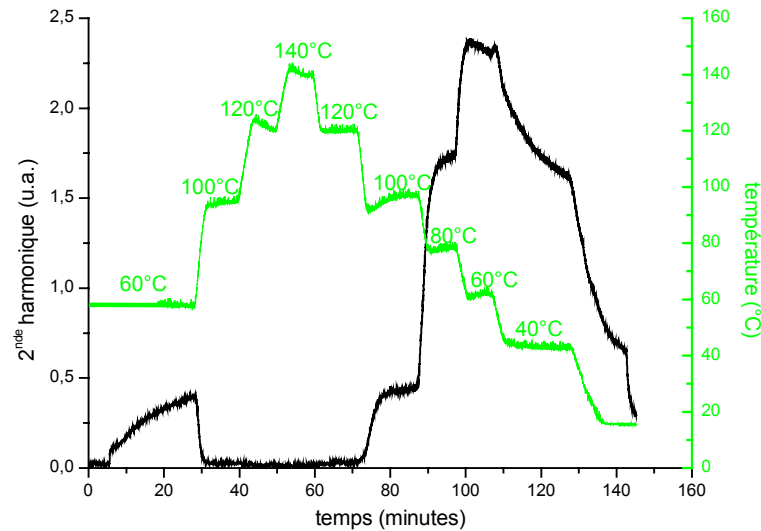


FIG. 6.7 – Influence de la conductivité des couches: polarisation d'une couche de NPP ( $d=0,1 - s=8$ ) avec augmentation de la température par paliers

La conductivité peut constituer un sérieux obstacle à une orientation efficace. En effet, c'est à des températures élevées que les nanocristallites fondent, rendant mobiles un plus grand nombre de molécules actives. De plus, le réseau sol-gel est moins rigide et permet des mouvements moléculaires plus aisés. Il est donc important de pouvoir appliquer un champ électrique plus fort à température élevée. Pour réduire la conductivité, on pourrait envisager deux pistes. La première consisterait à réduire le nombre d'espèces chargées présentes dans le matériau en modifiant la technique d'élaboration, en particulier les réactions sol-gel devraient être menées en milieu neutre sans catalyse acide [58,59]. La seconde serait de modifier la structure du matériau de façon à rendre les charges peu mobiles, à

les "piéger". Une augmentation du taux de réticulation aurait cet effet. Il faudrait donc favoriser les réactions de condensation du réseau sol-gel afin de le densifier davantage.

Dans le paragraphe suivant, nous montrons le changement de conductivité si la couche est recuite avant polarisation. Puis, nous essaierons de mieux comprendre la compétition conductivité/mobilité en examinant la réponse non linéaire sur une rampe de température de 50°C à 210°C.

### Recuit avant polarisation

Il est possible de rendre les couches plus isolantes par un recuit de longue durée. La figure 6.8 montre le signal de 2<sup>nd</sup>e harmonique émis par un échantillon identique à celui de la figure 6.7 mais recuit au four pendant 120 heures à environ 120°C. Nous pouvons vérifier que la dépendance de la conductivité en fonction de la température s'est décalée: à 100°C, nous avons encore un champ suffisant pour orienter et ce n'est qu'à partir de 120°C qu'il diminue.

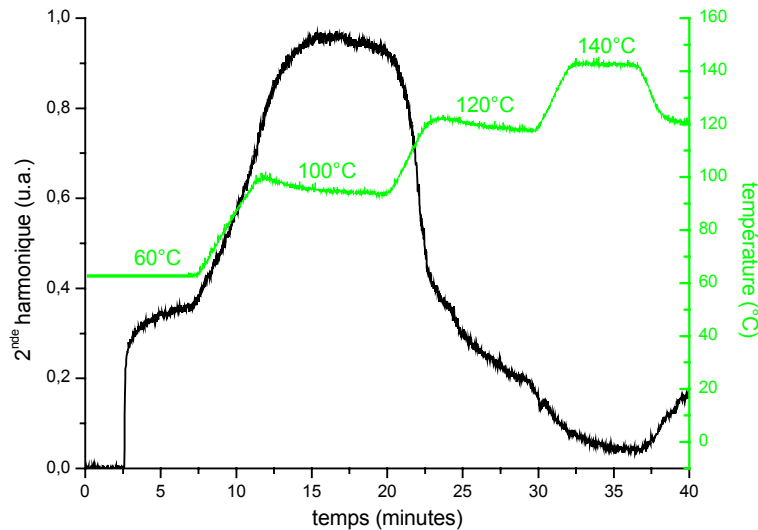


FIG. 6.8 – Réduction de la conductivité par un recuit préalable: un échantillon similaire à celui de la figure 6.7 a été recuit au four à 120°C pendant 120 h avant polarisation

Bien que cela ait permis de réduire la conductivité, le recuit que nous avons effectué a provoqué la sublimation d'une partie des molécules organiques: environ 36% d'après le spectre d'absorption. Il est donc nécessaire d'optimiser la durée et la température de recuit pour induire la réticulation en limitant les phénomènes d'évaporation des chromophores. La vitesse de sublimation dépend aussi des caractéristiques de l'échantillon: un échantillon de concentration (d) plus forte verra ses molécules sublimer plus vite qu'un échantillon moins concentré. Par exemple, après 8 heures à 160°C, un échantillon de NPP à  $d=0,15$  a subi une baisse d'absorbance de 36%, alors qu'un échantillon à  $d=0,09$  ne perd que 23%. Cela s'explique par la différence de structure selon la concentration en organique: comme nous l'avons vu sur les mesures d'indice par exemple, les couches concentrées possèdent une

porosité plus importante, ce qui crée une structure ouverte pouvant favoriser l'évaporation. L'obtention de couches plus dense serait donc également souhaitable de ce point de vue. Au lieu de recuire la couche préalablement à la polarisation, on peut aussi envisager de profiter de l'effet de "recuit accéléré" induit par la polarisation corona en utilisant un protocole de chauffage/charge optimisé.

### Recuit accéléré et réponse à des rampes de températures

Nous examinons ici le comportement d'échantillons ayant subi un "recuit accéléré" par une première polarisation. Afin d'observer l'évolution de l'orientation en fonction de la température – qui devrait révéler à la fois les problèmes de conductivité et de mobilité des molécules – et tenter de mettre en évidence une température de fusion des cristallites, nous avons augmenté progressivement la température de 2°/minute à partir de la température ambiante jusqu'à 200°-210°C, sous champ électrique. La même expérience a été effectuée sur 3 échantillons obtenus à partir de la même solution ( $d=0,2$  -  $s=5$ ) mais d'histoires différentes:

- Échantillon ① neuf n'ayant subi aucun traitement après dépôt
- Échantillon ② ayant été polarisé à 110°C pendant 1 heure
- Échantillon ③ ayant été polarisé à 150°C pendant 1/2 heure

L'échantillon ① (figure 6.9(a)) ne nous apporte pas beaucoup d'informations. Il a un comportement uniquement gouverné par sa conductivité: à cause du faible champ effectif, il n'y a pas d'orientation significative jusqu'à 180°C. On voit que le "recuit accéléré" n'est pas très avancé même lorsqu'on arrive à température maximale, puisque le signal augmente au début du refroidissement. Pendant toute la polarisation, le signal reste faible car, d'une part, le champ électrique est fortement écranté par la conductivité et, d'autre part, la dégradation des chromophores devient très rapide vers 180°–200°.

L'échantillon ② (figure 6.9(b)) montre un comportement intéressant. Le signal commence par monter puis redescend à partir 110°C mais une deuxième bosse apparaît à 150°C. On peut postuler que les molécules de NPP sont dans 2 types d'environnements différents: une partie d'entre elles deviennent mobiles aux températures inférieures à 100°C et peuvent s'orienter avant que la conductivité ne vienne réduire le champ effectif causant la première baisse du signal vers 110°C. La remontée à 150°C peut être due à l'orientation de molécules placées dans un autre environnement et qui ne deviennent mobiles qu'à des températures élevées. Il paraît plausible que cela traduise la fusion des cristallites. À cause de la distribution de tailles, on peut donc s'attendre à ce que la fusion s'étale sur un large intervalle de températures. D'autre part, la fusion apparaît ici à une température bien plus élevée que dans la poudre de NPP:  $\sim 160^\circ\text{C}$  au lieu de  $116^\circ\text{C}$ . Ceci peut être attribué aux interactions que les molécules de NPP peuvent établir avec le réseau siloxane à travers la formation de liaisons hydrogène et iono-covalentes, et qui conduisent à une stabilisation des cristallites: dans les xérogels massifs, la température de fusion des nanocristallites de

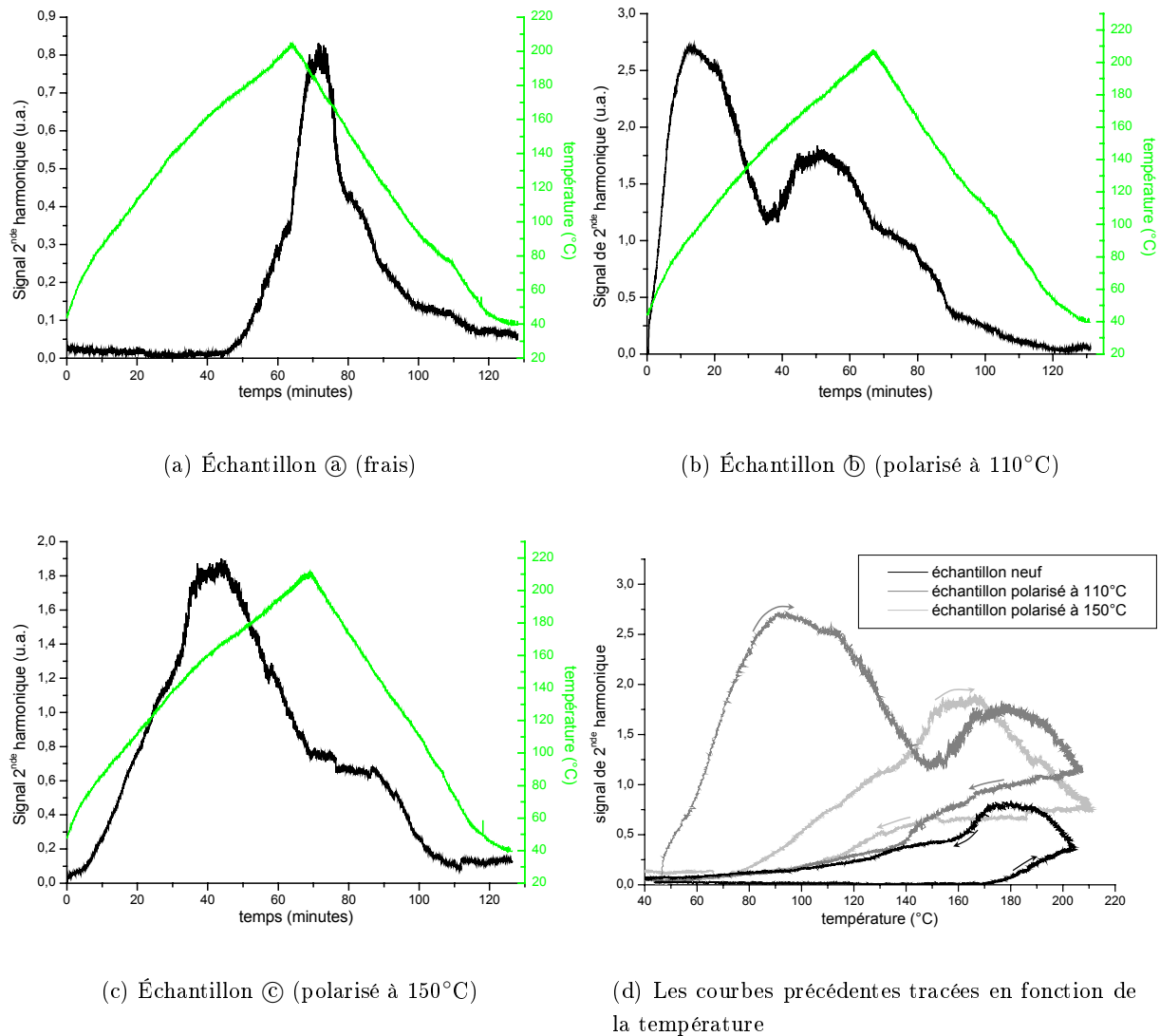


FIG. 6.9 – Réponse à une rampe de température: comparaison entre un échantillon non-traité et deux autres ayant été préalablement polarisés à 110°C et 150°C ( $NPP-d=0,2-s=5$ )

NPP a été mesurée à 167°C [83].

L'amplitude de la première bosse – imputable à l'orientation de molécules individuelles dispersées dans la couche sol-gel – montre qu'une proportion non-négligeable de molécules isolées sont présentes dans le matériau. À partir de 180°C, le signal rediminue sous l'effet conjugué de la dégradation des chromophores et de l'augmentation de conductivité.

L'échantillon ③ (figure 6.9(c)) a été préalablement polarisé à une température plus élevée que l'échantillon ②. Dans ce cas, on remarque que la première bosse a disparu. En revanche, un maximum est encore présent aux températures correspondant à la deuxième bosse de la courbe précédente (le léger décalage en température pourrait être dû à une différence au niveau de la conductivité). On peut interpréter cette courbe de la façon suivante:



la polarisation à 150°C a fait disparaître les molécules isolées qui sont plus susceptibles de sublimer.

La comparaison de ces trois échantillons montre qu'un recuit accéléré sous champ est efficace pour abaisser la conductivité des couches. Nous avons également pu mettre en évidence la présence de molécules dans des environnements différents. Les molécules isolées peuvent s'orienter à des températures inférieures à 100°C, témoignant d'une grande mobilité. En revanche, d'autres molécules, que nous supposons libérées par la fusion des cristallites, ne commencent à s'orienter qu'à des températures élevées (environ 150°C). Une polarisation à 150° semble causer la sublimation des molécules isolées dans une plus grande mesure qu'une polarisation à 110°C.

### 6.2.2 La désorientation pendant le refroidissement

Nous avons vu que le signal non linéaire subit une baisse importante lors du refroidissement alors même que le champ électrique reste présent. De plus, nous avons pu remarquer les points suivants:

- cette baisse est d'autant plus importante que la température de polarisation est élevée (figure 6.6(c));
- il reste plus de signal pour les échantillons très concentrés en NPP: une couche  $d=0,1$  (figure 6.6(b)) présente un signal résiduel plus faible que pour une couche  $d=0,2$  (figure 6.6(c)).

Des indices supplémentaires sur l'origine de ce problème peuvent être obtenus en mesurant la relaxation du signal de second-harmonique à température ambiante, une fois la haute tension coupée. Cette relaxation, pour 3 échantillons de NPP ( $d=0,2$  -  $s=5$ ) polarisés à 110°C, 130°C et 170°C sous 8 kV, est montrée sur la figure 6.10. La comparaison des 3 courbes fait apparaître clairement que la relaxation est plus lente pour des températures de polarisation élevées, bien qu'au départ le signal soit plus fort lorsque l'échantillon a été polarisé à basse température. De la même façon, la figure 6.11 montre que la vitesse de relaxation est plus lente dans le cas d'échantillons de concentration faible.

À partir de ces observations, on peut proposer l'explication suivante de la désorientation pendant le refroidissement. Au sein de notre couche sol-gel se poursuivent des réactions de condensation qui rendent le matériau plus réticulé. Ces réactions sont accélérées par le champ électrique appliqué durant la polarisation, comme nous l'avons vu à travers le phénomène de "recuit accéléré". Lorsque la couche est refroidie, le réseau silicate devient plus rigide: ce changement peut s'identifier à une transition vitreuse chez un polymère, mais dans les matériaux sol-gel cette transition est très étalée en température à cause de la grande dispersion des masses molaires des chaînes formées. Cette transition est souvent définie par une réduction du volume libre du polymère. Les contraintes que subissent alors les molécules et les cristallites organiques peut provoquer leur désorientation et la disparition du signal. La rigidité et la densité de la matrice sol-gel vont dépendre du degré

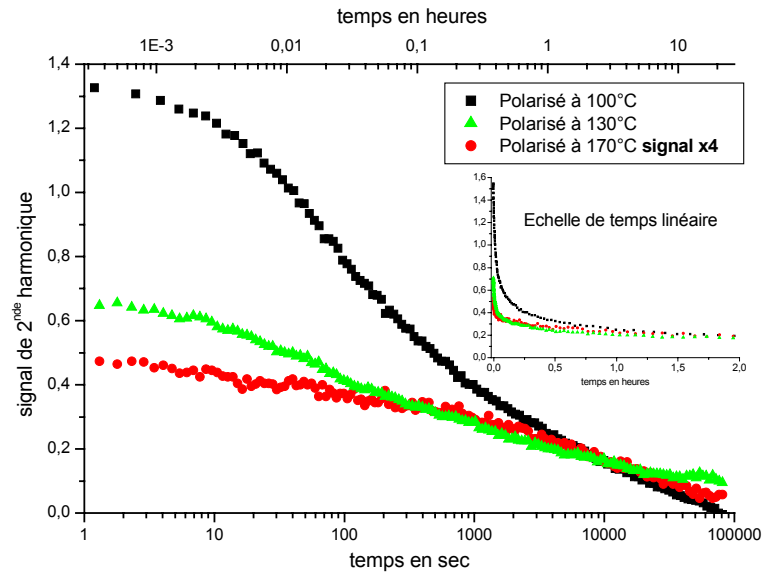


FIG. 6.10 – *Stabilité de la non-linéarité à température ambiante durant 24 heures en fonction de la température de polarisation (NPP -  $d=0,2$  -  $s=5$ )*

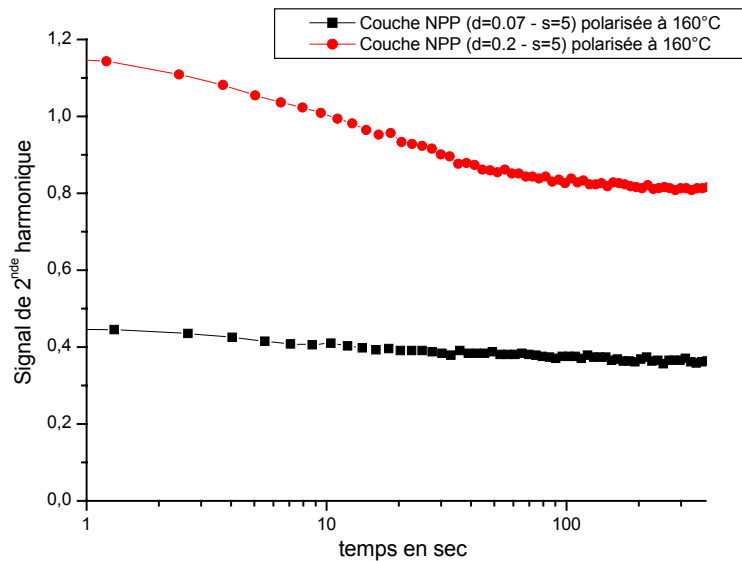


FIG. 6.11 – *Relaxation de la non-linéarité à température ambiante après coupure du champ: comparaison pour des échantillons de concentrations différentes (2 couches de NPP -  $d=0,07$  et  $d=0,2$  -  $s=5$ )*

de réticulation atteint après la polarisation. Nos observations expérimentales sont donc expliquées:

- L'avancement des réactions de réticulation est favorisée par une température de polarisation élevée. Les échantillons polarisés à haute température acquièrent une structure plus dense avec de nombreuses liaisons réticulantes. Les interactions entre la

matrice et les espèces organiques sont donc favorisées, ce qui cause une forte baisse du signal au refroidissement.

- Les molécules organiques ont pour effet d’entraver la condensation de la matrice, en créant une gêne stérique. Nous avons aussi pu voir que de nombreux trous étaient présents dans les couches fortement concentrées, probablement en liaison avec la formation d’agrégats organiques très gros. Le degré de condensation moins avancé et la porosité plus forte des couches concentrées affaiblissent les interactions entre le réseau sol-gel et la phase organique. Ainsi, la matrice est moins susceptible de contraindre les nanocristallites au désordre.

L’influence de ces contraintes est plus forte dans nos matériaux, que dans les travaux portant sur des chromophores greffés individuellement au réseau sol-gel – où 1/4 du signal maximal subsistait après refroidissement – car les nanocristallites ont un encombrement stérique plus important que des chromophores isolés, ce qui amplifie les interactions avec la matrice.

Les mesures de relaxation viennent aussi confirmer cette interprétation en montrant que les interactions matrice/cristallites sont effectivement plus fortes après une polarisation à température élevée et dans les couches de concentration faible, car l’orientation  $y$  est plus stable (figures 6.10 et 6.11). Nous faisons donc face au problème suivant: d’une part, en favorisant le couplage matrice/cristallites, on peut stabiliser l’orientation créée et obtenir une non-linéarité plus durable, mais, d’un autre côté, ces interactions ont pour effet de réduire l’ordre imposé par le champ électrique pendant le refroidissement des échantillons.

### **Amélioration apportée par un refroidissement lent**

En réduisant la vitesse de refroidissement, on peut diminuer la baisse que subit le signal pendant cette étape en conservant la même constante de temps de relaxation. La figure 6.12 illustre cette amélioration sur 2 couches de NPP identiques polarisées à 160°C, une refroidie rapidement jusqu’à 110°C puis à 0,5°/min jusqu’à température ambiante et l’autre refroidie rapidement (2,5°/min) jusqu’au bout. Une petite amélioration est observée. Nous n’avons pas pu tester des vitesses de refroidissement plus lentes car, le contrôle de température n’étant pas automatique, cela exigerait une surveillance pendant de longues périodes.

Pour expliquer ce comportement, on peut rapprocher notre matrice des polymères organiques. Les polymères ne sont à l’équilibre thermodynamique que dans l’état liquide, c’est-à-dire très au-dessus de la température de transition vitreuse. L’état vitreux est un état hors équilibre où les temps de relaxation dépendent beaucoup de l’histoire thermique du matériau. Un vieillissement à une température inférieure à la transition vitreuse (mais qui permet quand même des mouvements de relaxation de constante de temps compatible avec la durée de l’expérience) permet de stabiliser l’état dans lequel se trouve le système en réduisant le volume libre en excès. C’est un effet bien connu dans la physique des polymères [130]. En faisant tendre le système vers un état d’équilibre à une température donnée, le vieillissement aura pour effet de réduire les phénomènes de relaxations aux températures

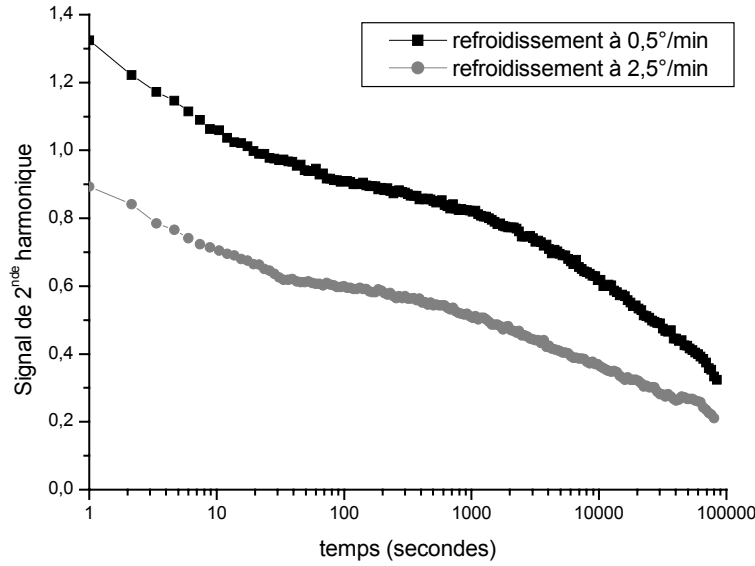


FIG. 6.12 – *Relaxation de la non-linéarité à température ambiante après coupure du champ: comparaison pour des vitesses de refroidissement différentes après polarisation à 160° C (NPP -  $d=0,2$  -  $s=5$ )*

inférieures, ce qui explique que l'orientation puisse être mieux conservée. Le vieillissement physique permet de retarder les réorientations des chromophores non linéaires dans les polymères: une augmentation de 2 ordres de grandeurs de la constante de temps associée aux réorientations a pu être observée après un vieillissement de 72 heures [131]. Les bienfaits d'un refroidissement lent pour éliminer les relaxations aux températures inférieures à  $T_g$  ont également été mis en évidence dans les polymères non linéaires dopés et greffés [132, 133]. Il semble, au vu de notre observation, que le même type de phénomène existe pour les matériaux sol-gel.

### 6.3 Dynamique de déclin du signal de 2<sup>nd</sup> harmonique

Nous avons cherché à mieux comprendre la nature des interactions des molécules non linéaires avec la matrice. La mesure des vitesses de relaxation de l'orientation et de leurs dépendances en température peut fournir des informations sur ce sujet. En effet, la relaxation de la génération de 2<sup>nd</sup> harmonique a souvent servi de sonde des dynamiques de rotation de molécules dans les matrices polymères [16, 121, 131, 134–136]. L'analyse des temps caractéristiques de relaxation en fonction de la température a notamment permis de montrer le couplage des mouvements des molécules dopantes avec la relaxation  $\alpha$  du polymère hôte (associée à la température de transition vitreuse  $T_g$ ) dans de nombreux systèmes [16]. Nous avons donc mesuré le déclin du signal harmonique, à différentes températures.

Des couches de NPP de concentrations différentes et une couche de MMONS ont été testées pour mettre en évidence la dépendance des courbes de décroissance mesurées en fonction des caractéristiques du matériau.

### 6.3.1 Procédure expérimentale

Nous avons utilisé le protocole expérimental suivant: l'échantillon est porté à la température maximale testée (160°C pour les échantillons de NPP et 140°C pour le MMONS) puis le champ est appliqué. Dès qu'un signal stable obtenu, on coupe brutalement la haute tension sur la pointe Corona. Le signal entreprend alors un rapide déclin. Au bout de quelques dizaines de secondes (selon la vitesse du déclin), on rétablit la tension. Le signal harmonique tend alors à reprendre sa valeur initiale (il la dépasse parfois juste après rétablissement de la tension car la tension délivrée par l'alimentation connaît un pic à l'allumage). La température est abaissée par paliers, tous les 10°C. À chaque palier, nous attendons que le signal de 2<sup>nde</sup> harmonique se stabilise puis nous testons la relaxation par la manipulation que nous venons de décrire. La figure 6.13 montre l'évolution du signal sur l'ensemble d'une expérience de ce type pour un échantillon de NPP à  $d=0,1$ .

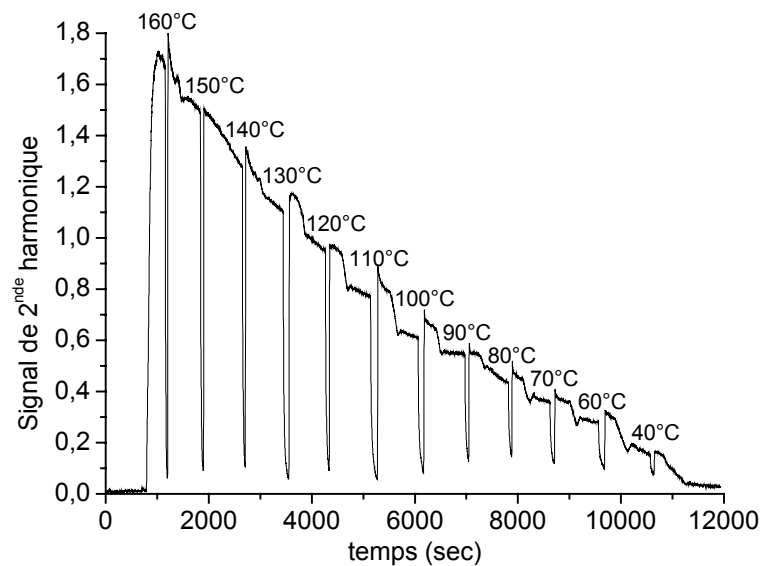


FIG. 6.13 – Vue d'ensemble d'une expérience de mesure des vitesses de déclin du signal harmonique pour un échantillon de NPP ( $d=0,1 - s=5$ )

### 6.3.2 Remarque sur l'analyse des résultats

Nous ne préoccuons que de la partie décroissante du signal correspondant à la désorientation des molécules. Théoriquement, l'analyse de la croissance du signal devrait fournir les mêmes informations, mais dans notre cas ces données sont inutilisables à cause de l'instabilité de la haute tension lors de son établissement.

Un problème d'interprétation est posé, dans nos conditions expérimentales, par la présence d'un champ résiduel. En effet, lorsque la polarisation est réalisée par décharge corona, les charges déposées sur la surface de la couche ne disparaissent pas immédiatement quand on coupe la haute tension appliquée sur la pointe. Il est difficile d'estimer le temps de persistance de la tension de surface, car elle dépend des caractéristiques de l'échantillon, en particulier de sa conductivité. Le phénomène de décroissance du signal est donc le résultat d'un mécanisme en 2 étapes: la disparition progressive des charges superficielles fait diminuer le champ à travers la couche ce qui à son tour induit la relaxation de l'orientation des molécules ou des nanocristaux. À cause du problème d'interprétation que soulève les charges résiduelles, l'utilisation d'électrodes de contact a été souvent préférée pour ce type de mesures. Une autre possibilité consiste à mesurer le potentiel de surface, ce qui permet de tenir compte de la contribution du champ résiduel [121]. Comme nous n'avons pas pris ces précautions, les déclinés mesurés subissent l'influence simultanée des 2 effets cités précédemment. Même si, pour ces raisons, nous n'avons pu mener une analyse complète des résultats, nous avons voulu présenter les principales tendances qui font apparaître d'intéressantes différences selon les caractéristiques du matériau.

### 6.3.3 Échantillon de MMONS

Les courbes de déclin du coefficient non linéaire  $d_{eff}$  ( $\propto \sqrt{I_{SHG}}$ ) mesurées sur une couche de MMONS ( $d=0,02 - s=5$ ) pour 3 températures différentes sont montrées sur la figure 6.14. Leur allure évoque la superposition de 2 exponentielles dont une domine au temps courts et l'autre aux temps longs. Il semble possible que cela traduise l'influence du champ résiduel.

À cause du faible signal de 2<sup>nde</sup> harmonique que génèrent les échantillons de MMONS surtout à basse température (car ils sont peu concentrés), les constantes de temps que nous pouvons déterminer sont très imprécises et nous ne pouvons parler qu'en termes de tendances. En ce qui concerne la partie rapide, sa constante de temps augmente jusqu'à environ 110°C puis reste constante à 4 s. Cette évolution serait cohérente avec une variation de la durée de vie du champ résiduel qui dépend surtout de la conductivité de la couche: comme on le verra dans le paragraphe 7.3.1, la conductivité augmente à haute température (à partir de 120°C), ce qui aurait pour effet de réduire la durée de rémanence du champ. La constante de temps longue augmente de 60 s à 120 s entre 140°C et 120°C, puis semble passer à 300 s à 90°C. Elle devient ensuite trop grande pour être estimée avec nos données. Ces résultats sont trop partiels pour qu'on puisse affirmer qu'il s'agisse de la relaxation des nanocristaux. Cependant, il sera intéressant de voir la différence entre cette couche de MMONS et les couches de NPP présentées ci-après.

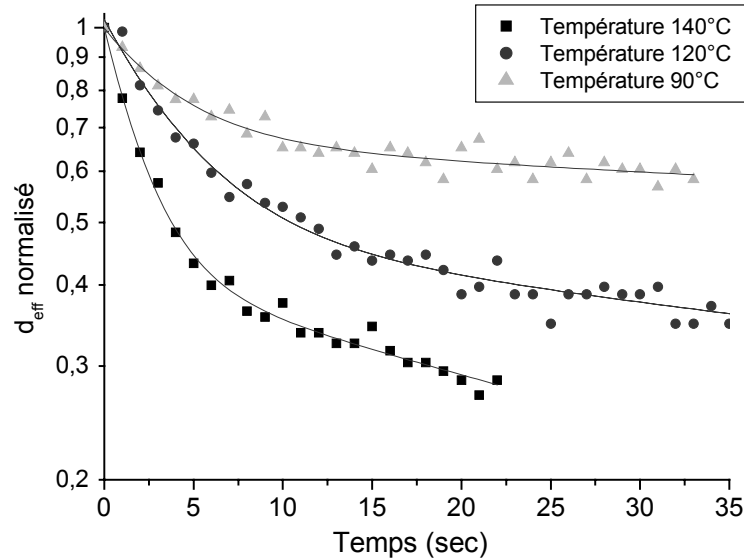


FIG. 6.14 – Échantillon de MMONS: déclin du coefficient non linéaire à différentes températures. Les courbes en trait continu correspondent à un fit avec une double exponentielle.

### 6.3.4 Échantillons de NPP

Sur la figure 6.15, on voit les courbes de déclin mesurées sur les couches de NPP suivantes:

- Deux couches à  $d=0,02$  et à  $d=0,07$  ( $s=5$ ) sont comparées. Les déclin sont mesurés à  $90^{\circ}\text{C}$  après une polarisation corona d'une heure. Le signal est stable au moment de la mesure du déclin.
- Deux couches à  $d=0,1$  et à  $d=0,2$  ( $s=5$ ) sont comparées. Les déclin sont mesurés à  $160^{\circ}\text{C}$  après environ 10 min de polarisation qui ont permis d'atteindre un signal stable, puis après refroidissement jusqu'à  $80^{\circ}\text{C}$ .

Il apparaît clairement sur ces mesures que le déclin est plus rapide pour les échantillons concentrés. Il y a deux explications possibles à cela: soit on considère que le champ résiduel est l'effet prédominant et cela signifierait que les échantillons plus concentrés ont une plus forte conductivité à la même température; soit il s'agit de l'effet de réorientation des molécules et on pourrait en conclure que la mobilité est plus faible dans les échantillons peu concentrés. Bien que le 1<sup>er</sup> effet puisse avoir une influence, nous pensons que la différence observée entre les échantillons est essentiellement due à la vitesse de réorientation des molécules/nanocristallites dans la matrice, dans la mesure où cette dépendance en fonction de la concentration existe quelque soit la température. Cela confirme donc l'idée, déjà énoncée dans la section précédente, que l'ajout de la phase organique vient gêner la formation du réseau sol-gel. Ainsi plus les couches sont concentrées en NPP, moins la matrice est dense et plus faibles sont les interactions entre les molécules organiques et la matrice. Par conséquent, la dynamique de réorientation des molécules est plus rapide.

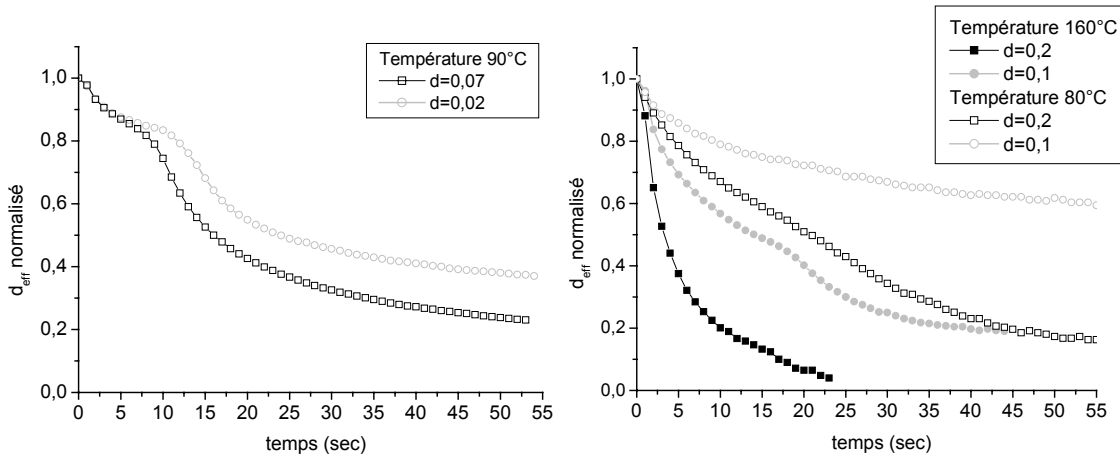


FIG. 6.15 – Déclin du coefficient non linéaire comparé entre des échantillons de NPP de concentrations différentes

Si l'on regarde la figure 6.16 qui montre les déclin mesurés sur l'échantillon à  $d=0,07$  à  $90^\circ\text{C}$  après différentes durées de polarisation, on remarque que le temps de polarisation influe aussi sur la vitesse de décroissance, ce qui montre que la polarisation corona a pour effet de densifier la matrice en favorisant les réactions de condensation comme nous l'avons déjà suggéré.

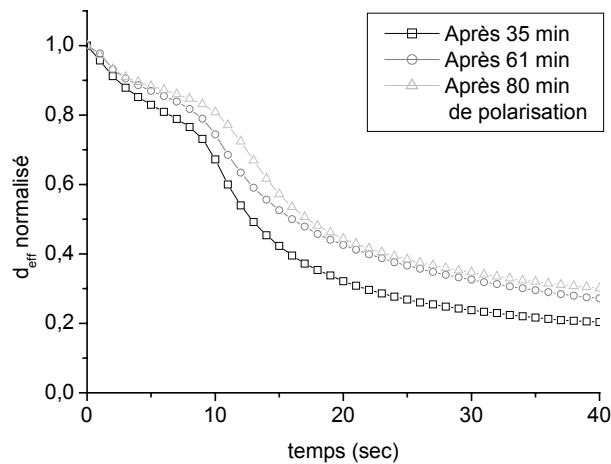


FIG. 6.16 – Déclin du coefficient non linéaire mesuré à des moments différents à partir du début de la polarisation pour l'échantillons de NPP  $d=0,07$  polarisé à  $90^\circ\text{C}$

On peut remarquer l'allure particulière des courbes de déclin (surtout pour les concentrations faibles) qui fait apparaître 2 étapes. Cet effet n'était pas visible sur l'échantillon de MMONS. Nous n'en connaissons pas l'explication. Cela semble suggérer qu'il existe un phénomène qui se déclenche en retard d'un certain temps par rapport au moment où nous coupons le haute tension et où le déclin commence.



Il est intéressant d'observer la différence entre les échantillons à  $d=0,2$  et  $d=0,1$  ( $s=5$ ) dont les déclinés mesurés à différentes températures sont montrés sur la figure 6.17. Pour la

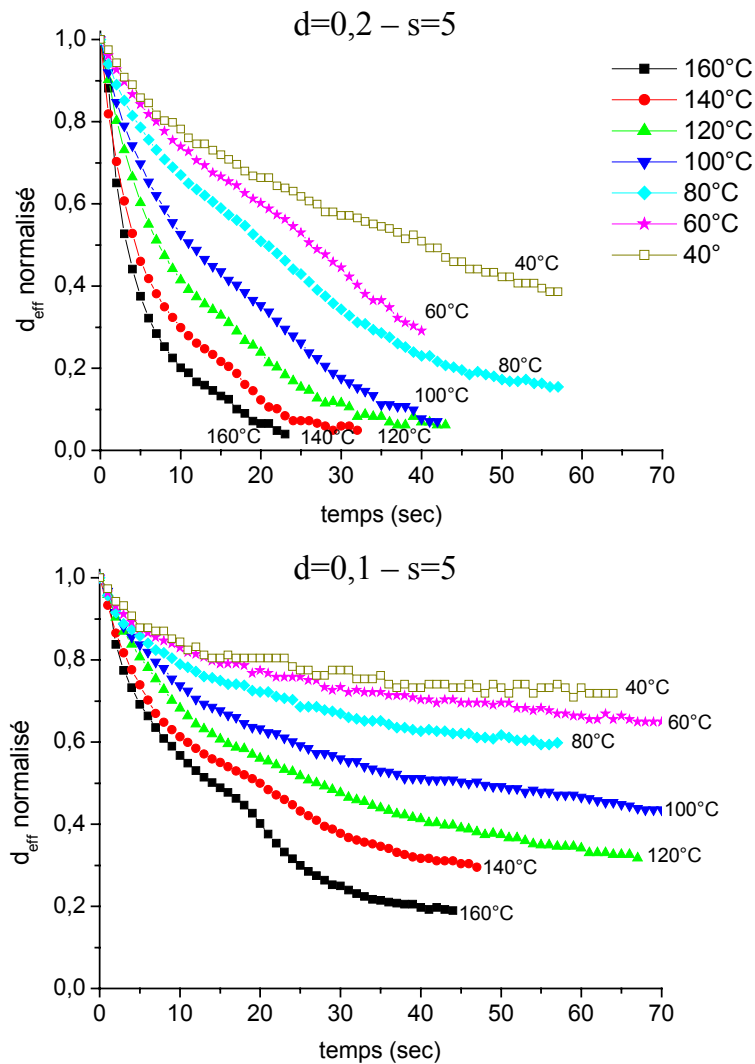


FIG. 6.17 – Comparaison des couches de NPP de concentration  $d=0,2$  et  $d=0,1$  ( $s=5$ ): déclinés du coefficient non linéaire mesurés à plusieurs températures

couche à  $d=0,1$ : bien que la décroissance initiale reste assez rapide, il apparaît, quand la température baisse, une composante quasiment continue qui subsiste aux temps longs. Au contraire, pour la couche  $d=0,2$ , il n'y a aucune constante de temps longue qui apparaît sur la deuxième partie de la courbe quand la température baisse. La différence entre les courbes de températures différentes est surtout due à un ralentissement du déclin initial. On peut donc en conclure que, dans la couche moins concentrée, il y a une augmentation du couplage entre la matrice et les nanocristaux, lorsque l'échantillon se refroidit, qui inhibe les mouvements de réorientation des agrégats (et des molécules isolées): cette augmentation peut-être due à la cristallisation des molécules ou à la diminution de mobilité des chaînes de la matrice. Au contraire, pour la couche la plus concentrée, les interactions entre la phase

organique et la matrice semblent peu dépendant de la température. La matrice comporte donc des lacunes assez grandes pour que la plupart des molécules et même des agrégats qui se forment après recristallisation soient assez mobiles pour se réorienter rapidement (en  $\sim 2$  minutes).

## Chapitre 7

# Comportement diélectrique

### 7.1 Principe et intérêt

#### 7.1.1 Des propriétés diélectriques aux relaxations moléculaires

##### Introduction de la constante diélectrique et notations

Dans l'étude du comportement diélectrique, on s'intéresse à la polarisation créée dans le matériau par un champ électrique oscillant. Lorsqu'un matériau comprend des groupements polaires ou polarisables, l'application d'un champ électrique  $\vec{E}$  permet de créer une polarisation  $\vec{P}$  (moment dipolaire par unité de volume) qui dépend de  $\vec{E}$  par:  $\vec{P} = \chi\epsilon_0\vec{E}$  où  $\chi$  est la susceptibilité linéaire. Le champ de déplacement vaut alors:

$$\vec{D} = \epsilon_0\vec{E} + \vec{P} = \epsilon_r\epsilon_0\vec{E} = \epsilon\vec{E}$$

On peut donc utiliser indifféremment  $\epsilon_r$  (permittivité relative du matériau) ou  $\epsilon$  (permittivité ou constante diélectrique). Comme nous nous intéressons à un milieu isotrope (matériau sol-gel non polarisé), le champ électrique et la polarisation induite sont colinéaires et  $\epsilon$  sera toujours pris scalaire.

Dans le cas d'un champ électrique oscillant,  $\vec{E}(t) = \vec{E}_0 \cos \omega t$ , la polarisation induite suit les oscillations de  $\vec{E}$  avec un certain retard qui dépend de la fréquence du champ:  $\vec{P}(t) = \epsilon_0\chi\vec{E}_0 \cos(\omega t - \phi(\omega))$ . On peut traduire ce déphasage en écrivant 2 termes: un terme en phase et un terme en quadrature de phase. Par exemple, pour le champ de déplacement:

$$\vec{D}(t) = (\epsilon' \cos \omega t + \epsilon'' \sin \omega t)\vec{E}_0$$

Les valeurs de  $\epsilon'$  et  $\epsilon''$  dépendent de la fréquence.

On utilise souvent des notations complexes:  $E(t) = \Re\{\mathcal{E}(t)\}$  avec  $\mathcal{E}(t) = \mathcal{E}_0 e^{i\omega t}$ . Dans ce cas, une permittivité complexe est introduite (elle relie les grandeurs complexes  $\mathcal{D}(t)$  et  $\mathcal{E}(t)$ )

$$\epsilon(\omega) = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega)$$

La partie imaginaire de la constante diélectrique  $\epsilon''$  est responsable de la dissipation d'énergie électrique dans le milieu: il n'y a pas d'absorption d'énergie si  $\mathcal{D}$  et  $\mathcal{E}$  sont en phase.

### Les origines de la polarisation

Des phénomènes divers sont à l'origine de la polarisation induite selon la gamme de fréquence du champ électrique exciteur. Leurs effets sur la constante diélectrique sont résumés sur la figure 7.1. Dans le domaine des fréquences optiques, c'est le déplacement des nuages électroniques qui crée des dipôles induits et est responsable de la réfraction et de l'absorption de la lumière. Aux fréquences plus basses (dans l'infrarouge), une polarisation peut provenir des déformations (vibrations) de groupements d'atomes autour des liaisons dans une molécule. Nous nous intéresserons ici à des phénomènes encore beaucoup plus lents: la polarisation induite par la rotation de molécules ou de groupements dipolaires qui viennent s'orienter selon la direction du champ. Cette dernière contribution concerne des fréquences entre 0 et  $10^{10}$ Hz (pour les évolutions les plus rapides). Elle est nommée "polarisation d'orientation".

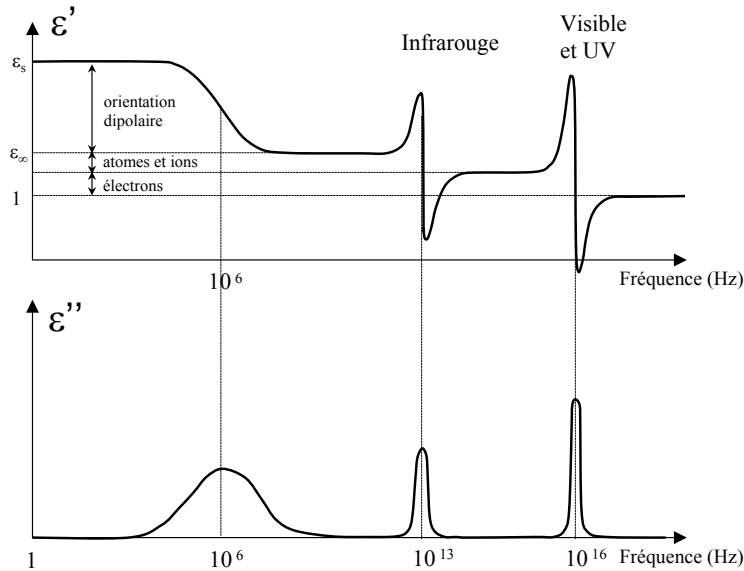


FIG. 7.1 – Allure de l'évolution des parties réelles et imaginaires de la constante diélectrique en fonction de la fréquence: rôles des différents types de polarisation. Dans cet exemple, il n'y a qu'une seule fréquence propre de vibration et une seule fréquence propre électronique.

Au niveau microscopique, si le milieu est soumis à un champ extérieur orienté suivant une direction  $z$  ( $\vec{E} = E\vec{z}$ ), la polarisation d'orientation induite par chaque dipôle est donnée par (nous n'écrivons pas la contribution due à la polarisabilité des molécules qui est bien plus rapide que les effets d'orientation auxquels nous nous intéressons ici):

$$p_z = \mu \cos \theta$$

où  $\mu$  est moment dipolaire permanent et  $\theta$  l'angle entre le dipôle et la direction  $z$ . À l'échelle macroscopique, une moyenne sur la distribution statistique d'orientation de tous les dipôles

microscopiques doit être réalisée pour obtenir la polarisation d'orientation:

$$P^{or} = N\mu\langle\cos\theta\rangle$$

où  $N$  est la densité volumique de dipôles microscopiques. La constante diélectrique fournit donc des informations directes sur les orientations des dipôles permanents. Ce type de mesure est donc intéressant pour sonder les réorientations des chromophores qui possèdent toujours un moment dipolaire permanent, dans les polymères non linéaires [137]. De plus, il a été montré que la relaxation diélectrique et celle de la susceptibilité non linéaire  $\chi_{zzz}^{(2)}$  sont directement comparables car elles se déroulent avec la même constante de temps, malgré la dépendance en  $\langle\cos^3\theta\rangle$  de  $\chi_{zzz}^{(2)}$  (voir équation 1.9). Des travaux à la fois théoriques [138] et expérimentaux [16] ont permis de démontrer cette propriété. Ainsi la caractérisation diélectrique apparaît comme un bon complément aux études de relaxation réalisées par génération de second-harmonique. Le couplage de ces méthodes a fourni des informations importantes sur les processus de relaxation de l'orientation dans les polymères non linéaires [16, 134, 136, 139].

### Relaxation moléculaire

Comme la polarisation (et donc la constante diélectrique) provient de l'orientation des molécules dipolaires, on peut avoir accès à travers les propriétés diélectriques aux caractéristiques temporelles de la relaxation orientationnelle dans le milieu considéré. Nous allons voir comment dans ce paragraphe.

D'après la théorie de Debye qui est la plus simple et la plus classique, un dipôle orienté tend à retrouver une direction aléatoire par agitation thermique suivant une loi exponentielle du premier ordre avec un temps de relaxation  $\tau$  (la relaxation d'orientation est de la forme  $P(t) = P_0 \exp(-t/\tau)$ ). Cette théorie est valable surtout dans les gaz et les liquides peu visqueux, où le temps de relaxation  $\tau$  correspond au temps moyen entre 2 chocs thermiques.

Dans ce modèle, la vitesse de relaxation unique implique que la polarisation d'orientation suit l'équation différentielle:

$$\frac{dP^{or}(t)}{dt} = \frac{P_s^{or}(t) - P^{or}(t)}{\tau}$$

où  $P_s^{or}$  est la polarisation orientation à fréquence très basse sous un champ quasi-statique:  $P_s^{or} = P_s^{total} - P^{ea}$  avec  $P^{ea}$  la contribution due aux électrons et aux vibrations des atomes qui est constante sur le domaine de fréquence que l'on considère et subsiste jusqu'à des fréquences très élevées. La valeur statique de la polarisation d'orientation est donnée par  $P_s^{or}(t) = \epsilon_0\chi^{or}(0)E(t)$  où  $\chi^{or}(0)$  est la susceptibilité à fréquence nulle. L'équation différentielle précédente s'écrit en utilisant les grandeurs complexes:

$$i\omega\tau\epsilon_0\chi^{or}(\omega)\mathcal{E}_0e^{i\omega t} = \epsilon_0\chi^{or}(0)\mathcal{E}_0e^{i\omega t} - \epsilon_0\chi^{or}(\omega)\mathcal{E}_0e^{i\omega t}$$

Donc

$$\chi^{or}(\omega) = \frac{\chi^{or}(0)}{(1 + i\omega\tau)}$$

Or la susceptibilité totale est la somme de la contribution de l'orientation et de celle due aux électrons et aux vibrations atomiques:  $\chi = \chi^{or} + \chi^{ea}$ . À fréquence très élevée,  $\chi_\infty = \chi^{ea}$ . À fréquence nulle (statique),  $\chi_s = \chi^{or}(0) + \chi^{ea}$ .

On écrit maintenant l'expression de la constante diélectrique  $\epsilon = \epsilon_0(1 + \chi)$ :

$$\boxed{\frac{\epsilon(\omega) - \epsilon_\infty}{\epsilon_s - \epsilon_\infty} = \frac{1}{1 + i\omega\tau}} \quad (7.1)$$

On a utilisé ici les mêmes notations pour les valeurs statique ( $\epsilon_s$ ) et à fréquence infinie ( $\epsilon_\infty$ ) que pour  $\chi$ . Les parties réelle et imaginaire de la permittivité ont donc les expressions:

$$\epsilon'(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + (\omega\tau)^2} \quad \epsilon''(\omega) = \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2}$$

L'évolution de  $\epsilon'$  et de  $\epsilon''$  prévue par les "équations de Debye" autour d'une relaxation est illustrée sur la figure 7.2. La différence  $\epsilon_s - \epsilon_\infty$  entre les plateaux à haute et basse fréquence, appelée force de relaxation, est proportionnelle au nombre (/u. volume) et au moment dipolaire permanent des molécules (ou groupements) qui s'orientent, ainsi qu'au rapport entre l'énergie d'orientation et l'agitation thermique.

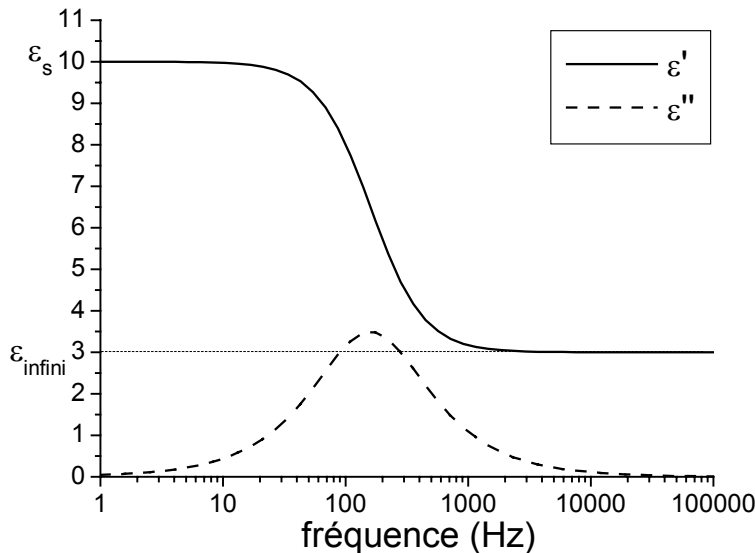


FIG. 7.2 – Exemple d'évolution des parties réelles et imaginaires de la constante diélectrique selon le modèle de Debye pour un temps de relaxation de  $\tau = 10^{-3}$  s

Le modèle de Debye s'est souvent révélé peu adapté pour les systèmes polymères, car il ne prend en compte qu'une seule constante de temps de relaxation [139]. Dans les polymères, l'environnement de chaque dipôle est composé de chaînes dans une configuration particulière et différente d'un dipôle à l'autre. Cela implique que la mobilité et la constante de temps d'orientation vont être différentes selon le dipôle considéré. Nous avons déjà mentionné ce problème au paragraphe 1.2.1, où il a été observé que la relaxation du coefficient non linéaire n'est généralement pas une exponentielle simple. On doit alors considérer toute gamme de constantes de temps. C'est pourquoi des formules empiriques dérivées de celle

de Debye ont été proposées. Nous citerons la formule de Havriliak-Negami (HN) qui est la plus utilisée dans les polymères:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_s - \epsilon_{\infty}}{(1 + (i\omega\tau)^{\alpha})^{\beta}}$$

Cette formule est une généralisation des formules de Cole-Cole ( $\beta=1$ ) et de Cole-Davidson ( $\alpha=1$ ). Le coefficient  $\alpha$  permet de traduire la largeur de la distribution de temps de relaxation et  $\beta$  rend compte d'une asymétrie du pic de relaxation entre hautes et basses fréquences.

### 7.1.2 Intérêt dans le cadre de notre étude

L'étude des relaxations diélectriques a permis une meilleure compréhension des mécanismes microscopiques responsables du comportement viscoélastique dans les polymères en fournissant une manière de sonder les mouvements moléculaires et de la dynamique des chaînes [140]. Elle a donc été abondamment employée pour tenter de comprendre la relaxation de l'orientation dans les polymères dopés avec des chromophores non linéaires et de corrélérer la rotation des chromophores avec les mouvements des chaînes polymériques [16, 134, 136, 137].

Ainsi, la spectroscopie diélectrique paraît un outil intéressant pour nous, car elle permettrait de sonder la mobilité des molécules organiques à différentes températures. L'influence de la fusion des cristallites et des interactions avec la matrice pourrait alors être éclaircie.

Contrairement au cas des polymères, le comportement diélectrique des matériaux sol-gel a été très peu étudié. Dans les couches sol-gel non-dopées, de nombreux phénomènes semblent pouvoir intervenir dans la réponse [141]: la dissociation/reformation de molécules d'acide (HCl) à l'intérieur des pores, le transport de porteurs de charge à travers la structure poreuse, l'orientation des groupements OH terminaux ou de portions de chaînes non-réticulées. Les données diélectriques apportent donc des indications sur la structure du matériau sol-gel (porosité, degré de réticulation). Il nous a donc paru intéressant d'appliquer cette méthode de relaxation diélectrique, qui s'est révélée concluante dans le cas des polymères, à notre matériau pour tenter de mieux l'appréhender au niveau microscopique et peut-être obtenir des relations entre la mobilité des molécules non linéaires et la structure du sol-gel.

## 7.2 Technique expérimentale

### Préparation des échantillons

Les couches sol-gel sont déposées sur des lames de verre couvertes d'ITO. Puis nous formons par évaporation sous vide une seconde électrode qui est une couche d'aluminium d'une épaisseur de 150 à 200 nm. Le masque utilisé lors de l'évaporation nous permet de définir 4 plots indépendants. La géométrie des échantillons tels qu'ils sont fabriqués est

précisée sur la figure 7.3. Les échantillons ont été coupés en 4 pour pouvoir tester les 4 plots séparément, car la mesure nécessite de chauffer l'échantillon.

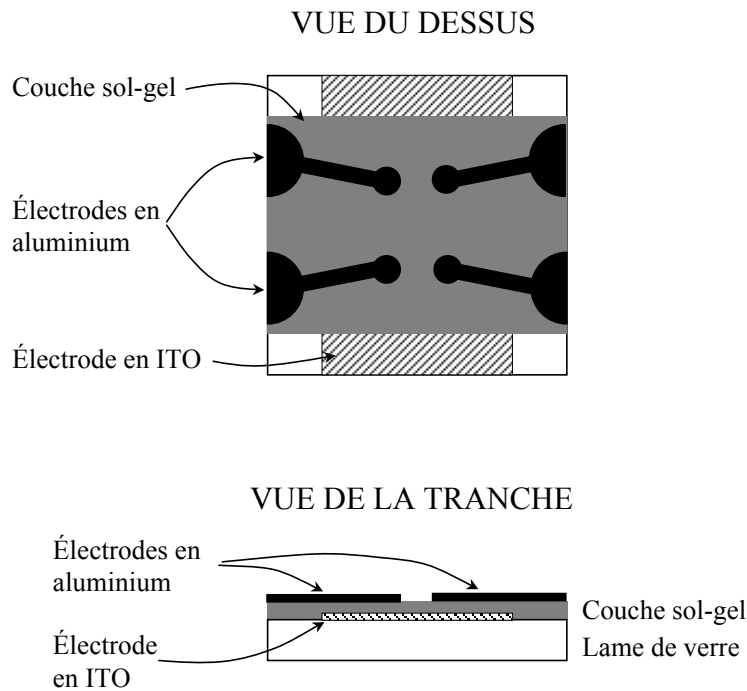


FIG. 7.3 – Géométrie des échantillons pour les mesures diélectriques

### Principe de la mesure d'impédance

L'évaluation pratique de la constante diélectrique est réalisée en mesurant l'impédance de notre couche prise entre 2 électrodes. Dans une première approche, l'échantillon testé peut être modélisé par un circuit équivalent RC parallèle. La capacité est idéale et sans perte. La résistance permet de tenir compte des pertes diélectriques due aux relaxations dipolaires, ainsi que de la conductivité de la couche sol-gel. L'analogie formelle entre l'impédance d'un circuit comprenant une seule capacité avec une constante diélectrique relative complexe  $\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$  et celle d'un circuit RC parallèle constitué d'une capacité  $C_{eq}$  et d'une résistance  $R_{eq}$ , est détaillé ci-dessous (voir aussi illustration sur la figure 7.4)<sup>1</sup>:

Condensateur unique avec permittivité complexe $\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$	Circuit $R_{eq}$ et $C_{eq}$ en parallèle
$Z = \frac{1}{iC^*\omega} = \frac{1}{\epsilon''(\epsilon_0 S/d)\omega + i\epsilon'(\epsilon_0 S/d)\omega}$	$Z = \frac{1}{1/R_{eq} + iC_{eq}\omega}$

1. On rappelle:  $C = \epsilon_0 \epsilon S/d$  où  $S$  est la surface des électrodes et  $d$  la distance entre les 2 électrodes (l'épaisseur de la couche)



Ainsi, nous pouvons déduire les parties réelles et imaginaires de la constante diélectrique par :

$$\epsilon' = \frac{C_{eq}}{C_0} \quad \text{et} \quad \epsilon'' = \frac{1}{\omega R_{eq} C_0}$$

avec  $C_0 = \epsilon_0 S/d$  la valeur de la capacité si le matériau était remplacé par du vide.

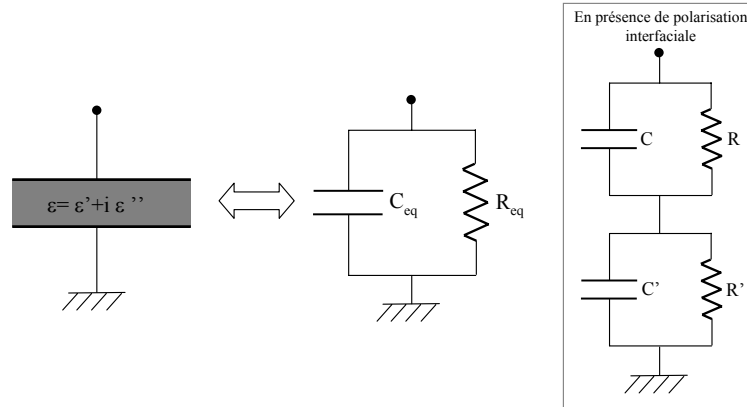


FIG. 7.4 – Modélisation par un circuit RC parallèle. S'il y a une polarisation interfaciale aux électrodes, on considère plusieurs circuits en série (à droite).

### Détails expérimentaux

Pour analyser la variation des propriétés diélectriques en fonction de la température, nous effectuons les mesures en faisant varier la température de l'échantillon entre typiquement 20°C et 170°C. L'échantillon est donc placé sur une plaque en cuivre chauffée par des résistances, reliées à une alimentation de courant variable (il s'agit de la même plaque chauffante que pour l'orientation sous champ).

Pour les mesures d'impédance, nous utilisons un impédancemètre FLUKE PM6306 qui est connecté à un PC via une liaison RS 232. Cet impédancemètre est capable de réaliser des mesures sur une gamme de fréquences de 50 Hz à 1 MHz. Nous attendons que la température de l'échantillon se stabilise à la valeur de consigne, avant d'effectuer le balayage en fréquence. Nous avons fixé l'amplitude de la tension de test à 2V (le maximum proposé par cet appareil). L'interfaçage de cet instrument a été réalisé sous LABVIEW.

L'impédancemètre détermine, par des mesures de tension et de courant aux bornes de l'échantillon (chaque cycle se compose de 7 mesures individuelles permettant de déterminer les coordonnées de V et I dans le plan complexe), les parties réelles et imaginaires de l'impédance:  $Z = R_s + iX_s$ . Si l'on choisit le modèle du circuit RC parallèle, il en calcule les éléments à l'aide des formules:

- la capacité équivalente  $C_{eq} = \frac{1}{\omega(|X_s| + R_s^2/|X_s|)}$
- la résistance équivalente  $R_{eq} = 1 + \frac{X_s^2}{R_s}$

Il calcule également:

- le facteur de qualité défini par  $Q = \frac{|X_s|}{R_s}$ , qui donnera dans notre cas  $Q = \frac{\epsilon'}{\epsilon''}$
- le facteur de dissipation défini par  $D = \frac{|R_s|}{X_s}$ , qui vaut dans notre cas  $D = \frac{\epsilon''}{\epsilon'}$

Grâce au programme réalisé sous Labview, un tableau contenant ces 4 grandeurs en fonction de la fréquence est enregistré automatiquement, puis nous déterminons les parties réelles et imaginaires de la constante diélectrique,

- soit par  $\epsilon' = \frac{C_{eq}d}{\epsilon_0 S}$  et  $\epsilon'' = D\epsilon'$ ,
- soit encore par  $\epsilon'' = \frac{1}{2\pi f R_{eq}} \frac{d}{\epsilon_0 S}$  ( $f$  désigne la fréquence) et  $\epsilon' = Q\epsilon''$

Nous obtenons de cette manière la dépendance de  $\epsilon'$  et  $\epsilon''$  en fonction de la fréquence pour chaque valeur de température.

### Influence de la conductivité et à la polarisation interfaciale

En général, la constante diélectrique mesurée n'est pas due uniquement à l'orientation des dipôles, mais elle est influencée par la conductivité du milieu ainsi que par la possibilité d'accumulation de charges aux électrodes, cet effet est appelé "polarisation interfaciale". Pour l'analyse des résultats, il est important de connaître l'influence de ces phénomènes.

**Conductivité** D'après Maxwell, le courant mesuré est une somme du courant de conduction directe (appelé  $DC$ ) et du courant de déplacement:

$$I = \sigma_{dc}E + \frac{\partial D}{\partial t}$$

En fonction de la fréquence (pour des champs oscillant), on écrira:

$$I(\omega) = \sigma_{dc}E(\omega) + i\omega(\epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega))E(\omega)$$

On ne pourra accéder expérimentalement qu'à une permittivité effective  $\tilde{\epsilon}$  telle que  $I(\omega) = i\omega\tilde{\epsilon}(\omega)\epsilon_0E(\omega)$ . En présence de conductivité, la permittivité mesurée sera ainsi donnée par

$$\tilde{\epsilon}(\omega) = \epsilon' - i \left\{ \epsilon'' + \frac{\sigma_{dc}}{\epsilon_0\omega} \right\}$$

On peut donc facilement détecter la présence d'une conductivité dc par une forte montée à basse fréquence de la partie imaginaire de la permittivité mesurée. La figure 7.5 donne une illustration de cet effet. Cette remontée doit avoir une pente -1 sur la courbe  $\log \epsilon''$  en fonction de  $\log f$ .

**Polarisation interfaciale** Lorsque les électrodes sont partiellement bloquantes, des charges peuvent s'accumuler sur l'interface polymère/électrode. Si le matériau est suffisamment conducteur, ces charges s'annulent à chaque période d'oscillation et créent un effet de polarisation. On comprend que plus la conductivité de la couche est élevée, plus ce phénomène

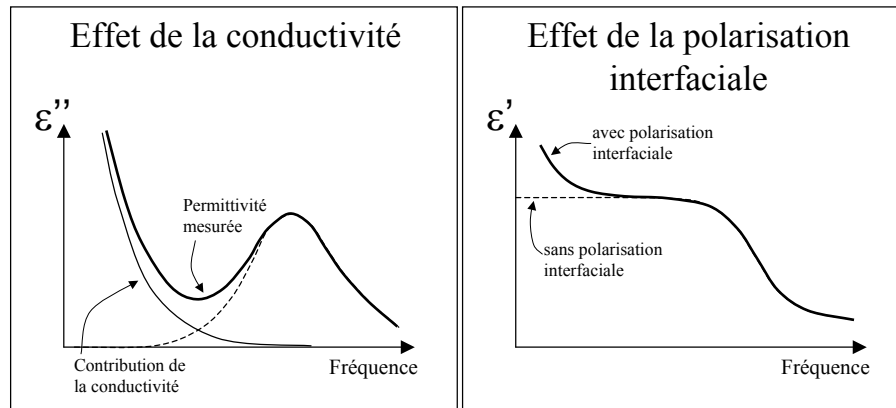


FIG. 7.5 – Influence de la conductivité de du matériau et de la polarisation interfaciale sur l'allure de la partie imaginaire et de la partie réelle de la permittivité, respectivement

pourra avoir lieu à une fréquence élevée. Cet effet est appelé effet Maxwell-Wagner-Sillars. Sa modélisation la plus simple consiste à introduire un autre circuit parallèle  $R'C'$  qui représente l'interface, en série avec le circuit RC correspondant à la couche (voir figure 7.4). Un exemple du traitement de la polarisation interfaciale dans un polymère non linéaire dérivé du PMMA est donné dans la référence 137. En nous appuyant sur leur travaux, nous nous contenterons de souligner ici le fait que la polarisation interfaciale ne modifie pas la permittivité pour les fréquences supérieures à  $1/2\pi\bar{\tau}$  avec  $\bar{\tau} = RR'(C+C')/(R+R')$  (On retrouve bien la caractéristique de cet effet d'interface qui est de concerner des fréquences plus élevées si les conductivités augmentent:  $\bar{\tau}$  diminue si  $R$  ou  $R'$  diminue). En revanche, pour les fréquences faibles, on peut observer une augmentation significative de  $\epsilon'$  (voir figure 7.5), ainsi qu'une déviation de  $\epsilon''$  mais plus faible.

### 7.3 Résultats

Nous avons étudié le comportement diélectrique de couches dopées avec des nanocristallites de NPP, MMONS et une troisième molécule non linéaire: (E)-2-hexyloxy-6-(4-nitrostyryl)naphtalène (elle est dessinée sur la figure 3.6). Cette molécule a été synthétisée par Jean-François Nicoud (IPCMS Strasbourg). Sa fusion est à  $118^\circ\text{C}$ , température à laquelle elle passe dans une phase nématique. Nous l'appellerons par la suite CLONL. Les couches de MMONS et de CLONL présentent des comportements très semblables. Nous présentons donc uniquement la réponse du CLONL ( $d=0,02$  -  $s=10$ ). Nous présenterons aussi les résultats obtenus avec une couche de NPP ( $d=0,1$  -  $s=8$ ).

Les échantillons fraîchement préparés sont montés en température progressivement puis refroidis à vitesse lente. Ensuite, ils subissent un autre cycle de chauffage/refroidissement. Les constantes diélectriques ont été mesurées pendant les montées et les descentes en température de ces 2 cycles. À chaque température, un balayage en fréquence entre 50 Hz à 1 MHz est effectué.

La réponse de l'échantillon de CLONL est abordée en premier, car elle nous éclaire sur la façon d'interpréter les courbes et sur les informations auxquelles ce type de mesure nous permet d'accéder. Quant aux couches de NPP, elles présentent un comportement particulier et plus difficile à interpréter qui sera discuté à la fin.

### 7.3.1 Échantillon de CLONL

Nous commençons par analyser les principales caractéristiques du comportement diélectrique en examinant des exemples typiques de spectres diélectriques, avant de nous tourner vers l'évolution des courbes de permittivité en fonction de la température.

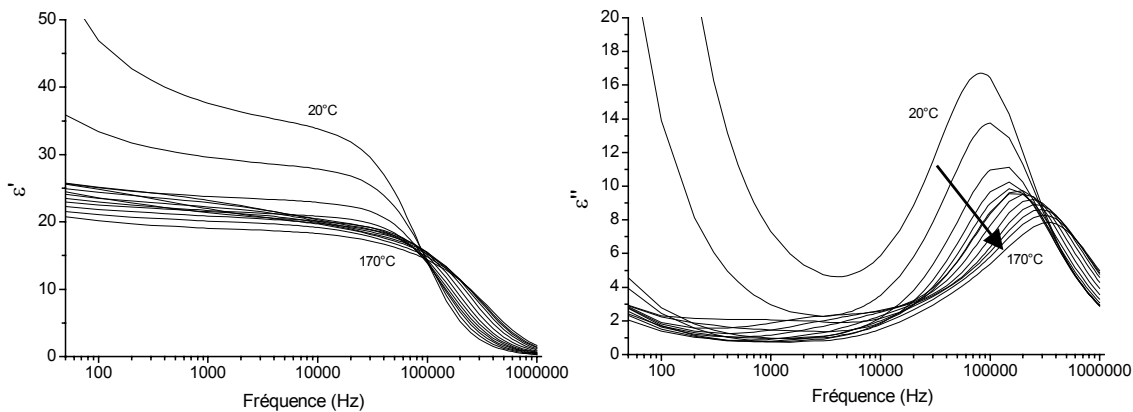


FIG. 7.6 –  $\epsilon'$  et  $\epsilon''$  en fonction de la fréquence pour des températures de 20°C à 170°C (la température croît dans le sens des flèches)

#### Identification des relaxations

La figure 7.6 montre, pour une couche de CLONL, les spectres de  $\epsilon'$  et  $\epsilon''$  obtenus sur la première montée en température. On peut tout de suite faire les remarques suivantes:

- Il existe une relaxation principale entre 100 kHz et 200 kHz, même à température ambiante.
- Pour les températures supérieures à 100°C, il apparaît une autre relaxation d'amplitude plus faible aux environs de 1 à 10 kHz (on la voit clairement sur le spectre de  $\epsilon''$ ). Elle se déplace rapidement avec la température et vient se fondre dans le pic principal pour les hautes températures.
- À 20°C et 40°C, on observe une forte remontée de  $\epsilon''$  aux basses fréquences.  $\epsilon'$  remonte aussi légèrement. Aux températures élevées (160°C et 170°C),  $\epsilon''$  augmente pour les basses fréquences, mais  $\epsilon'$  n'a plus le même comportement.

Nous allons essayer d'attribuer les origines de ces observations. En particulier, quels processus et quels espèces sont responsables des relaxations observées? Pour le comprendre, il est intéressant d'étudier le spectre diélectrique d'une couche sol-gel non-dopée, montré sur la figure 7.7. Malheureusement, les permittivités n'ont été mesurées dans ce cas que sur le

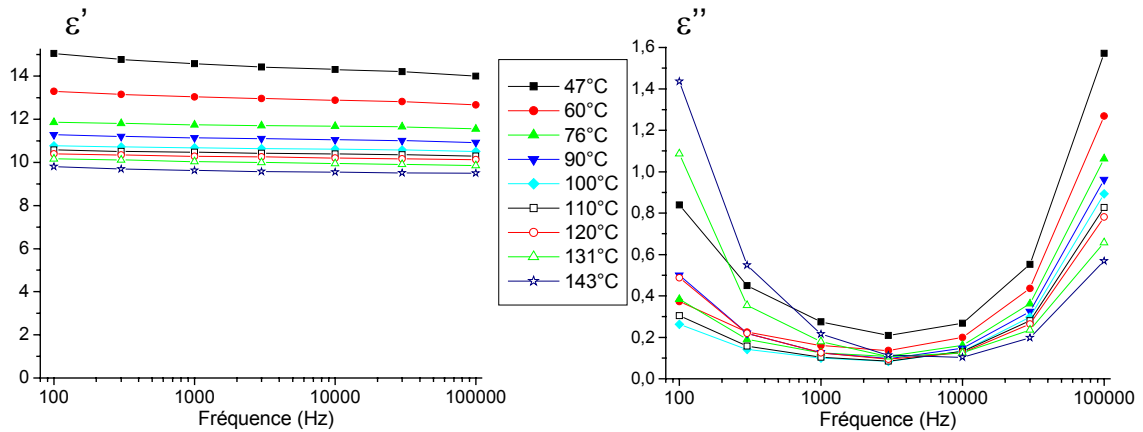


FIG. 7.7 – Parties réelle et imaginaire de la permittivité d'une couche sol-gel non-dopée en fonction de la fréquence pour différentes températures

domaine de fréquences de 100 Hz  $\rightarrow$  100 kHz. Cependant, il apparaît clairement qu'il existe une relaxation au-delà de 100 kHz qui se décale vers les hautes fréquences lorsque la température augmente. Cette relaxation correspond à la relaxation principale que l'on voit dans les couches dopées avec du CLONL. Elle est donc due au réseau sol-gel et non pas aux molécules organiques. Nous pensons qu'elle est associée aux mouvements des groupements OH non-hydrolysés ou de segments de chaînes qui sont restés mobiles (peu de points d'ancrage avec le réseau tri-dimensionnel). D'après Gutina *et al.* [141], il peut exister des réarrangements de molécules d'acide (HCl) dans les pores du gel, mais ces processus semblent être plus rapides (d'environ un ordre de grandeur) que la relaxation que nous observons ici. Sur la figure 7.7, on observe que le plateau de  $\epsilon'$  (la force diélectrique) s'abaisse lorsque la température augmente. Cela est couramment observé car la force diélectrique résulte d'un équilibre entre l'énergie d'orientation et l'agitation thermique:  $\epsilon_s - \epsilon_\infty \propto N\mu^2 E/kT$

Tournons-nous maintenant vers la seconde relaxation, plus lente et plus faible. Comme elle apparaît vers 100°C c'est-à-dire aux environs de la température de fusion des cristallites organiques, nous l'attribuons à l'orientation des molécules non linéaires.

### Analyse des courbes

Nous allons maintenant analyser plus en détail les spectres diélectriques et modéliser les courbes, afin obtenir l'évolution en température des constantes de temps associées aux deux relaxations mentionnées précédemment.

**Remontée aux basses fréquences** Considérons la permittivité à 20°C. Elle présente une forte remontée à fréquence basse qui ne peut être attribuée à la seule conductivité dc. En effet, même loin du pic de relaxation, la pente de la courbe  $\log \epsilon'$  en fonction  $\log f$  est inférieure à 1, ce qui fait qu'une fois l'effet de la conductivité dc retirée, il reste encore une composante à basse fréquence (voir courbe en tirés épais sur figure 7.8(a)).

Suivant l'exemple de Köhler *et al.* [137], nous allons tenir compte de cette composante en introduisant un terme de puissance:

$$\epsilon'' = \frac{\sigma_{dc} + \sigma_{\omega}\omega^s}{\omega\epsilon_0}$$

Les lois de puissances sont en effet très courantes dans les matériaux diélectriques. Jonscher a nommé ce type de dépendance "réponse diélectrique universelle" [142]. L'origine de cette composante n'est donc pas claire: il pourrait s'agir d'une autre relaxation très lente ou d'un mécanisme de conductivité par sauts. Nous avons observé que la valeur de l'exposant  $s$  pouvait être prise égale à 0,55 sur toutes les courbes concernant cet échantillon.

On peut constater, sur la figure 7.8(a) qu'une fois cette composante supplémentaire retirée du spectre, le pic de  $\epsilon''$  est parfaitement ajusté par une fonction de Debye:  $\epsilon'' = \Delta\epsilon\omega\tau/(1 + \omega^2\tau^2)$ . La relaxation associée au réseau sol-gel admet donc une constante de temps bien définie et non pas une distribution large de temps caractéristiques comme ce qui est communément observé dans les polymères. Cela implique que cette relaxation est liée à une espèce dont la mobilité est peu sensible à l'environnement ou qu'elle est toujours dans un environnement semblable, partout dans l'échantillon. Nous pouvons faire l'hypothèse que cette relaxation est associée aux groupements latéraux des chaînes qui pendent à l'intérieur des pores. Ainsi, ils se retrouvent toujours dans un environnement semblable.

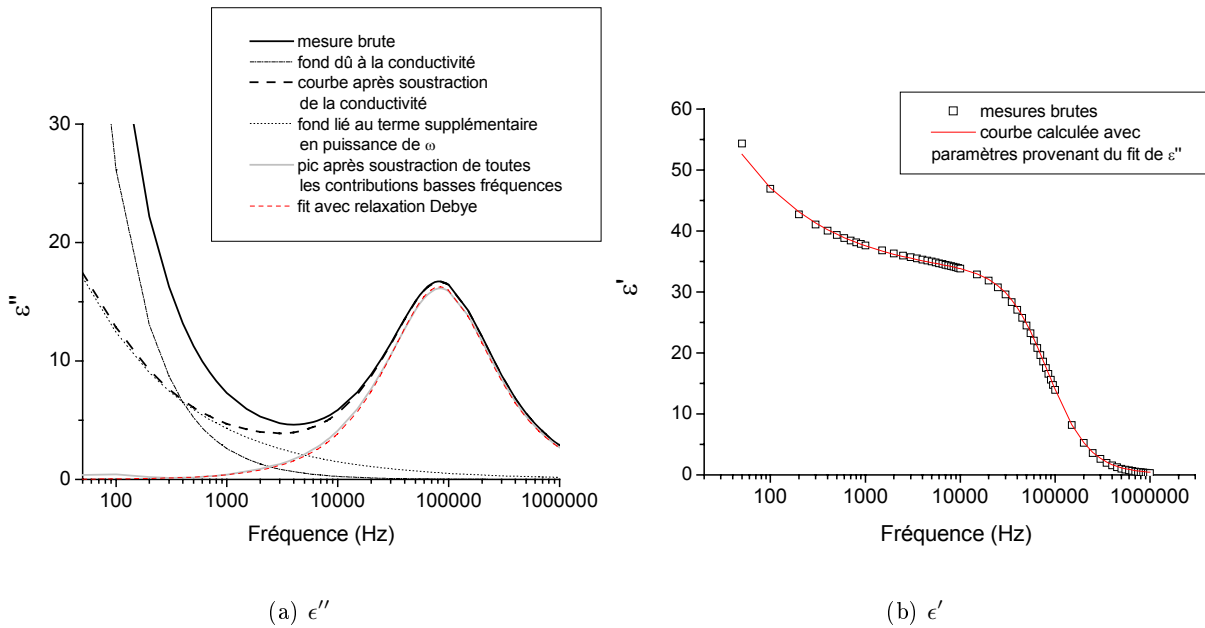


FIG. 7.8 – Permittivité en fonction de la puissance à une température de 20°C

Le terme en puissance de  $\omega$  ajoutée à  $\epsilon''$  doit se répercuter sur la courbe de  $\epsilon'$ , puisque  $\epsilon'$  et  $\epsilon''$  sont reliés par une transformation de Kramers-Kronig. Ainsi on doit ajouter à  $\epsilon'$  le terme:  $\tan \frac{s\pi}{2} \frac{\sigma_{\omega}\omega^{s-1}}{\epsilon_0}$ . On vérifie bien qu'en utilisant les valeurs des paramètres ( $\sigma_{\omega}$ ,  $s$ ,  $\tau$ ,  $\Delta\epsilon$ ) obtenues par le fit de  $\epsilon''$ , les mesures expérimentales de  $\epsilon'$  sont presque parfaitement reproduites par le calcul, comme on le voit sur la figure 7.8(b).

Nous effectuons une soustraction des composantes basses fréquence sur toutes les courbes afin de mieux voir les relaxations principales. L'analyse de ces 2 relaxations est examinée ci-dessous.

**Les 2 relaxations** En présence de 2 relaxations, nous pouvons utiliser la formule suivante dans le cas de relaxations de Debye:

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\Delta\epsilon_1}{1 + i\omega\tau_1} + \frac{\Delta\epsilon_2}{1 + i\omega\tau_2}$$

où  $\Delta\epsilon_i$  représente la force et  $\tau_i$  le temps caractéristique de la relaxation  $i$ . Pour voir si cette expression suffit pour expliquer les données expérimentales, considérons la dépendance en fréquence de  $\epsilon''$  à 120°C. Une fois les contributions basses fréquences retranchées, nous obtenons les points représentés par des petits carrés sur la figure 7.9. La modélisation par 2 relaxations de Debye, représentée aussi sur la figure 7.9, ne permet qu'un ajustement imparfait de la courbe expérimentale. En effet, la relaxation due aux molécules organiques (à basse fréquence) semble élargie par rapport à un simple pic de Debye. Cela signifie qu'elle admet plus d'un temps caractéristique. Pour prendre en compte cet élargissement, nous

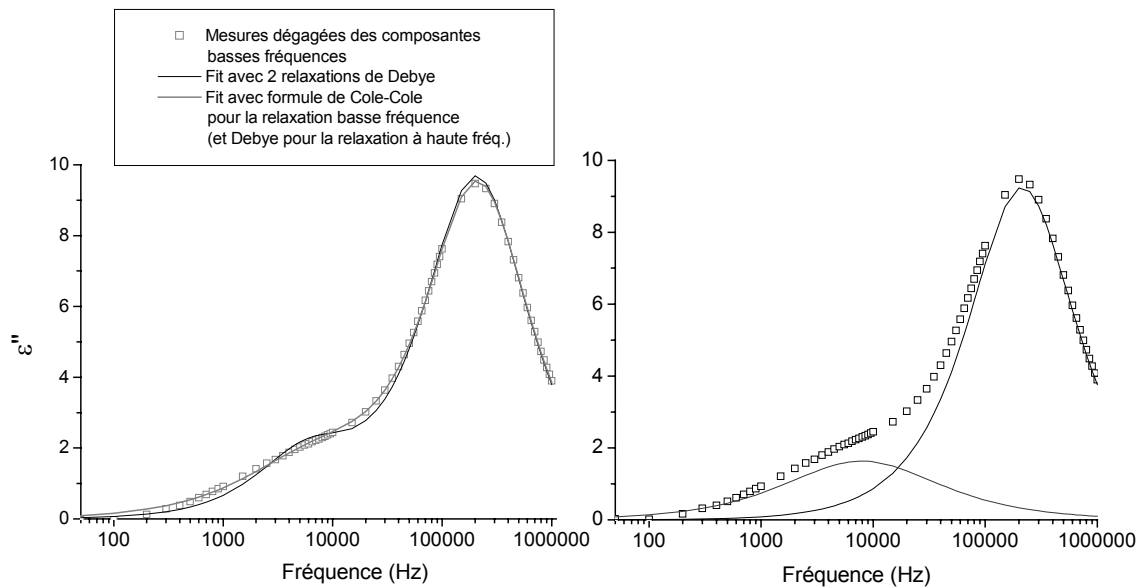


FIG. 7.9 –  $\epsilon''$  en fonction de la fréquence pour une température de 120°C. A gauche: fit avec deux relaxations de Debye (trait noir) ou en appliquant à la première relaxation la formule de Cole-Cole (trait gris). A droite: les 2 relaxations déconvoluées

avons utilisé la formule empirique de Cole-Cole. Elle traduit la largeur de la distribution de temps caractéristiques par un exposant  $\alpha$ . Elle est plus facile à mettre en oeuvre mathématiquement que la formule de Havriliak-Negami, mais elle est plus restrictive car elle n'introduit pas d'asymétrie dans le pic de dissipation. Nous utiliserons donc l'expression ( $\tau_1 < \tau_2$ ):

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\Delta\epsilon_1}{1 + i\omega\tau_1} + \frac{\Delta\epsilon_2}{1 + (i\omega\tau_2)^\alpha}$$

Nous indiquons ci-dessous la séparation en parties réelle et imaginaire de cette expression (moins simple pour la formule de Cole-Cole que pour un processus de Debye):

$$\begin{aligned}\epsilon' &= \epsilon_\infty + \frac{\Delta\epsilon_1}{1 + \omega^2\tau_1^2} + \frac{\Delta\epsilon_2[1 + (\omega\tau)^\alpha \cos(\alpha\pi/2)]}{1 + 2(\omega\tau_2)^\alpha \cos(\alpha\pi/2) + (\omega\tau_2)^{2\alpha}} \\ \epsilon'' &= \frac{\Delta\epsilon_1 \omega\tau_1}{1 + \omega^2\tau_1^2} + \frac{\Delta\epsilon_2(\omega\tau)^\alpha \sin(\alpha\pi/2)}{1 + 2(\omega\tau_2)^\alpha \cos(\alpha\pi/2) + (\omega\tau_2)^{2\alpha}}\end{aligned}$$

Le résultat du fit pour  $\epsilon''$  avec cette expression est présenté sur la figure 7.9. On voit qu'un meilleur ajustement des mesures expérimentales est effectivement obtenu.

On peut vérifier que  $\epsilon'$  est bien décrit par ce calcul aussi. Sur la figure 7.10, nous montrons la confrontation entre les mesures expérimentales (sans la composante basses fréquences) et une courbe calculée en utilisant les mêmes valeurs que  $\epsilon''$  pour  $\tau_1$ ,  $\tau_2$ ,  $\alpha$ . Les forces de relaxations ont dues être légèrement réduites, de 6% pour  $\Delta\epsilon_2$  (relaxation secondaire) et de 0,5% pour  $\Delta\epsilon_1$  (relaxation principale). Nos mesures présentent donc de faibles erreurs.

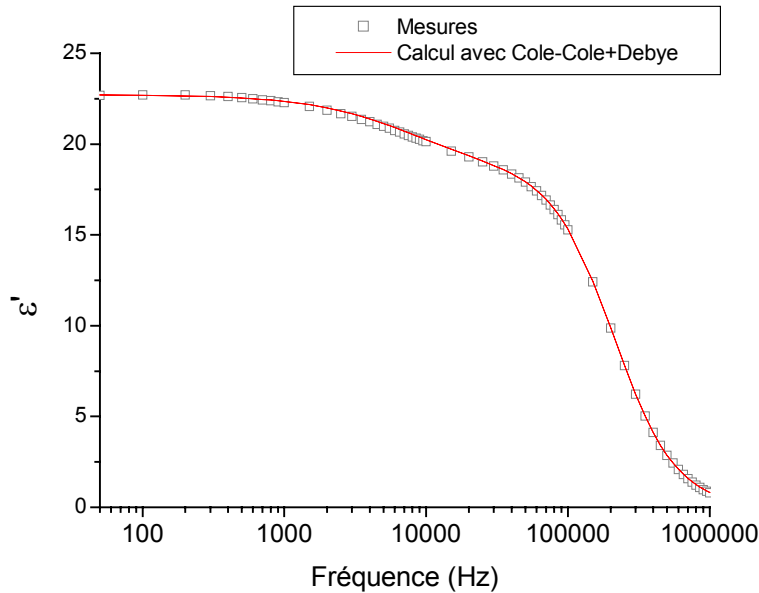


FIG. 7.10 –  $\epsilon'$  en fonction de la fréquence pour une température de 120° C.

### Dépendance en fonction de la température

En retirant les composantes basses fréquence et en effectuant des fits sur les 2 pics dissipation avec les fonctions de Cole-Cole + Debye, nous obtenons un ajustement très satisfaisant des courbes expérimentales pour toutes les températures. Nous discutons ici de la dépendance en température des paramètres obtenus. Pour pouvoir interpréter les phénomènes, nous comparerons les grandeurs déterminées sur les 2 cycles de chauffage/réchauffement subis par le même échantillon de CLONL.

Avant toute chose, nous faisons quelques remarques sur l'allure des courbes de  $\epsilon''$  lors du refroidissement. Ceux-là sont montrés sur la figure 7.11. Nous retrouvons le pic de



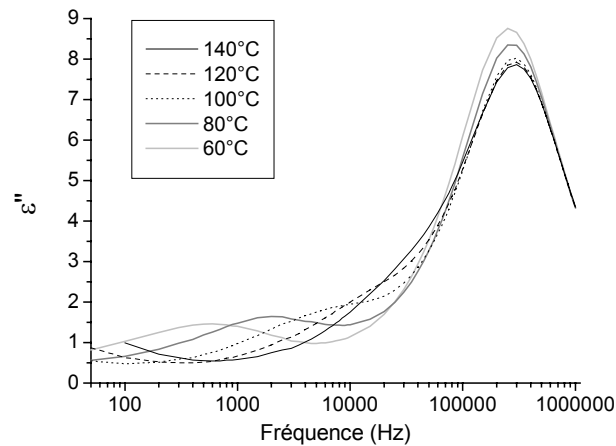


FIG. 7.11 – Évolution des pics de dissipation du spectre de  $\epsilon''$  durant le refroidissement jusqu'à  $60^\circ\text{C}$

relaxation dû aux molécules de CLONL qui se déplace vers les basses fréquences lorsque la température s'abaisse. Ce pic reste visible même à une température de  $60^\circ$ , contrairement aux mesures prises durant la phase de chauffage où il n'apparaissait que vers  $100^\circ\text{C}$ . Cela indique qu'il n'y a pas de cristallisation pendant le refroidissement jusqu'à  $60^\circ\text{C}$ . Comme d'autres cristaux, le CLONL présente donc un comportement de surfusion, car il recristallise (pendant le refroidissement) à une température bien plus faible que sa température de fusion.

**Conductivité dc** Nous commençons par nous intéresser à l'évolution de la conductivité dc en fonction de la température, telle qu'elle nous a été fournie par les ajustements théoriques sur  $\epsilon''$ . La précision de ces résultats n'est pas totalement fiable en raison de la présence de la 2<sup>e</sup> composante à basse fréquence, mais ils donnent néanmoins des indications intéressantes. Pour les 2 cycles de chauffage, la conductivité est représentée sur la figure 7.12. On peut remarquer deux caractéristiques principales, communes aux 2 cycles de chauffage.

- Très forte à température ambiante, la conductivité décroît lors du chauffage jusqu'à environ  $60^\circ\text{C}$ .
- À des températures plus élevées, à partir de  $110^\circ\text{C}$ , la conductivité se met à augmenter avec la croissance de la température.

Lors d'un second cycle de chauffage, la conductivité à basse température est diminuée de façon très importante, tandis que l'on retrouve le même comportement à haute température. Pendant le premier cycle de chauffage, on obtient des valeurs bizarres entre  $100^\circ\text{C}$  et  $120^\circ\text{C}$ : la forme des courbes doit être perturbée par la fusion des cristallites.

Nous pouvons donc penser que la conductivité est influencée par 2 phénomènes. Tout d'abord, à haute température, il est habituel de constater une augmentation de la conductivité dans les matériaux isolants amorphes. En effet, la conductivité est souvent associée

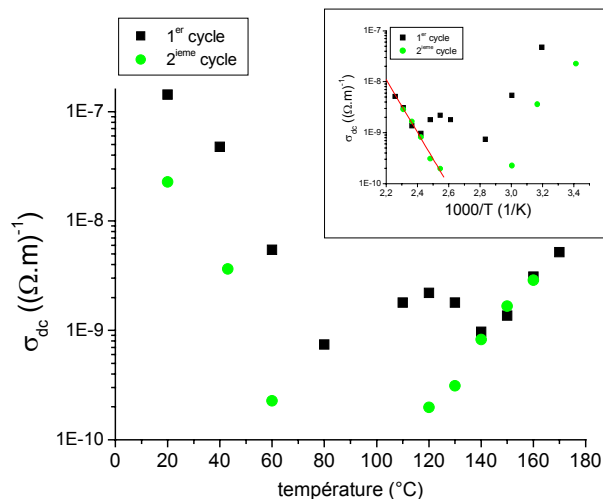


FIG. 7.12 – Conductivité dc en fonction de la température pour les 2 cycles de chauffage. En insert: diagramme d'activation d'Arrhenius

à des phénomènes d'excitations thermiques de charges ou d'ions piégés. Ce type de phénomène est favorisé par une augmentation de température car la probabilité de sauter d'une position d'équilibre à une autre dépend typiquement de  $e^{-E_a/kT}$  où  $E_a$  est la hauteur de la barrière de potentiel qui est généralement appelée énergie d'activation apparente. Dans l'insert de la figure 7.12, on voit que l'évolution de la conductivité à haute température suit bien une telle loi puisque  $\log \sigma$  varie linéairement en fonction de  $1/T$ . L'énergie d'activation apparente vaut 1,03 eV.

À basse température, nous pensons que ce que l'on voit provient principalement de la conductivité ionique (qui provient de traces de solvant par exemple). La conductivité ionique dépend notamment de l'équilibre de dissociation des ions. Comme la dissociation ionique est favorisée par une forte constante diélectrique, on remarque en général qu'elle est très sensible à l'adsorption d'eau dont la constante diélectrique est élevée<sup>2</sup>. Nous pouvons imaginer le scénario suivant: au début de l'expérience, des molécules d'eau sont adsorbées sur les pores du sol-gel induisant une forte conductivité. Au fur et à mesure du chauffage, l'eau et le solvant résiduel sont éliminés, ce qui réduit la conductivité ionique. Cela est confirmé par le fait qu'on observe pas de conductivité à basse température pendant les phases de refroidissement. Pour ce qui est du second cycle de chauffage, l'échantillon ayant déjà été chauffé une fois montre une porosité réduite. Il est donc moins susceptible d'adsorber de l'eau. Par ailleurs, il contient aussi moins de solvant résiduel. C'est pourquoi la conductivité ionique est moins élevée.

**Relaxation principale** L'évolution du temps caractéristique correspondant à la relaxation principale sur les 2 cycles de chauffage/refroidissement est présentée sur la figure 7.13.

<sup>2</sup>. Par exemple, la conductivité du polyéthylène varie entre  $10^{-11}$  à  $10^{-6} \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$  selon le taux d'humidité.

Nous pouvons remarquer que la constante de temps est une fonction faiblement décroissante de la température. Cette évolution est naturelle car les mouvements moléculaires sont plus facilement activés à haute température. Pendant la 1<sup>re</sup> période de chauffage, le temps caractéristique passe de  $2.10^{-6}$  s à  $20^{\circ}\text{C}$  à  $4.10^{-7}$  s à  $170^{\circ}\text{C}$ . Durant la phase de refroidissement, cette relaxation présente peu de décalage en fonction de la température et sa constante de temps reste assez rapide. Lorsque l'échantillon a déjà subi un cycle de chauffage, la dynamique de cette relaxation devient plus rapide et moins dépendante de la température. La constante de temps converge vers la même valeur à  $160^{\circ}\text{C}$  pour les 2 cycles.

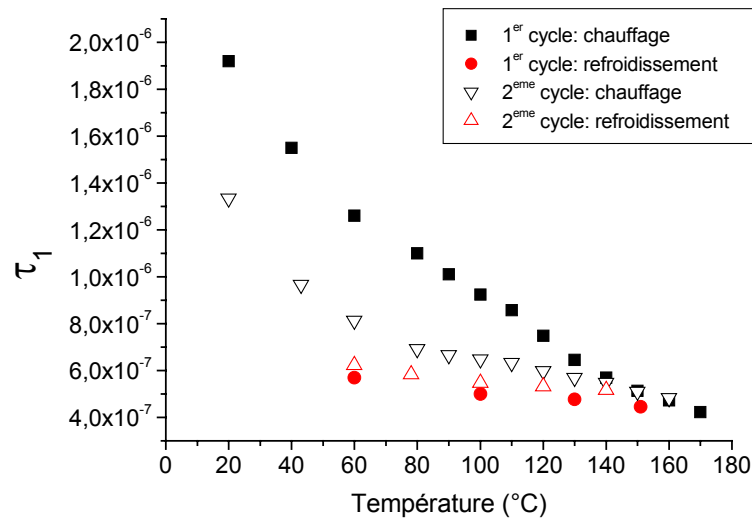


FIG. 7.13 – Temps caractéristique de la relaxation principale en fonction de la température

Nous avons observé précédemment que cette relaxation est associée au réseau sol-gel. Elle présente donc les caractéristiques suivantes: sa dynamique devient plus rapide pour des échantillons ayant été chauffés auparavant et présente une certaine "inertie" au changement de température pendant la phase de refroidissement. D'après ces observations, nous pouvons émettre l'hypothèse suivante: il est possible que la mobilité des segments de chaînes sol-gel soit corrélée à la présence de nanocristallites. Dans ce cas, la mobilité resterait importante lors du refroidissement de l'échantillon à cause de l'existence d'une surfusion des nanocristallites, comme nous l'avons vu plus haut. De plus, lorsqu'un échantillon a été chauffé une première fois, on peut imaginer que les nanocristallites qui se sont reformées sont plus petites et entretiennent moins d'interactions avec le réseau sol-gel: à basse température, la dynamique des chaînes sol-gel est donc plus rapide; en revanche, à haute température, les cristallites sont fondues et on retrouve la même dynamique que l'échantillon ait subi un premier cycle ou non, ce qui explique la convergence des valeurs à  $160^{\circ}\text{C}$ . Cependant, cette hypothèse reste très spéculative.

Les conclusions que l'on pourrait tirer de l'observation de cette transition sont limitées, car on n'en connaît pas l'origine exacte (groupements pendant à l'intérieur des pores, segments de chaînes...). Il serait nécessaire d'étudier des échantillons de caractéristiques différentes pour en déterminer la provenance.

**Relaxation secondaire** Les constantes de temps associées à la seconde relaxation sont regroupées sur la figure 7.14. On voit que cette relaxation montre une plus forte dépendance

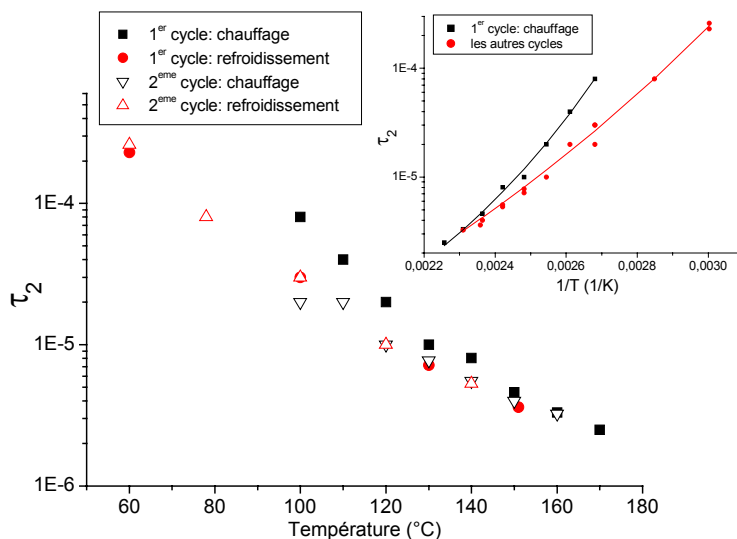


FIG. 7.14 – Temps caractéristique de la relaxation secondaire en fonction de la température. En insert, l'inverse de température (en K) est portée en abscisse et les points sont fittés avec une relation de WLF.

en fonction de la température par rapport à la 1<sup>re</sup> relaxation puisque que sa constante de temps se décale de 2 ordres de grandeur entre  $60^{\circ}\text{C}$  et  $160^{\circ}\text{C}$ . Par ailleurs, on remarque que, durant la 1<sup>re</sup> phase de chauffage, la dépendance en température n'est pas la même que pour les autres phases (refroidissement et 2<sup>e</sup> cycle). En effet, après la première période de chauffage, la relaxation est plus rapide à basse température, mais elle converge cependant vers une valeur unique à  $160^{\circ}\text{C}$ <sup>3</sup>. Cette divergence à basse température signifie que les molécules organiques acquièrent une plus grande mobilité, suite à un premier chauffage jusqu'à  $170^{\circ}\text{C}$ . Ainsi on peut penser qu'après la 1<sup>re</sup> fusion des cristallites, les molécules reforment des agrégats plus petits ou de qualité cristalline moins bonne. À  $160^{\circ}\text{C}$ , on retrouve le même état, probablement parce que la fusion est suffisamment avancée.

Si l'on se réfère à l'insert de la figure 7.14, il apparaît que cette dépendance ne suit pas une loi d'Arrhenius valable en cas d'activation thermique ( $\tau \propto e^{-\frac{E_a}{kT}}$ ), car la courbe de  $\log \tau_2$  en fonction de  $1/T$  ne semble pas tout à fait linéaire. Cela suggère que l'énergie

3. Cette convergence est peut-être à rapprocher de la relaxation principale dont les constantes de temps des différents cycles convergent aussi à  $160^{\circ}\text{C}$ . Cela pourrait confirmer que la relaxation principale est aussi corrélée aux nanocristaux organiques

d'activation associée à cette relaxation est faiblement dépendante de la température, c'est-à-dire que la structure du matériau, qui détermine la mobilité des dipôles, évolue avec la température. Dans les polymères, on utilise souvent la relation de Williams-Landel-Ferry (WLF) pour traduire le fait que, pour des températures supérieures à la transition vitreuse, le volume libre augmente avec  $T - T_c$  où  $T_c$  est une température critique qui est souvent prise égale à la température de transition vitreuse.

$$\log\left(\frac{\tau}{\tau_{T_c}}\right) = -\frac{C_1(T - T_c)}{C_2 + T - T_c}$$

Comme nos mesures montrent une ressemblance avec ce type de dépendance (voir par exemple les références 131, 134), nous les avons ajustées à l'aide de la formule de WLF, dans l'insert de la figure 7.14. Cependant, nos données ne sont pas de qualité suffisante pour que les paramètres obtenus apportent des résultats fiables. Il semblerait cependant que le "volume libre équivalent" vu par les molécules organiques augmente avec la température à partir de la fusion des cristallites (car  $T_c \simeq 100^\circ\text{C}$ ). Nous ne savons pas si cette dépendance est intrinsèque aux agrégats organiques (autour de leur température de fusion) ou si elle résulte d'une interaction avec la matrice sol-gel.

La largeur de la relaxation est représentée par l'exposant  $\alpha$ . Son évolution en fonction de la température est consignée dans la figure 7.15. Ces valeurs sont très bruitées, car

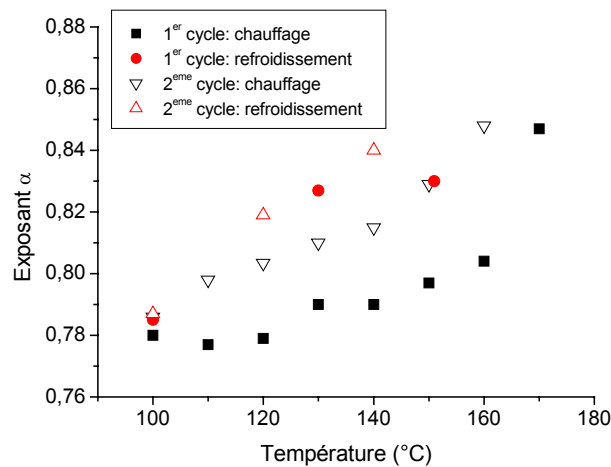


FIG. 7.15 – Exposant  $\alpha$  (élargissement de la relaxation) en fonction de la température

la faiblesse de cette relaxation et la proximité de la relaxation principale introduisent beaucoup d'incertitude dans les fits. On distingue, malgré tout, une tendance de  $\alpha$  à croître avec la température. Cela signifie que la distribution de temps caractéristiques est plus étroite à haute température. C'est un effet auquel on s'attend car, à haute température, on s'approche d'un état "liquide" où les molécules seraient toutes dans un environnement semblable et où il y aurait un seul temps de relaxation.

## Conclusions

La spectroscopie diélectrique permet d'obtenir des informations non seulement sur la dynamique des groupements dipolaires, mais aussi sur la conductivité des couches.

Nous avons pu distinguer 2 relaxations dans les échantillons de CLONL. La plus forte est liée au réseau sol-gel et sa fréquence dépend peu de la température. Sa constante de temps très courte laisse penser qu'il pourrait s'agir de mouvements rapides de groupements latéraux du réseau sol-gel. Une seconde relaxation plus faible semble être liée à la présence de nanocristallites organiques. Son temps caractéristique suggère que les molécules deviennent très mobiles dès la température de fusion. Lorsqu'un échantillon a été chauffé une première fois, les molécules gagnent encore en mobilité, ce qui s'expliquerait par un couplage plus faible avec la matrice.

Bien que nous ayons pu montrer l'intérêt de cette méthode et les informations qu'elle pouvait apporter sur le type de matériau que nous étudions, une interprétation plus approfondie des différentes contributions serait nécessaire. Pour poursuivre cette interprétation, il faudrait étudier les différents mécanismes de relaxation dans ce type de matériaux dont les chaînes sont très rigides en raison du fort taux de réticulation, mais qui contiennent aussi des pores donnant lieu à des dynamiques très rapides. Un autre problème d'interprétation que nous avons rencontré provient de ce que le comportement diélectrique de cristaux autour de leur température de fusion nous est mal connu.

### 7.3.2 Échantillon de NPP

Nous allons nous contenter de quelques rapides remarques sur les mesures portant sur le NPP, car leurs résultats ne sont pas parfaitement compris. La figure 7.16 montre les

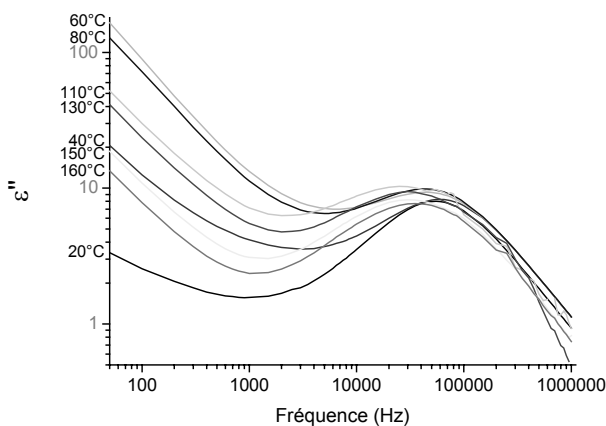


FIG. 7.16 –  $\epsilon''$  en fonction de la température pendant le 1<sup>er</sup> cycle de chauffage pour l'échantillon de NPP ( $d=0,1$  -  $s=8$ )

spectres de  $\epsilon''$  lors de la première étape de chauffage, en échelle log-log. D'importantes différences par rapport à l'échantillon de CLONL sont visibles.

1. Le pic de relaxation principal se situe à des fréquences bien plus basses: environ 40 kHz au lieu de 90 kHz.
2. À partir de 60°C, on observe une forte augmentation de la dissipation à basse fréquence, qui s'accompagne d'un élargissement du pic vers les fréquences basses.

Ce même échantillon, après avoir subi ce 1<sup>er</sup> cycle d'expérience, a été placé au four à 150°C pendant 4 heures. Le spectre d'absorption nous révèle alors qu'il reste environ 35% des molécules initiales de NPP. Cet échantillon a ensuite été testé à nouveau. Les résultats obtenus sur  $\epsilon''$ , comparés à ceux du 1<sup>er</sup> cycle, sont montrés sur la figure. On remarque que le pic principal s'est décalé de façon très significative vers les hautes fréquences (le maximum est maintenant à 250 kHz). De plus, il n'y plus de remontée de  $\epsilon''$  à basse fréquence. Sur la

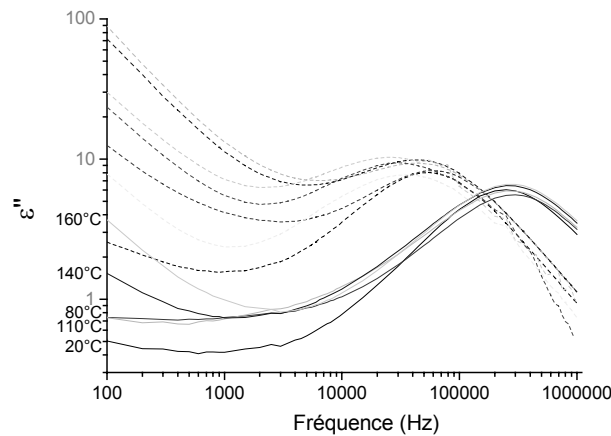


FIG. 7.17 – 2<sup>e</sup> cycle de chauffage:  $\epsilon''$  en fonction de la température (l'échantillon de NPP a subi en plus un recuit au four). Pour la comparaison, les courbes obtenues lors du 1<sup>er</sup> cycle de chauffage figurent en pointillés.

base de ces observations, nous pensons que les relaxations correspondantes aux molécules de NPP<sup>4</sup> se situent principalement vers des fréquences inférieures à 50 Hz. On ne les verrait donc que par une remontée basse fréquence. Le problème principal de notre expérience de spectroscopie diélectrique est en effet lié à l'étroite gamme de fréquence à laquelle nous avons accès (limitée à 50 Hz du côté des basses fréquences). Des relaxations de temps caractéristique plus lentes que 20 ms ne sont pas visibles.

Sur la figure 7.16, on voit que les mouvements de relaxation associés à la remontée à basses fréquences semblent être libérés dès 60°C. Ils ne semblent donc pas devoir être attribués à la fusion des nanocristaux de NPP, mais peuvent aussi provenir de molécules dispersées. La présence en plus grand nombre de molécules dispersées est en effet favorisée

4. On s'attend à ce qu'elles soient plus fortes que pour l'échantillon de CLONL car cet échantillon est environ 5 fois plus concentré et le moment dipolaire permanent du NPP est plus grand que celui du CLONL.

par les liaisons hydrogène et iono-covalentes [62] que la molécule de NPP peut établir avec le réseau sol-gel. Au-delà de 80°C, la valeur de  $\epsilon''$  à basse fréquence baisse continûment jusqu'à 160°C. Cela suggère une évaporation ou une dégradation des molécules: leur nombre diminuant, la relaxation sera plus faible.

La fréquence plus basse du pic de dissipation principal pourrait également être due aux interactions des molécules de NPP avec les groupements latéraux sur les chaînes siloxanes, ce qui aurait pour effet de diminuer leur mobilité et donc de décaler la relaxation correspondante vers les basses fréquences. Quand l'échantillon est chauffé, les molécules de NPP s'évaporent. Ainsi ces groupements latéraux retrouvent une plus grande mobilité. On remarque aussi qu'en absence de molécules organiques (après recuit) il n'y a pas de décalage de la fréquence de cette relaxation en fonction de la température. Le déplacement du pic que l'on voyait pour les échantillons de CLONL est donc effectivement lié aux interactions avec la phase organique.

### 7.3.3 Conclusions

Nous avons entrepris ces mesures de relaxations diélectriques afin de sonder la mobilité des molécules organiques en fonction de la température et de comprendre l'influence de la fusion cristalline et des interactions avec la matrice. Cependant, l'impédancemètre que nous avons utilisé ne permet de balayer qu'une gamme de fréquence étroite où ne se trouvent pas forcément les relaxations associées aux molécules organiques. De plus, l'interprétation des relaxations peut contenir des erreurs, car nous n'avons pas de points de repère (peu de travaux antérieurs ont été effectués sur le comportement diélectrique des matériaux sol-gel) et manquons d'expérience dans ce type de caractérisation.

Dans le cas du CLONL, les différentes composantes du spectre diélectrique ont pu être isolées. La fusion des cristallites fait apparaître une relaxation à fréquence haute qui traduit une réorientation rapide des molécules polaires. Le comportement de surfusion a été mis en évidence. Dans le cas du NPP, apparaissent des réorientations plus lentes situées en dehors de la gamme de fréquence accessible. Par ailleurs, le décalage de fréquence de la relaxation associée à la matrice sol-gel suggère que les molécules de NPP interagissent avec les groupements latéraux des chaînes siloxanes, de façon plus importante que le MMONS ou le CLONL.

Ces conclusions sont partielles, mais une meilleure identification des relaxations permettrait de tirer plus d'informations de ce type de mesures.



## Conclusion de la première partie

Dans cette partie, nous avons cherché à évaluer les potentialités pour l'optique non linéaire d'ordre 2 de matériaux hybrides novateurs: les nanocristallites organiques en matrice sol-gel. Nous nous sommes attaché tout particulièrement à la compréhension des phénomènes qui gouvernent l'orientation sous champ électrique de ces matériaux. Pour ce faire, nous avons mis en place une expérience de suivi *in situ* de la polarisation corona, ainsi qu'un dispositif de mesure des relaxations diélectriques.

Nous nous sommes tout d'abord rendu compte que notre matériau constituait un milieu complexe, dont les caractéristiques nous étaient imparfaitement connues aussi bien au niveau de la matrice sol-gel (taux de réticulation, porosité) que des nanocristallites organiques (distribution de taille, cristallinité, température de fusion). En effet les nanocristallites sont difficiles à caractériser car elles sont de petites tailles et enterrées, et les matrices sol-gel ont une structure microscopique qui peut varier de façon importante selon les conditions d'élaboration. De plus, il existe une forte interdépendance entre la formation de ces 2 phases: non seulement la taille et la qualité cristalline des nanocristaux dépendent de la cinétique de formation et de la structure du réseau sol-gel, mais aussi, ce qui était moins attendu, la présence de la phase organique peut gêner la polymérisation de la matrice. Nous avons en effet observé que la matrice sol-gel est moins dense et comporte plus de lacunes pour des couches fortement concentrées en molécules organiques.

Pour orienter une couche, on se heurte tout d'abord à un problème de conductivité. La couche obtenue après dépôt est trop conductrice pour qu'un champ effectif important puisse s'y établir. Par chance, la polarisation par effet corona provoque un phénomène intéressant de "recuit accéléré" qui permet, à condition de laisser la couche sous champ et à température suffisamment élevée, de réduire la conductivité et d'augmenter le champ interne dans le matériau. D'après nos observations, il semblerait que la polarisation corona agisse en favorisant les réactions entre les chaînes du réseau sol-gel, ce qui permet de le réticuler davantage. Le degré de réticulation influe sur la mobilité des charges qui détermine la conductivité et son augmentation fait donc apparaître un champ plus fort à travers la couche et une meilleure orientation des molécules non linéaires.

C'est l'étape de refroidissement qui nous a posé le problème le plus aigu. En effet, durant le refroidissement, l'orientation moléculaire acquise est en grande partie détruite en raison des contraintes exercées par la matrice sur les nanocristaux. Si l'on assimile la réponse de notre matrice à ce qui se passe dans les polymères, le refroidissement s'accom-

pagne, d'après des modèles courants, d'une réduction de "volume libre". Étant donné la taille de nos agrégats, ce phénomène revêt une importance plus grande que dans le cas de l'orientation de molécules isolées. Nous avons alors été placé en face d'un compromis: si l'on tente de garder une matrice ouverte et peu dense (en utilisant des échantillons chargés en organique ou en limitant le "recuit accéléré"), le signal harmonique sera mieux conservé au cours du refroidissement mais, une fois le champ électrique coupé, on observe une rapide relaxation de l'orientation car les interactions entre les nanocristaux et la matrice sont faibles. Alors que la stabilité exigerait une matrice rigide et dense, ces qualités sont cause d'une importante désorientation pendant le refroidissement.

Bien que les conclusions de ce travail puissent paraître décourageantes, il faut voir que notre étude s'est limitée à un seul type de matrice et peu de molécules organiques distinctes. En particulier, il faut souligner que le choix initial de la molécule de NPP n'était probablement pas judicieux, car le NPP entretient de fortes liaisons avec les chaînes de la matrice. Ainsi une grande proportion de molécules isolées sont présentes dans le réseau sol-gel et en gêne la formation (la matrice reste donc peu dense). De plus, le NPP semble avoir une tendance à sublimer. Les couches de NPP ne représentent donc pas une situation "modèle".

Je pense donc qu'il est possible d'obtenir des améliorations par rapport à ces 1<sup>ers</sup> résultats. Par exemple, on pourrait tirer profit de ce qu'un agrégat cristallin de structure non-centrosymétrique possède un moment dipolaire permanent géant (car il résulte de la superposition coopérative des dipôles moléculaires). Son énergie d'orientation dans un champ électrique serait très importante et pourrait résister aux contraintes venant de la matrice. Pour cela, il faudrait soit orienter des nanocristaux polaires sans les fondre, ou encore qu'ils aient recristallisés tout en ayant gardé un ordre polaire. Cela exigerait que la température de fusion/recristallisation des nanocristaux soit plus haute que la température où la matrice commence à exercer ses contraintes. Par ailleurs, il est nécessaire de s'assurer que les agrégats ne sont pas amorphes mais possèdent une structure cristalline non-centrosymétrique et que les relaxations de la matrice disparaissent lorsque l'échantillon est refroidi à une température suffisamment basse.

Des travaux futurs devraient donc chercher à caractériser et à améliorer la cristallinité des agrégats dans les couches minces: dans le cas du NPP en effet, il semble qu'une grande partie des molécules soient mobiles dès 60°C c'est-à-dire bien en-dessous de la température de fusion de la phase cristalline. Serait-ce le signe d'une grande proportion de molécules isolées ou de la structure peu ordonnée des molécules à l'intérieur des agrégats?

Un effort pour tenter d'élucider le comportement thermique des matrices sol-gel (et comment il est relié à sa structure microscopique) serait également à entreprendre. Contrairement au cas des polymères, il n'y a pas de vraie compréhension de ce problème jusqu'à présent. C'est pourquoi il est difficile de prévoir la stabilité de l'orientation dans de tels matériaux.

## Deuxième partie

# La photopolymérisation initiée à 2 photons pour la fabrication de micro-structures 3D



# Chapitre 1

## Introduction

La fabrication d'objets de petite taille peut présenter de un intérêt dans le cadre de diverses technologies émergentes. La possibilité de produire des micro-structures est intéressante pour les applications en optique (structures à bande interdites photonique, composants optiques intégrés, éléments diffractifs), en biologie (micro-systèmes de manipulation de molécules et de cellules biologiques...), en microfluidique (micro-capteurs de viscosité...). C'est dans cette perspective que nous nous avons étudié une technique nouvelle de fabrication à l'échelle sub-micronique: la polymérisation amorcée par absorption à deux photons. À travers la présente introduction, nous commençons par présenter les caractéristiques de cette méthode qui lui confèrent son intérêt, puis nous résumons les principaux travaux effectués sur ce sujet et les directions de recherche actuels. Enfin, les objectifs que nous avons poursuivis au cours de ce travail seront exposés.

### 1.1 Intérêt de la photopolymérisation initiée à 2 photons

La photopolymérisation désigne la propriété de certaines résines de se solidifier en absorbant de la lumière. Ces résines comprennent des éléments photosensibles qui, une fois excités par l'absorption de photons lumineux, peuvent transmettre leur énergie afin d'induire la formation de liaisons chimiques conduisant à des macromolécules (*polymères*). Les macromolécules formées ont une grande énergie de cohésion (grâce à leur masse molaire importante) par rapport la résine initiale composée de molécules plus courtes. On peut donc dissoudre cette dernière pour ne garder que les zones irradiées, ce qui permet la fabrication de motifs divers.

L'utilité de la photopolymérisation pour diverses applications en particulier dans les circuits imprimés pour l'électronique ou plus récemment les composants optiques intégrés, est déjà connue depuis longtemps. Afin d'améliorer la résolution spatiale des motifs gravés, la longueur d'onde de la lumière excitatrice doit être choisie la plus courte possible. En effet, la diffraction limite la résolution spatiale d'une image optique formée à environ (critère de Rayleigh):  $\frac{\lambda}{2ON}$  où  $\lambda$  est la longueur d'onde et  $ON$  l'ouverture numérique du système optique formateur d'image. De plus, la plupart des molécules organiques présentent des

bandes d'absorption dans le domaine ultra-violet. C'est pourquoi une exposition dans l'UV est le plus souvent utilisée, donnant à cette méthode le nom de "*lithographie UV*" [143].

Dans ces applications, la lumière d'irradiation est absorbée par absorption linéaire, c'est-à-dire que l'énergie d'un photon incident est suffisante pour élever la molécule vers un état électronique excité. Dans ce travail, nous utiliserons l'absorption à deux photons (ADP) pour initier les réactions de polymérisation. Le phénomène d'ADP sera décrit plus en détail dans la section 2.1. Nous nous contenterons de dire ici qu'il s'agit d'un processus correspondant à l'absorption simultanée de deux photons, comme le montre la figure 1.1. Pour que cela ait lieu, la somme des énergies de ces deux photons doit être proche de la transition électronique. La probabilité que cette absorption simultanée de 2 photons se produise n'est plus proportionnelle au flux de photons comme dans le cas de l'absorption linéaire mais au carré de celui-ci. Par conséquent, le matériau (ne présentant pas d'absorption linéaire à la longueur d'onde considérée) est transparent à basse intensité lumineuse et devient absorbant quand l'intensité augmente. L'application de l'ADP à la photopolymérisation présente des avantages permettant la fabrication de structures et d'objets micrométriques en 3 dimensions. Les deux paragraphes suivants essaieront de vous en convaincre.

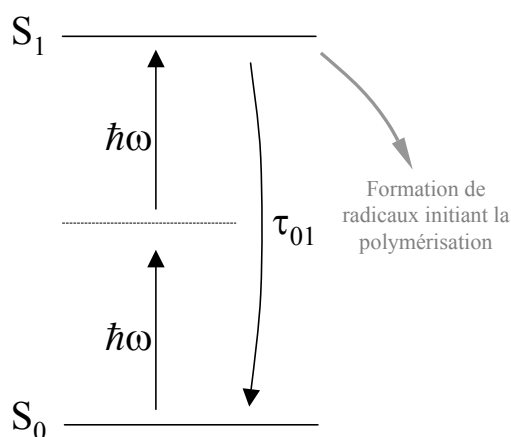


FIG. 1.1 – *Phénomène d'absorption à deux photons: deux photons de même énergie sont absorbés simultanément pour effectuer la transition électronique*

### 1.1.1 Profondeur de pénétration

Comme nous l'avons mentionné, la probabilité d'absorption est très différente selon que le matériau présente de l'absorption à un photon, ou seulement de l'ADP. Dans le cas d'un faisceau focalisé, la probabilité d'absorption étant en  $I^2$  pour l'ADP, il y a généralement très peu d'absorption en dehors du point focal comme on peut le voir sur la figure 1.2. Cela permet d'obtenir une grande profondeur de pénétration, car le faisceau incident n'est que peu atténué en dehors du point focal.

La faible pénétration du rayonnement UV dans les résines limite généralement l'utilisation de la lithographie UV à la fabrication de structures planaires par irradiation de couches minces de résine. Cependant, il est possible de réaliser des objets tri-dimensionnels couche par couche: pour réaliser un motif sur une couche, un laser balaie la surface d'un bain de résine; à la fin de chaque couche, l'objet est immergé un peu plus profondément avant la fabrication d'une prochaine couche. Cette technique est appelée stéréolithographie [144]. En outre, dans des travaux récents [145,146], les auteurs parviennent à réaliser des structures en profondeur en choisissant une longueur d'onde d'excitation très proche de la limite d'absorption ( $\alpha$  est alors très faible). Néanmoins, la polymérisation initiée par ADP apparaît comme la méthode de choix pour fabriquer des structures en volume et permet d'obtenir des résolutions inégalées.

### 1.1.2 Résolution spatiale

Dans le cas de faisceaux fortement focalisés, la dépendance quadratique de l'ADP en fonction de l'intensité entraîne le confinement de l'absorption dans un petit volume autour du point focal, ce qui assure une grande résolution en 3 dimensions des structures fabriquées. Soit un laser Nd-YAG doublé ( $\lambda=532$  nm) focalisé par un objectif de microscope  $\times 100$  d'ouverture numérique  $ON=1,3$ . On suppose que le faisceau en sortie est gaussien. La figure 1.2 montre le flux d'énergie absorbé dans le plan perpendiculaire à la direction de propagation ( $z$ ) en fonction de la distance au point focal, l'atténuation du faisceau n'étant pas prise en compte. Alors que ce flux est constant tout le long du trajet dans le cas de l'absorption à 1 photon (car le flux d'énergie absorbée est proportionnelle au flux d'énergie incidente qui ne dépend pas de la coordonnée  $z$ ), l'ADP n'entraîne une absorption qu'au voisinage du plan focal.

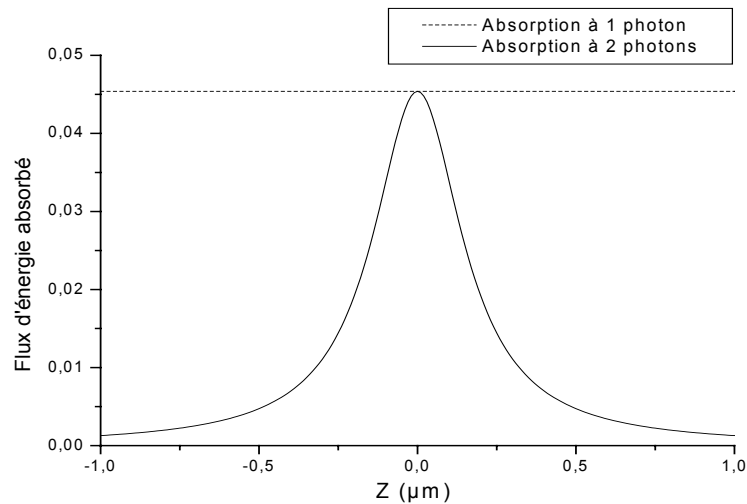


FIG. 1.2 – Flux d'énergie absorbé (unité arbitraire) dans un plan orthogonal à la direction de propagation en fonction de la distance au plan focal (situé à  $z=0$ )

Dans la direction latérale, le profil d'intensité sera assimilé à une gaussienne de largeur  $\omega$ . Dans le cas de l'ADP, la densité d'énergie absorbée, étant proportionnelle à  $I^2$ , aura un profil gaussien plus étroit de largeur  $\omega/\sqrt{2}$ . Ce rétrécissement n'a pas lieu s'il s'agit d'absorption linéaire. Ainsi on peut s'attendre à une meilleure résolution latérale également. Pour illustrer ces propos, la figure 1.3 représente  $I$  et  $I^2$  pour un faisceau gaussien autour du waist dans les conditions de focalisation mentionnées au-dessus. Cela montre que l'utilisation de l'ADP offre un meilleur confinement de l'énergie absorbée, ce qui devrait favoriser la polymérisation de volumes plus petits.

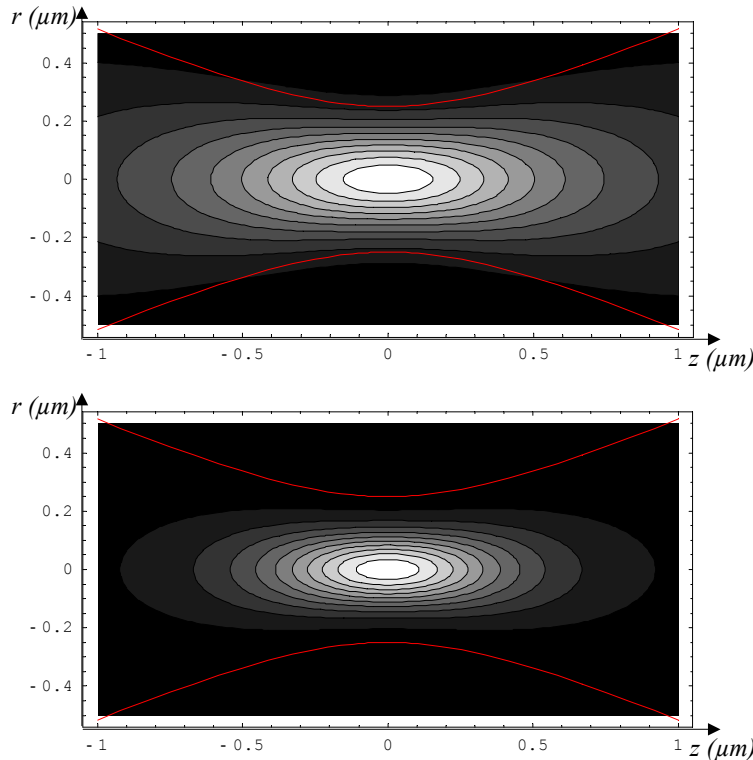


FIG. 1.3 – Graphe de densité représentant l'intensité  $I$  (en haut) d'un faisceau laser se propageant dans la direction  $z$  autour du waist comparé avec  $I^2$  (en bas). Les lignes qui guident le faisceau correspondent à  $I = I_{max}/e^2$ .

## 1.2 Bibliographie

Nous avons montré l'intérêt d'initier la photopolymérisation par ADP pour la fabrication de structures sub-micrométriques en 3D. Malgré ces avantages, ce n'est que récemment que sont apparus les premiers travaux expérimentaux sur le sujet. En 1992, un article pionnier de E.S. Wu *et al.* [147] a cependant montré la possibilité d'exciter à 2 photons des résines habituellement utilisées en microélectronique en utilisant un laser à impulsions femtosecondes. Cependant, cette méthode n'est envisagée que pour améliorer le rapport profondeur/dimension latérale des motifs planaires réalisés communément par lithographie



UV pour la gravure des métaux, et non comme moyen de fabrication en temps que tel. Bien que la lithographie à 2 photons soit encore étudiée comme moyen d'améliorer la résolution dans les applications de la lithographie UV classique [148, 149], l'intérêt pour cette technique ne s'est pleinement développé qu'à partir de 1997, lorsque Maruo *et al.* [150] ont présenté de vraies structures tridimensionnelles obtenues par cette méthode.

Dés lors, il est possible de diviser l'activité de recherche sur la photopolymérisation à 2 photons en deux directions principales: d'un côté, des efforts sont consacrés à fabriquer des structures de plus en plus complexes et de tailles réduites pouvant être intéressantes pour diverses applications, en utilisant des lasers puissants et des résines commerciales; de l'autre côté, on commence à développer des systèmes de résines plus sensibles aux excitations à deux photons.

### 1.2.1 Des objets petits et fonctionnels

La généralisation de lasers émettant des impulsions ultra-courtes a rendu utilisable des résines commerciales présentant une très faible efficacité d'ADP. En effet, des intensités crêtes d'environ  $10^{12} \text{W/cm}^2$  sont atteintes alors que l'intensité moyenne reste en-dessous du seuil de dommage des résines. C'est ainsi que la fabrication de nombre de micro-structures a pu être envisagée.

Les premières structures envisagées visent des applications en optique. La possibilité d'obtenir des circuits d'optique intégrée tri-dimensionnels a été montrée [151]. Par ailleurs, très tôt, des efforts ont été consacrés à la fabrication de structures périodiques à bande interdite photonique [152]. Avec le travail de Sun *et al.*, des structures composées de couches de lignes croisées de périodicité variant de 1,2 à 1,4  $\mu\text{m}$  ont été caractérisées en transmission (voir figure 1.4). Une bande interdite est mise en évidence dans le voisinage de  $\lambda=4 \mu\text{m}$  [153]. En introduisant des défauts dans une couche intermédiaire, une micro-cavité est créée dont la fréquence de résonance apparaît sous la forme d'un pic de transmission dans la bande interdite [154]. Ces résultats montrent que la photopolymérisation à deux photons est une méthode prometteuse pour la réalisation de telles structures. Cependant, il y a encore des progrès à faire pour diminuer la périodicité si l'on veut atteindre des longueurs d'ondes plus courtes, intéressantes pour les applications.

La fabrication d'objets de forme plus complexe a été entreprise récemment, en vue de réaliser des micro-machines fonctionnelles. Un premier exemple d'objets est fourni par Sun *et al.*: ils ont fabriqué des engrenages pouvant tourner librement autour de leur axe, les deux parties du mécanisme sont tous deux obtenus par photopolymérisation à deux photons [155]. Puis, Kawata *et al.* ont réalisé un spectaculaire taureau de 10  $\mu\text{m}$  de long dont les détails descendent jusqu'à une résolution de 120 nm [156] (voir figure 1.5). La taille de ce taureau est proche de celle d'un globule rouge, il pourrait donc s'immiscer dans les canaux les plus fins du corps humain, permettant d'imaginer des applications bio-médicales pour ce type d'objet telles que le transport de médicament. Cependant, la vitesse de fabrication est assez lente en raison de la faible efficacité d'ADP des initiateurs utilisés qui exigent des durées d'exposition longues. C'est pourquoi ils ont développé une

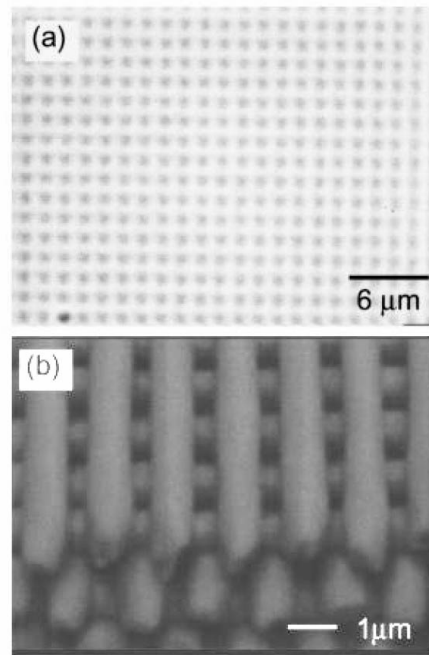


FIG. 1.4 – *Structure à bande interdite photonique réalisé par Sun et al. [153]*

technique qui consiste à ne polymériser que le contour de l'objet par balayage du faisceau laser. Après développement, la résine contenue à l'intérieur du contour est solidifiée par irradiation UV conventionnelle [157]. Le même groupe a fabriqué puis étudié des ressorts micrométriques (l'épaisseur du fil de polymère est 300 nm et la spirale fait  $2\mu\text{m}$  de diamètre total) [158]. Le ressort peut alors être étiré en déplaçant une extrémité à l'aide d'une pince optique, l'autre extrémité étant attachée au substrat. La constante de raideur de ce ressort a pu être déterminée. Un autre type d'objets particulièrement intéressant a été introduit par un groupe hongrois: des hélices pouvant être mises en rotation par la lumière [159]. Leur forme est représentée sur la figure 1.5. En utilisant un faisceau laser fortement focalisé (effet de pince optique), ils piègent l'axe de l'hélice, la forme des pales suffit alors pour entraîner la rotation grâce aux forces induites par le gradient du champ électromagnétique. La vitesse de rotation peut être modulée en faisant varier l'intensité du laser. Selon la position de l'hélice par rapport au plan focal du laser le sens de rotation peut être inversé [160]. Ces dernières avancées ouvrent la voie à la conception de machines complexes dont le fonctionnement serait contrôlé par la lumière. De tels micromachines permettraient la manipulation d'objets microscopiques et de macromolécules biologiques.

### 1.2.2 La recherche d'initiateurs plus efficaces

Bien qu'il soit possible de fabriquer ces objets avec des résines commerciales, celles-ci sont optimisées pour l'irradiation dans l'UV à un photon et ne présentent qu'une faible efficacité d'ADP. Il serait donc souhaitable de développer des matériaux mieux adaptés à

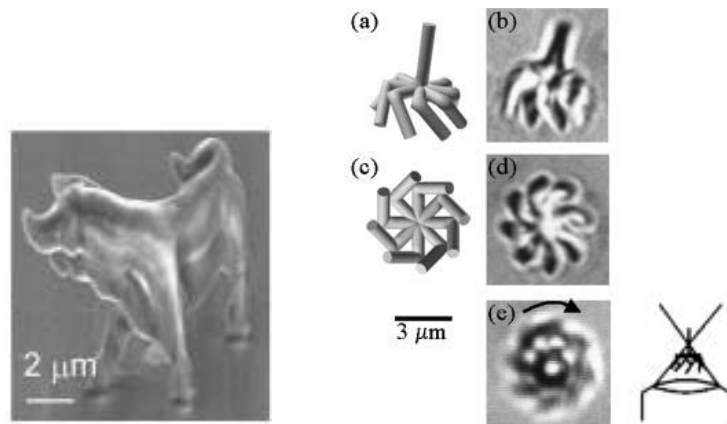


FIG. 1.5 – À gauche: taureau microscopique fabriqué par Kawata et al. [156], à droite: hélices mises en rotation par la lumière par Galadja et Ormos [159]

cette application afin de relâcher les contraintes sur les sources excitatrices et d'augmenter la rapidité de la fabrication. Un système d'initiation idéal devrait comporter: (i) un chromophore possédant une section efficace d'ADP élevée, (ii) une fonction chimique efficace en initiation et (iii) un mécanisme selon lequel l'excitation du chromophore provoque l'activation de la fonction d'initiation. Jusqu'à présent, peu de travaux ont été consacré à la recherche de tels photoinitiateurs.

Le travail de Cumpston *et al.* a montré que des molécules de structure D- $\pi$ -D où D est un donneur et  $\pi$  un transmetteur conjugué (voir paragraphe 2.2.2), connues pour leur propriétés d'ADP, peuvent initier efficacement la polymérisation radicalaire des acrylates. Le mécanisme a été identifié comme étant le suivant: la molécule passe à l'état excité en absorbant 2 photons, elle cède alors un électron à un groupement acrylate, cela produit deux radicaux, l'un d'entre eux (ou les deux) peut alors initier la réaction en chaîne. Grâce à l'utilisation de ces nouveaux photoninitiateurs, le rapport entre la puissance maximale utilisable (pour éviter la dégradation de la résine) et le seuil de polymérisation est amélioré de plus d'un ordre de grandeur, par rapport aux initiateurs UV conventionnels [161,162]. La capacité d'initiation des molécules absorbant à deux photons peut être évaluée en mesurant le *quenching* de la fluorescence et le raccourcissement du temps de vie de l'état excité lorsque ces molécules sont mises en présence de monomères acrylates. Ces phénomènes sont reliés à la différence des potentiels électrochimiques entre les espèces donneurs (molécule ADP) et accepteurs (acrylate) d'électrons [163].

D'autres approches ont été proposées telle: l'utilisation d'un système basé sur un colorant commercial et une arylamine [164], ou encore l'association d'un chromophore absorbant à deux photons et ayant une forte efficacité de fluorescence dans le bleu et d'un initiateur UV qui absorbe cette émission pour amorcer la polymérisation [151]. Le gain en photosensibilité obtenu avec la dernière méthode a permis la réalisation d'un réseau à travers l'irradiation d'une large zone de résine alors que des faisceaux focalisés sont nécessaires

pour induire la polymérisation dans les résines UV classiques [165]. Un système comprenant une coumarine comme absorbant à deux photons et un sel d'iodonium a aussi été testé [166]. Les sels d'iodonium ont été utilisés comme initiateurs UV en raison de leur capacité d'accepter facilement des électrons. Un transfert de charge a lieu entre le colorant et le sel, les radicaux qui en résultent activent alors la polymérisation du méthylméthacrylate.

### 1.3 Nos objectifs

La plupart des développements présentés précédemment utilise des sources laser Ti-Saphir à impulsions femtosecondes de puissance élevée. Ce sont des systèmes lasers onéreux qui se composent généralement de plusieurs étages: un laser de pompe, un oscillateur (et parfois un amplificateur régénératif). Ce type de source favorise les phénomènes non linéaires tels que l'absorption à deux photons qui est sensible au carré de l'intensité. La nécessité d'utiliser ce type de laser constitue un frein important au développement à large échelle de cette méthode. En outre, l'intensité minimale pour polymériser est souvent relativement proche du seuil de dégradation du matériau pour les résines UV commerciales. Il est donc difficile d'assurer une fabrication sans risque de dommage, ce qui est rédhibitoire pour une utilisation industrielle. De plus, le fait de ne pouvoir augmenter l'intensité entraîne également que l'on ne peut pas rendre la vitesse de balayage plus rapide lors de la fabrication. Or, les temps de fabrication utilisés actuellement sont très lents [157]. Tous ces problèmes pourraient trouver des solutions si des résines plus sensibles à l'excitation à deux photons sont inventées.

Durant les dernières années, notre équipe a travaillé en collaboration avec Chantal Andraud à l'ENS Lyon sur l'optimisation des propriétés d'absorption à deux photons de molécules organiques pour la protection contre les impulsions laser intenses. Une approche d'ingénierie moléculaire nous a permis d'établir des relations structure/propriétés pour ce type de composé. Nous voulons à présent utiliser cette expérience pour développer de nouveaux photoinitiateurs afin de fabriquer des micro-structures en utilisant une source laser commune et bon-marché. Les objectifs principaux du travail présenté dans la suite qui sera effectué en étroite collaboration avec nos collègues chimistes de l'ENS Lyon sont résumés ci-dessous:

- Trouver des photoinitiateurs qui conjuguent de fortes sections efficaces d'absorption à deux photons avec la possibilité d'amorcer la polymérisation de monomères acrylates. Jusqu'à présent tous les photoinitiateurs proposés sont destinés à être excités à  $\lambda=800$  nm. Nous voulons que nos molécules puissent couvrir d'autres domaines spectraux, en particulier  $\lambda=532$  nm et  $1,064 \mu\text{m}$  qui sont émis par les lasers Nd-YAG.
- Démontrer la possibilité de fabriquer des micro-objets 3D avec un laser commun et bon marché.
- Développer une méthode d'évaluation de l'efficacité de polymérisation sous excitation à 2 photons pour nos résines.

- Comprendre les mécanismes qui relient les conditions d'irradiation (intensité laser, distribution spatiale du faisceau incident, durée d'exposition) à la formation du polymère et aux dimensions des volumes polymérisés afin d'optimiser la résolution des objets fabriqués par cette technique.



## Chapitre 2

# Optimisation des propriétés d'absorption à deux photons

## 2.1 Le phénomène d'absorption à deux photons: du macroscopique au microscopique

### 2.1.1 Approche macroscopique

#### Description du phénomène

Le phénomène d'absorption non linéaire se manifeste par l'apparition d'un coefficient d'absorption, non plus constant comme pour l'absorption linéaire, mais dépendant de l'intensité lumineuse. On pourra alors écrire pour un faisceau se propageant dans la direction  $z$ :

$$\frac{\partial I}{\partial z} = -\alpha_1 I - \alpha_2 I^2 \dots \quad (2.1)$$

Le 1<sup>er</sup> terme de droite représente l'absorption linéaire et le 2<sup>e</sup> terme est caractéristique de l'absorption à deux photons. Des termes supplémentaires doivent être pris en compte dans le cas de processus d'absorption mettant en jeu plus de 2 photons. Dans toute la suite de ce travail, nous nous placerons dans la zone de transparence des matériaux et considérerons qu'ils ne présentent pas d'absorption linéaire ( $\alpha_1=0$ ). Seul le terme en  $I^2$  subsiste alors.

Cette description phénoménologique est très utile. Mais pour mieux comprendre l'origine de cet effet, nous allons relier le coefficient d'absorption à 2 photons  $\alpha_2$  à la polarisation non linéaire créée dans le matériau.

#### Lien entre susceptibilité non linéaire et coefficient d'absorption

Dans la première partie de ce travail, nous nous sommes uniquement intéressés au terme non linéaire du second ordre de l'équation 1.1 (page 3). Ici nous traiterons du terme d'ordre 3 de la polarisation, car l'absorption à deux photons est un processus non linéaire du troisième ordre. Le terme de la polarisation non linéaire donnant lieu au phénomène

d'ADP s'écrit (avec sommations implicites):

$$P_i^\omega = \frac{3}{4} \epsilon_0 \chi_{ijkl}^{(3)}(-\omega; \omega, -\omega, \omega) E_j^\omega (E_k^\omega)^* E_l^\omega$$

Si le champ électrique  $\vec{E}$  est polarisé linéairement et le milieu centrosymétrique, le tenseur de susceptibilité se réduit alors à un seul élément utile:  $\chi_{iii}^{(3)}$  ( $i$  désigne la direction de polarisation de  $\vec{E}$ ) et la polarisation aura la même direction que le champ et s'écrira:

$$P = \frac{3}{4} \epsilon_0 \chi_{iii}^{(3)}(-\omega; \omega, -\omega, \omega) E E^* E \quad (2.2)$$

La polarisation induite dans un matériau contribue à la variation de la puissance électromagnétique. La puissance dissipée dans le matériau par unité de volume est donnée par (la ligne horizontale désigne une moyenne temporelle):

$$\mathcal{P} = \overline{\vec{E}(t) \cdot \frac{\partial \vec{P}(t)}{\partial t}}$$

Comme le champ et la polarisation sont colinéaires, on utilisera les grandeurs scalaires. En écrivant  $E(t) = \Re\{E e^{i\omega t}\} = (E e^{i\omega t} + E^* e^{-i\omega t})/2$  et la même chose pour la polarisation, on obtient:

$$\mathcal{P} = \frac{\omega}{2} \Im\{E^* P\}$$

Maintenant on veut exprimer l'atténuation de l'intensité d'une onde qui traverse le matériau. La puissance que perd l'onde incidente sur un parcours infinitésimal  $dz$  correspond à la dissipation par le milieu. On obtient donc:

$$\frac{\partial I}{\partial z} = -\frac{\omega}{2} \Im\{P \times E^*\} \quad (2.3)$$

D'autre part, il est connu que l'intensité peut s'écrire:

$$I = \frac{1}{2} \epsilon_0 c n E E^* \quad (2.4)$$

On peut alors remplacer la polarisation  $P$  par son expression (éq. 2.2) et faire apparaître l'intensité  $I$  (éq. 2.4) dans l'équation 2.3 pour obtenir l'expression suivante:

$$\frac{\partial I}{\partial z} = -\frac{3 \omega}{2} \frac{\Im\{\chi_{iii}^{(3)}(-\omega; \omega, -\omega, \omega)\}}{\epsilon_0 c^2 n^2} I^2$$

On retrouve bien la dépendance en  $I^2$  caractéristique de l'absorption à deux photons. Le coefficient d'ADP  $\alpha_2$  de l'équation 2.1 peut maintenant s'exprimer en fonction de la susceptibilité du 3<sup>e</sup> ordre:

$$\boxed{\alpha_2 = \frac{3 \omega \Im\{\chi^{(3)}(-\omega; \omega, -\omega, \omega)\}}{2 \epsilon_0 c^2 n^2}} \quad (2.5)$$



### 2.1.2 Approche microscopique

#### Formalisme de l'ADP à l'échelle moléculaire

Lorsqu'on s'intéresse à l'absorption de la lumière dans les matériaux moléculaires, il est pratique de définir des grandeurs à l'échelle moléculaire, appelés *sections efficaces d'absorption*. En considérant un flux de photons (intensité  $I$ ) passant dans un milieu présentant une certaine densité  $N$  de molécules, ils rendent compte de la probabilité d'absorption ramenée à un photon et une molécule. Ils sont caractéristiques de la capacité d'une molécule à absorber des photons d'une énergie donnée. La section efficace d'absorption linéaire  $\sigma_{1ph}$  est homogène à une surface ( $\text{cm}^2 \cdot \text{photon}^{-1} \cdot \text{molecule}^{-1}$ ): la probabilité qu'une molécule absorbe un photon sera simplement donnée par la probabilité qu'un photon passe dans la surface  $\sigma_{1ph}$ . La section efficace d'absorption à deux photons  $\sigma_{2ph}$  est définie en étendant ce concept et a pour unité habituelle  $\boxed{\text{cm}^4 \cdot \text{s} \cdot \text{photon}^{-1} \cdot \text{molecule}^{-1}}$ . Nous donnons ci-dessous les expressions du nombre de molécules passant à l'état excité par absorption d'un ou de 2 photons par unité de volume et par seconde:

Nombre de molécules par unité de volume passant à l'état excité par seconde	
Absorption à 1 photon	$N\sigma_{1ph} \frac{I}{\hbar\omega}$
Absorption à 2 photons	$N\sigma_{2ph} \frac{I^2}{2(\hbar\omega)^2}$

( $I$  intensité lumineuse ( $\text{J} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ) -  $\hbar\omega$  énergie d'un photon -  $N$  nombre de molécules par unité de volume ( $\text{cm}^{-3}$ ))

Les coefficients d'absorption macroscopiques s'obtiennent en fonction des sections efficaces par:

$$\alpha_1 = N\sigma_{1ph} \text{ et } \alpha_2 = \frac{N\sigma_{2ph}}{\hbar\omega}$$

En se référant à la situation illustrée sur la figure 1.1 et en supposant que la réaction qui transforme la molécule excitée en radicaux capables d'initier la polymérisation est caractérisée par la constante de temps  $k$ , on pourra écrire l'équation de population pour le niveau  $S_1$ .

$$\frac{\partial N_1}{\partial t} = N_0\sigma_{2ph} \frac{I^2}{2(\hbar\omega)^2} - \frac{N_1}{\tau_{01}} - kN_1 \quad (2.6)$$

Le 1<sup>er</sup> terme correspond à la production de molécules excitées par absorption, les 2 autres représentent 2 voies possibles par lesquelles le niveau  $S_1$  peut se dépeupler: la désexcitation de la molécule (on retrouve alors la molécule au niveau  $S_0$ ) ou une réaction chimique qui amènera le démarrage de la polymérisation (la molécule sera alors modifiée et non-réutilisable pour l'initiation). Nous reviendrons sur l'équation lors du calcul du taux d'initiation induit par le laser (paragraphe 5.2.2).

Après avoir décrit le processus d'absorption à deux photons et les notations utilisées à l'échelle moléculaire, nous allons essayer de comprendre quelles sont les grandeurs moléculaires qui régissent les propriétés d'ADP. En effet, cette compréhension est essentielle si nous voulons améliorer les propriétés d'ADP par une approche d'ingénierie moléculaire.

### Lien avec les paramètres moléculaires

Comme pour les effets non linéaires du second-ordre (voir équation 1.7 de la page 9), il est possible de relier les susceptibilités macroscopiques aux hyperpolarisabilités moléculaires. Les processus du 3<sup>e</sup> ordre tels que l'ADP correspondent à l'hyperpolarisabilité du second ordre, noté  $\gamma$ . Dans le cas général:

$$\chi_{IJKL}^{(3)}(-\omega; \omega_1, \omega_2, \omega_3) = N \sum_{ijkl} f^\omega f^{\omega_1} f^{\omega_2} f^{\omega_3} \langle a_{Ii} a_{Jj} a_{Kk} a_{Ll} \rangle \gamma_{ijkl}(-\omega; \omega_1, \omega_2, \omega_3)$$

où  $N$  est la densité de molécules en volume,  $f^\omega$  désigne les facteurs de champ local tels qu'ils sont écrits dans l'équation 1.8 (page 9), les indices en majuscules se réfèrent au repère du laboratoire et les indices en minuscules aux axes moléculaires,  $a_{Ii}$  sont les éléments de la matrice de transformation (elle permet de passer d'un référentiel à un autre en utilisant les angles d'Euler). Comme nous considérons un milieu isotrope, et des molécules quasi-unidimensionnelles, la susceptibilité non linéaire ainsi que l'hyperpolarisabilité sont réduites à un seul élément de tenseur et l'expression précédente se simplifie grandement (il n'y a en outre qu'une seule fréquence):

$$\begin{aligned} \chi_{ZZZZ}^{(3)} &= N(f^\omega)^4 \langle \cos^4 \theta \rangle \gamma_{zzzz} \\ &= N(f^\omega)^4 \frac{1}{5} \gamma_{zzzz} \end{aligned}$$

Cela donne pour la section efficace d'absorption à deux photons:

$$\sigma_{2ph} = \frac{3}{10} \frac{\hbar \omega^2}{\epsilon_0 c^2 n^2} f^4 \gamma_{zzzz}$$

Il est possible, à travers un calcul quantique perturbatif, d'obtenir l'expression de l'hy-

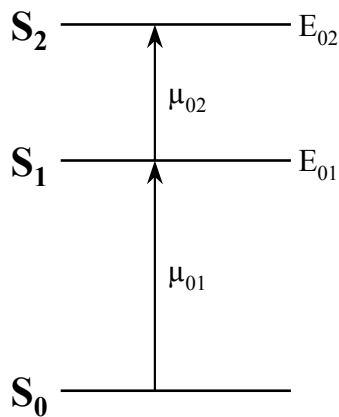


FIG. 2.1 – Modèle à 3 niveaux fréquemment adopté dans l'évaluation par approche Sum-Over-States de l'absorption à deux photons

perpolarisabilité en fonction des moments dipolaires, moments de transition, énergies et

largeurs des transitions de la molécule. L'approche Sum-Over-States [167] permet de sommer les contributions des différents états excités. Des expressions simplifiées dérivées de cette approche sont souvent utilisées selon le nombre d'états excités considérés (1,2,3). Pour décrire l'absorption à deux photons, il suffit souvent de se limiter à 3 niveaux (figure 2.1): en considérant  $S_1$  comme le niveau excité dominant la réponse linéaire, on introduit un niveau  $S_2$  qui prend en compte les états excités de plus haute énergie fortement couplés à  $S_1$ . Dans le cadre d'un modèle à trois niveaux, l'expression de l'hyperpolarisabilité se réduit à 3 termes:

$$\begin{aligned} \gamma \propto & \frac{\mu_{01}^2(\Delta\mu_{00} - \Delta\mu_{11})^2}{(E_{01} - \hbar\omega - i\Gamma_{01})^2(E_{01} - 2\hbar\omega - i\Gamma_{01})} && \text{dipolaire (D)} \\ & + \frac{\mu_{01}^2\mu_{02}^2}{(E_{01} - \hbar\omega - i\Gamma_{01})^2(E_{02} - 2\hbar\omega - i\Gamma_{02})} && \text{2 photons (T)} \\ & - \frac{\mu_{01}^4}{(E_{01} - \hbar\omega - i\Gamma_{01})^2(E_{01} + \hbar\omega + i\Gamma_{01})} && \text{négatif (N)} \end{aligned}$$

où  $\omega$  est la fréquence incidente,  $\mu_{ij}$  est le moment de transition  $S_i \rightarrow S_j$ ,  $\Delta\mu_{ii}$  est le moment dipolaire permanent de la molécule dans le niveau  $S_i$ ,  $E_{ij}$  est la différence d'énergie entre les états  $S_i$  et  $S_j$ ,  $\Gamma_{0i}$  est la largeur associée à l'état  $S_i$  ("*damping factor*").

Le 3<sup>e</sup> terme de cette expression est souvent négligé car il ne présente pas de résonance à 2 photons. Nous allons discuter ci-après des deux autres termes. Le 1<sup>er</sup> terme est appelé "dipolaire" car il n'existe que dans les molécules polaires (non-centrosymétriques). Un terme identique est présent dans l'expression de l'hyperpolarisabilité du premier ordre  $\beta$ . C'est pourquoi les molécules étudiées pour l'optimisation des propriétés d'ADP sont semblables à celles utilisées pour l'optique non linéaire quadratique: ce sont des molécules "push-pull", tels que nous les avons présentées dans la première partie (voir page 7), avec une structure D- $\pi$ -A où D est un groupement donneur d'électrons, A est un accepteur d'électrons et  $\pi$  un transmetteur conjugué. Nous pouvons remarquer par l'observation du dénominateur du terme D que la résonance de l'absorption à 2 photons se situe à la moitié de l'énergie de la résonance à 1 photon dans le cas de molécules polaires. Le maximum de l'ADP se trouve donc souvent dans le proche infrarouge pour ces molécules. Le 2<sup>e</sup> terme (T) est le seul présent dans le cas de molécules centrosymétriques. Le dénominateur de ce terme nous révèle que la résonance à 2 photons se fera alors uniquement entre le niveau fondamental  $S_0$  et le niveau  $S_2$ . Récemment, des molécules centrosymétriques ont été proposées comme possédant une section efficace d'ADP accrue [168, 169]. C'est sur ce type de molécules que notre étude sera basée. Les raisons de ce choix sont exposées dans la section suivante.

## 2.2 Choix des molécules pour la photoinitiation

Le travail d'ingénierie et de synthèse des molécules a été mené au Laboratoire de Stéréochimie et d'Interactions Moléculaire (STIM) à ENS Lyon par Cécile Martineau et

Chantal Andraud. Je vais rappeler brièvement quelques principes qui ont guidé le choix des molécules que nous avons utilisées avant de les présenter.

### 2.2.1 Choix de molécules symétriques

L'étude que nous présentons ici a porté sur deux séries d'initiateurs: la 1<sup>re</sup> série comprend des initiateurs possédant des propriétés d'ADP optimisées pour le visible et qui sont adaptés à l'utilisation d'un laser Nd-YAG doublé ( $\lambda=532$  nm) pour induire la photopolymérisation; la 2<sup>e</sup> série est optimisée pour le proche infra-rouge et on testera leur efficacité d'initiation à la longueur d'onde fondamentale du Nd-YAG ( $\lambda=1,064$  nm).

Pour les molécules de la 1<sup>re</sup> série, la synthèse et l'étude de leurs propriétés d'ADP ont été réalisées dans les thèses Rémi Anémian [170] et de Yannick Morel [171] qui ont précédé ce travail. Les applications visées étaient alors du domaine de la protection laser dans le visible. Pour de telles applications, l'exigence principale, en dehors des valeurs de section efficace d'ADP, est une bonne transparence dans le visible (de 400 nm à 800 nm). Avec cette exigence de transparence, il était impossible d'utiliser des molécules polaires "push-pull" qui possède un fort transfert de charge, car elles sont inévitablement colorées. C'est pourquoi nous nous sommes tournés vers des molécules symétriques qui possèdent un meilleur compromis transparence/non-linéarité. En outre, dans ce type de molécules, la résonance à 2 photons peut se faire à des longueurs d'onde plus courtes, car elle ne se situe pas au double de la résonance linéaire (la transition à 2 photons est  $S_0 \rightarrow S_2$ ). Cela représente un atout pour la photopolymérisation dans la limite où des lasers de longueur d'onde plus courtes peuvent être employés, ce qui favorise une meilleure résolution. En ce concerne la 2<sup>e</sup> série de molécules destinées à l'IR, les structures que nous avons choisies sont également symétriques.

### 2.2.2 Règles d'ingénierie

Dans le cas de molécules centrosymétriques, lorsqu'on est proche de la résonance  $S_0 \rightarrow S_2$  ( $2\hbar\omega \simeq E_{02}$ ), l'expression de l'hyperpolarisabilité adopte une forme simplifiée qui nous permet d'écrire (avec l'approximation  $\Gamma_{01} \ll E_{01} - E_{02}/2$ ):

$$\sigma_{2ph} \propto \frac{\mu_{01}^2 \mu_{02}^2}{(E_{01} - E_{02}/2)^2 \Gamma_{02}} \quad (2.7)$$

où il apparaît que l'augmentation des moments de transition constitue le principal moyen d'accroître l'absorption à deux photons.

Récemment, il fut découvert que la substitution des deux extrémités d'une molécule conjuguée par des groupements donneurs avait pour effet d'augmenter d'un ordre de grandeur l'absorption à deux photons [168]. Cet effet est lié à ce que l'excitation électronique est accompagnée d'un important transfert de charge symétrique entre le coeur et les extrémités. A l'état excité, la délocalisation des électrons entraîne une augmentation sensible du

moment dipolaire de transition entre  $S_1$  et  $S_2$ . Pour favoriser cet effet, plusieurs stratégies ont été explorées:

- Longueur du transmetteur: en augmentant la longueur du pont transmetteur, on allonge la distance sur laquelle la charge peut être transférée. Ainsi, une augmentation de  $\sigma_{2ph}$  en résulte qui a été attribuée principalement à une augmentation de  $\mu_{01}$  [169]. Cependant, pour des transmetteurs très longs, on s'attend à ce que le couplage entre les groupements donneurs diminue, ce qui est défavorable à l'efficacité du transfert de charge. Il existerait donc une longueur optimale.
- Nature du transmetteur: la structure du transmetteur doit permettre un fort couplage des groupements donneurs des extrémités afin d'augmenter la quantité de charge transférée. Ainsi une plus grande planéité du coeur se révèle favorable pour les propriétés d'ADP [171].
- Ajout de groupements accepteurs: A partir des structures D- $\pi$ -D, un coeur accepteur d'électrons va accroître le transfert de charge. Des structures D- $\pi$ -A- $\pi$ -D ou encore A- $\pi$ -D- $\pi$ -A ont donc été testées. L'augmentation de  $\sigma_{2ph}$  qui s'en est suivi est principalement attribuée à une augmentation de  $\mu_{01}$  [169].

Dans le choix de nos photoinitiateurs à deux photons, nous avons cherché des structures capables non seulement de favoriser l'ADP, mais aussi – ce pourquoi nous avons bien moins d'expérience – d'induire des réactions photochimiques pour activer la polymérisation radicalaire d'acrylates.

### 2.2.3 Présentation de nos photoinitiateurs

La figure 2.2 montre les formules des molécules destinées à une utilisation dans le visible. Ce sont des dérivés de biphényles possédant une structure D- $\pi$ -D. Leurs performances pour la limitation optique dans le visible ont été étudiées [171–173]. Leur section efficace d'absorption à deux photons est maximale dans les environs de 500 nm ce qui les rend très intéressantes pour la photopolymérisation induite avec un laser Nd-YAG doublé (532 nm). La molécule **CMA 2** est dérivée de la molécule **CMA 1** mais le coeur biphenyle a été remplacé par un groupement fluorène qui – contrairement au groupement biphenyle qui permet une rotation entre les 2 noyaux aromatiques – garantit la planéité du coeur de la molécule, afin de favoriser le transfert de charge. La présence de groupements méthoxy donneurs rend le composé riche en électrons et capable de céder un électron pour activer diverses réactions chimiques telle la polymérisation. Il a pu être montré que des composés contenant des groupements donneurs sont capables d'initier la polymérisation d'acrylates [161].

Pour la 2<sup>e</sup> série de molécules destinées à l'IR, nous avons introduit une fonction cétone qui joue non seulement le rôle d'accepteur, mais pourrait également favoriser la capacité d'initiation de la réaction de polymérisation. Les cétones aromatiques sont beaucoup utilisées comme photoamorceurs pour la polymérisation radicalaire [143]. Lorsqu'elles sont irradiées dans l'UV, elles sont capables soit de se rompre de manière homolytique une fois

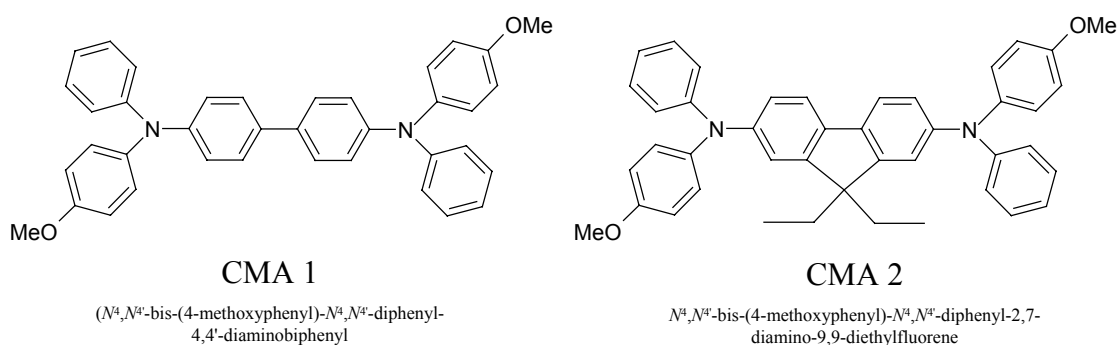


FIG. 2.2 – 1<sup>re</sup> série: les molécules optimisées pour une excitation dans le visible

passées dans l'état excité, ou encore de capturer un hydrogène en présence de donneur de protons tels que des amines. Le transfert de protons est en général plus efficace que la fragmentation. Ces deux mécanismes sont illustrés sur la figure 2.3.

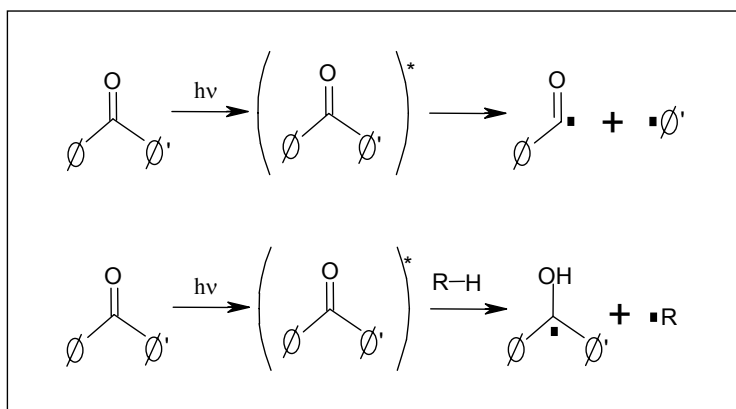


FIG. 2.3 – Utilisation de cétones comme photoinitiateurs de la polymérisation radicalaire: deux mécanismes d'initiation

Nous avons étudié des cétones plus conjuguées (ajout de doubles liaisons et de noyaux aromatiques) dessinées sur la figure 2.4, car la conjugaison favorise le degré de redistribution électronique à l'état l'excité et par conséquent la non-linéarité. L'effet de l'augmentation de la longueur de conjugaison a beaucoup été étudiées pour les hyperpolarisabilités du 1<sup>er</sup> ordre  $\beta$  [174,175], et du 2<sup>e</sup> ordre  $\gamma$  (mais dans de moindres mesures) [176,177]. De plus, l'augmentation de la longueur de conjugaison a pour effet de décaler les transitions vers le rouge [169]. Ceci est souhaitable pour que nos molécules soient actives à  $\lambda=1,064\mu\text{m}$ . Ces molécules sont sur le modèle D- $\pi$ -A- $\pi$ -D.

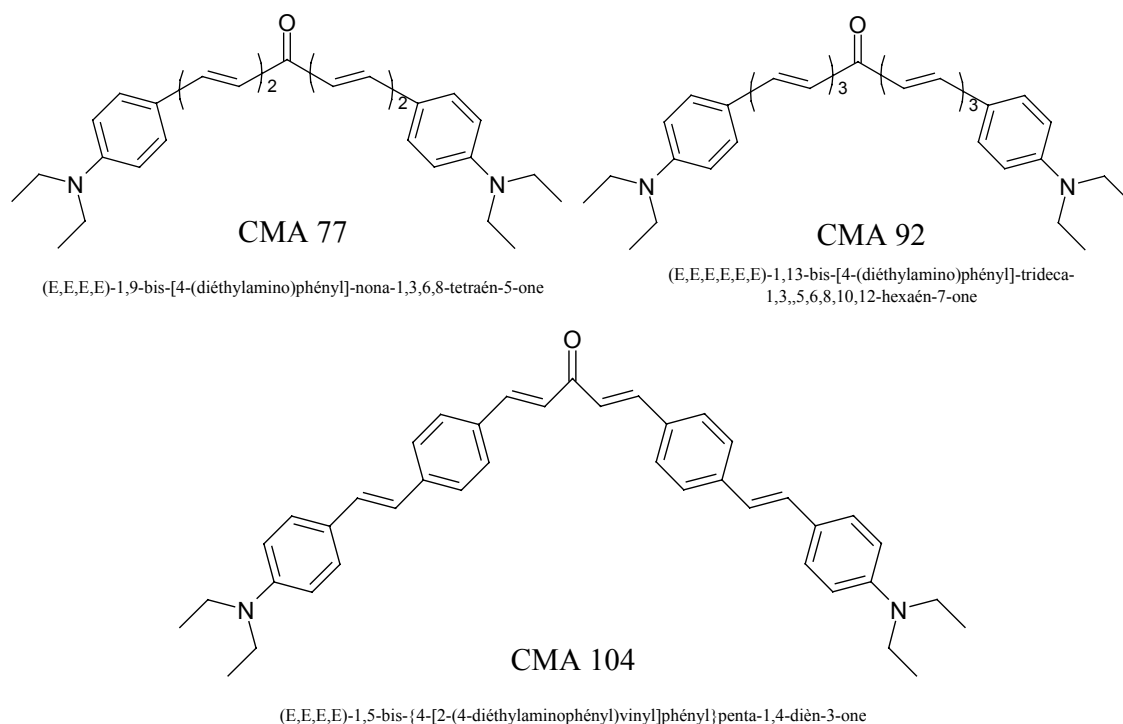


FIG. 2.4 – 2<sup>e</sup> série: les molécules optimisées pour une excitation dans l'infra-rouge

## 2.3 Caractérisation de l'absorption à deux photons

### 2.3.1 Technique expérimentale

#### Description du montage

Afin d'obtenir les spectres d'absorption à deux photons de nos molécules, nous mesurons le signal de fluorescence émis sous excitation à 2 photons. Pour ce faire, le montage représenté sur la figure 2.5 a été utilisé. Ce montage a été développé durant la thèse de Yannick Morel [171]. Un laser Nd-YAG Quantel (durée d'impulsion: 2,6 ns – fréquence de répétition: 10 Hz – énergie par impulsion:  $\sim 200$  mJ) est doublé en fréquence et triplé par deux modules accolés. La sortie du tripleur à  $\lambda=355$  nm sert de pompe pour un Oscillateur Paramétrique Optique (OPO) constitué de cristaux de BBO. Deux longueurs d'onde sont générées simultanément par l'OPO: le *signal* et l'*idler* avec  $\omega_{pompe} = \omega_{signal} + \omega_{idler}$ . En faisant tourner par un moteur continu l'angle des cristaux non linéaires, nous pouvons faire balayer la longueur d'onde du *signal* de 450 à 650 nm, et de l'*idler* de 750 à 1200 nm. Une translation de l'OPO par rapport au faisceau pompe permet de favoriser en sortie soit le visible, soit l'IR. En sortant de l'OPO, le faisceau traverse un système atténuateur composé de 2 polariseurs croisés entre lesquels est placée une lame  $\lambda/2$ , dont la rotation est commandée par un moteur pas à pas. Lorsque la lame  $\lambda/2$  tourne d'un angle  $\theta$ , la direction de la polarisation à sa sortie tourne de  $2\theta$ , ce qui fait varier sa transmission par le 2<sup>e</sup> polariseur. Nous utiliserons deux lames  $\lambda/2$  large-bande 400–700 nm ou 800–1300 nm

selon que l'on travaille dans le visible ou l'IR. Le système de télescope est utilisé pour réaliser un filtrage spatial grossier. En effet, la distribution spatiale d'intensité du faisceau de sortie de l'OPO peut varier fortement. En ne sélectionnant que la partie centrale, nous obtenons un faisceau relativement homogène et un éclairage qui varie peu d'une impulsion à l'autre. La faisceau est finalement focalisé dans l'échantillon qui consiste en une cuve 4 faces polies contenant la solution étudiée. La taille du faisceau au waist est d'environ  $200 \mu\text{m}$ , l'énergie maximale par impulsion:  $300 \mu\text{J}$  à  $\lambda=600 \text{ nm}$  avec une durée d'impulsion de  $2,6 \text{ ns}$ . Le signal de fluorescence est collecté par une lentille (focale= $10 \text{ mm}$ ), focalisé dans une fibre optique ( $\varnothing$  de coeur= $200 \mu\text{m}$ ). La fibre transporte le signal de fluorescence jusqu'à un spectromètre à barrette CCD Ocean Optics qui permet l'acquisition des spectres de fluorescence. Un détecteur pyroélectrique Moletron de réponse spectrale plate est employé pour mesurer l'énergie du faisceau incident.

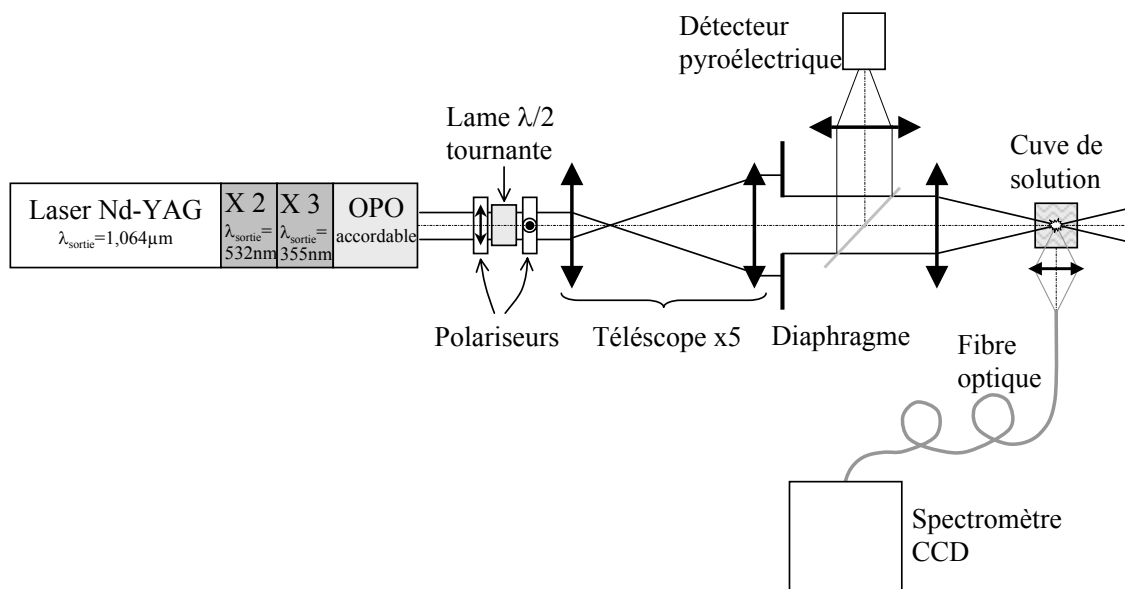


FIG. 2.5 – Montage utilisé pour la mesure des sections efficaces d'absorption à 2 photons par fluorescence

### Fluorescence excitée par absorption à deux photons

Le spectre d'absorption à deux photons est obtenu en faisant varier la longueur d'onde d'excitation, à puissance incidente constante. A chaque longueur d'onde, le spectre de fluorescence que l'on détecte est intégré, donnant une valeur proportionnelle au nombre de photons de fluorescence émis.

Avant d'entreprendre cette mesure, il est important de bien choisir l'énergie incidente que nous utilisons. En effet, lorsque l'énergie incidente est élevée, l'absorption non linéaire ne se limite plus au seul phénomène d'absorption à 2 photons et on ne peut plus négliger les termes d'ordre supérieurs dans l'expression de l'atténuation (équation 2.1) liés aux



processus à 3 photons ou plus [171]. En guise de vérification, nous devons tout d'abord mesurer la variation du signal de fluorescence en fonction de l'énergie incidente: si on trouve une dépendance en  $E^2$ , on sera assuré que l'ADP est bien le processus dominant. Une courbe expérimentale montrant une bonne dépendance quadratique est présentée figure 2.6. On

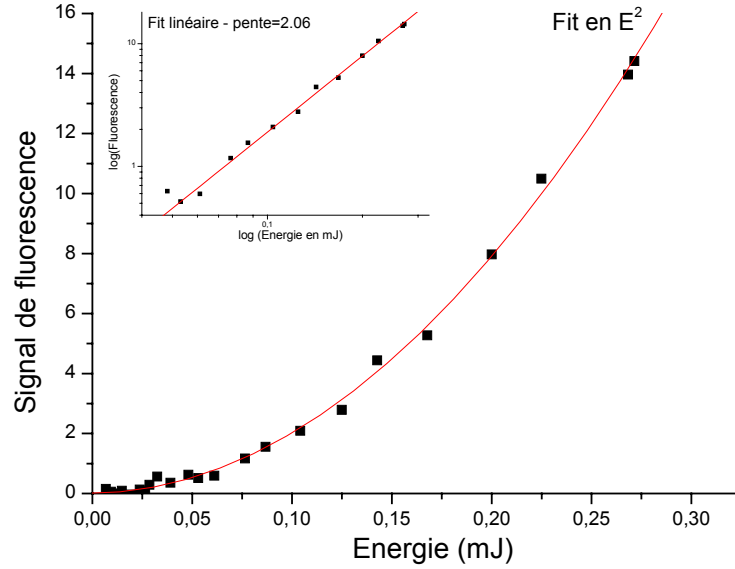


FIG. 2.6 – Vérification de la dépendance quadratique du signal de fluorescence en fonction de l'énergie incidente pour une solution de Bis-MSB

peut ainsi déterminer l'énergie maximale que nous pouvons employer (en général on fixe l'énergie incidente à  $10 \mu\text{J}$  par impulsion).

Afin de dégager les facteurs dont dépendent le signal détecté, nous écrivons l'expression de ce signal de fluorescence. Le nombre de photons absorbés par unité de volume à une position  $r$ , pendant une impulsion, s'écrit:

$$n_{Abs}(\vec{r}) = N \frac{\sigma_{2ph}}{(\hbar\omega)^2} \int_{pulse} I^2(\vec{r},t) dt$$

Nous décomposons l'intensité pour faire apparaître une fonction  $S(\vec{r})$  qui décrit la distribution spatiale de l'intensité incidente:  $I(\vec{r},t) = I(t)S(\vec{r})$ . Le nombre de photons de fluorescence émis à la position  $r$  et à la longueur d'onde  $\lambda$  sera proportionnel au nombre de photons absorbés :

$$F_{emis}(\vec{r},\lambda) = \eta s_f(\lambda) n_{abs}(\vec{r})/2$$

où  $\eta$  est le rendement quantique de fluorescence et  $s_f(\lambda)$  rend compte de la forme du spectre de fluorescence ( $\int_0^\infty s_f(\lambda) d\lambda = 1$ ). Pour obtenir, à présent, le signal que l'on détecte effectivement pendant une impulsion, il faut prendre en compte la géométrie de collection et la réponse spectrale du détecteur  $R(\lambda)$ . On peut supposer que pour pouvoir être collectée, la fluorescence doit être émise dans un volume  $V$  et dans un angle solide  $\Omega$ . Le signal de

fluorescence obtenu finalement par impulsion sera obtenu en intégrant sur ce volume et sur le spectre de fluorescence:

$$F_{détecté} = \frac{\eta N \sigma_{2ph}}{2(\hbar\omega)^2} \int_{pulse} I^2(t) dt \left( \int_{spectre} R(\lambda) s_f(\lambda) d\lambda \right) \left( \int_V S^2(\vec{r}) dv \times \frac{\Omega}{4\pi} \right) \quad (2.8)$$

L'équation 2.8 nous révèle que l'obtention d'une valeur absolue de la section efficace d'ADP à partir du signal de fluorescence nécessite la connaissance d'un certain nombre de paramètres dont la détermination n'est pas immédiate: en particulier, le rendement quantique  $\eta$ , les paramètres géométriques d'excitation et de collection et la réponse spectrale du détecteur. Le rendement quantique est souvent déterminé par comparaison avec la fluorescence excitée à 1 photon [166, 178], ce qui est possible si on suppose que la molécule atteint le même niveau après absorption de 1 ou 2 photons. Nous avons adopté une procédure de calibration encore plus simple qui ne nécessite pas la connaissance de l'intensité d'excitation, puisque nous utilisons comme référence une substance dont le  $\sigma_{2ph}$  est connu dans la littérature.

### Procédure de calibration

La procédure de calibration va consister à mesurer successivement (il n'y a pas de changement d'intensité incidente et de position entre les 2 mesures à deux photons, ni entre les 2 mesures à un photon):

- la fluorescence à 2 photons de l'échantillon:  $F_{2ph}^E$
- la fluorescence à 2 photons de la référence:  $F_{2ph}^R$
- la fluorescence à 1 photon de l'échantillon:  $F_{1ph}^E$
- la fluorescence à 1 photon de la référence:  $F_{1ph}^R$

La fluorescence excitée à 1 photon est obtenue, pour les molécules transparentes dans le visible, avec une excitation à  $\lambda=355$  nm grâce à un filtre qui ne transmet que le signal résiduel du Nd-YAG triplé, et pour les molécules colorées, avec une excitation à  $\lambda=510$  nm générée par l'OPO. Contrairement à une excitation à 2 photons – auquel cas le faisceau incident n'est presque pas atténué sur toute la traversée de la cuve –, en excitant dans la bande d'absorption linéaire, on aura une atténuation très rapide du faisceau une fois qu'il pénètre dans la solution. On pourra donc supposer que toute la lumière incidente est absorbée et que le volume dans lequel est émis la fluorescence à 1 photon est assez petit pour être entièrement contenu dans le volume de collection. Par conséquent, le signal détecté correspond à l'ensemble des photons contenu dans le faisceau incident (puisqu'ils ont tous été absorbés dans le volume de collection). On pourra donc écrire le signal détecté par impulsion sous excitation à 1 photon de la façon suivante:

$$F_{1ph} = \eta \left( \int_{spectre} R(\lambda) s_f(\lambda) d\lambda \right) \frac{\Omega}{4\pi} \frac{E_{pulse}}{\hbar\omega}$$

où  $E_{pulse}$  est l'énergie d'une impulsion. Le rapport des signaux de fluorescence à 1 photon de l'échantillon est de la référence s'écrira (il n'y a pas eu de changement d'énergie ou de

position entre les 2 mesures):

$$\frac{F_{1ph}^E}{F_{1ph}^R} = \frac{\eta^E \left( \int_{\text{spectre}^E} R(\lambda) s_f^E(\lambda) d\lambda \right)}{\eta^R \left( \int_{\text{spectre}^R} R(\lambda) s_f^R(\lambda) d\lambda \right)} \quad (2.9)$$

Pour pouvoir relier cette expression aux réponses à 2 photons, nous nous armerons des deux hypothèses suivantes:

- le rendement quantique de fluorescence ne change pas entre une excitation à 1 ou 2 photons;
- le spectre de la lumière émise par fluorescence reste également identique entre les deux modes d'excitation (on peut le vérifier expérimentalement).

Écrivons, à présent, le rapport des signaux de fluorescence détectés sous excitation à 2 photons. Les facteurs liés à la géométrie d'illumination et de collection et à l'intensité incidence peuvent s'éliminer, ce qui donne:

$$\frac{F_{2ph}^E}{F_{2ph}^R} = \frac{\eta^E \left( \int_{\text{spectre}^E} R(\lambda) s_f^E(\lambda) d\lambda \right) N^E \sigma_{2ph}^E}{\eta^R \left( \int_{\text{spectre}^R} R(\lambda) s_f^R(\lambda) d\lambda \right) N^R \sigma_{2ph}^R}$$

En remplaçant par le rapport des signaux à un photon (équation 2.9), on a la valeur de la section efficace d'ADP recherchée:

$$\sigma_{2ph}^E = \sigma_{2ph}^R \frac{N^R F_{2ph}^E F_{1ph}^R}{N^E F_{2ph}^R F_{1ph}^E} \quad (2.10)$$

La détermination de la valeur absolue de la section efficace à une longueur d'onde permettra de mettre à l'échelle tout le spectre.

Le point délicat dans cette procédure de calibration tient à ce qu'il faut choisir une longueur d'onde d'excitation à 1 photon qui soit très rapidement absorbée par le matériau étudié ainsi que par la référence, pour que l'on puisse faire l'approximation que tous les photons sont absorbés dans le volume de collection. Un photomultiplicateur a parfois dû être utilisé comme détecteur à la place de la fibre au moment de la calibration afin d'élargir le volume de collection (plusieurs mm<sup>2</sup> au lieu de ~200 μm<sup>2</sup>).

Nous avons utilisé comme matériaux de référence des colorants connus: le p-bis(o-methylstyryl)benzène (Bis-MSB) [178–180] pour les molécules absorbant à 2 photons dans le visible et la Rhodamine B [178] pour les molécules destinées au proche IR.

### 2.3.2 Résultats expérimentaux

#### Molécules absorbant à deux photons dans le visible

Les résultats sur ces deux molécules, que nous présentons ci-après, ont été repris des travaux de thèse de Yannick Morel et Rémi Anémian [170, 171]. Les spectres linéaires et à deux photons des molécules **CMA 1** et **CMA 2** (figure 2.2) sont présentés sur la figure 2.7. Sur ceux-ci, on constate une augmentation du coefficient d'extinction (d'un facteur

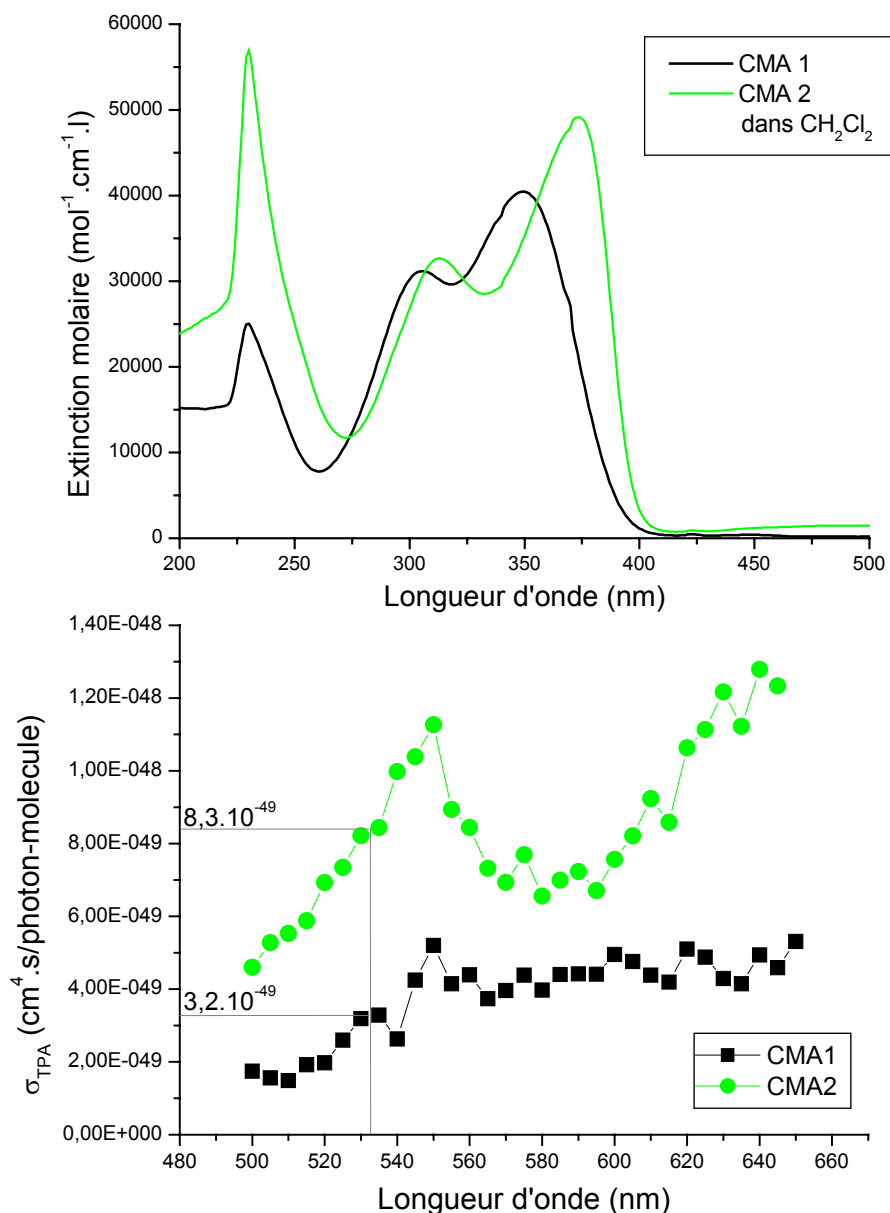


FIG. 2.7 – Spectres d'absorption linéaire (en haut) et à deux photons (en bas) des molécules destinées à  $\lambda=532$  nm

1,3) et un décalage vers le rouge de 22 nm en passant du **CMA 1** au **CMA 2**. En effet, il n'est pas étonnant que l'augmentation du transfert de charge causé par la plus grande planéité de la molécule **CMA 2** puisse provoquer une augmentation du moment dipolaire de transition [168]. L'effet bathochromique (décalage du spectre vers le rouge) est aussi causé par la meilleure planéité de la molécule **CMA 2**, la conjugaison accrue qui en résulte va induire une stabilisation de l'état excité.

Les spectres d'ADP présentent tous deux une résonance à 550 nm: cette longueur d'onde est plus courte que deux fois la longueur d'onde de résonance à un photon conformément à ce qui est prévu pour les molécules centrosymétriques (résonance à 2 photons entre

$S_0$  et  $S_2$ ). Contrairement au spectre linéaire, on n'observe pas de décalage vers le rouge. Le **CMA 2** possède une résonance supplémentaire à 650 nm, correspondant peut-être à l'excitation à 2 photons de la transition vue sur le spectre linéaire entre 300 et 375 nm (la présence de fluorène brise légèrement la centrosymétrie de la structure). On remarque que la section efficace d'ADP est augmentée d'un facteur 2,5 entre **CMA 1** et **CMA 2**. Cela provient de l'augmentation du transfert de charge rendu possible par l'aplanissement du coeur de la molécule. En considérant la formule 2.7, on s'aperçoit que la contribution principale ne provient pas de  $\mu_{01}$  – puisque  $\mu_{01}^2$  n'augmente que d'un facteur 1,3 – mais de  $\mu_{12}$ . L'influence de la planéité du coeur porte donc principalement sur la structure et les propriétés des états excités.

### Molécules absorbant à deux photons dans l'IR

Les spectres linéaires des molécules de la 2<sup>e</sup> série (figure 2.4) destinées au proche IR sont présentés sur la figure 2.8 et leurs spectres à deux photons sur la figure 2.9.

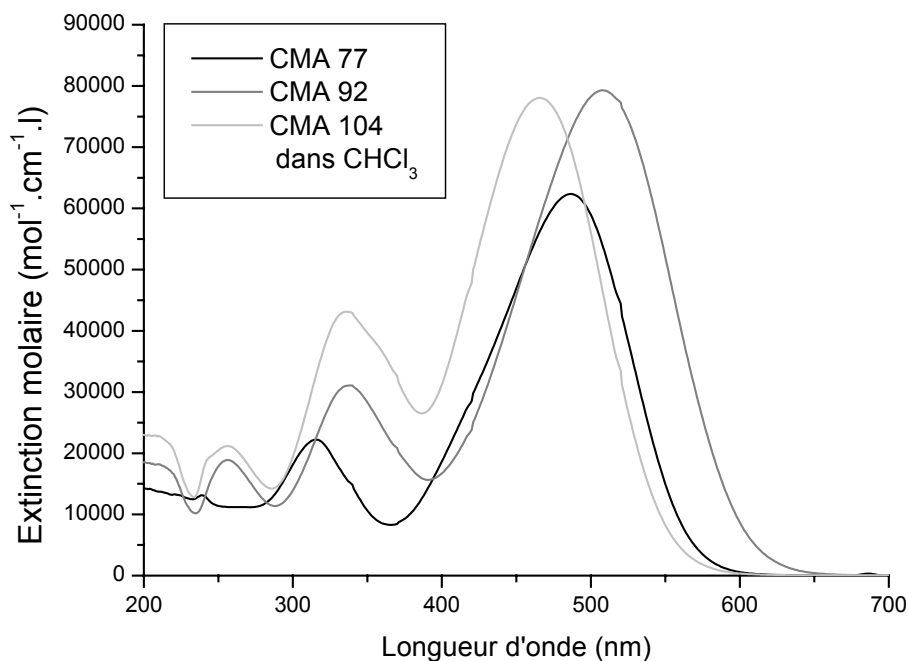


FIG. 2.8 – Spectres d'absorption linéaire des molécules destinées à  $\lambda=1,064 \mu\text{m}$  – Des solutions dans  $\text{CHCl}_3$  ont été utilisées pour ces mesures.

Si l'on compare les spectres UV, on voit que la **CMA 92** qui possède des chaînes plus longues par rapport à la **CMA 77** à une bande d'absorption décalée vers le rouge (de 22 nm) et un coefficient d'extinction plus élevé (d'un facteur 1,3). C'est tout à fait en accord avec les travaux antérieurs qui montrent la même tendance lors de l'augmentation de la longueur des chaînes conjuguées [169]. La molécule **CMA 104** qui comporte des noyaux au milieu des chaînes a un spectre décalé vers le bleu de 20 nm par rapport à **CMA 77**, alors qu'elle présente une augmentation de la longueur de conjugaison. Nous pensons que

sa conformation n'est pas entièrement plane ce qui va agir au détriment du transfert de charge. Je résume dans le tableau ci-dessous les positions et hauteurs du maximum de la bande d'absorption pour les 3 composés:

Molécule	$\lambda_{max}^{1ph}$ (nm)	$\epsilon_{max}$ (mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> .l)
<b>CMA 77</b>	486	62620
<b>CMA 92</b>	508	79550
<b>CMA 104</b>	466	78025

Au niveau des spectres à deux photons, on peut tout d'abord remarquer que les sections efficaces atteintes par ces molécules sont plus élevées que celles de la 1<sup>re</sup> série: 200 à 350.10<sup>-50</sup> cm<sup>4</sup>.s au lieu de 30 et 80.10<sup>-50</sup> cm<sup>4</sup>.s. Cela peut s'expliquer par le fait qu'elles ont des longueurs de conjugaison bien supérieures aux molécules précédentes. Le spectre à deux photons du **CMA 77** montre 2 bosses à 900 nm et 980 nm, qui semblent pouvoir être attribuées à S<sub>0</sub> → S<sub>2</sub> et S<sub>0</sub> → S<sub>1</sub> respectivement. Lorsqu'on allonge les chaînes polyènes (**CMA 92**), on observe un décalage vers le rouge des transitions: elles se situent maintenant à 940 nm et 1050 nm. Cela est conforme avec la stabilisation des niveaux excités déjà entrevue sur les spectres linéaires, et c'est en accord avec nos attentes, puisque notre objectif était de décaler la transition vers  $\lambda=1,064 \mu\text{m}$  en passant de **CMA 77** à **CMA 92**. Cependant, le maximum d'ADP de la **CMA 92** est plus faible que celui de la **CMA 77**, contrairement à ce qui a été observé sur des composés bis(aminophényl)polyènes où il a été observé un accroissement de  $\sigma_{2ph}$  avec la longueur des chaînes jusqu'à n=5 [169]. Lorsque la longueur des chaînes augmente, deux effets s'opposent: d'un côté, la distance sur laquelle la charge est déplacée s'allonge ce qui favorise la non-linéarité, mais d'un autre côté, le couplage effectif entre les groupements donneur et accepteur diminue et entraîne une réduction du transfert de charge. La longueur optimale dépend de la nature des groupements donneurs/accepteurs et du transmetteur. Dans notre cas, il semblerait que la molécule **CMA 92** soit trop longue pour assurer un transfert de charge optimal.

Quant à la molécule **CMA 104**, elle présente une transition décalée vers le bleu comme sur le spectre linéaire. Sa section efficace d'ADP est plus faible que celle de **CMA 77** et du même ordre que celle de **CMA 92**. Sur cette molécule, nous avons voulu augmenter la conjugaison en introduisant des cycles aromatiques, mais cela n'a pas entraîné un meilleur  $\sigma_{2ph}$ , probablement à cause d'un manque de planéité de la molécule dans l'espace.

Voici résumés les positions et valeurs du maximum d'absorption à deux photons pour les 3 molécules, les valeurs de section d'efficace à  $\lambda=1,064\mu\text{m}$  sont aussi indiquées<sup>1</sup>:

1. Il y a une forte incertitude sur cette valeur car les impulsions émises par l'OPO deviennent très peu énergétiques dans l'IR

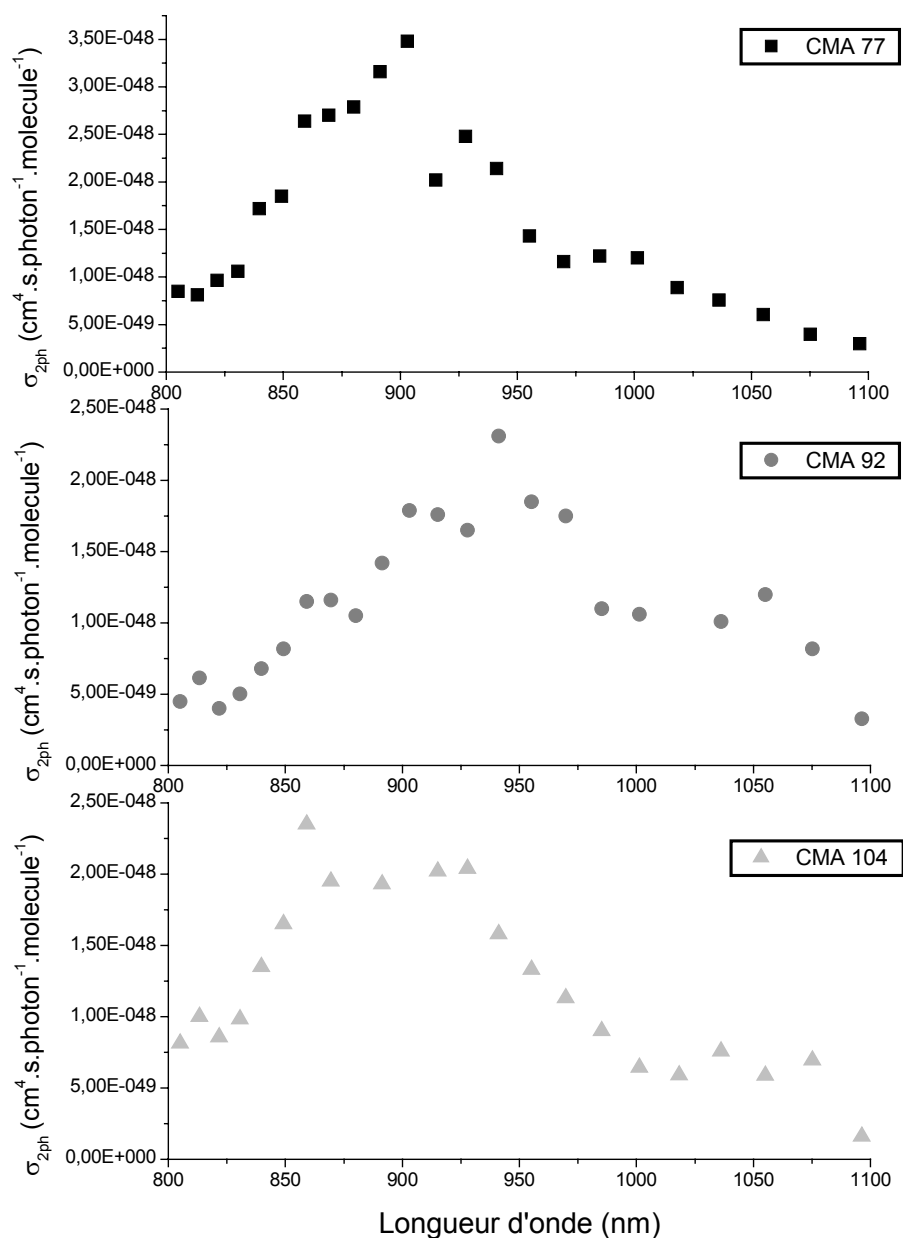


FIG. 2.9 – Spectres à deux photons des molécules destinées à  $\lambda=1,064 \mu\text{m}$  – Des solutions dans  $\text{CHCl}_3$  ont été utilisées pour ces mesures.

Molécule	$\lambda_{max}^{2ph}$ (nm)	$(\sigma_{2ph})_{max}$	$(\sigma_{2ph})_{\lambda=1,064\mu\text{m}}$
		(cm <sup>4</sup> .s.photon <sup>-1</sup> .molecule <sup>-1</sup> )	
<b>CMA 77</b>	900	$350 \cdot 10^{-50}$	$50 \cdot 10^{-50}$
<b>CMA 92</b>	940	$230 \cdot 10^{-50}$	$100 \cdot 10^{-50}$
<b>CMA 104</b>	890	$200 \cdot 10^{-50}$	$65 \cdot 10^{-50}$





## Chapitre 3

# Le montage de micro-fabrication

### 3.1 Description

Afin de fabriquer des objets de taille micrométrique par polymérisation initiée à 2 photons, il suffit en principe de focaliser le faisceau provenant d'un laser impulsif à l'intérieur d'une résine composée du photoinitiateur et du monomère. Nous avons choisi de baser notre montage sur un microscope inversé Zeiss Axiovert qui sera utilisé à la fois pour la fabrication et la visualisation en direct des structures obtenues. Le montage global d'injection du laser dans le microscope est représenté sur la figure 3.1. Quant à la figure 3.2, elle donne une vue du chemin du faisceau à l'intérieur du microscope pour atteindre l'échantillon.

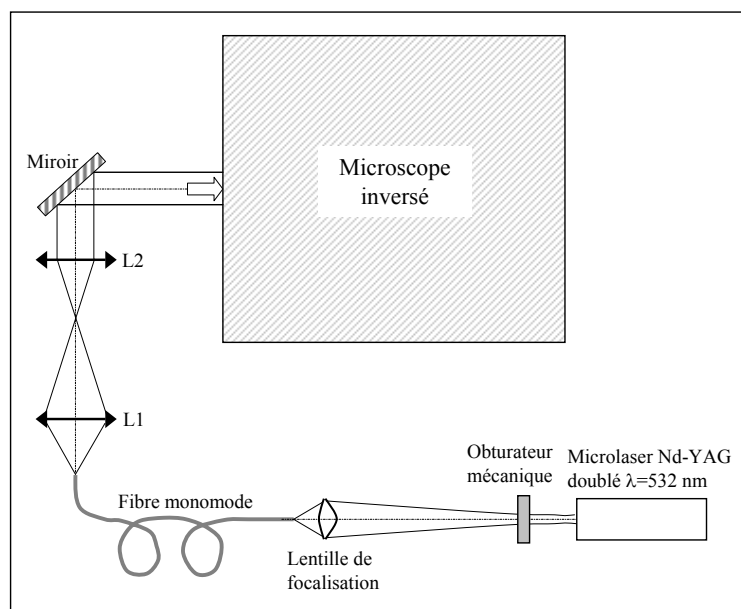


FIG. 3.1 – Vue de dessus l'ensemble du montage de microfabrication

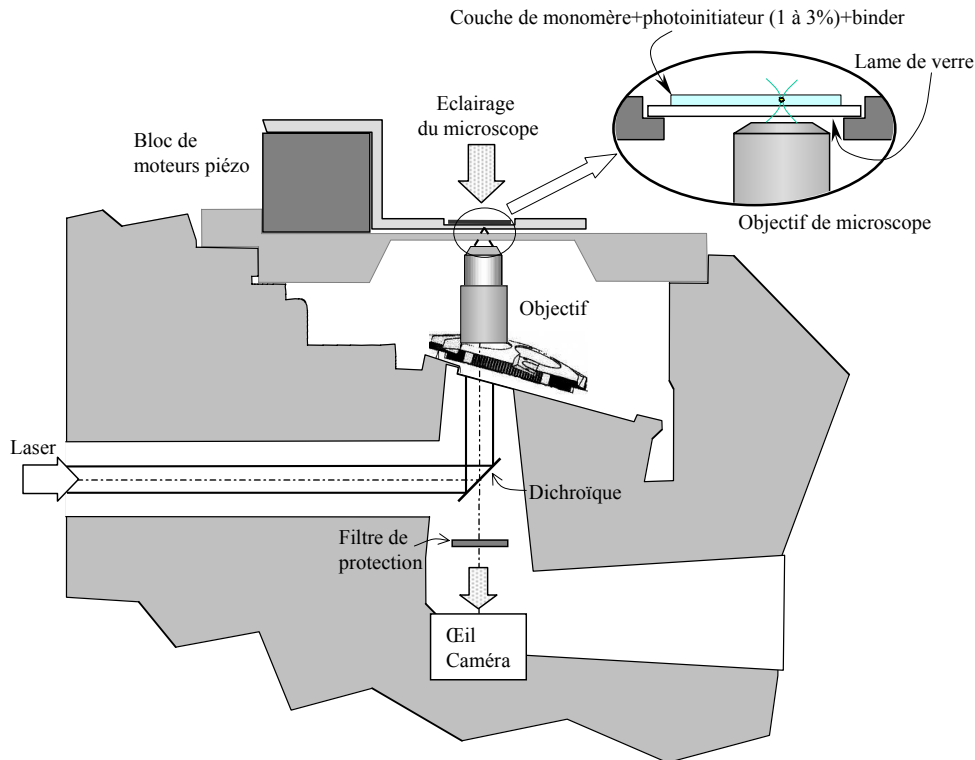


FIG. 3.2 – Vue de l'intérieur du bâti du microscope - agrandissement de l'échantillon

**Source laser** Les sources laser utilisées sont des microlasers Nd-YAG de Nanolase (JDS UNIPHASE). Ils sont pompés par diode et déclenchés par Q-switch passif grâce à un absorbant saturable. Leurs dimensions compactes ( $10 \times 2,2 \times 3$  cm) et leur bas prix en font des sources très adaptées à l'objectif que nous nous sommes donné qui était de montrer que la micro-fabrication par photopolymérisation à deux photons peut être réalisée avec des moyens réduits (sans l'utilisation de lasers femtoseconde onéreux) à condition que des matériaux optimisés pour l'ADP soient employés. Les caractéristiques des deux lasers que nous avons utilisés à  $\lambda=532$  nm et à  $\lambda=1,064$   $\mu\text{m}$  sont résumées dans le tableau 3.1. Le laser

Microlaser	$\lambda=532$ nm	$\lambda=1,064$ $\mu\text{m}$
Durée d'impulsion	0,49 ns	0,64 ns
Énergie max par impulsion	4,5 $\mu\text{J}$	5,4 $\mu\text{J}$
Taux de répétition	6,54 kHz	13,6 kHz

TAB. 3.1 – Caractéristiques des microlasers utilisés pour la photopolymérisation

émittant à  $\lambda=1,064$   $\mu\text{m}$  a été utilisé uniquement pour le test des efficacités d'initiation des molécules de la 2<sup>e</sup> série (figure 2.4). Les autres expériences sont réalisées avec le laser vert.

**Filtrage spatial** <sup>1</sup> Nous avons observé que le faisceau à la sortie du microlaser n'a pas une distribution d'intensité lisse. Afin d'être assurés de pouvoir obtenir la meilleure focalisation après l'objectif, nous avons entrepris un filtrage spatial du faisceau. À la sortie du laser, le faisceau est donc focalisé dans une fibre optique monomode pour  $\lambda \sim 500$  nm, de diamètre de coeur  $3 \mu\text{m}$  et d'ouverture 0,13. Cela est réalisé grâce à une lentille asphérique (C230TM-A, Thornlabs) dont les caractéristiques sont: ON=0,55 –  $\varnothing=4,95$  mm – focale=4,51 mm. La puissance maximale que nous avons pu obtenir à la sortie de la fibre vaut 44% de la puissance à l'entrée. En général, nous n'utilisons pas toute l'énergie disponible et, pour ajuster finement l'énergie, nous décalons axialement la lentille de focalisation par rapport à la position qui permet un couplage optimal dans la fibre.

**Injection dans l'objectif** Deux lentilles ( $f_{L1}=30$  mm et  $f_{L2}=100$  mm) sont placées entre la sortie de la fibre et l'objectif du microscope. Leur rôle consiste à rendre le faisceau parallèle – les objectifs que nous utilisons sont corrigés pour une image à l'infini – et d'adapter son diamètre à la pupille d'entrée de l'objectif utilisé. En effet, pour que l'objectif puisse former la tâche focale la plus petite possible, le faisceau laser doit couvrir une ouverture la plus grande possible (le rayon de la tâche d'Airy est  $\frac{1,22\lambda}{2ON}$ ). Le faisceau doit être élargi suffisamment mais pas trop si on veut limiter les pertes d'énergie. Cet élargissement est déterminé par la position de la 1<sup>re</sup> lentille, la 2<sup>e</sup> lentille ayant pour seul rôle de reprendre le faisceau pour le rendre parallèle. Le faisceau est ensuite réfléchi par une lame dichroïque (Filtre 28 Zeiss) dont la réflectivité vaut 80% à  $\lambda=532$  nm. Nous utiliserons différents objectifs dont les ouvertures numériques sont données dans le tableau 3.2.

Objectif	Ouverture numérique (ON)
×100 immersion	1,3
×40	0,75
×5	0,12

TAB. 3.2 – *Ouverture numérique des objectifs utilisés*

Une étape importante du réglage de ce montage consiste à s'assurer que le point focal du laser est formé dans le plan objet du microscope (celui que l'on voit net en regardant dans les oculaires). Si ce réglage est mal réalisé, on ne pourra voir la polymérisation *in-situ* à cause de la faible profondeur de champ des objectifs de microscope. Une méthode de réglage possible est de régler la mise au point pour voir nets des défauts sur une interface réfléchissante (lame de verre par exemple) puis d'observer la réflexion du faisceau laser sur la même interface. On parfait alors la focalisation en déplaçant légèrement une des lentilles (L1 ou L2).

1. Pour les expériences utilisant le laser  $\lambda=1,064 \mu\text{m}$ , afin de disposer de suffisamment d'énergie pour polymériser, nous avons dû remplacer la fibre optique monomode par un système de miroirs dont nous ne traiterons pas ici.

**Contrôle de la platine motorisée** La polymérisation n'ayant lieu qu'au point focal du laser, nous pouvons déplacer l'échantillon par rapport à celui-ci afin de réaliser des objets de formes diverses. C'est pourquoi la platine porte-échantillon a été montée sur un bloc de 3 moteurs piézo-électriques pour les déplacements selon les 3 axes. L'application d'une tension de 0 à 100V permet de définir une position entre 0 et 100 $\mu$ m. Grâce à une boucle d'asservissement intégrée au bloc piézo-électrique, l'erreur absolue de positionnement est de 2 nm. Ces moteurs sont commandés par un PC dont le port parallèle est connecté à un circuit externe de conversion Analogique/Numérique (cela nous dispense d'utiliser une carte d'acquisition capable de fournir des sorties analogiques). Ce circuit génère des signaux rampe dont on choisit la pente. Cela engendre des déplacements dont la vitesse – constante durant le déplacement – peut être modifiée. Comme les positions sont codées en 12 bit, la précision des déplacements sera de 25 nm, ce qui est bien suffisant pour notre utilisation.

## 3.2 Distribution d'intensité autour du point focal

Nous allons traiter dans ce paragraphe de la détermination théorique et expérimentale de la distribution d'intensité dans la plan focal du microscope. C'est un problème très important puisqu'il s'agit pour nous de fabriquer des structures avec la meilleure résolution possible. Or le volume de polymère formé est corrélé à la taille du faisceau laser auquel il est exposé. Il faudrait donc connaître les caractéristiques spatiales de ce faisceau. Nous commençons par rappeler les problèmes de diffraction à l'origine de la distribution d'intensité, dans des systèmes optiques dont les aberrations peuvent être négligées, comme c'est le cas des objectifs de microscope. Nous comparerons les mesures de tâche focale effectuées avec les objectifs  $\times 40$  et  $\times 100$  aux résultats prévus par le calcul. On supposera que la pupille des objectifs est circulaire et uniformément éclairée par une onde plane (cela revient à dire que le faisceau de profil gaussien est suffisamment élargi).

### 3.2.1 Calculs théoriques

Nous nous plaçons ici dans les approximations de l'optique paraxiale. En particulier, on considérera que le champ est un scalaire et les angles des rayons par rapport à l'axe optique sont faibles. Il a été montré que, bien que la théorie paraxiale ne soit plus strictement exacte pour des ouvertures numériques  $>0,7$ , il n'y a que de faibles déviations au niveau des prédictions sur l'intensité, pour les grandes ouvertures. La distribution de phase est modifiée de façon plus importante [181]. Comme nous ne nous intéressons qu'à l'intensité, il semble suffisant d'utiliser la théorie paraxiale.

### Théorie de la diffraction

Nous commençons par utiliser le principe de Huygens-Fresnel qui dit que le champ en un point de l'espace provient de la superposition d'ondelettes émises par une surface située

entre la source lumineuse et ce point. Ces ondelettes interfèrent pour produire le champ résultant. Cette idée a été traduite en terme mathématiques par Kirchoff. Dans les formules, nous parlerons de l'amplitude complexe du champ (notée  $U$ ) dont le champ scalaire  $\bar{U}$  se déduit de la façon suivante:  $\bar{U} = \Re\{Ue^{j\omega t}\}$ .

L'**intégrale de Kirchoff** nous donne l'expression du champ  $U_2$  dans un plan  $\mathcal{P}_2$  (coordonnées  $x_2, y_2$ ) à partir du champ  $U_1$  dans le plan  $\mathcal{P}_1$  (coordonnées  $x_1, y_1$ )<sup>2</sup>:

$$U_2(x_2, y_2) = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{j\lambda R} U_1(x_1, y_1) e^{-jkR} dx_1 dy_1$$

La situation est illustrée sur la figure 3.3. Si l'on suppose que les points sont proches de

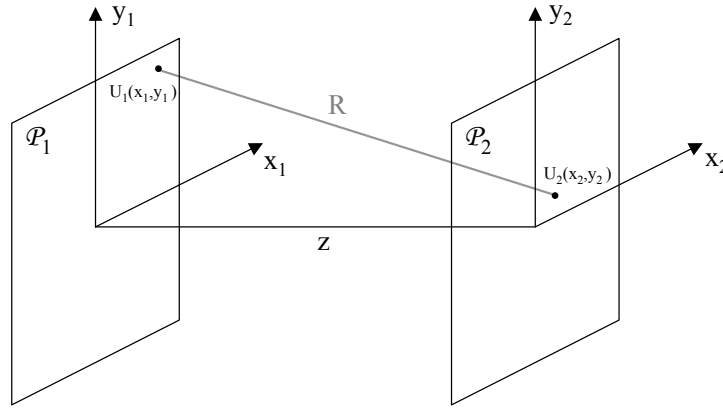


FIG. 3.3 – Géométrie pour le calcul de la diffraction

l'axe ( $x_1, y_1, x_2, y_2 \ll z$ ), on peut obtenir l'expression de l'intégrale dans l'approximation de **Fresnel**:

$$U_2(x_2, y_2) = \frac{e^{-jkz}}{j\lambda z} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} U_1(x_1, y_1) e^{-\frac{jk}{2z} \{(x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2\}} dx_1 dy_1 \quad (3.1)$$

Une simplification supplémentaire, nommée approximation de **Fraunhofer**, est souvent employée. Elle consiste à négliger les termes en  $x_1^2$  et  $y_1^2$  et n'est valable que si  $\frac{1}{2}k \frac{(x_1^2 + y_1^2)_{max}}{z} \ll 2\pi$  ou encore si  $N = \pi(x_1^2 + y_1^2)_{max}/\lambda z \ll 1$ . Physiquement, cette approximation traduit l'hypothèse qu'il n'y a qu'une faible différence de phase entre les ondes provenant du centre du plan  $\mathcal{P}_1$  ou de son bord. Dans ce cas, l'équation précédente se réduit à

$$U_2(x_2, y_2) = \frac{e^{-jkz}}{j\lambda z} e^{-\frac{jk}{2z}(x_2^2 + y_2^2)} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} U_1(x_1, y_1) e^{\frac{jk}{z}(x_1 x_2 + y_1 y_2)} dx_1 dy_1$$

On reconnaît dans cette expression la transformée de Fourier de  $U_1$  que l'on notera  $\tilde{U}_1$ . Ainsi on pourra écrire dans l'approximation de Fraunhofer:

$$U_2(x_2, y_2) e^{\frac{jk}{2z}(x_2^2 + y_2^2)} = \frac{e^{-jkz}}{j\lambda z} \tilde{U}_1(x_2/\lambda z, y_2/\lambda z)$$

2.  $k = 2\pi/\lambda$ ,  $\lambda = \lambda_0/n$  où  $\lambda_0$  est la longueur d'onde dans le vide.

### Cas d'une lentille

Une lentille mince a deux effets sur le champ incident:

- elle limite l'onde transmise à ce qui passe dans sa pupille: cela est représentée par la fonction de pupille  $P(x,y)$ .
- elle impose une variation de phase qui fait converger une onde plane dans le plan focal: il faut donc multiplier la phase en chaque point par  $e^{\frac{jk(x^2+y^2)}{2f}}$  où  $f$  la focale de la lentille.

Lorsqu'elle est éclairée par une onde plane et uniforme, on peut donc écrire l'amplitude juste après:

$$U_1(x_1, y_1) = P(x_1, y_1) e^{\frac{jk(x_1^2 + y_1^2)}{2f}}$$

On applique l'intégrale de Fresnel (équation 3.1) pour trouver l'amplitude à la distance  $z$  de la lentille (proche du point focal).

$$\begin{aligned} U_2(x_2, y_2) &= \frac{e^{-jkz}}{j\lambda z} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} P(x_1, y_1) e^{\frac{jk(x_1^2 + y_1^2)}{2f}} e^{-\frac{jk}{2z} \{(x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2\}} dx_1 dy_1 \\ &= \frac{e^{-jkz}}{j\lambda z} e^{-\frac{jk(x_2^2 + y_2^2)}{2z}} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} P(x_1, y_1) e^{\frac{1}{2}jk(x_1^2 + y_1^2) \left(\frac{1}{f} - \frac{1}{z}\right)} e^{\frac{jk}{z}(x_1 x_2 + y_1 y_2)} dx_1 dy_1 \end{aligned} \quad (3.2)$$

**Dans le plan focal**  $\boxed{z = f}$  Si l'on cherche la distribution d'intensité dans le plan focal, le premier terme exponentiel sous l'intégrale s'annule et on trouve:

$$U_2(x_2, y_2) = \frac{e^{-jkz}}{j\lambda z} e^{-\frac{jk(x_2^2 + y_2^2)}{2z}} \underbrace{\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} P(x_1, y_1) e^{\frac{jk}{z}(x_1 x_2 + y_1 y_2)} dx_1 dy_1}_{\text{Transformée de Fourier de la pupille}} \quad (3.3)$$

On rencontre généralement des pupilles de symétrie radiale, ce qui nous permet d'utiliser la relation de Fourier-Bessel. Celle-ci donne l'expression de la transformée de Fourier d'une fonction  $F(r)$  en fonction de la fonction de Bessel d'ordre 0 ( $J_0$ )

$$\tilde{F}(\rho) = \int_0^{\infty} F(r) J_0(2\pi r \rho) 2\pi r dr$$

Dans le cas le plus courant (c'est le nôtre), la pupille est circulaire de rayon  $a$ . La transformée de Fourier précédente fait alors apparaître la fonction de Bessel du 1<sup>er</sup> ordre  $J_1$ . L'amplitude dans le plan focal s'écrit:

$$U_2(r) = \frac{e^{-jkf}}{j\lambda f} e^{-\frac{jk r^2}{2f}} \pi a^2 \left[ \frac{2J_1(2\pi r a / \lambda f)}{2\pi r a / \lambda f} \right]$$

Il est courant d'utiliser une coordonnée optique normalisée  $v$  telle que:

$$v = kr \sin \alpha \simeq 2\pi r a / \lambda f \quad \text{où } \alpha \text{ est le demi-angle d'ouverture}$$

On peut alors écrire l'intensité dans le plan focal (c'est la tâche d'Airy):

$$I(v) = I_0 \left[ \frac{2J_1(v)}{v} \right]^2 \quad \text{avec} \quad v = \frac{2\pi ON}{\lambda_0} r \quad (3.4)$$

Le premier zéro de cette fonction est à  $v \simeq 3,83$ . Le rayon de la tâche focale sera donc de  $R_{Airy} = 0,61\lambda_0/ON$ .

**Le long de l'axe optique** Reprenons l'équation 3.2 qui donne l'amplitude à n'importe quelle distance  $z$  et réécrivons-la pour une symétrie radiale:

$$U_2(r_2, z) = \frac{e^{-jkz}}{j\lambda z} e^{-\frac{j\pi r_2^2}{\lambda z}} \int_0^\infty P(r_1) e^{\frac{1}{2}jkr_1^2\left(\frac{1}{f}-\frac{1}{z}\right)} J_0\left(\frac{2\pi r_1 r_2}{\lambda z}\right) 2\pi r_1 dr_1$$

Pour une pupille circulaire de rayon  $a$ , on pose:  $\rho = r_1/a$ ,  $N = \frac{\pi a^2}{\lambda f}$  (nombre de Fresnel)

Et la coordonnée optical axiale:  $u = ka^2\left(\frac{1}{f} - \frac{1}{z}\right)$

L'expression du champ devient alors:

$$U_2(u, v) = -jNe^{-jkz} e^{-\frac{ju^2}{4N}} \int_0^1 2\rho e^{\frac{1}{2}jv\rho^2} J_0(v\rho) d\rho$$

Cette équation donne la distribution du champ dans un plan méridional autour du point focal. Cependant elle ne peut en général être évaluée que numériquement [182]. Nous ne nous intéresserons ici qu'à sa distribution le long de l'axe optique ( $v = 0$ ), auquel cas cette équation s'intègre pour donner:

$$U_2(u, 0) = -jNe^{-jkz} e^{\frac{ju}{z}} \left[ \frac{\sin(u/4)}{u/4} \right]$$

De plus on considère de petits déplacements par rapport au point focal, ce qui nous permet d'écrire  $z = f + \delta z$  avec  $\delta z$  petit et une approximation de  $u$ :

$$u \simeq k\delta z a^2 / f^2 \simeq 4k\delta z \sin^2(\alpha/2)$$

On obtient donc finalement pour l'intensité le long de l'axe optique:

$$I(u)_{v=0} = I_0 \left[ \frac{\sin(u/4)}{u/4} \right]^2 \quad \text{avec} \quad u = 4k\delta z \sin^2\left(\frac{\alpha}{2}\right) \quad (3.5)$$

La longueur axiale de la tâche focale (distance sur l'axe entre les 2 points où l'intensité s'annule) sera alors de  $\Delta z = \frac{\lambda_0}{n \sin^2(\alpha/2)}$ .

### Application aux objectifs $\times 40$ et $\times 100$

Sur la figure 3.4, nous avons calculé les allures de l'intensité dans le plan focal (selon la coordonnée radiale) et le long de l'axe optique pour la longueur d'onde de 532 nm .

On a tenté de comparer cette distribution d'intensité à celle d'un faisceau gaussien, car il est généralement bien plus pratique de manipuler des faisceaux gaussiens que les distributions d'intensités résultant du calcul de diffraction ci-dessus. On rappelle l'expression de l'intensité d'un faisceau gaussien ci-dessous<sup>3</sup>:

$$I(r,z) = \frac{I_0}{(z/Z_R)^2 + 1} e^{-\frac{2r^2}{w^2(z)}} \quad \text{où} \quad Z_R = \frac{\pi w_0^2}{\lambda} \quad \text{et} \quad w^2(z) = w_0 (1 + (z/Z_R)^2)$$

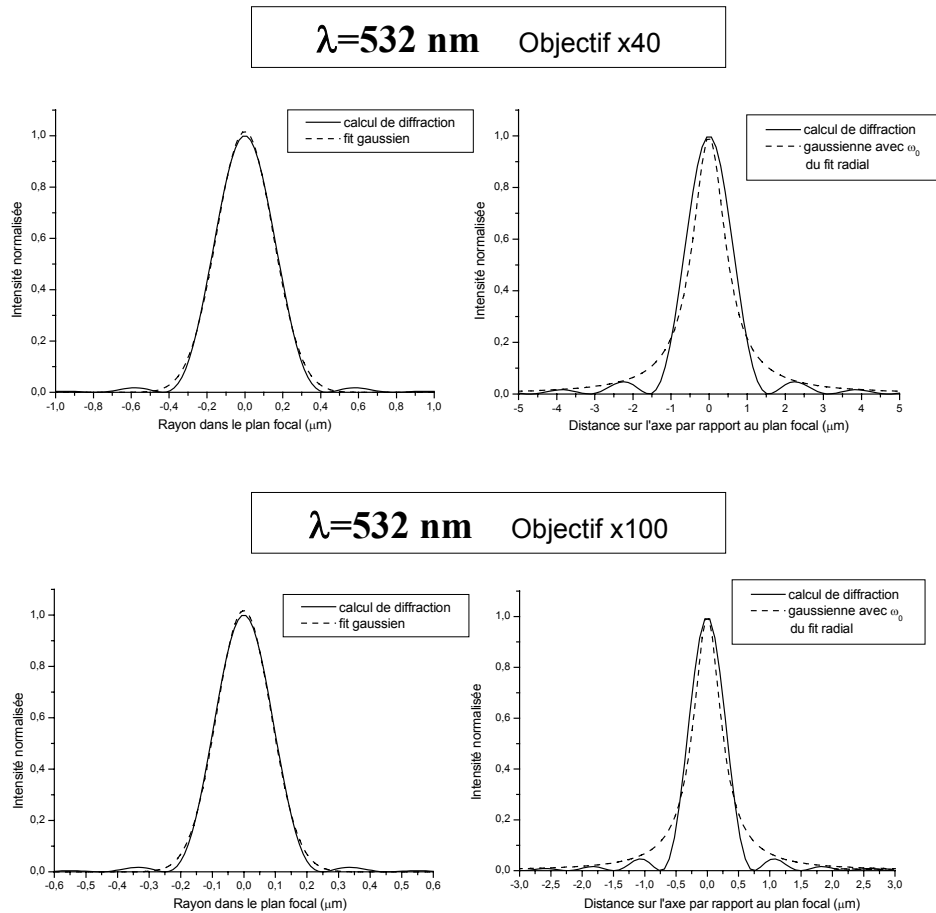


FIG. 3.4 – Distributions d'intensité lumineuse dans le plan focal et le long de l'axe optique: résultats du calcul de diffraction et fits par un faisceau gaussien pour le laser  $\lambda=532$  nm

On observe que l'intensité dans le plan focal est très bien ajustée par une gaussienne, au détail près que les anneaux périphériques ne sont pas pris en compte. En retenant la taille de waist  $w_0$  issue de ce fit, nous avons tracé la variation d'intensité de cette gaussienne le long de l'axe optique. Nous pouvons voir que la correspondance avec le calcul de diffraction est bien moins bonne: les allures des 2 courbes sont très différentes, la gaussienne étant trop étroite au sommet de la courbe et très large à la base.

3.  $\lambda = \lambda_0/n$  avec  $\lambda_0$  la longueur d'onde du vide.



Nous résumons dans le tableau ci-après les dimensions de la tâche focale selon le calcul de diffraction ( $\varnothing_{Airy}$  est le diamètre dans le plan focal et  $\Delta z$  en est la longueur totale) ainsi que le résultat du fit gaussien pour les deux lasers et les deux objectifs.

	Laser $\lambda=532$ nm		Laser $\lambda=1,064$ $\mu\text{m}$	
Objectif $\times 40$	Diffraction	Fit gaussien	Diffraction	Fit gaussien
	$\varnothing_{Airy}=0,87$ $\mu\text{m}$	$w_0=0,30$ $\mu\text{m}$	$\varnothing_{Airy}=1,73$ $\mu\text{m}$	$w_0=0,60$ $\mu\text{m}$
	$\Delta z=3,1$ $\mu\text{m}$	$Z_R=0,52$ $\mu\text{m}$ (calculé)	$\Delta z=6,3$ $\mu\text{m}$	$Z_R=1,05$ $\mu\text{m}$ (calculé)
Objectif $\times 100$	Diffraction	Fit gaussien	Diffraction	Fit gaussien
	$\varnothing_{Airy}=0,50$ $\mu\text{m}$	$w_0=0,17$ $\mu\text{m}$	$\varnothing_{Airy}=1$ $\mu\text{m}$	$w_0=0,34$ $\mu\text{m}$
	$\Delta z=1,5$ $\mu\text{m}$	$Z_R=0,27$ $\mu\text{m}$ (calculé)	$\Delta z=3$ $\mu\text{m}$	$Z_R=0,54$ $\mu\text{m}$ (calculé)

### 3.2.2 Mesures expérimentales

Afin d'évaluer expérimentalement les distributions d'intensité dans le plan focal, nous avons formé l'image de la réflexion du laser sur une lame de verre. Lorsque la lame de verre est positionnée au point focal de l'objectif, la tâche image est la plus petite. Grâce à la caméra CCD, nous pouvons mesurer les dimensions de cette tâche. Le dispositif est illustré sur la figure 3.5.

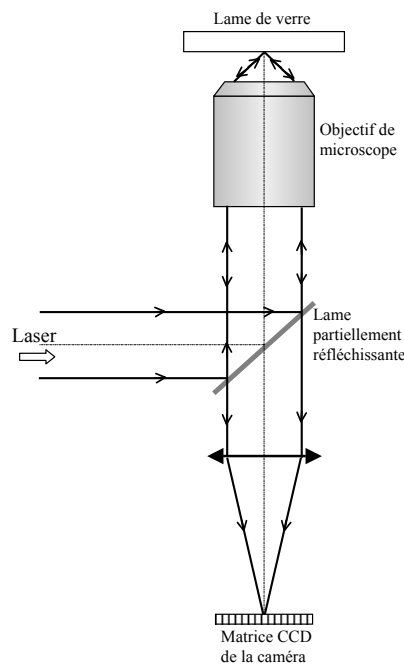


FIG. 3.5 – Dispositif expérimental pour l'évaluation des dimensions de la tâche focale formé par l'objectif

Il faut maintenant prouver que l'image que l'on voit sur la caméra CCD correspond à la tâche focale formée sur la lame de verre. En effet, ce n'est pas évident *a priori* car, si l'on suit le trajet du faisceau, on voit qu'il passe deux fois par l'objectif. Nous commençons donc par chercher comment l'image obtenue sur la caméra est liée à l'intensité dans le

plan focal de l'objectif. Nous supposons qu'il n'y a aucun écart à la mise au point. Le dispositif de la figure 3.5 peut être développé. Il se compose de 2 parties:

1. L'objectif focalise le laser dans son plan focal. L'amplitude du champ à cet endroit vaut (voir éq.3.3<sup>4</sup>)

$$U_1(x_1, y_1) = h(x_1, y_1)$$

où  $h(x_1, y_1)$  est la transformée de Fourier de la pupille du l'objectif

$$h(x_1, y_1) = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} P(\xi, \eta) e^{\frac{jk}{f}(\xi x_1 + \eta y_1)} d\xi d\eta$$

2. L'amplitude  $U_1(x_1, y_1)$  est repris par système d'imagerie du microscope, dont il est alors l'objet. On supposera que la pupille du système d'imagerie est limitée par celle de l'objectif, la lentille (L) positionnée en aval ayant une pupille beaucoup plus grande. Le grandissement de ce système sera noté  $M$  et donné par  $M = f_L/f_O$ . Pour une imagerie cohérente, il est connu que l'amplitude dans le plan image est donné par **la convolution de l'amplitude de l'objet** ( $U_1(x_1, y_1)$  pour nous) **avec la transformée de Fourier de la pupille** du système optique ( $h$ ).

Nous obtenons comme expression de l'intensité dans le plan image [183]:

$$I(x_2, y_2) \propto \left| \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} h(x_1, y_1) h(x_1 + x_2/M, y_1 + y_2/M) dx_1 dy_1 \right|^2$$

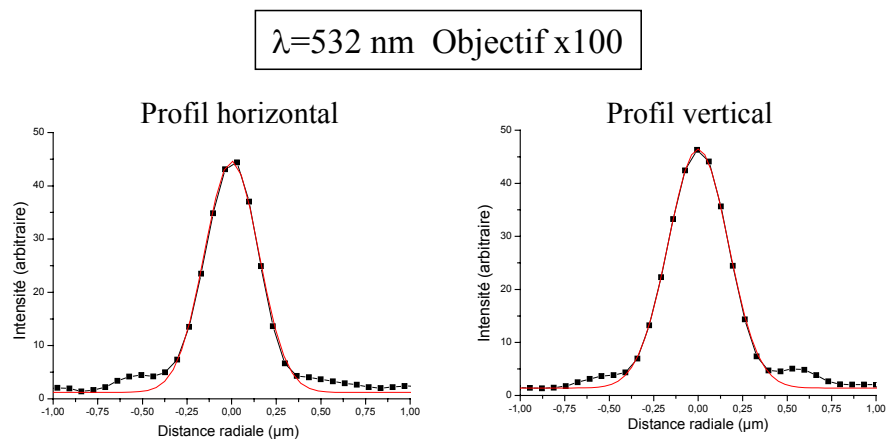
Comme notre pupille est circulaire, la fonction  $h$  est une tâche d'Airy. Nous pouvons alors nous rappeler que la convolution en 2D de deux tâches d'Airy a pour résultat la plus large des deux. Dans notre cas, on obtient donc exactement la même tâche sur la caméra que dans le plan focal du laser. Ce résultat peut aussi se montrer en passant dans l'espace de Fourier (pour deux fonctions d'Airy identiques):

$$\text{Airy} \otimes \text{Airy} = TF(\text{Disque}) \otimes TF(\text{Disque}) = TF(\text{Disque} \times \text{Disque}) = \text{Airy}$$

Nous avons mesuré les profils en intensité dans le plan focal dans 2 situations: avec l'objectif  $\times 100$  à  $\lambda=532$  nm et avec l'objectif  $\times 40$  à  $\lambda=1064$  nm. Les profils obtenus avec l'objectif  $\times 100$ , ainsi que leurs fits gaussiens, sont donnés sur la figure 3.6. Les largeurs  $w_0$  des fits gaussiens effectués sur les mesures sont résumés dans le tableau ci-dessous où on rappelle également la limite de diffraction théorique:

	Profil mesuré		Limite de diffraction
	Horizontal	Vertical	
Objectif $\times 100$ – $\lambda=532$	0,30 $\mu\text{m}$	0,33 $\mu\text{m}$	0,17 $\mu\text{m}$
Objectif $\times 40$ – $\lambda=1064$ nm	0,66 $\mu\text{m}$	0,65 $\mu\text{m}$	0,60 $\mu\text{m}$

4. En réalité, il y a aussi un terme de phase sphérique qui peut être négligé car on considère des faisceaux se propageant selon l'axe optique (les distances  $r$  par rapport à l'axe sont donc très faibles).

FIG. 3.6 – *Profils d'intensité mesurés et leurs fits gaussiens*

Nous pouvons remarquer que la tâche mesurée avec l'objectif  $\times 100$  est bien plus large que la limite de diffraction. Plusieurs explications sont possibles: l'amplitude et la phase du front d'onde incident peuvent ne pas être constantes sur toute la pupille si elles sont perturbées par les éléments optiques en amont de l'objectif, il est également possible que l'objectif ne soit pas tout à fait limité par diffraction ou que la conjugaison dans laquelle les mesures ont été faites ne corresponde pas exactement à celle pour laquelle il est corrigé.



## Chapitre 4

# Fabrication d'objets par photopolymérisation à deux photons

Avant d'aborder l'analyse des mécanismes mis en jeu dans la photopolymérisation, nous présentons dans ce bref chapitre les objets que nous avons fabriqués, et qui démontrent la possibilité de faire de la micro-fabrication par photopolymérisation à deux photons avec un laser commun et bon marché.

Les objets présentés ci-dessous ont été réalisés avec le laser à  $\lambda=532$  nm, car il est plus commode de travailler avec une longueur d'onde visible et la résolution est théoriquement meilleure que pour  $\lambda=1,064$   $\mu\text{m}$ . Le photoinitiateur utilisé est donc soit le **CMA 1**, soit le **CMA 2**.

### 4.1 Préparation des résines

Dans tous les tests de photopolymérisation que nous avons effectués, nos photoinitiateurs ont été mis en présence de monomères acrylates. Les monomères acrylates sont les plus utilisés dans la polymérisation radicalaire en chaîne [184]. Ils constituent donc un bon cas d'école.

Généralement, nous utilisons des résines élaborées à partir d'un mélange (en masse) de:

- 0,5% à 3% de photoinitiateur (une molécule des figures 2.2 et 2.4)<sup>1</sup>
- 70% de monomère: il s'agit d'un triacrylate dont la formule est donnée sur la figure 4.1. Comme il comporte 3 fonctions réactives, sa polymérisation mène à un réseau réticulé. Lorsqu'on l'achète, ce produit contient 100 ppm d'un inhibiteur de radicaux, nous l'employons tel quel.
- la masse est complétée à 100 mg en ajoutant un polymère jouant le rôle de *binder* ((poly(styrène-co-acrylonitrile)(75/25))

Ces 3 produits sont mis en solution dans le chloroforme. Une fois la solution homogène, nous en déposons environ 50  $\mu\text{l}$  sur une lamelle de verre d'épaisseur 100  $\mu\text{m}$ . Nous at-

---

1. Les molécules **CMA 1**, **CMA 2** et **CMA 77** peuvent être incorporées à 3% en masse, mais les molécules **CMA 92** et **CMA 104** sont très peu solubles: on utilisera des concentration de 0,5% en masse.

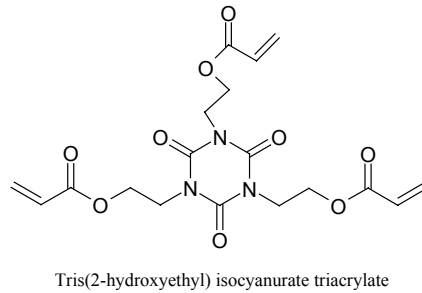


FIG. 4.1 – Monomère triacrylate utilisé dans nos tests de photopolymérisation à deux photons

tendons ensuite l'évaporation du solvant avant de commencer les tests de polymérisation. L'épaisseur de la couche de résine finale vaut entre 30 et 50  $\mu\text{m}$ . Après polymérisation, l'échantillon est plongé dans l'acétone pour dissoudre la résine qui n'a pas été solidifiée.

L'utilisation d'un *binder* est nécessaire afin d'homogénéiser la résine, car le monomère, étant une petite molécule, a tendance à cristalliser. Le *binder* va empêcher la migration des molécules de monomère et la formation de cristallites. Il a également un rôle qui consiste à limiter le rétrécissement du volume lors de la polymérisation: quand les doubles liaisons se transforment en liaisons simples plus courtes, la résine se contracte, ce qui peut modifier la forme des objets. Le *binder* permet de réduire cet effet, car il continue à occuper le même volume. La présence de ces molécules de *binder* pose néanmoins un problème pour la dissolution de la résine non-exposée, car leur taille les rend peu solubles. Or l'étape de dissolution est importante et doit permettre de dégager les détails les plus fins des formes polymérisées. C'est pourquoi pour la fabrication d'objets nous avons utilisé une résine commerciale liquide (Photomer 3015 Henkel) contenant des oligomères diacrylates, dans laquelle nous avons rajouter nos photoinitiateurs. Ce système s'est révélé beaucoup plus facile à dissoudre que notre résine initiale. Cependant, nous nous sommes aperçus que la résine pure pouvait se solidifier sous irradiation UV ainsi qu'à 2 photons pour des puissances laser importantes: l'oligomère dont elle est formée comporte un groupement photosensible qui joue le rôle d'initiateur. Elle n'a pu donc être utilisée pour les mesures visant à évaluer l'efficacité de nos initiateurs qui seront présentées dans le chapitre suivant.

## 4.2 Tracé de lignes de polymère

Les structures les plus faciles à réaliser sont à base de lignes, car elles ne nécessitent qu'un déplacement à vitesse constante de l'échantillon. Nous donnons ici un exemple de structure obtenue à partir de lignes et profitons de cette occasion pour comparer l'efficacité de notre résine par rapport à certaines résines commerciales utilisées dans la littérature pour la polymérisation initiée par ADP. Nous avons réalisé un réseau de lignes croisées semblable au cristal photonique fabriqué dans la référence 153 (voir figure 1.4). Une image de microscope électronique à balayage de cette structure est montrée dans la figure 4.2. Pour

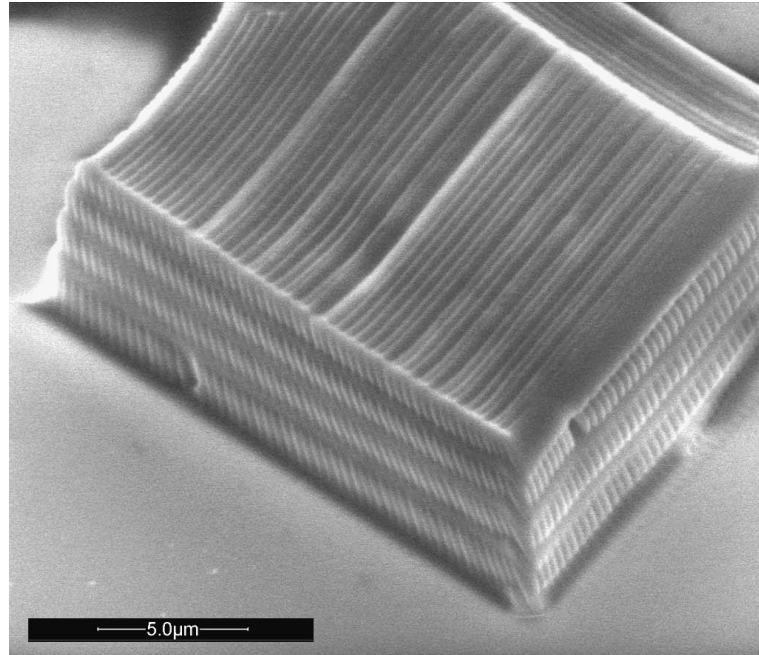


FIG. 4.2 – Réseau de lignes croisées d'interligne 400 nm

la fabriquer, nous avons utilisé une puissance moyenne de  $75\mu\text{W}$  et une vitesse de balayage de  $200\ \mu\text{m/s}$ . Dans le tableau suivant, nous comparons les paramètres d'irradiation que nous avons utilisé avec ceux rapportés par Sun *et al.* [153].

	Référence 153	Nous
Résine	Nopcure 800 (San Nopco)	<b>CMA 2</b> (3%)+ résine Henkel
Objectif	$\times 100$ (ON=1,35)	$\times 100$ (ON=1,30)
Longueur d'onde laser	400 nm	532 nm
Durée d'impulsion	130 fs	0,5 ns
Fréquence de répétition	5 kHz	6,5 kHz
Énergie par impulsion	80 nJ	10 nJ
Puissance moyenne	450 $\mu\text{W}$	75 $\mu\text{W}$
Puissance crête	$7 \cdot 10^5$ W	40 W
Intensité crête	$8 \cdot 10^{18}$ W/m <sup>2</sup>	$4,4 \cdot 10^{14}$ W/m <sup>2</sup>
Vitesse de balayage	10 $\mu\text{m/s}$	200 $\mu\text{m/s}$
Temps d'exposition équivalent	38 ms	1,9 ms
Exposition (fluence)	$1,2 \cdot 10^8$ J/m <sup>2</sup>	$10^6$ J/m <sup>2</sup>

Nous voyons donc que nous avons gagné un facteur  $10^2$  sur l'exposition grâce à l'utilisation de notre photoinitiateur. Cependant, l'exposition n'est pas la grandeur pertinente en présence d'absorption à deux photons car elle n'est pas proportionnelle à l'énergie effectivement déposée dans le matériau. Dans le cas de l'ADP, celle-ci est proportionnelle au carré de l'intensité crête. Par conséquent, l'intensité crête très élevée que Sun *et al.* atteignent par l'utilisation d'un laser femtoseconde est favorable à l'excitation à deux photons. En effet,

le nombre de photons absorbés par unité de volume par ADP vaut approximativement :

$$N_{ph} = N_{molécules} \sigma_{2ph} \frac{I_{crête}^2 \tau_p f}{(\hbar\omega)^2} t_{expo}$$

où  $N_{molécules}$  est la densité de molécules par unité de volumes,  $\tau_p$  est la durée d'impulsion,  $f$  la fréquence de répétition et  $t_{expo}$  le temps d'exposition. Nous pouvons donc calculer la quantité  $\left( \frac{I_{crête}^2 \tau_p f}{(\hbar\omega)^2} t_{expo} \right)$ . Cette grandeur traduit, pour des conditions d'irradiation données, la possibilité de déposer de l'énergie dans un matériau à travers l'ADP, à la manière de l'exposition pour l'absorption à un photon. On trouve:  $6,5 \cdot 10^{63} \text{ m}^{-4} \cdot \text{s}$  pour la référence 153 et  $8,7 \cdot 10^{57} \text{ m}^{-4} \cdot \text{s}$  pour notre travail. Grâce à un photoinitiateur plus efficace, la sensibilité de notre résine à l'excitation à 2 photons est donc améliorée d'un **facteur  $10^6$**  par rapport à la résine commerciale utilisée dans la réf.153.

## 4.3 Exemples d'objets fabriqués

### 4.3.1 Méthode

L'interfaçage des moteurs piézoélectriques permettant le déplacement de l'échantillon et de l'obturateur du laser a été réalisé sous environnement LABVIEW. Le fonctionnement des programmes pour la fabrication des objets sera décrit ci-dessous. La figure 4.3 permet d'illustrer le discours qui suit. On appellera Z la direction de propagation du laser, le plan

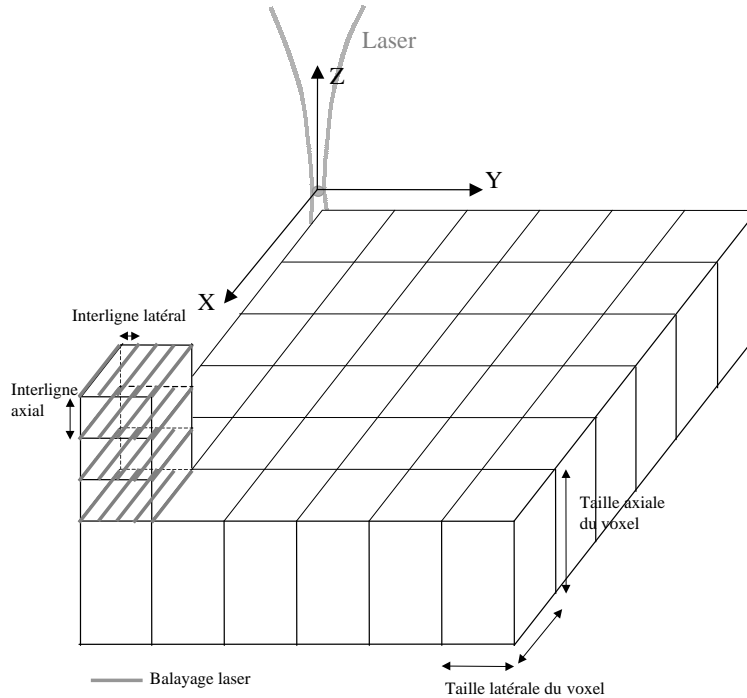


FIG. 4.3 – Géométrie des éléments de volume pour la fabrication d'objets



XY se réfère au plan perpendiculaire à l'axe du laser. Voici le déroulement de la fabrication:

1. Nous divisons l'objet à fabriquer en volumes élémentaires (*voxels*) dont le nombre dans chaque couche XY dépend de la résolution que l'on désire obtenir. Par exemple, on veut fabriquer un objet contenu dans un carré de  $20\ \mu\text{m}$  de côté dans le plan XY, on peut choisir de le diviser en  $40 \times 40$  dans ce plan, les voxels auraient alors  $0,5\ \mu\text{m}$  de côté.
2. Nous fabriquons un fichier texte qui contient un certain nombre de tableaux 2D (de dimension  $40 \times 40$ , pour l'exemple précédent) contenant 0 ou 1 à chaque position: il indique par des 1 les voxels à solidifier. Le nombre de tableaux de ce type définit le nombre de couches de voxels à fabriquer.
3. Lors de l'exécution, à chaque fois qu'on rencontre un voxel marqué par 1, un l'échantillon sera déplacé pour que le laser balaie des lignes jusqu'à ce que tout le volume du voxel soit polymérisé.
4. On doit donc définir les paramètres suivants: la vitesse de balayage du laser et les distances entre les lignes (l'interligne dans le plan XY et l'interligne selon Z). Ces interlignes sont choisis en fonction des dimensions latérales et axiales des lignes de polymère produites à un passage du laser. En effet, pour que l'objet ne se dissocie pas lors de la dissolution, il faut que les lignes de polymère se superposent légèrement: l'interligne ne doit pas être trop grand. D'un autre côté, s'il est trop faible, il existe des risques de brûlures de la résine sous les irradiations successives. On a défini un interligne latéral et un interligne axial distincts car la distribution de l'intensité autour du point focal a une forme allongée le long de Z. Les volumes élémentaires de polymère formés sont donc aussi plus hauts que larges.

Il est à remarqué que si le voxel a des dimensions axiale et latérale égales aux interlignes, il n'y aura qu'un point irradié par voxel. Ce cas nous permet de fabriquer des objets avec une définition maximale. Le problème de savoir quelle résolution on peut atteindre est traité dans la section 5.4.

Les objets montrés par la suite sont réalisés avec le laser 532 nm. Les puissances moyennes utilisées sont de l'ordre de  $100\ \mu\text{W}$ . Les conditions expérimentales exactes sont précisées pour la fabrication de l'euro.

### 4.3.2 Hélices

Notre première idée était de fabriquer des éléments imbriqués pour montrer les potentialités de l'absorption à deux photons pour la réalisation d'objets de formes complexes. Nous avons donc essayé de réaliser des hélices enclenchées sur leur axe qui pourraient être mobiles autour de celui-ci. Lors de ces premiers essais, nous n'avions comme moyen de visualisation que le microscope optique et nous ne pouvions donc voir les objets que par le dessus. La figure 4.4 présente une image au microscope d'une de ces premières hélices. Lorsque nous avons pu observer les hélices au microscope électronique à balayage, il est apparu que la hauteur (selon Z) des éléments polymérisés était bien plus haute que ce à

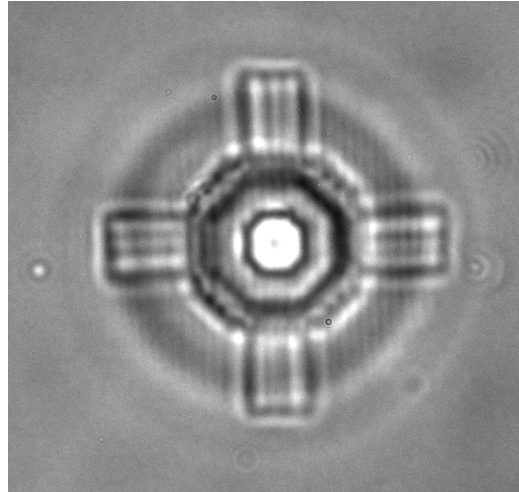


FIG. 4.4 – *Image au microscope optique en transmission d'une hélice*

quoi nous nous attendions. Cela explique que les pales n'étaient pas mobiles. La figure 4.5 montre une image au MEB d'une hélice.

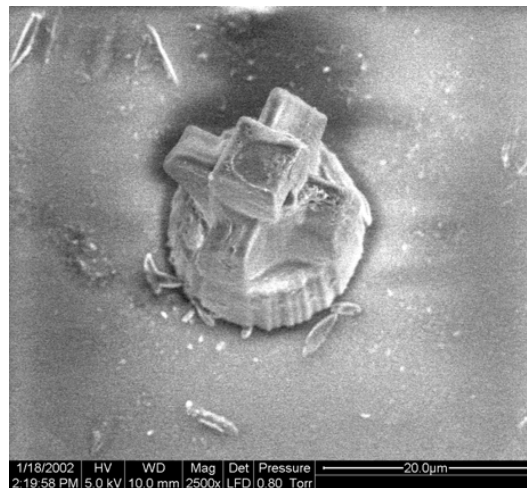


FIG. 4.5 – *Image au microscope électronique à balayage d'une hélice*

### 4.3.3 L'euro

Nous avons réalisé un modèle réduit de la pièce d'un euro. Pour la fabriquer, nous avons défini 3 types de couches de dessins distincts (de dimension  $120 \times 120$ ): la 1<sup>re</sup> est un disque plein, la 2<sup>e</sup> contient la carte de l'Europe, les étoiles et les inscriptions "1 EURO" et la 3<sup>e</sup> ne contient plus que "1 EURO". Les dispositions des couches sont illustrées sur la figure 4.6. Sur cette figure, les images BMP en  $120 \times 120$  pixels représentent les 3 types de couches. Ces fichiers BMP ont été transformés en fichiers textes contenant des 0 et des 1 (lisibles par notre programme LABVIEW) à l'aide d'un petit programme en C.

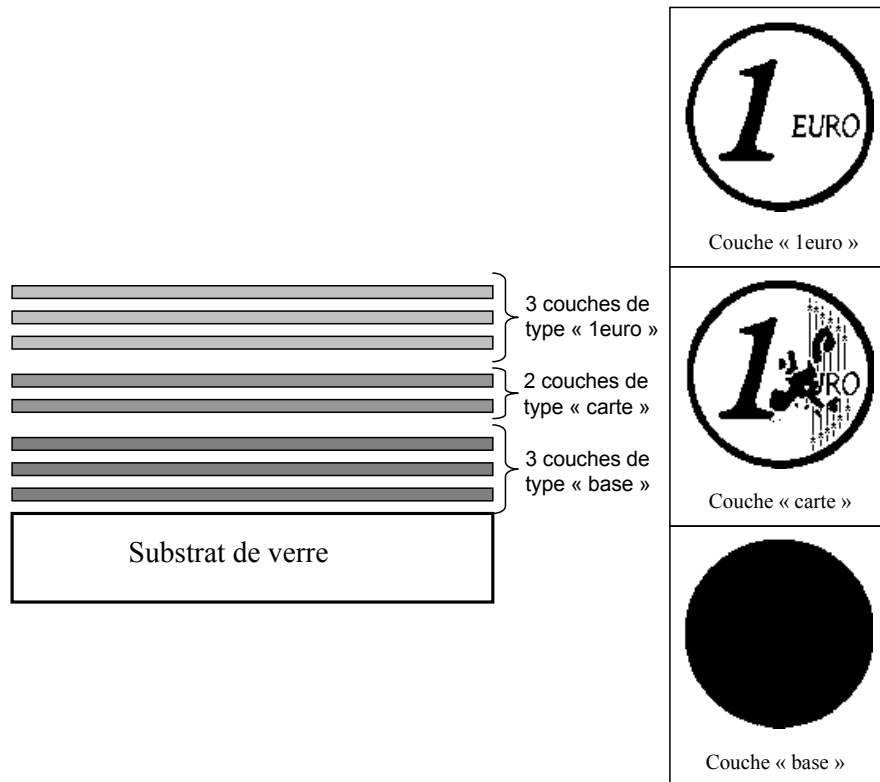


FIG. 4.6 – Disposition des couches et motifs utilisés pour la fabrication de la pièce d'euro

Les images au MEB d'une des pièces d'euro obtenue sont exposées sur la figure 4.7. L'agrandissement fait apparaître des détails de  $\sim 200$  nm (les branches des étoiles). Cela constitue un résultat très prometteur car nous n'avons pas cherché à optimiser la résolution. Avec une étude approfondie des conditions d'expositions favorables à l'obtention de volumes de polymère plus petits, il sera probablement possible d'améliorer cette résolution. Toutes les conditions utilisées pour cette fabrication sont réunies dans le tableau ci-dessous:

Fabrication de l'Euro	
Objectif	$\times 100$ huile
Puissance moyenne	$33\mu\text{W}$
Photoinitiateur	<b>CMA 1 3%</b>
Résine	Photomer 3015 Henkel
Taille objet	$24\mu\text{m}$ de côté
Taille latéral du voxel	$0,2\mu\text{m}$
Nombre de couches	8
Taille axial des voxels	$0,5\mu\text{m}$
Interligne latéral	$0,2\mu\text{m}$
Interligne axial	$0,5\mu\text{m}$
Vitesse de balayage	$5\mu\text{m/s}$ (40 ms par point)

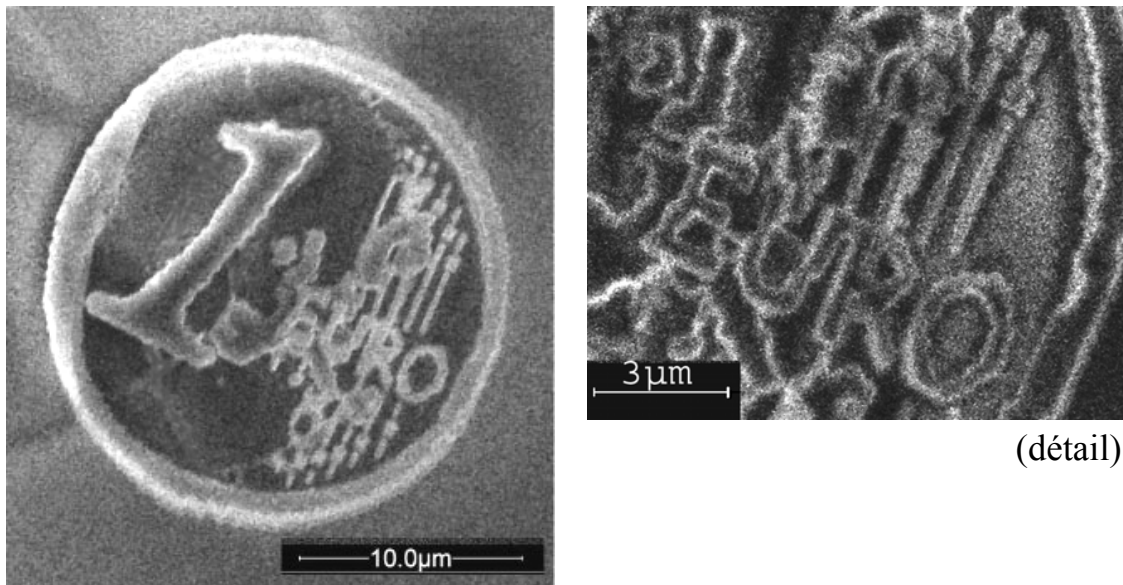


FIG. 4.7 – Image au microscope électronique à balayage du modèle réduit d'une pièce d'euro

Sur l'image (figure 4.7), on remarque que la pièce mesure environ  $20 \mu\text{m}$  de large et  $21 \mu\text{m}$  de haut. Or, nous avons défini à la fabrication un diamètre de  $24 \mu\text{m}$ . Il y a donc eu un rétrécissement lors de la polymérisation. C'est un phénomène courant et bien connu dans le cas de monomères acrylates [163].

## Chapitre 5

# Caractéristiques cinétiques et spatiales de la polymérisation

L'objectif de ce chapitre est d'analyser les processus qui relient d'une part l'irradiation par laser à la génération de radicaux libres, et d'autre part la création de ces radicaux à la formation du polymère. Nous essaierons de comprendre aussi bien les aspects spatiaux que temporels, afin de prévoir l'impact de facteurs tels que l'intensité laser, sa distribution spatiale et le temps d'exposition sur la formation de polymère (avancement de la réaction de polymérisation, forme des volumes polymérisés).

Dans une première partie, des considérations théoriques sur la cinétique de la polymérisation seront abordées et les possibilités de modélisation seront discutées. Ensuite, nous traiterons de nos résultats expérimentaux. Deux types d'expériences ont été menées: le premier type a pour but de mesurer les efficacités d'initiation de nos photoinitiateurs afin de pouvoir les comparer, le deuxième type a consisté à tester l'influence de différents paramètres sur le volume de polymère formé.

Dans la modélisation, nous allons négliger l'effet d'espèces inhibitrices: les 100 ppm contenus dans le monomère et l'oxygène. En ce qui concerne l'oxygène, cela semble raisonnable étant donné les épaisseurs de nos couches ( $50 \mu\text{m}$ ) et dans la mesure où l'on se place généralement à l'interface monomère/verre, c'est-à-dire loin de l'air.

### 5.1 Séquence des événements

Nous détaillons ici les étapes de la polymérisation radicalaire en chaîne pour pouvoir en tirer, dans le paragraphe suivant, les équations cinétiques correspondantes.

#### 5.1.1 L'initiation

L'initiation (ou amorçage) est la première étape de la polymérisation en chaîne. Elle doit mener à la formation de radicaux capables de s'ajouter avec des molécules de monomère. En général, on considère qu'elle se compose de 2 réactions: la 1<sup>re</sup> est la formation de radicaux primaires par des processus tels que la dissociation homolytique de l'initiateur

ou d'un catalyseur ou un transfert de charges, la 2<sup>e</sup> est l'addition d'un radical primaire sur une première molécule de monomère pour former l'espèce amorçante proprement dite  $M_1^\bullet$ .

Dans le cas de nos photoinitiateurs **CMA 1** et **CMA 2**, le mécanisme d'initiation est probablement basé sur un transfert de charge entre une molécule de photoinitiateur excitée et une molécule de monomère, ce processus est rendu possible par le fait que ces photoinitiateurs possèdent des groupements riches en électrons. Il est illustré sur la figure 5.1. Deux espèces radicalaires chargées sont formées à la fin de ce processus. Cependant, on ne sait

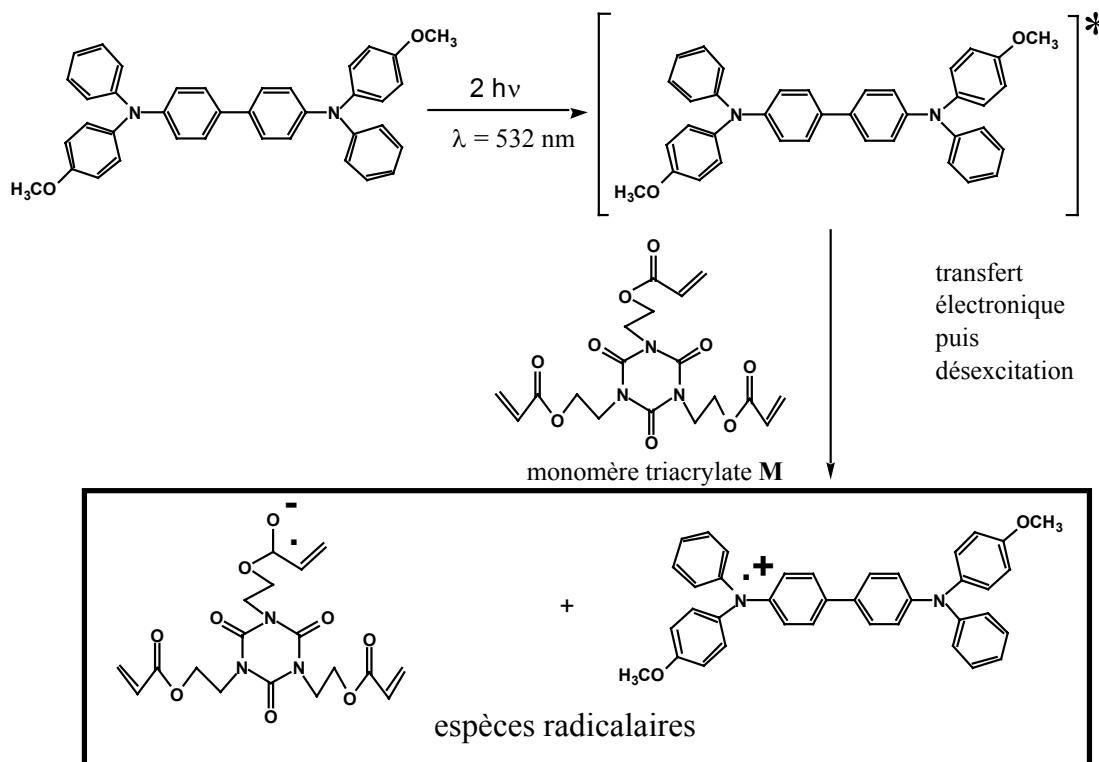
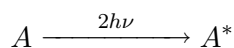
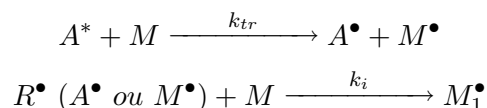


FIG. 5.1 – Mécanisme d'initiation probable pour les photoinitiateurs pour  $\lambda=532 \text{ nm}$ : transfert d'électron au monomère

pas *a priori* laquelle des deux espèces radicalaires (le cation dérivé du photoinitiateur ou l'anion dérivé du monomère) va effectivement conduire à l'amorçage de la polymérisation. De plus, comme il s'agit de radicaux chargés, il n'est pas improbable que d'autres étapes doivent avoir lieu avant obtenir une espèce capable de s'ajouter à un monomère, car les radicaux amorçeurs portent rarement une charge. La compréhension complète de ce mécanisme d'initiation nécessite donc des études supplémentaires.

Pour le moment, on peut écrire en simplifiant les réactions d'initiation suivantes ( $A$  désigne le photoinitiateur,  $M$  le monomère, les espèces radicalaires sont représentées par le signe  $\bullet$ ):



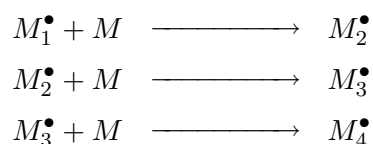


Les constantes de vitesse  $k_{tr}$  et  $k_i$  correspondent respectivement au transfert électronique et à l'addition avec un premier monomère. Dans la suite, nous allons regrouper ces 2 dernières réactions en une seule étape qui décrit le passage du photoinitiateur dans l'état excité aux radicaux amorceurs. La constante de vitesse de cette étape unique sera notée  $k_i$ .

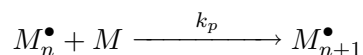
Dans le cas des photoinitiateurs destinés à l'infrarouge, nous connaissons assez mal le mécanisme d'initiation. En effet, les cétones aromatiques peuvent couramment donner des radicaux de deux façons différentes, comme nous l'avons déjà mentionné (voir figure 2.3): par fragmentation ou capture d'hydrogène. Dans nos résines, il ne semble pas avoir de donneur d'hydrogène évident, mais il n'est pas à exclure que les molécules de monomère ou de *binder* puisse jouer ce rôle. La fragmentation de la cétone est très peu probable, dans notre cas, car elle n'est possible que si les noyaux aromatiques sont directement reliés à la fonction cétone par des liaisons simples. Nous pensons que le mécanisme serait basé sur l'un des processus suivant: les fonctions amines qui sont aux extrémités de la molécule pourraient céder un électron soit au monomère, ce qui reviendrait à un processus semblable à celui des photoinitiateurs dans le visible, soit à la fonction cétone d'une autre molécule d'initiateur. Le problème du mécanisme exact reste à être éclairci. Dans les équations de cinétique, nous nous baserons sur le processus de transfert d'électron valable pour les initiateurs du visible.

### 5.1.2 La propagation

La propagation est l'étape de croissance du radical par addition d'un grand nombre de monomères.



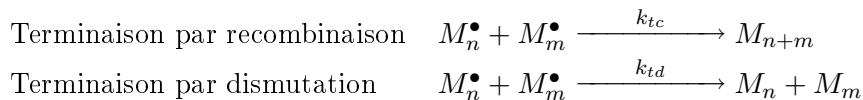
Pour la plupart des monomères rencontrés en polymérisation radicalaire, les chaînes atteignent rapidement de longueurs de plusieurs centaines d'unités. La constante de vitesse des réactions de propagation est supposée indépendante de la taille du radical de croissance: elle est notée  $k_p$  pour toutes les réactions de propagation, que l'on peut donc résumer par l'équation générale:



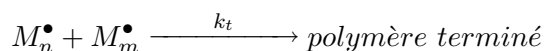
### 5.1.3 La terminaison

La chaîne de polymère en croissance cesse de grandir à un moment donné et se termine. Les processus par lesquels cela survient sont regroupés sous le terme de *terminaison*. La terminaison se produit par destruction mutuelle des centres radicalaires selon une réaction

entre deux radicaux. Il y a deux mécanismes principaux de terminaison: la recombinaison entre deux chaînes radicalaires (ou entre une chaîne et un radical primaire) qui est le mécanisme le plus probable, et la dismutation c'est-à-dire le transfert d'un radical hydrogène sur un autre radical engendrant deux molécules de polymère.



Nous considérerons pour simplifier un processus de terminaison unifié qui peut s'exprimer par la réaction suivante, où l'on utilise une constante de vitesse généralisée qui vaut  $k_t = k_{tc} + k_{td}$ :



Dans un premier temps, on supposera – ce qui est couramment fait, bien que ce ne soit pas strictement vrai [185] – que la vitesse de terminaison n'est pas dépendant de la longueur des chaînes. Cependant, pour une polymérisation avancée, les chaînes deviennent très peu mobiles, ce qui peut amener des modifications dans la constante  $k_t$ .

Les constantes de vitesse de terminaison sont très élevées ( $10^6$  à  $10^8$  l.mol<sup>-1</sup>.s) et dépassent de plusieurs ordres de grandeurs les constantes de vitesse de propagation ( $10^2$  à  $10^4$  l.mol<sup>-1</sup>.s). Mais la propagation a quand même lieu, car les espèces radicalaires sont en très faible concentration.

## 5.2 Considérations sur la cinétique des réactions

Dans ce paragraphe, nous nous intéressons à l'évolution temporelle de la réaction de polymérisation. En effet, beaucoup des caractéristiques du polymère obtenu sont déterminées par le taux de conversion atteint après exposition: sa résistance au solvant, ses propriétés mécaniques... Expérimentalement, l'évolution du taux de conversion peut être suivie *in situ* par des méthodes telles que la spectroscopie IR qui donne des résolutions temporelles de quelques millisecondes [186]. Les courbes obtenues ont l'allure représentée sur la figure 5.2. Après un certain temps d'induction, la quantité de polymère croît de manière linéaire puis cette croissance ralentit jusqu'à atteindre un taux maximal qui dépend de facteurs tels que la température, le nombre de fonctions réactives du monomère. Comme nous n'avons pas eu accès à ce type de technique expérimentale, nous tenterons de prévoir cette évolution par un calcul. Bien que cette approche donne une idée du comportement du système, elle reste très limitée comme on le verra, car les problèmes de mobilité segmentale ne sont pas prises ne compte.

Dans un 1<sup>er</sup> temps, nous écrirons les équations cinétiques valables pour un problème de polymérisation général et ne nous soucierons pas de la manière dont elle est initiée. Dans la seconde partie, nous essaierons de relier l'excitation à deux photons induite par notre faisceau laser à la génération de radicaux d'initiation.



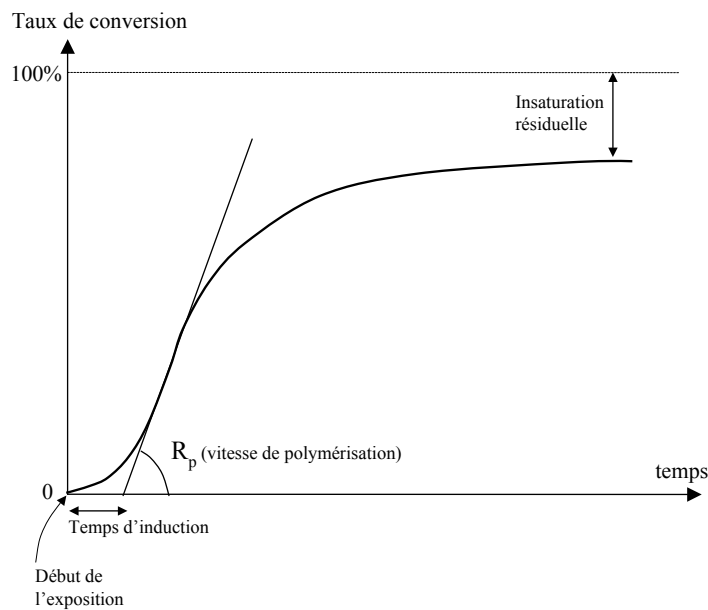


FIG. 5.2 – Courbe cinétique typique d'évolution du taux de conversion dans une expérience de photopolymérisation

### 5.2.1 Equations cinétiques générales

La vitesse de polymérisation est définie par la vitesse de disparition des molécules de monomère. Dans toute la suite, on désignera par "concentration de monomère" la **concentration de doubles liaisons** susceptibles de réagir. Comme le monomère que nous utilisons est trifonctionnel, un facteur 3 intervient pour relier cette quantité à la concentration réelle de molécules de monomère.

Le monomère peut être consommé pendant l'étape d'initiation et pendant l'étape de propagation. L'évolution de la concentration de monomère  $[M]$  s'écrit donc :

$$-\frac{d[M]}{dt} = R_i + R_p$$

où  $R_i$  est la vitesse d'initiation et  $R_p$  la vitesse de propagation. En réalité, pour chaque molécule de monomère consommée pendant l'initiation, un polymère formé à partir de plusieurs centaines de monomères est produit. Le nombre de monomères impliqués dans la propagation est donc très grand devant le nombre de ceux participant à l'initiation. Par conséquent, avec une très bonne approximation, on peut négliger  $R_i$  devant  $R_p$ .

$$-\frac{d[M]}{dt} = R_p = k_p[M][M^\bullet] \quad (5.1)$$

où  $[M^\bullet]$  représente la concentration de chaînes en croissance portant des radicaux (de longueur  $n=1$  et plus). L'évolution de cette concentration est régie par une compétition entre le taux d'initiation et le taux de terminaison. Elle peut s'écrire :

$$\frac{d[M^\bullet]}{dt} = R_i - 2k_t[M^\bullet]^2 \quad (5.2)$$

Ces deux dernières équations vont gouverner la cinétique de la polymérisation.

### A l'état stationnaire

Les radicaux sont des espèces très réactives. C'est pourquoi, dans le cas classique d'expériences de photopolymérisation de durées relativement longues, on peut émettre l'hypothèse de l'*état stationnaire*: la concentration en radicaux est supposée atteindre une valeur stationnaire très rapidement. On calcule cette valeur stationnaire en écrivant  $d[M^\bullet]/dt = 0$ . Elle est donnée par:

$$[M^\bullet]_s = \sqrt{\frac{R_i}{2k_t}} \quad (5.3)$$

Si l'on est à l'état stationnaire, la vitesse de polymérisation s'exprime simplement en fonction de la vitesse d'initiation et des réactivités du monomère:

$$R_p = k_p[M] \left( \frac{R_i}{2k_t} \right)^{1/2} \quad (5.4)$$

Il est intéressant de remarquer ici qu'à cause des processus de terminaison bimoléculaires, la vitesse de polymérisation varie comme **la racine carrée de la vitesse d'initiation**. Cette vitesse de polymérisation constante n'est strictement utilisable que pour des temps de réaction intermédiaires: après l'établissement d'une concentration constante de radicaux et avant d'atteindre un taux de conversion de monomère élevé.

### Résolution des équations différentielles

Nous n'allons pas nous placer immédiatement à l'état stationnaire car, dans notre cas, les temps d'exposition étant très courts, cette hypothèse risque d'être trop restrictive. Il nous faut donc déterminer la façon dont varie la concentration en radicaux  $[M^\bullet]$  et la quantité de monomère consommé durant l'exposition.

**Durant l'irradiation** A  $t = 0$ , la résine est exposée à une irradiation qui induit un taux de création de radicaux  $R_i$  constant. Les notations des valeurs initiales des concentrations sont résumées ci-dessous:

<i>Au début de la période d'irradiation</i>	Temps	$t = 0$
	Concentration de monomère	$[M]_0$
	Concentration en radicaux	$[M^\bullet]_0$

En utilisant la valeur stationnaire de la concentration en radicaux  $[M^\bullet]_s$  (éq. 5.3), on peut réécrire l'équation 5.2 sous la forme:

$$\begin{aligned} \frac{d[M^\bullet]}{dt} &= 2k_t([M^\bullet]_s^2 - [M^\bullet]^2) \\ \frac{\frac{d[M^\bullet]}{[M^\bullet]_s}}{\left(1 - \frac{[M^\bullet]^2}{[M^\bullet]_s^2}\right)} &= 2k_t[M^\bullet]_s dt \end{aligned}$$

En intégrant cette dernière expression, on obtient<sup>1</sup>:

$$\tanh^{-1} \left( \frac{[M^\bullet]}{[M^\bullet]_s} \right) - \tanh^{-1} \left( \frac{[M^\bullet]_0}{[M^\bullet]_s} \right) = 2k_t[M^\bullet]_s t$$

On peut écrire cette équation sous une forme plus simple:

$$\boxed{[M^\bullet] = [M^\bullet]_s \tanh(2k_t[M^\bullet]_s t + C)} \quad (5.5)$$

où  $C$  est une constante qui vaut  $C = \tanh^{-1} \left( \frac{[M^\bullet]_0}{[M^\bullet]_s} \right)$ .<sup>2</sup>

Pour connaître l'évolution de la concentration de monomère en fonction du temps, il est nécessaire d'intégrer l'équation 5.1 qui s'écrit à présent:

$$\frac{d[M]}{[M]} = -k_p[M^\bullet]_s \tanh(2k_t[M^\bullet]_s t + C) dt$$

Après intégration, on obtient<sup>3</sup>:

$$\ln \left( \frac{[M]}{[M]_0} \right) = -\frac{k_p}{2k_t} \ln(\cosh(2k_t[M^\bullet]_s t + C))$$

Comme ce qui nous intéresse est de suivre la formation du polymère, nous parlerons souvent de la **quantité de monomère consommée** (par unité de volume)  $M_{consommé} = [M]_0 - [M]$  que nous pouvons écrire:

$$\boxed{M_{consommé} = [M]_0 \left( 1 - [\cosh(2k_t[M^\bullet]_s t + C)]^{-\frac{k_p}{2k_t}} \right)} \quad (5.6)$$

Si l'on suppose que  $t \gg \frac{1}{k_t[M^\bullet]_s}$  et que  $C$  est petit devant le deuxième terme, cette équation peut se simplifier et donner:  $M_{consommé} = [M]_0(1 - e^{-k_p[M^\bullet]_s t})$ . Au début de la réaction, lorsque les taux de conversion sont faibles, on peut considérer que la croissance de  $M_{consommé}$  est linéaire de pente:  $[M]_0 k_p [M^\bullet]_s$ . On retrouve donc la vitesse de polymérisation donnée par l'équation 5.4.

**Dans l'obscurité** Lorsque l'on coupe l'excitation lumineuse, il n'y a plus de création de radicaux, mais la polymérisation ne s'arrête pas immédiatement, car les chaînes radicalaires continuent à croître jusqu'à ce qu'elles puissent se recombinaison deux à deux. Parfois même, la polymérisation dans l'obscurité est responsable de 90% du polymère formé [186]. Cet effet est appelé *postpolymérisation*. Nous nous intéressons donc aux évolutions de la concentration en radicaux et de la consommation de monomère quand on éteint le laser. A  $t = t_f$ , le laser est coupé ( $R_i=0$ ). Le tableau ci-dessous indique les notations utilisées pour désigner les concentrations à cet instant:

Au début de la période d'obscurité	Temps	$t = t_f$
	Concentration de monomère	$[M]_f$
	Concentration en radicaux	$[M^\bullet]_f$

1. On rappelle:  $\tanh^{-1}(x) = \frac{1}{2} \ln\left(\frac{1+x}{1-x}\right)$

2. On peut remarquer qu'elle est nulle s'il n'y a pas de radicaux à  $t=0$ , c'est-à-dire si la résine n'a pas été exposée avant ou si elle est restée dans l'obscurité suffisamment longtemps après la période d'irradiation précédente.

3. La primitive de  $\tanh(x)$  est  $\ln(\cosh(x))$ .

L'évolution de la concentration en radicaux est régie par l'équation suivante:

$$\frac{d[M^\bullet]}{dt} = -2k_t[M^\bullet]^2$$

Si on l'intègre, on obtient:

$$[M^\bullet] = \frac{[M^\bullet]_f}{1 + 2k_t[M^\bullet]_f(t - t_f)} \quad (5.7)$$

Quant à l'évolution de la concentration de monomère, elle se calcule toujours par intégration de l'équation 5.1:

$$[M] = [M]_f \{1 + 2k_t[M^\bullet]_f(t - t_f)\}^{-\frac{k_p}{2k_t}}$$

Si l'on veut parler en terme de monomère consommé, la quantité de monomère consommée durant cette période sombre est donnée par:

$$M_{consommé} = [M]_f \left\{ 1 - [1 + 2k_t[M^\bullet]_f(t - t_f)]^{-\frac{k_p}{2k_t}} \right\} \quad (5.8)$$

### 5.2.2 Taux d'initiation induit par absorption à deux photons

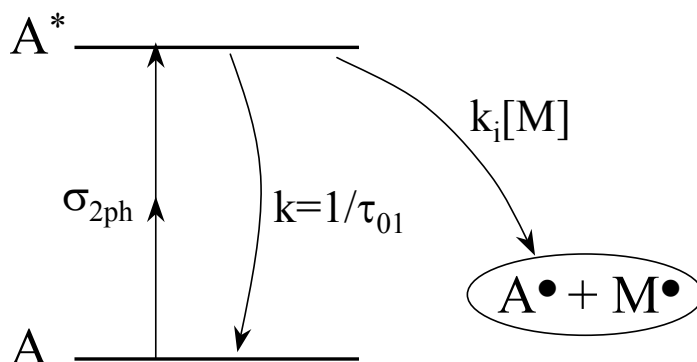


FIG. 5.3 – Représentation des niveaux de la molécule de photoinitiateur

On considère la figure 5.3 représentant les niveaux électroniques d'une molécule de photoinitiateur. Après absorption de deux photons, l'initiateur atteint un niveau excité. À partir de ce niveau, il y a deux possibilités:

- soit la molécule relaxe vers l'état fondamental avec une constante de vitesse  $k = 1/\tau_{01}$ ,
- soit elle donne un électron à une molécule de monomère pour produire des radicaux: la constante de vitesse serait alors de  $k_i[M]$ .

Le taux d'initiation correspond au nombre de molécules par unité de temps qui effectuent ce transfert d'électron. Il peut s'écrire<sup>4</sup>:

$$R_i = k_i[M][A^*]$$

4. Parmi les 2 radicaux créés ( $M^\bullet$  et  $A^\bullet$ ), on suppose qu'un seul est actif en initiation

où  $k_i$  est la constante de vitesse d'initiation,  $[M]$  la concentration de monomère et  $[A^*]$  la concentration d'initiateurs dans l'état excité. Déterminer le taux d'initiation nécessite donc de déterminer  $[A^*]$ .

L'évolution du nombre de molécules dans l'état excité est donnée par:

$$\frac{\partial[A^*]}{\partial t} = \sigma_{2ph} \frac{I^2}{2(\hbar\omega)^2} [A] - k[A^*] - k_i[M][A^*]$$

La résolution de cette équation pourra se faire en utilisant différentes approximations selon les valeurs relatives de la durée de l'impulsion laser et de la durée de vie de l'état excité ( $\tau = 1/(k + k_i[M])$ ). Si la durée d'impulsion est courte devant la durée de vie, on pourra négliger la relaxation pendant l'impulsion. Si au contraire la durée de l'impulsion est très longue devant la durée de vie de l'état excité, on pourra supposer qu'un état stationnaire est atteint et que  $\partial[A^*]/\partial t = 0$ . Ces deux situations sont illustrées sur la figure 5.4. Bien qu'elles semblent très différentes, nous verrons un peu plus tard que quelque soit l'hypothèse que l'on adopte cela ne cause pas de changement dans le déroulement des réactions de polymérisation.

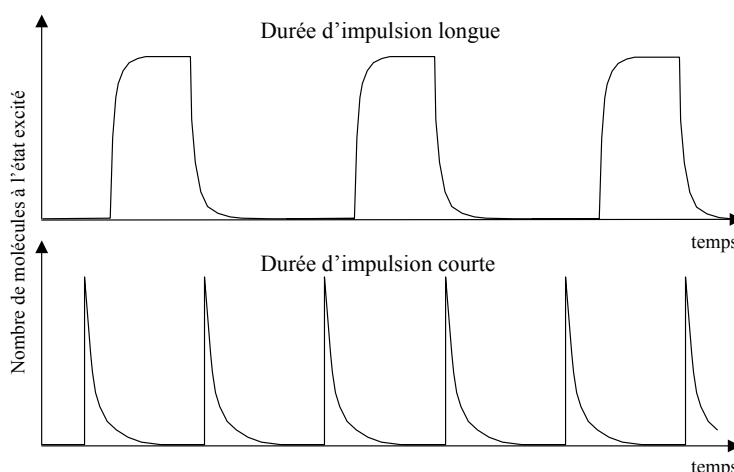


FIG. 5.4 – Évolution du nombre de molécules à l'état excité pour des impulsions soit longues soit courtes devant la durée de vie de l'état excité

Nous commençons par supposer que la durée d'impulsion est longue devant la durée de vie, ce qui semble raisonnable dans le cas de lasers nanosecondes. En effet, la durée de vie est typiquement de l'ordre de la nanoseconde ou moins pour des molécules organiques de ce type. De plus, elle est encore raccourcie par la possibilité d'un transfert d'électron au monomère. On pourra alors écrire la concentration de molécules excitées sous la forme:

$$[A^*] = \frac{1}{k + k_i[M]} \frac{\sigma_{2ph} I^2}{2(\hbar\omega)^2} [A]$$

Le taux d'initiation s'écrit alors:

$$R_i = \frac{k_i[M]}{k + k_i[M]} \frac{\sigma_{2ph} I^2}{2(\hbar\omega)^2} [A] \quad (5.9)$$

On trouvera commode de définir *un rendement quantique d'initiation* défini par  $\phi = \frac{k_i[M]}{k + k_i[M]}$  qui correspond au nombre de radicaux formés par molécule passée à l'état excité. Dans notre cas, ce rendement quantique dépend de la concentration de monomère. Quand la polymérisation est avancée, les molécules de monomère deviennent plus rares et  $\phi$  diminue. En première approximation, on le considérera constant.

**Effet du caractère impulsionnel de l'irradiation** Nous irradiions la résine avec un laser impulsionnel nanoseconde de fréquence environ 10 kHz. Comment cela peut-il influencer sur la cinétique de polymérisation? Afin d'examiner cet effet, nous avons calculé les évolutions de la concentration de radicaux et du taux de conversion en utilisant les relations 5.5 et 5.6 pendant les impulsions et les relations 5.7 et 5.8 pendant les périodes sombres. Nous en avons comparé les résultats avec une situation où le taux d'initiation serait constant dans le temps et égal à la valeur moyenne du taux impulsionnel. Pour ce calcul, nous avons considéré que la concentration de photoinitiateurs ne diminue pas de façon significative. Les valeurs numériques utilisées seront détaillées dans le paragraphe suivant. Le résultat est donné sur la figure 5.5. La concentration en radicaux au début et à la fin de chaque

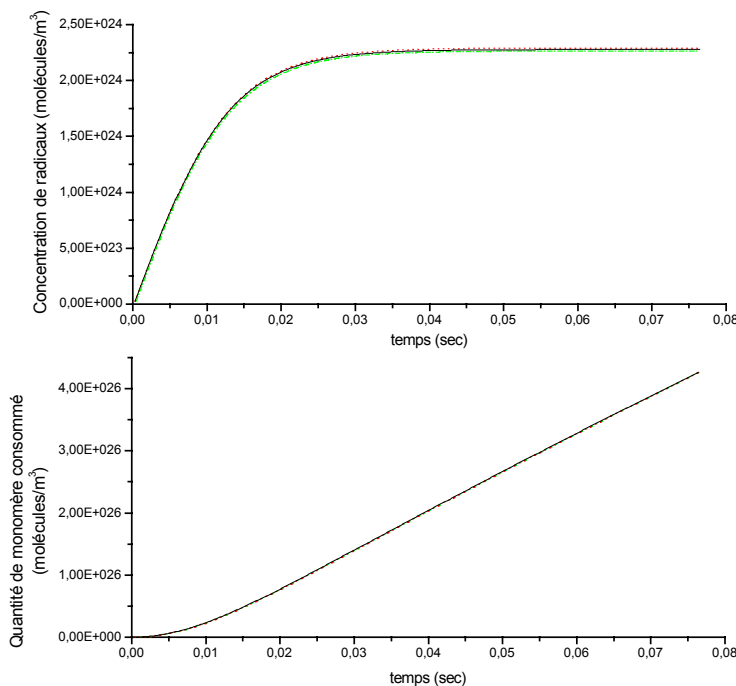


FIG. 5.5 – *Effet du caractère impulsionnel de l'initiation: calcul de la concentration en radicaux et de la quantité de monomère converti dans le cas impulsionnel (pointillés) comparé avec le cas continu (trait plein). Les courbes sont confondues.*

impulsion est représentée par des pointillés, le cas continu par un trait plein. La quantité de monomère consommé (par unité de volume) est également représentée: le cas continu et le cas impulsionnel sont confondus.

Ces résultats montrent que si l'on ne s'intéresse qu'à l'avancée globale de la polymérisation (et non pas à la longueur des chaînes formées par exemple), il n'est pas nécessaire de prendre en compte le caractère impulsionnel de la création de radicaux. Par la suite, nous allons donc supposer  $R_i$  constant et égal à sa valeur moyenne. Celle-ci se calcule en intégrant sur une impulsion et en multipliant par la fréquence de répétition du laser  $f$ .

$$R_i = \phi \frac{\sigma_{2ph}[A]}{2(\hbar\omega)^2} \left( \int_{impulsion} I^2 dt \right) f \quad (5.10)$$

**Cas des impulsions courtes** Nous faisons ici un petit aparté pour montrer que, dans la limite où l'on utilise un taux d'initiation  $R_i$  moyenné dans le temps, il n'y a pas de différence entre une durée d'impulsion très longue ou très courte devant la durée de vie de l'état excité. Pour ce faire, considérons des impulsions très courtes. On peut alors négliger la relaxation pendant l'impulsion. La concentration de photoinitiateurs excités juste après l'impulsion vaudra :

$$[A^*]_{t=0} = \frac{\sigma_{2ph}[A]}{2(\hbar\omega)^2} \int_{impulsion} I^2 dt$$

Pendant la période sombre, les molécules excitées relaxent :

$$[A^*](t) = [A^*]_{t=0} e^{-(k+k_i[M])t}$$

Afin d'obtenir le taux d'initiation moyen, on moyenne sur une période (durée  $T = 1/f$ ):  $R_i = k_i[M](\int_T [A^*](t) dt) f$ . Comme les cadences des lasers usuels dépassent rarement la centaine de MHz, nous considérons que  $T \gg \tau$  (où  $\tau = 1/(k + k_i[M])$  est la durée de vie de l'état excité). Le taux d'initiation moyen se calcule alors par :

$$\begin{aligned} R_i &= k_i[M][A^*]_{t=0} f \int_0^\infty e^{-(k+k_i[M])t} dt \\ &= k_i[M][A^*]_{t=0} f \frac{1}{k + k_i[M]} \\ &= \left( \frac{k_i[M]}{k + k_i[M]} \right) \frac{\sigma_{2ph}[A]}{2(\hbar\omega)^2} \left( \int_{impulsion} I^2 dt \right) f \end{aligned}$$

On retrouve donc bien la formule 5.10, qui est donc valable pour les durées d'impulsion courtes (laser femtoseconde) aussi bien que pour les durées d'impulsion longues (laser nanoseconde).

**Prise en compte de la déplétion des photoinitiateurs** Au cours de l'irradiation, de plus en plus de photoinitiateurs sont impliqués dans la réaction d'initiation et le nombre de ceux qui sont susceptibles d'absorber la lumière du laser diminue. Un calcul exact exigerait donc de prendre en compte cette déplétion. La diminution de la concentration en photoinitiateurs correspond à la production de radicaux :

$$\frac{\partial[A]}{\partial t} = -R_i = -\phi \frac{\sigma_{2ph} f (\int I^2 dt)}{2(\hbar\omega)^2} [A]$$

On intègre pour obtenir:

$$[A](t) = [A]_{t=0} \exp \left\{ -\phi \frac{\sigma_{2ph} f (\int I^2 dt)_t}{2(\hbar\omega)^2} \right\}$$

Maintenant nous pouvons écrire la formule définitive pour le taux d'initiation:

$$R_i = \xi [A]_{t=0} e^{-\xi t} \quad \text{avec} \quad \xi = \phi \frac{\sigma_{2ph} f (\int I^2 dt)}{2(\hbar\omega)^2}$$

Si on prend en compte la variation du taux d'initiation pendant l'irradiation, on ne peut plus intégrer facilement les équations cinétiques 5.1 et 5.2 et les expressions analytiques que nous avons données pour l'évolution des concentrations pendant et après l'exposition ne sont plus valables.

### 5.2.3 Valeurs numériques et simulation

Dans ce paragraphe, nous discutons sur les valeurs numériques que l'on peut adopter pour les différentes grandeurs utiles et montrons un exemple de simulation de la cinétique de polymérisation.

**Caractéristiques du laser** Nous pouvons généralement mesurer la puissance moyenne  $P_{moy}$  incidente sur l'échantillon à l'aide d'un puissance-mètre. De plus, nous disposons d'une estimation de la distribution d'intensité dans le plan focal que nous supposons gaussienne de waist  $\omega_0$ . Nous supposons tout le long de cette étude que les impulsions sont en forme de créneaux dont les durées  $\tau_p$  sont données par le tableau 3.1. Ainsi on aura:

$$P_{crête} = \frac{P_{moy}}{\tau_p f}$$

$$I_{crête} = \frac{2 P_{moy}}{\pi \omega_0^2 \tau_p f}$$

De même l'intégrale  $(\int_{impulsion} I^2 dt)$  sera évalué par  $I_{crête}^2 \times \tau_p$ .

**Caractéristiques du matériau** Nous essayons de préciser ci-dessous les valeurs des paramètres liés au matériau qui sont utiles pour les calculs.

#### *Concentrations du monomère et du photoinitiateur*

La densité de monomère dans la résine a été estimée en mesurant le volume de résine que l'on obtient avec un mélange 700 mg de monomère et 300 mg de *binders*, respectant la proportion habituelle. On obtient une valeur approximative de  $10^{27}$  molécules de monomère par  $m^3$ . Comme ces molécules portent 3 fonctions, la concentration de doubles liaisons est environ:  $[M] = 3.10^{27}$  molécules/ $m^3$ .

De la même façon, les densités de photoinitiateur sont résumés ci-dessous:



Molécule	Proportion en masse	Densité volumique (molécules.m <sup>-3</sup> )
<b>CMA 1</b>	3%	3,3.10 <sup>25</sup>
<b>CMA 2</b>	3%	2,9.10 <sup>25</sup>
<b>CMA 77</b>	0,5%	7.10 <sup>24</sup>
<b>CMA 92</b>	0,5%	6,2.10 <sup>24</sup>
<b>CMA 104</b>	0,5%	5,1.10 <sup>24</sup>

#### Le rendement quantique d'initiation $\phi$

Cette grandeur peut être estimée si on connaît la durée de vie de l'état excité pour les molécules de photoinitiateur ( $\tau_{01}$ ) sans monomère, et la constante de vitesse  $k_i$ , car  $\phi = \frac{k_i[M]}{k+k_i[M]}$ . Pour en obtenir un ordre de grandeur pour nos molécules à 532 nm (figure 2.2), nous nous sommes basés sur le travail de Kuebler *et al.* [163]. Ils ont mesuré le quenching et le changement de durée de vie de la fluorescence de molécules semblables lorsqu'elles sont mises en présence de monomères acrylate. Une valeur de  $k_i = 6.10^9 M^{-1}.s^{-1}$  a été obtenue. Quant à la durée de vie de l'état excitée, elle a été mesurée en solution pour le **CMA 1** et **CMA 2**. Les valeurs trouvées sont respectivement: 360 ps et 320 ps [171]. On obtient pour le rendement quantique:  $\phi \simeq 0,7$ . Cette valeur doit être considérée avec beaucoup de prudence car les mesures de Kuebler ont été réalisées dans des conditions différentes (par exemple, les molécules sont en solution et les concentrations de monomère sont bien plus faibles).

#### Les sections efficaces d'absorption à 2 photons $\sigma_{2ph}$

Les sections efficaces d'absorption à deux photons ont été présentées dans la section 2.3.2. Nous rappelons ci-dessous les valeurs utiles:

Molécule	$\sigma_{2ph}$ à 532 nm (cm <sup>4</sup> .s)	Molécule	$\sigma_{2ph}$ à 1,064 $\mu$ m (cm <sup>4</sup> .s)
<b>CMA 1</b>	30.10 <sup>-50</sup>	<b>CMA 77</b>	50.10 <sup>-50</sup>
<b>CMA 2</b>	80.10 <sup>-50</sup>	<b>CMA 92</b>	100.10 <sup>-50</sup>
		<b>CMA 104</b>	65.10 <sup>-50</sup>

**Constantes cinétiques** Les constantes de vitesse des réactions de propagation et de terminaison  $k_p$  et  $k_t$  sont difficiles à évaluer. En effet, ils dépendent beaucoup du milieu dans lequel la réaction a lieu car la mobilité des espèces réactives peut avoir une forte influence sur la vitesse de polymérisation. C'est pourquoi il est difficile de se fier aux valeurs tabulées. Dans le livre de Odian [184], les paramètres cinétiques sont fournis pour l'acrylate de méthyle:  $k_p=2.10^3 l.mol^{-1}.s^{-1}$ ,  $k_t=10^7 l.mol^{-1}.s^{-1}$  à 60°C. Cela peut constituer une première approximation. Cependant, ces valeurs ont été mesurées dans des milieux de faible viscosité ne comportant que le monomère dans un solvant, alors que nous nous trouvons dans un milieu très visqueux. La constante de terminaison est plus sensible à la viscosité du milieu que la constante de propagation, car la terminaison est essentiellement limitée par la diffusion des radicaux de croissance et met en jeu deux molécules de grosse taille, alors que

la propagation fait intervenir de petites molécules de monomère. La figure 5.6 a pour objet d'illustrer les étapes de la terminaison telle qu'elle est classiquement représentée [187]. Par exemple, pour des dérivés de méthacrylate,  $k_t$  a été mesuré à  $10^4 \text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$  [188] en

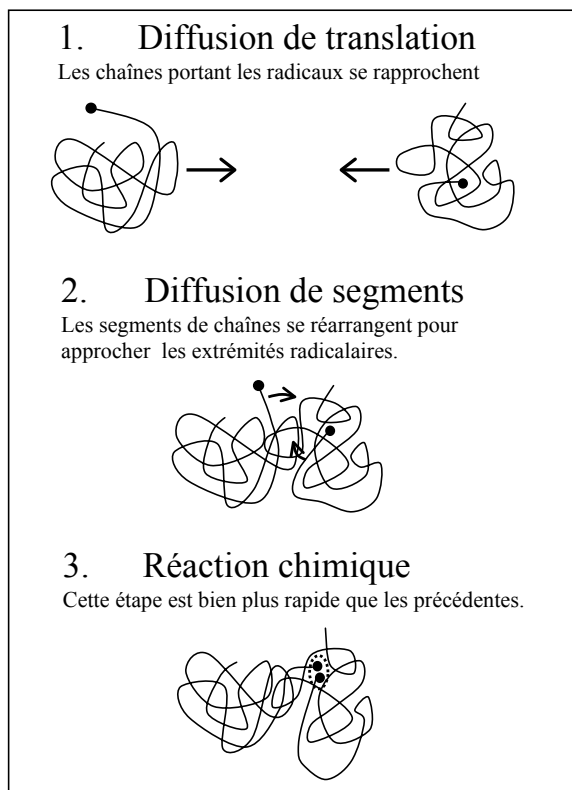


FIG. 5.6 – La terminaison comme processus contrôlée par la diffusion: les 3 étapes de la réaction de terminaison

couche mince, alors que les valeurs en solution sont proches de  $10^7 \text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$  [184].

À cause de l'incertitude sur la valeur de  $k_t$  ainsi que sur  $\phi$ , nous n'avons pas pu faire de simulations fiables sur notre système. Cependant, nous avons voulu tout de même montrer qu'une telle approche permet de rendre compte du déroulement de la photopolymérisation dans ses grandes lignes.

**Résultats de simulation** Nous calculons l'évolution du nombre de radicaux et de la quantité de monomère converti en polymère dans une résine contenant 3% de **CMA 1**. Nous utilisons la valeur de l'intensité laser au centre du point focal formé par un objectif  $\times 5$  avec une puissance moyenne de 1,2 mW. La durée pendant laquelle la résine est irradiée varie entre 5 ms et 1 s, mais la durée totale de l'expérience est maintenue à 2 secondes pour pouvoir observer l'effet de *postpolymérisation*. La déplétion en photoinitiateurs est

prise en compte<sup>5</sup>. Les constantes de vitesse des réactions de propagation et de terminaison sont supposées ne pas varier durant toute la durée de la réaction.

Les valeurs numériques prises pour cette simulation sont données ci-dessous:

Irradiation		Matériau	
$P_{moy}$	1,26 mW	$[M]_0$	$3.10^{27}$ molécules.m <sup>-3</sup>
$\omega_0$	2,5 $\mu$ m	$[A]_0$	$3,3.10^{25}$ molécules.m <sup>-3</sup>
$\tau_p$	0,49 ns	$\sigma_{2ph}$	$30.10^{-58}$ m <sup>4</sup> .s
$f$	6,5 kHz	$\phi$	0,1
$I_{crête}$	$3,9.10^{13}$ W.m <sup>-2</sup>	$k_p$	$6.10^2$ l.mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup>
$h\nu$	$3,7.10^{-19}$ J	$k_t$	$10^4$ l.mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup>

Les résultats sont illustrés sur la figure 5.7. On remarque que la concentration de radicaux

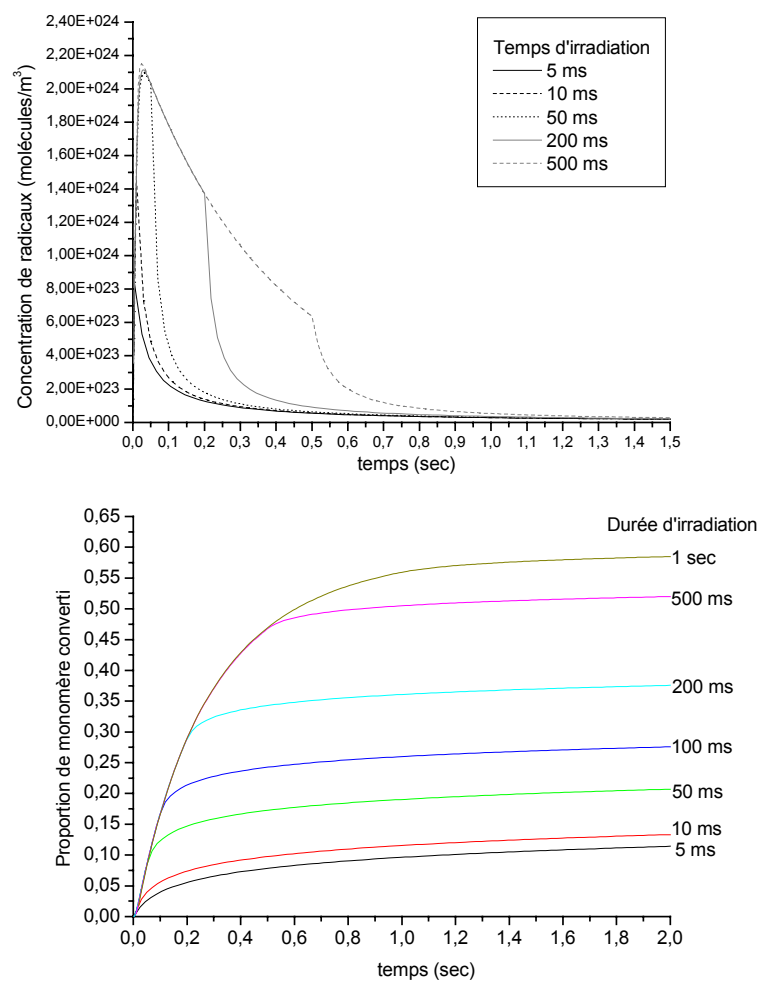


FIG. 5.7 – Simulation donnant la concentration de radicaux et la proportion de monomère converti pour différentes durées d'irradiation suivie d'une période de "postpolymérisation".

5. Les initiateurs n'ont aucune mobilité: une fois ceux de la zone irradiée utilisés, il ne peut en venir de nouveaux.

augmente rapidement au début de l'irradiation, puis a tendance à baisser en raison de la consommation des photoinitiateurs. Lorsque le laser est coupé, cette concentration décroît d'autant plus vite qu'elle était élevée, car la probabilité que 2 radicaux se recombinent est plus importante quand il y a beaucoup de radicaux. Quant à la conversion du monomère, l'allure de sa progression correspond bien à ce qu'on attend. Au début, il n'y a pas de temps d'induction, car la concentration de radicaux augmente très rapidement. Il y a à cela deux raisons: on a un fort taux d'initiation dans les conditions d'irradiation considérées, mais surtout nous avons négligé la présence d'inhibiteurs tels que l'oxygène susceptibles de se recombiner avec les premiers radicaux formés. Il est à remarquer que l'effet de *postpolymérisation* est d'autant plus important que le temps d'exposition est court: en effet, la quantité de polymère obtenue après 2 secondes de *postpolymérisation*, pour une exposition de 5 ms, est semblable à celle obtenue pour une exposition de 10 ms. Alors que si l'on regarde juste après exposition, il y a 4 fois moins de polymère formé pour un temps d'exposition de 5 ms (par rapport à 10 ms). L'importance de la postpolymérisation pour les expositions courtes a également pu être observé expérimentalement [186].

Sur la figure 5.8, nous avons représenté le nombre de monomères consommés en tout (au bout de 2 secondes) en fonction de la durée d'exposition dans le modèle ci-dessus (avec prise en compte de la déplétion en photoinitiateur et de la postpolymérisation). Le résultat est comparé avec un calcul à partir de la formule 5.6 qui suppose un taux de création de radicaux constant – sans déplétion en photoinitiateur – et néglige l'effet de postpolymérisation (courbe en traits pleins). Nous avons également tracé le cas où on prend pour approximation une vitesse de polymérisation constante, comme dans l'équation 5.4:  $R_p = [M]_0 k_p \sqrt{R_i / 2k_t}$  où le taux de création de radicaux  $R_i$  est encore supposé constant. Cela revient à négliger la décroissance du nombre de monomère au cours de l'avancement des réactions de polymérisation. C'est une approximation souvent utilisée dans les études de polymérisation classiques [184]. Mais on voit qu'elle n'est valable, dans notre cas, que pour des temps d'exposition très courts, car la résine est soumise à une intensité laser très forte qui entraîne une consommation rapide du monomère. Il est intéressant de remarquer que la déplétion des photoinitiateurs n'a qu'une faible influence jusqu'à des temps d'exposition de  $\sim 150$  ms.

La figure 5.9 montre aussi le nombre final de monomères convertis après 2 secondes, mais cette fois-ci en fonction de l'intensité incidente crête (pendant l'impulsion). Différents temps d'exposition allant de 5 ms à 1 seconde ont été considérés. Pour les temps d'exposition longs, on voit un effet étonnant: lorsque l'intensité augmente, le taux de conversion final connaît un maximum puis rebaisse. En effet, la concentration élevée en radicaux qu'on atteint initialement diminue très vite à cause de la recombinaison bimoléculaire et de la disparition des photoinitiateurs qui est favorisée à forte intensité. Comme le nombre de monomère converti dépend de la concentration radicalaire intégrée dans le temps, une disparition prématurée des radicaux expliquerait cette baisse de la quantité de monomère converti à forte intensité.

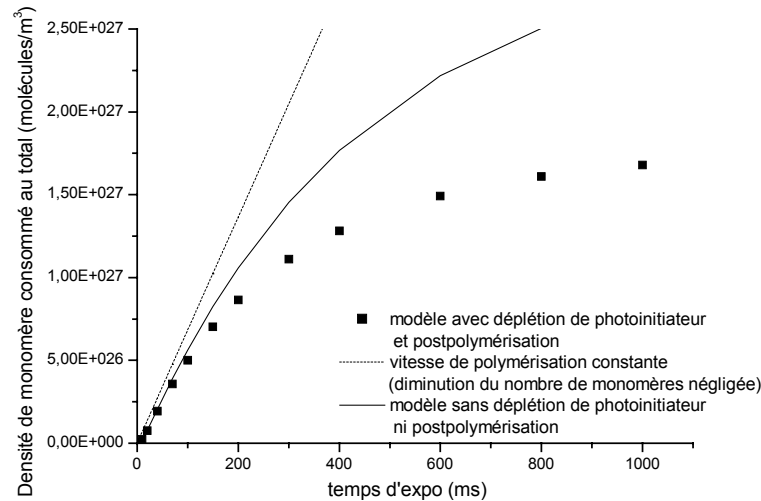


FIG. 5.8 – Nombre de monomère consommé par unité de volume après 2 secondes de réaction en fonction du temps d'exposition (points carrés). Comparaison avec des modèles plus approximatifs où la déplétion de photoinitiateur et la "postpolymérisation" sont négligées.

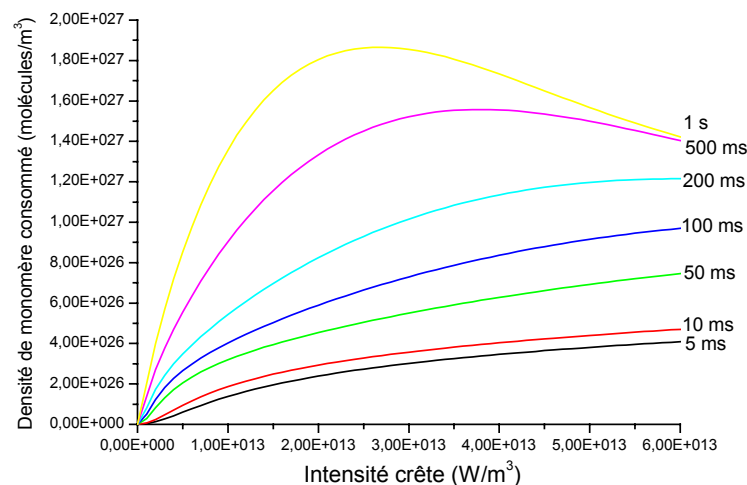


FIG. 5.9 – Nombre de monomère consommé par unité de volume après 2 secondes de réaction en fonction de l'intensité crête incidente pour différents temps d'exposition

Nous avons montré, dans cette section, qu'il est théoriquement possible de prévoir l'avancement de la réaction de polymérisation dans le temps en fonction des paramètres d'irradiation, des caractéristiques du photoinitiateur et du monomère. Cependant, il s'avère difficile en pratique de connaître les valeurs des constantes de vitesses, en particulier pour la réaction de terminaison, puisqu'elle dépend beaucoup de la mobilité des radicaux dans le milieu. Cela limite les possibilités de simulation. Néanmoins, cette approche nous a permis de dégager les mécanismes qui gouvernent la polymérisation et d'observer les effets de la "postpolymérisation" et de la déplétion en photoinitiateur.

### 5.2.4 Remarques sur les dimensions spatiales du polymère formé: rôle de la mobilité

Nous nous intéressons maintenant à un faisceau laser focalisé dans un milieu polymérisable. Comment prévoir la forme et le volume de polymère produit? C'est un problème assez complexe qui dépend beaucoup des caractéristiques du milieu (solide, liquide...) dans lequel ont lieu les réactions de polymérisation. En effet, on imagine aisément que la possibilité de diffusion des radicaux joue un rôle important dans ce processus. Nous émettons quelques remarques à propos de deux cas limites:

#### 1<sup>er</sup> cas: diffusion infiniment rapide

Dans un milieu permettant une diffusion très rapide (solution peu visqueuse), la distribution spatiale de la production de radicaux n'a pas d'influence, car les radicaux créés à un endroit peuvent très vite diffuser ailleurs. On doit considérer un taux de création de radicaux global intégré sur tout le volume  $V$  de la solution.

$$\begin{aligned} R_i &= \frac{\phi\sigma_{2ph}[A]\tau_p f}{2(\hbar\omega)^2} \frac{1}{V} \int_V I^2 dv \\ &= \frac{\phi\sigma_{2ph}[A]\tau_p f}{2(\hbar\omega)^2} I_0^2 \frac{1}{V} \left( \int_V \frac{e^{-4r^2/w(z)^2}}{1+(z/Z_R)^2} 2\pi r dr dz \right) \end{aligned}$$

De plus, la constante de vitesse de terminaison sera très rapide et indépendante de l'avancement de la réaction. On peut négliger les problèmes de déplétion de photoinitiateur si le point focal du laser est petit devant le volume de la solution. La vitesse de polymérisation sera donnée par l'équation 5.4 que l'on peut réécrire:

$$R_p = \frac{k_p}{\sqrt{2k_t}} [M] \frac{I_0}{\hbar\omega} \sqrt{\phi\sigma_{2ph}[A]\tau_p f \frac{1}{2V} \left( \int_V \frac{e^{-4r^2/w(z)^2}}{1+(z/Z_R)^2} 2\pi r dr dz \right)}$$

Le volume total de polymère formé, au bout d'un temps d'exposition  $t$ , va dépendre du nombre de molécules de monomère consommées que multiplie le volume moyen occupé par une molécule de monomère dans le polymère.

$$V = N_{consommé} M_{mol} / \rho N_A$$

où  $\rho$  est la masse volumique du polymère,  $N_{consommé} = V R_p t$  le nombre de molécules de monomère consommées,  $N_A$  le nombre d'Avogadro,  $M_{mol}$  la masse molaire du monomère. On ne dispose d'aucune indication sur la forme du polymère formé. On peut remarquer que la vitesse d'augmentation du volume de polymère est proportionnel à l'intensité  $I_0$ : cela a été montré expérimentalement pour la polymérisation induite à deux photons en solution [162].

#### 2<sup>e</sup> cas: diffusion très lente

Nous considérerons que nos expériences sont effectuées dans des conditions proches de ce deuxième cas.

Dans le cas d'une très faible mobilité (résine solide), c'est la distribution d'intensité du faisceau laser qui va déterminer la forme du polymère obtenu. Les radicaux ne pouvant pas diffuser, il faut considérer un taux d'initiation local. Chaque zone de la résine va polymériser indépendamment en fonction de l'intensité lumineuse à laquelle elle est exposée. On peut donc théoriquement appliquer localement les équations cinétiques des paragraphes précédents. Cependant, comme de fortes intensités sont concentrées dans des volumes réduits de résine, plusieurs phénomènes peuvent survenir bien plus rapidement que dans le cas précédent: l'épuisement des photoinitiateurs et du monomère, un ralentissement du processus de terminaison dû à l'élévation du taux de conversion.

En ce qui concerne en particulier le mécanisme de terminaison, il est connu que le processus de diffusion translationnel et segmentale (figure 5.6) ne peut pas avoir lieu pour des forts taux de conversion. De plus, nous utilisons un monomère trifonctionnel qui entraîne la formation d'un réseau réticulé dans lequel la mobilité peut devenir rapidement très faible. En l'absence de diffusion, la terminaison ne peut plus être bimoléculaire, elle serait alors basée sur un mécanisme impliquant une molécule: en particulier, le piégeage des radicaux dans le matériau. Ce type de processus de terminaison, s'il devient prédominant, modifie la cinétique de réaction car la vitesse de polymérisation ne variera plus en racine carré du taux d'initiation ( $R_p \propto \sqrt{R_i}$ ) comme dans le cas de processus bimoléculaire, mais deviendra proportionnel à celui-ci:  $R_p \propto R_i$ .

Les phénomènes que nous avons évoqués dans ce paragraphe montrent qu'il est difficile de prévoir *a priori* ce qui va se passer dans un matériau donné. Dans la suite, nous analyserons des résultats expérimentaux qui nous fournissent des indications sur les mécanismes en jeu dans les résines que nous étudions.

## 5.3 Évaluation des efficacités d'initiation

Afin de poursuivre une approche d'ingénierie moléculaire, il est important de pouvoir caractériser les molécules que nous avons proposées au niveau de leur capacité à initier la polymérisation. Il fallait donc trouver un test de polymérisation qui permette d'évaluer et de comparer les performances des différents photoinitiateurs. Si un photoinitiateur est plus efficace, le taux d'initiation sera plus élevé pour une même intensité lumineuse incidente et la polymérisation sera plus avancée. Notre idée a été simplement de mesurer les dimensions du volume polymère produit en fonction du temps d'exposition.

### 5.3.1 Méthodes

Bien que le principe de ces mesures ait toujours reposé sur une analyse de la variation de taille de la zone polymérisée en fonction du temps d'exposition, nous avons utilisé 2 tests dont les protocoles expérimentaux sont un peu différents.

**Tracé de lignes de polymère** Dans un premier temps, nous avons utilisé l'objectif  $\times 5$  et le protocole consistait à tracer des lignes dans la résine à vitesse croissante. Puis nous

observons le résultat avec l'objectif  $\times 40$  ou  $\times 100$ . Un exemple d'image obtenue, ainsi que le profil de niveaux de gris qui lui correspond (moyenné dans la direction verticale) sont présentés sur la figure 5.10. Les lignes qui apparaissent claires correspondent au polymère

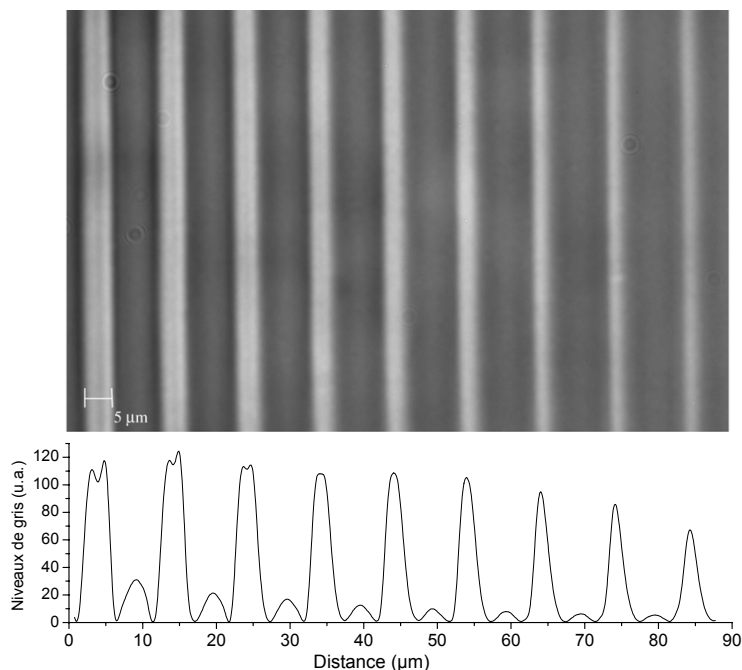


FIG. 5.10 – Lignes de polymère tracées avec l'objectif  $\times 5$  avec une puissance moyenne  $P_{moy}=1,26$  mW et des vitesses de balayage allant de  $90\mu\text{m/s}$  à  $300\mu\text{m/s}$  de gauche à droite

formé. Le fait que les zones polymérisées soient plus lumineuses provient de l'élévation de l'indice provoqué par la polymérisation qui peut valoir jusqu'à  $\Delta n=0,04$  dans ce type de monomère [151, 189]. La lumière d'éclairage du microscope peut alors être piégée dans ces régions de haut indice, ce qui les rend plus lumineuses. Nous avons estimé la largeur des lignes de polymère formées par le profil de niveaux de gris des images. On remarque que les lignes paraissent de plus en plus fines lorsque la vitesse de balayage augmente. En effet, quand la vitesse augmente, le temps d'exposition équivalent en chaque point diminue, ce qui va réduire l'avancement de la réaction de polymérisation. Comme l'intensité du laser est plus élevée au centre du faisceau, la polymérisation se fera plus vite au centre. Lorsque la vitesse de balayage augmente, la ligne de polymère formé va donc s'amincir jusqu'à ce qu'il ne reste plus qu'une petite zone autour du centre du faisceau autour de laquelle il puisse y avoir polymérisation.

Si l'on suppose que le faisceau a un profil d'intensité gaussien, on peut calculer, pour un point à une distance  $x_0$  du centre de la ligne, l'intensité en fonction du temps à laquelle il est localement exposé. Celle-ci s'écrit:

$$I(t) = I_0 e^{-\frac{2x_0^2}{w_0^2}} e^{-\frac{2v^2}{w_0^2}(t-t_0)^2}$$



si  $t_0$  est le moment où le faisceau passe à l'horizontal de ce point. Il s'agit d'une gaussienne dont la demi-largeur temporelle à  $1/e^2$  vaut  $w_0/v$ . Une illustration de ce raisonnement se trouve sur la figure 5.11. Pour avoir des résultats exacts, ce profil temporel devra être pris en compte.

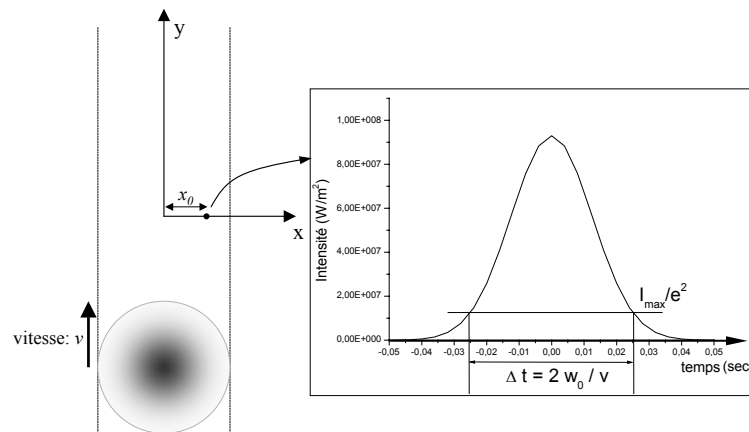


FIG. 5.11 – Schématisation du balayage du faisceau et évolution de l'intensité en fonction du temps en un point  $x_0$

Cette méthode a l'avantage d'être très rapide à mettre en oeuvre car les résultats de déduisent d'une simple image de microscope optique. Cependant, elle est très approximative, car se posent plusieurs problèmes:

- Nous polymérisons dans une couche épaisse de résine ( $30\mu\text{m}$ ). L'aspect des lignes s'est trouvé dépendre beaucoup de la position du waist laser dans l'épaisseur de la couche: profil plus ou moins carré, diffraction sur les bords des lignes.
- Le changement d'indice induit par polymérisation est progressif. Il est donc arbitraire de définir une largeur de ligne. Cette notion sera plus adéquate si on pouvait dissoudre la résine pour ne garder que les lignes de polymère qui auraient alors une largeur bien définie. Cependant, cela s'est révélé irréalisable car ces lignes font  $20$  à  $30\mu\text{m}$  de haut (pour  $2\text{-}5\mu\text{m}$  de large) et elles ont naturellement tendance à se coucher sur le substrat. On ne peut donc pas en mesurer la largeur.

### Production de plots avec l'objectif $\times 40$

Compte tenu des imperfections de la première méthode, nous nous sommes tournés vers une autre méthode plus longue à mettre en oeuvre au niveau expérimental mais dont l'interprétation est plus directe. Avec l'objectif  $\times 40$ , nous produisons des plots de polymère en irradiant la résine sans déplacement avec des temps d'exposition variables. Pour chaque temps d'exposition, nous fabriquons une matrice de plots identiques à des hauteurs différentes par rapport au substrat. L'échantillon est ensuite dissous dans l'acétone. Les plots qui sont restés sur la plaque sont ceux qui ont été fabriqués suffisamment près du substrat, mais ceux qui sont coupés par le substrat ne nous intéressent pas car leur largeur n'est pas

significative. Il est donc important de fabriquer des plots dans le bon intervalle de hauteur comme on le voit sur la figure 5.12.

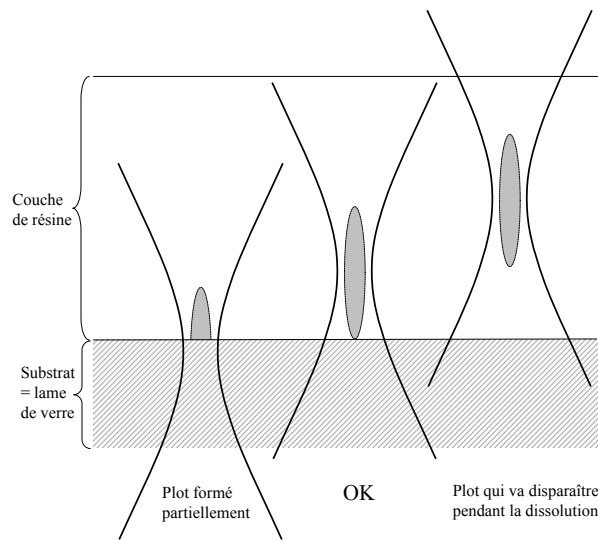


FIG. 5.12 – Schématisation de la polymérisation de plots: importance de la hauteur pour obtenir des plots exploitables

Nous observons ces plots au microscope électronique. Des exemples d'images sont montrées figure 5.13. Nous choisissons des plots de forme le plus symétrique possible et en mesurons la largeur au centre pour chaque durée d'exposition.

Dans le tableau suivant, j'indique les méthodes utilisées pour tester les différents photoinitiateurs.

	Méthode	Lignes avec objectif×5	Plots avec objectif×40
532 nm	<b>CMA 1</b> – 3%	✓	
	<b>CMA 2</b> – 3%	✓	✓
	<b>CMA 2</b> – 0,5%		✓
1064 nm	<b>CMA 77</b> – 0,5%		✓
	<b>CMA 92</b> – 0,5%		✓
	<b>CMA 104</b> – 0,5%		✓

### 5.3.2 Résultats et interprétation

Les mesures précédentes aboutissent à une correspondance entre la largeur des plots (ou des lignes) de polymère et la différentes durée d'exposition.

Si l'on considère la polymérisation de façon locale et dans la limite où l'on connaît le profil d'intensité du faisceau incident, la largeur des lignes ou des plots nous fournit une réponse à la question suivante: étant donné une certaine durée d'exposition, quelle est l'intensité minimale nécessaire pour qu'il y ait polymérisation? Cette intensité (appelée

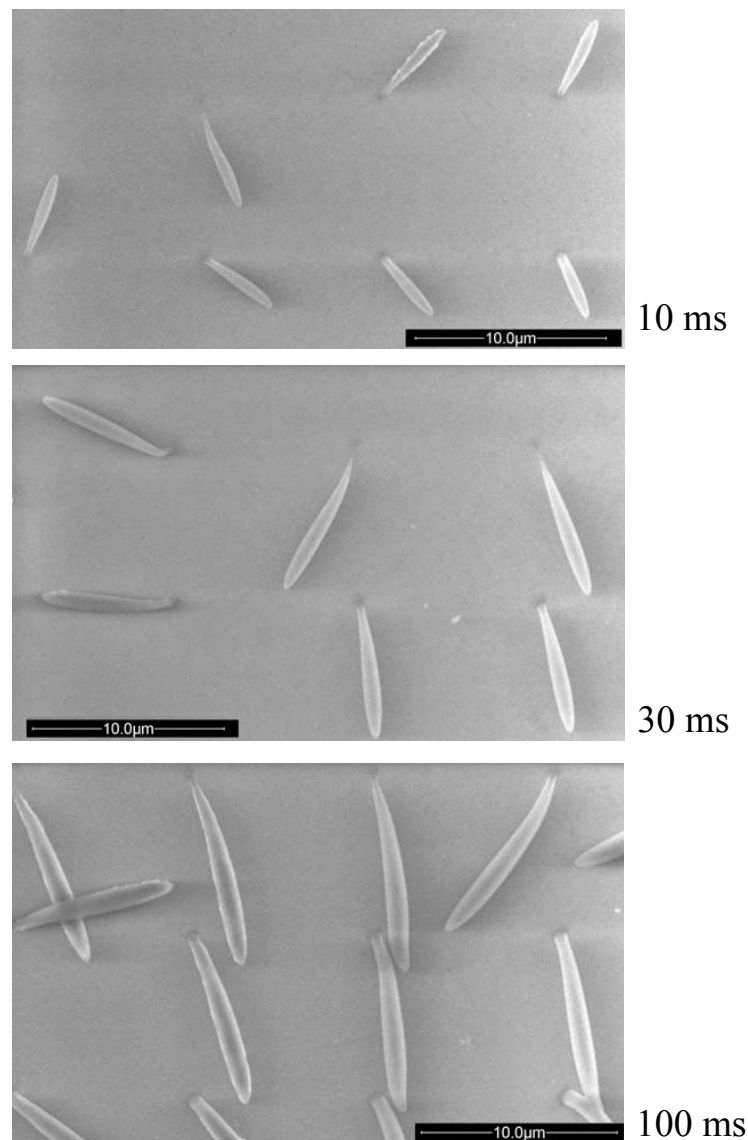


FIG. 5.13 – Images MEB de plots fabriqués avec différents temps d'exposition (photoinitiateur CMA 92 0,5%) – les échelles sont identiques

par la suite  $I_{min}$ ) est donnée par:  $I_{min} = I_0 e^{-\frac{2(\text{largeur}/2)^2}{w_0^2}}$ . La dépendance de ce seuil de polymérisation en fonction de la durée d'exposition et de l'intensité peut être très variable et est difficile à prévoir. Les effets suivants interviennent pour compliquer cette analyse:

- Comme nous l'avons vu dans la section précédente, la densité de monomère converti en polymère n'évolue pas de façon simple ni en fonction du temps d'exposition (figure 5.8), ni en fonction de l'intensité incidente (figure 5.9).
- Le phénomène de terminaison dépend de façon critique de la mobilité des radicaux. Sa vitesse évolue en fonction du taux de conversion. De plus, comme notre polymère est réticulé, la terminaison par piégeage des radicaux peut devenir le mécanisme principal

lorsque la polymérisation est assez avancée, ce qui aurait pour effet de modifier la dépendance de la vitesse de polymérisation  $R_p$  en fonction du taux d'initiation:  $R_p \propto R_i$  au lieu de  $R_p \propto \sqrt{R_i}$ .

- L'hypothèse de "localité" – qui exige que la diffusion des radicaux ne puisse se faire que sur des distances très courtes par rapport aux tailles des objets considérés – devient incertaine pour les plots dont les largeurs peuvent descendre à  $0,4 \mu\text{m}$

Pour tenter d'avoir plus d'information sur cette dépendance, nous avons supposé que le temps d'exposition et l'intensité minimale pour polymériser sont reliés par une relation de type:  $t_{expo} \propto (I_{min})^{-\alpha}$  et nous avons tracé  $t_{expo}$  en fonction de  $I_{min}$  en échelle logarithmique pour toutes les molécules testées avec la méthode des plots, sur la figure 5.14 (plus la courbe est décalée vers la gauche plus le photoinitiateur est efficace car il lui faut peu d'intensité pour polymériser). Les pentes des fits linéaires nous donnent l'exposant  $\alpha$  dont les valeurs

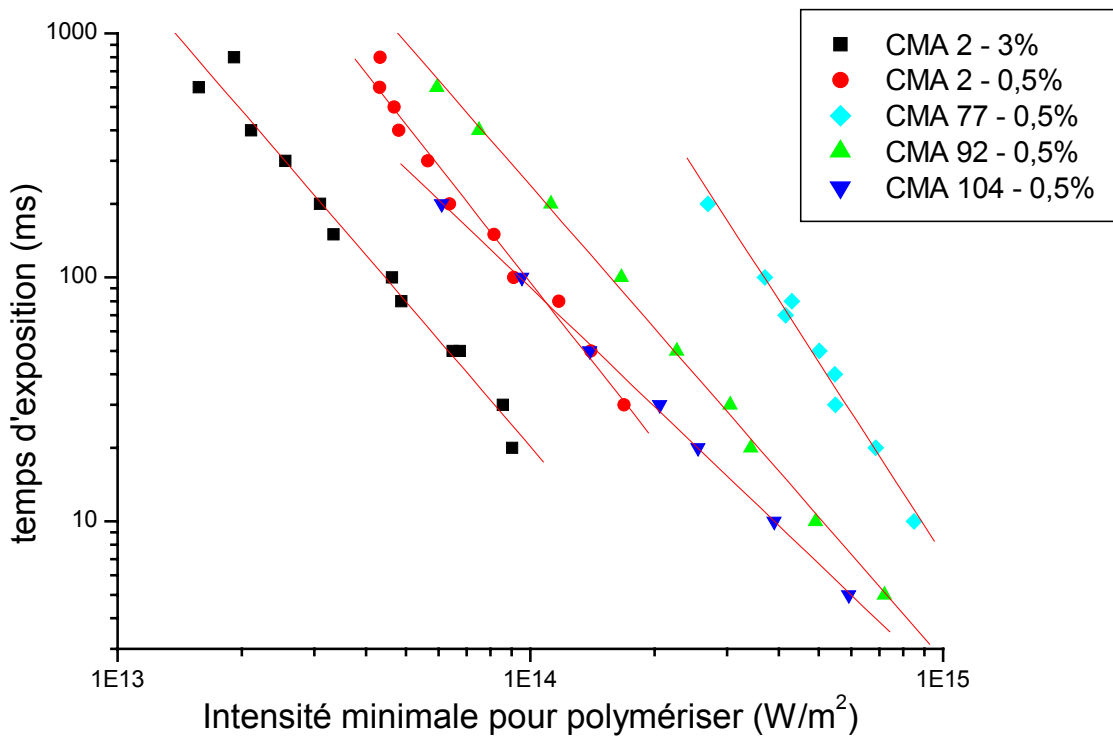


FIG. 5.14 – Intensité minimale pour polymériser et les temps d'exposition correspondants, en échelle logarithmique

sont résumées dans le tableau ci-dessous:

Photoinitiateur	Exposant $\alpha$
<b>CMA 2</b> – 3%	1,97
<b>CMA 2</b> – 0,5%	2,15
<b>CMA 77</b> – 0,5%	2,6
<b>CMA 92</b> – 0,5%	2
<b>CMA 104</b> – 0,5%	1,72

Les variations que l'on observe au sein d'une série d'expérience (alors que la puissance laser et la distribution d'intensité incidente ne changent pas) peuvent être attribuées aux différences entre les échantillons et entre les zones d'un même échantillon: il existe en particulier des variations au niveau de l'épaisseur et de la quantité de solvant résiduel. On peut remarquer malgré tout que le coefficient  $\alpha$  est relativement proche de 2 dans tous les cas.

Qu'est-ce que cela signifie? Pour le comprendre, supposons que le nombre de monomères consommé par unité de volume  $M_{consommé}$  doit atteindre une valeur critique  $M_{critique}$  pour que la structure résiste au lavage et que la conversion de monomère évolue linéairement dans le temps (valable pour des taux de conversion modérés). Cette valeur critique  $M_{critique}$  est, en outre, supposée rester invariante quelques soient les conditions d'irradiation (intensité et durée). On doit avoir  $M_{critique} = R_p t_{expo}$  sur les surfaces qui limitent le volume polymérisé. Le fait que  $t_{expo} \propto I^{-2}$  implique donc que  $R_p \propto I^2 \propto R_i$ . Par conséquent, il est permis de penser que la terminaison est dominé par un **processus monomoléculaire**, au moins dans la zone de la résine qui est suffisamment polymérisée pour être restée au lavage. Cela signifie en termes physiques que la vitesse de formation d'un réseau polymère suffisamment dense autour des radicaux est plus rapide que la vitesse de diffusion d'un radical vers un autre pour qu'ils puissent se recombiner. Ainsi chaque radical sera piégé et ne pourra subir de réaction de terminaison bimoléculaire. Cela ne semble pas improbable car la concentration de monomères est très élevée dans notre milieu, ce qui assure des réactions de propagation très rapides, et, de plus, notre résine est initialement visqueuse (elle ne permet pas une diffusion rapide) à cause de la présence *binder*. On peut donc imaginer que se forment localement dans la zone d'irradiation des réseaux d'une grande densité de réticulation, assez rapidement pour que les radicaux soient piégés.

**Photosensibilité globale** Les courbes présentées sur la figure 5.14 sont aussi intéressantes pour montrer l'efficacité globale de polymérisation de la résine. Plus la courbe va vers la droite plus la polymérisation nécessite de fortes intensités ou des temps longs. C'est donc un test de la photosensibilité globale du système qui englobe les propriétés d'ADP et d'initiation du photoinitiateur et les caractéristiques cinétiques de la résine. Par exemple, pour polymériser en 10 ms, les intensités nécessaires sont données dans le tableau ci-dessous, dans lequel nous rappelons les sections efficaces d'ADP auxquelles la photosensibilité est corrélée:

Méthode	Molécule	Concentration	Intensité minimale pour $t_{expo} = 10ms$	$(\sigma_{2ph})_{532 \text{ ou } 1064nm}$ en $cm^4.s$
Lignes objectif×5	<b>CMA 1</b>	3%	$3.10^{13}W/m^2$	$30.10^{-50}$
	<b>CMA 2</b>	3%	$2,4.10^{13}W/m^2$	$80.10^{-50}$
Plots objectif×40	<b>CMA 2</b>	3%	$1,4.10^{14}W/m^2$	$80.10^{-50}$
	<b>CMA 2</b>	0,5%	$2,8.10^{14}W/m^2$	$80.10^{-50}$
	<b>CMA 77</b>	0,5%	$8,7.10^{14}W/m^2$	$50.10^{-50}$
	<b>CMA 92</b>	0,5%	$5,1.10^{14}W/m^2$	$100.10^{-50}$
	<b>CMA 104</b>	0,5%	$3,9.10^{14}W/m^2$	$65.10^{-50}$

On remarque tout d'abord, pour la molécule **CMA 2**, la grande disparité (plus d'un ordre de grandeur) entre les valeurs trouvées par les deux méthodes. Cela provient probablement de ce que le seuil de polymérisation n'est pas identifié à l'aide des mêmes critères. En effet, alors que l'une des méthodes teste la résistance au solvant, l'autre repose sur un changement d'indice. Comme le changement d'indice est visible à un taux de conversion moins élevé que celui nécessaire pour que la structure subsiste à la dissolution, il n'est pas étonnant d'obtenir un seuil apparent plus bas avec la méthode des lignes.

En comparant les photoinitiateurs **CMA 1** et **CMA 2**, on voit que le **CMA 2** est plus efficace, ce qui est attendu du fait de sa section efficace d'ADP plus élevée. Cependant, alors que  $\sigma_{2ph}$  gagne un facteur 1,6 en passant de **CMA 1** à **CMA 2**, on voit ici une amélioration un peu plus faible (d'un facteur 1,25). Par ailleurs, une concentration plus faible de photoinitiateur **CMA 2** fait perdre en photosensibilité, conformément à ce que l'on attend.

Pour les initiateurs dans l'IR, le **CMA 104** semble être le plus efficace alors que son  $\sigma_{2ph}$  est proche de celui du **CMA 77**, la molécule qui apparaît la moins efficace ici. La photosensibilité globale des molécules pour l'IR semble légèrement inférieure à celles des molécules dans le visible.

**Efficacité d'initiation** Comme nous avons observé que l'avancée de la polymérisation dépend directement du taux d'initiation et donc du nombre de photons absorbés, nous pouvons définir une efficacité d'initiation des photoinitiateurs qui serait indépendante de leur section efficace d'absorption à deux photons et de leur concentration dans la résine. Elle rendrait compte seulement de l'efficacité des 2 étapes que sont: la génération des espèces radicalaires et l'addition de ces radicaux avec des molécules de monomère. Nous la définissons comme étant la densité de photons absorbés nécessaire afin que le "seuil de polymérisation" soit atteint: s'il suffit d'un petit nombre de photons absorbés, c'est-à-dire de molécules passées à l'état excité, pour induire la polymérisation, cela signifierait qu'il existe une bonne probabilité pour qu'une molécule excitée génère des radicaux efficaces en initiation. Cependant, il faut voir que cette grandeur n'a de sens que dans des conditions expérimentales précises puisque le nombre de radicaux nécessaire pour polymériser peut varier non seulement en fonction du monomère mais aussi des autres conditions susceptibles

d'influer sur  $k_p$  et  $k_t$  (température, viscosité...). Pour évaluer cette efficacité d'initiation et comparer nos photoinitiateurs, nous calculons le nombre de photons absorbés et la densité d'énergie correspondante à partir de l'intensité  $I_{min}$  et du temps d'exposition pour toutes les molécules testées. Pour la méthode des plots, la formule utilisée pour calculer le nombre de photons absorbés par unité de volume est simplement ( $\tau_p$  est durée des impulsions laser,  $f$  est leur fréquence de répétition):

$$N_{ph} = \frac{\sigma_{2ph}[A]}{(\hbar\omega)^2} I_{min}^2 \tau_p f t_{expo}$$

Pour la méthode des lignes, il faut intégrer l'intensité selon le profil temporel de la figure 5.11.

$$\begin{aligned} N_{ph} &= \frac{\sigma_{2ph}[A]}{(\hbar\omega)^2} \tau_p f \int_{-\infty}^{+\infty} (I_{min} e^{-\frac{4v^2 t^2}{w_0^2}})^2 dt \\ &= \frac{\sigma_{2ph}[A]}{(\hbar\omega)^2} \tau_p f I_{min}^2 \frac{w_0 \sqrt{\pi}}{2v} \end{aligned}$$

Les seuils sur les densités d'énergie absorbées pour les molécules testées avec la méthode des plots (objectif  $\times 40$ ) sont donnés sur la figure 5.15. On remarque que celle-ci reste

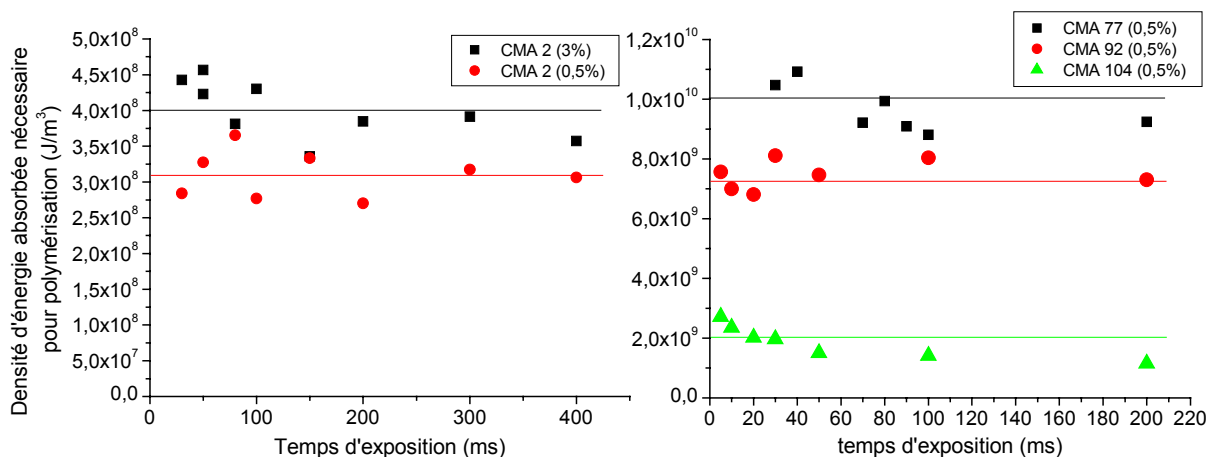


FIG. 5.15 – Densités d'énergie absorbée seuil calculées à partir des mesures de largeur des plots fabriqués avec l'objectif  $\times 40$

environ constante pour toute la gamme de temps d'exposition, ce qui nous conforte dans l'idée que c'est une grandeur pertinente pour rendre compte de la polymérisation dans ces conditions expérimentales. En ce qui concerne les tests de lignes avec l'objectif  $\times 5$ , les résultats, exposés sur la figure 5.16, sont moins probants. Les mesures sont très dispersées mais elles permettent tout de même de distinguer une tendance nette. Les valeurs moyennes de la densité d'énergie seuil et son équivalent en nombre de photons absorbés sont données dans le tableau pour toutes les molécules.

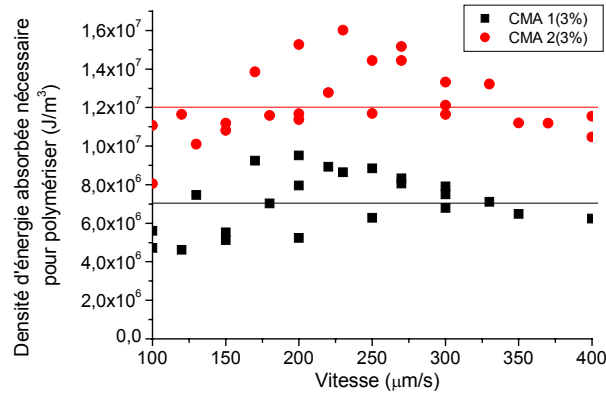


FIG. 5.16 – Densités d'énergie absorbée seuil calculées à partir des mesures des lignes tracés avec l'objectif  $\times 5$

Méthode	Molécule	Conc.	Densité d'énergie absorbée (J/m <sup>3</sup> )	Nombre de photons absorbés (photons/m <sup>3</sup> )
Lignes objectif $\times 5$	<b>CMA 1</b>	3%	$7 \cdot 10^6$	$1,9 \cdot 10^{25}$
	<b>CMA 2</b>	3%	$1,2 \cdot 10^7$	$3,3 \cdot 10^{25}$
Plots objectif $\times 40$	<b>CMA 2</b>	3%	$4 \cdot 10^8$	$1,1 \cdot 10^{27}$
	<b>CMA 2</b>	0,5%	$3,1 \cdot 10^8$	$8,4 \cdot 10^{26}$
	<b>CMA 77</b>	0,5%	$9,7 \cdot 10^9$	$5,2 \cdot 10^{28}$
	<b>CMA 92</b>	0,5%	$7,4 \cdot 10^9$	$4 \cdot 10^{28}$
	<b>CMA 104</b>	0,5%	$2 \cdot 10^9$	$10^{28}$

Voici quelques remarques que nous pouvons faire sur ces valeurs:

- Les valeurs de densité d'énergie seuil connaissent une petite différence (23%) selon que la molécule **CMA 2** est présente en concentration 3% ou 0,5%. le photoinitiateur semble légèrement plus efficace à faible concentration. Il existe quelques explications possibles à cet effet de concentration. À forte concentration, il peut y avoir formation d'agrégats. Les molécules de ces agrégats deviennent inactives en initiation et la concentration effective en photoinitiateur en sera diminuée. On peut aussi penser à l'explication suivante: si les molécules de photoinitiateur sont très proches les unes des autres, la densité volumique de radicaux sera plus élevée. Par conséquent, les radicaux pourraient se recombiner avec une plus grande probabilité, ce qui aura pour effet de diminuer la longueur des chaînes de polymère formées. Or comme les chaînes courtes sont peu résistantes au solvant, on obtiendrait une diminution apparente de l'efficacité d'initiation.
- Si on compare les molécules **CMA 1** et **CMA 2**, il apparaît que la **CMA 2** semble moins efficace en initiation: soit elle est moins susceptible de transférer un électron au monomère, soit encore les radicaux qu'elle crée sont moins réactifs vis-à-vis de la polymérisation. On pourrait également penser à un effet de concentration, puisque



ces mesures ont été effectuées avec une concentration de 3%: comme la molécule **CMA 2** est plus plane, elle est davantage susceptible de s'agréger, ce qui aurait pour effet de diminuer son efficacité apparente.

- Les molécules pour l'IR (**CMA 77**, **CMA 92** et **CMA 104**) sont bien moins efficaces que les molécules du visibles (il y a une différence d'environ un ordre de grandeur). Le transfert d'électrons entre les molécules de **CMA 1** (ou **CMA 2**) et le monomère permet donc une initiation plus efficace que dans le cas de nos cétones (voir paragraphe 5.1.1). Pour mieux comprendre cette différence, nous devons étudier plus en profondeur les mécanismes d'initiation qui ne sont pas du tout connus dans le cas nos cétones. En particulier, il serait intéressant de mesurer les potentiels d'oxydation du monomère et des photoinitiateurs pour évaluer la probabilité des transferts de charge.
- Si l'on compare les molécules pour l'IR entre elles, on constate que les molécules **CMA 92** et **CMA 77** ont des capacités d'initiation semblables, ce qui est logique compte tenu de leurs structures proches. Ce résultat confirme la validité de notre méthode: malgré la différence de photosensibilité causée par une absorption à deux photons deux fois plus favorable dans le cas de **CMA 92**, nous sommes parvenu à retrouver une efficacité d'initiation comparable entre les deux molécules, conformément à ce que l'on attendait.

En revanche, le **CMA 104** se distingue par une bien meilleure efficacité d'initiation. Sa structure semble donc favoriser la création de radicaux. Une compréhension plus approfondie des mécanismes d'initiation devrait nous permettre de cerner les causes de cette amélioration.

### 5.3.3 Conclusions

Jusqu'à présent il n'y a pas eu d'étude quantitative complète (à plusieurs énergies incidentes et temps d'exposition) de l'efficacité de polymérisation dans le cas d'une excitation à deux photons. Nous avons donc cherché un test expérimental simple permettant d'évaluer la photosensibilité des résines et de comparer la capacité d'initiation de nos nouveaux photoinitiateurs. Pour ce faire, nous avons défini un seuil de polymérisation basé sur des critères faciles à observer. Nos résultats expérimentaux présentent une validité limitée à des conditions expérimentales précises. En effet ils n'apportent pas une caractérisation directe de la polymérisation (en terme de quantité de monomère converti en polymère). Au contraire, nous en mesurons des signes indirects tels que le changement de l'indice ou la résistance au solvant. En particulier, nous avons observé que ces deux critères indiquent des seuils de polymérisation très différents. Une autre difficulté provient de ce que les cinétiques de polymérisation ainsi que les phénomènes en jeu sont mal connus dans les conditions correspondant à nos expériences qui sont effectuées dans un milieu visqueux, avec une irradiation portant sur un faible volume et en utilisant un monomère multifonctionnel qui donne lieu à un réseau réticulé.

Ces résultats nous ont néanmoins permis de montrer que le mécanisme de terminaison dominant dans notre système est de nature monomoléculaire (occlusion des radicaux). Nous avons estimé la photosensibilité globale de la résine en représentant les couples temps d'exposition/intensité laser au seuil de polymérisation. Enfin, en synthétisant les données obtenues à plusieurs temps d'exposition, nous avons pu évaluer l'efficacité d'initiation des photoinitiateurs, connaissant leurs propriétés d'absorption à deux photons. Elle consiste à estimer la densité d'énergie absorbée, c'est-à-dire le nombre de molécules passées à l'état excité, nécessaire pour atteindre le seuil de polymérisation. Nous avons pu ainsi comparer la capacité des différentes molécules de produire des radicaux réactifs.

## 5.4 Étude de la résolution

Nous avons mentionné que l'intérêt de la polymérisation initiée à deux photons repose sur la possibilité de fabriquer des micro-objets avec une très bonne résolution. Mais quelle est cette résolution et comment dépend-elle des conditions de fabrication? C'est ce que nous essaierons d'étudier dans cette section. Le principe expérimental de cette étude de résolution est très proche de celui utilisé pour l'évaluation de l'efficacité de polymérisation: elle consiste à polymériser des plots et à en mesurer la taille. Seulement, on se place maintenant dans les conditions permettant d'obtenir la meilleure précision possible, comme pour la fabrication de micro-objets. Nous analyserons donc des plots de polymère produits à l'aide l'objectif  $\times 100$  et du laser à  $\lambda=532$  nm. L'objet de cette étude est d'examiner l'évolution de la forme des plots de polymère (largeur, hauteur) en fonction des 2 paramètres d'irradiation: l'intensité laser et la durée d'exposition. L'influence de la nature du photoinitiateur et de sa concentration sera également discutée.

Dans toute cette partie nous négligeons les effets dus à la déplétion en photoinitiateur et à la postpolymérisation.

### 5.4.1 Identification des phénomènes en jeu

Dans cette première partie, nous présentons l'allure de la progression de la largeur et de la hauteur en plots en fonction du temps d'exposition pour plusieurs puissances laser, afin de mettre en évidence les phénomènes qui interviennent lors de la formation du polymère. Les résultats présentés dans ce paragraphe sont obtenus avec la résine commerciale Photomer 3015 (Henkel) à laquelle 3% de **CMA 1** a été ajouté. Des exemples d'images obtenues au microscope électronique à balayage sont montrés sur la figure 5.17. Nous faisons varier le temps d'exposition (horizontalement) mais aussi la position en hauteur du point focal du laser par rapport au substrat de verre pour satisfaire aux conditions illustrées sur le dessin 5.12.

Nous commençons par essayer de considérer, comme précédemment; les réactions de polymérisation de façon locale en supposant qu'il n'y a aucune corrélation entre les valeurs de concentration (en particulier des radicaux) en des positions voisines. En pratique, cela signifie que les distances sur lesquelles les espèces peuvent diffuser sont très petites devant

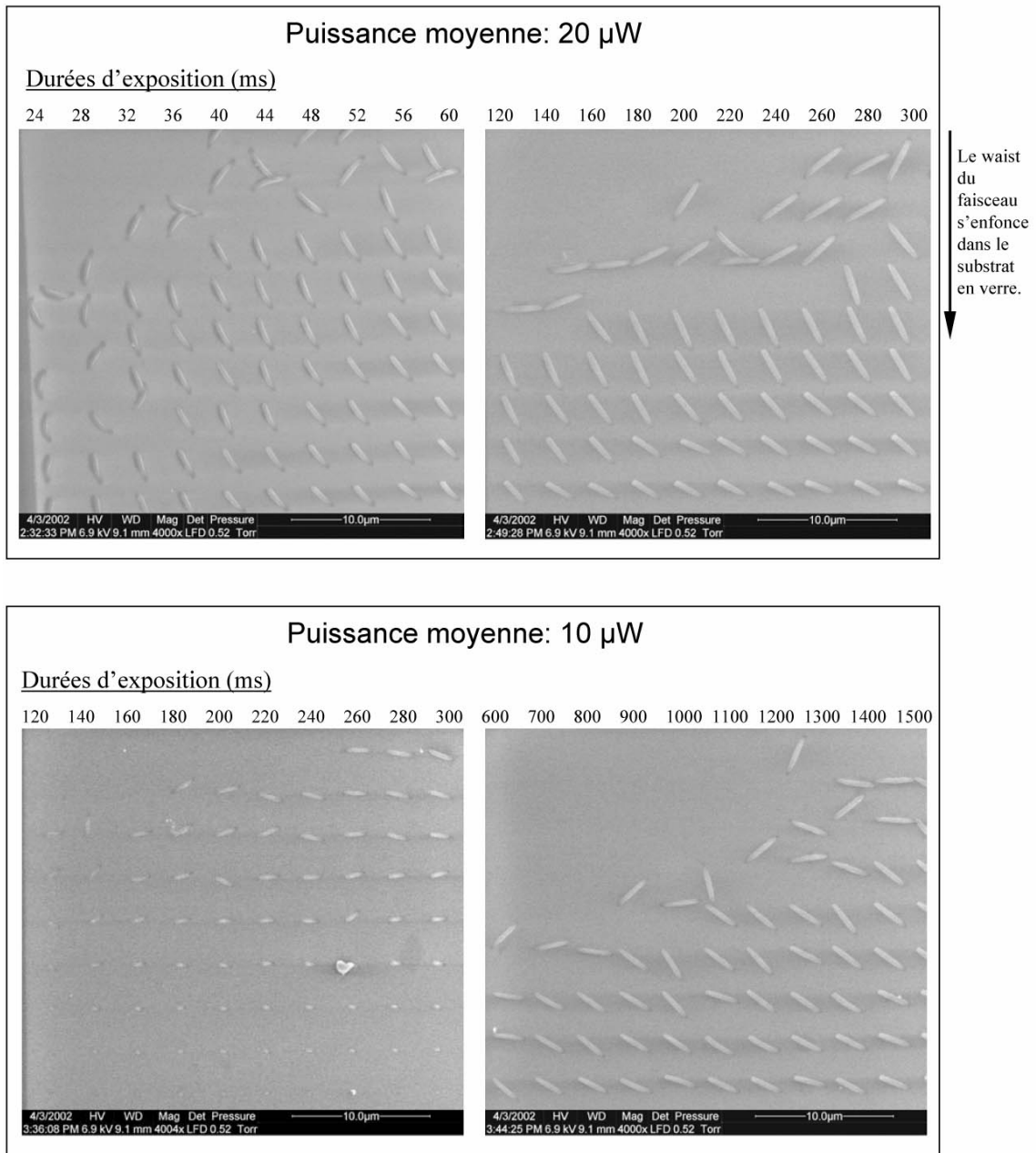


FIG. 5.17 – Exemples de plots fabriqués pour l'étude de résolution

les dimensions caractéristiques des plots fabriqués. Dans ce cas, si l'on suppose que la densité de monomères ayant réagi évolue linéairement dans le temps (nous avons vu, fig.5.7 par exemple, que c'est à peu près vrai dans toute la première partie de la réaction), on pourra écrire que le nombre de monomère consommé par unité de volume, en une position

$(r,z)$  où  $r$  est la distance radiale au centre du faisceau et  $z$  l'axe de propagation<sup>6</sup>:

$$\begin{aligned} M_{consommé} &\propto I^\alpha t_{expo} \\ &= K I_0^\alpha S(r,z)^\alpha t_{expo} \end{aligned}$$

où  $I_0$  est l'intensité maximale au point de focalisation et  $S(r,z)$  est une distribution spatiale. L'exposant  $\alpha$  peut valoir 1 ou 2 selon que la terminaison est dominée par un processus bi ou monomoléculaire. La constante de proportionnalité  $K$  dépend des concentrations en monomère et en photoinitiateur, de la section efficace d'ADP et du rendement d'initiation  $(\sigma_{2ph}, \phi)$ , des caractéristiques temporelles du laser  $(\tau_p, f)$  et des constantes cinétiques  $(k_p, k_t)$ .

Nous allons de nouveau postuler que ce nombre de monomères convertis (/u.volume) doit atteindre un seuil  $M_{seuil}$  pour que la structure résiste au lavage par le solvant, afin d'aboutir à une relation entre l'intensité, le temps d'exposition et les dimensions (largeur, hauteur) du plot. Dans la suite, nous analyserons la largeur (à  $z=0$ ) et la hauteur (à  $r=0$ ) de façon séparée.

### Largeur

Examinons tout d'abord l'évolution de la largeur des plots. On se rappelle que la distribution d'intensité en fonction de la distance radiale peut être approximée par une gaussienne avec une bonne précision (voir figure 3.4). On peut donc s'attendre à une dépendance de la largeur des plots en fonction du temps d'exposition:

$$largeur \propto w_0 \sqrt{\frac{2}{\alpha} \ln\left(\frac{K}{M_{seuil}} I_0^\alpha t_{expo}\right)}$$

On peut aussi écrire cette largeur en fonction de la puissance moyenne qui est la grandeur accessible par la mesure.

$$largeur \propto w_0 \sqrt{\frac{2}{\alpha} \ln\left(\frac{K'}{w_0^{2\alpha} M_{seuil}} P^\alpha t_{expo}\right)} \quad (5.11)$$

Pour des faibles intensités, cette formule permet un ajustement satisfaisant des mesures expérimentales, comme on le voit sur la figure 5.18 qui correspond à une puissance moyenne de  $P=10\mu\text{W}$ . Ce fit est effectué avec  $\alpha=2$  et donne une valeur raisonnable pour le waist du faisceau ( $w_0 \simeq 0,23\mu\text{m}$ ). Comme précédemment, il semble que le processus de terminaison soit principalement de nature monomoléculaire.

Il en est cependant différemment lorsque les plots sont fabriqués avec des puissances laser plus importantes. En effet, l'allure de la courbe change totalement. Les évolutions des largeurs en fonction du temps d'exposition pour plusieurs puissances moyennes allant de  $10\mu\text{W}$  à  $220\mu\text{W}$  sont représentées sur la figure 5.19.

6. Nous négligeons l'extinction du faisceau dans la direction de propagation car il s'agit d'absorption à 2 photons et les objets considérés n'ont qu'une longueur de quelques microns

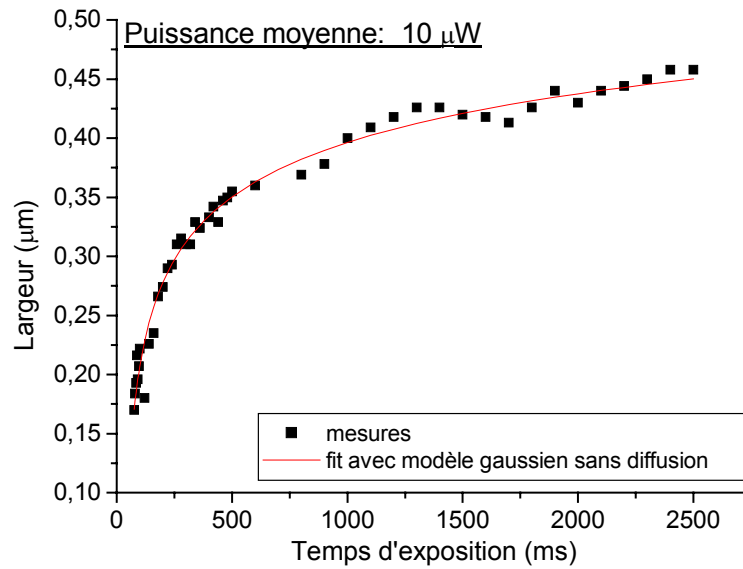


FIG. 5.18 – Évolution de la largeur des plots en fonction du temps d'exposition pour une puissance moyenne  $P=10 \mu\text{W}$ : mesures expérimentales et ajustement d'après l'équation 5.11

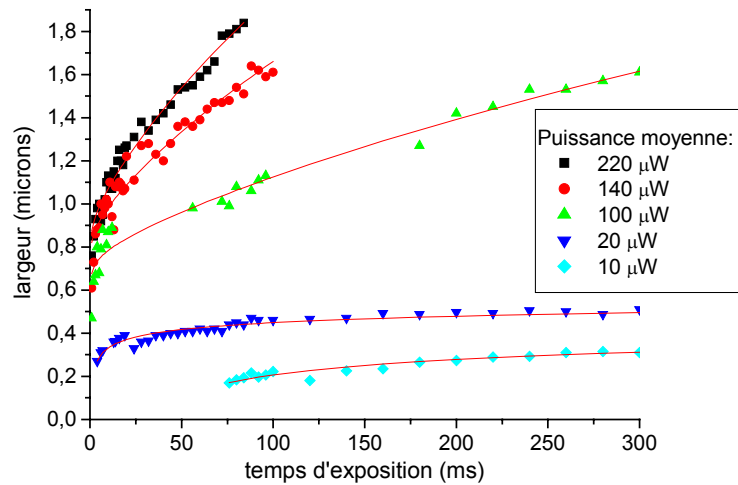


FIG. 5.19 – Évolution de la largeur des plots en fonction du temps d'exposition pour des puissances moyennes croissantes. Les lignes continues sont présentes pour guider le regard.

À puissance élevée, on ne peut plus fitter la courbe par une racine carrée de logarithme, comme ce qui était prévu par le modèle simple adopté jusqu'à présent. Les choses se passent comme s'il y avait un élargissement de la zone irradiée avec le temps d'exposition. Ces observations nous poussent à abandonner notre hypothèse de localité: la diffusion des

radicaux semble devenir un effet important, lorsque la puissance laser augmente. Cela s'explique par la conjonction de plusieurs phénomènes:

- la concentration de radicaux générés devient si grande qu'ils ne réagissent pas tous dans le petit volume où ils sont créés mais certains ont le temps de diffuser latéralement dans la résine non-exposée,
- l'énergie incidente peut provoquer un échauffement local qui favorise des diffusions plus rapides.

Quelque soit le plus important de ces deux phénomènes, leur conséquence se traduira par une augmentation de la vitesse de diffusion (exprimée par le coefficient de diffusion  $D$  dans la loi de Fick). En effet, si l'on considère que le taux de création de radicaux devient très rapide par rapport à la réaction avec le monomère, cela signifie que la longueur moyenne des chaînes en croissance sera diminuée. De telles chaînes radicalaires, plus courtes, sont plus mobiles et auraient une plus grande facilité à diffuser. Ce phénomène est illustré sur la figure 5.20. De même, lors d'un échauffement local, le coefficient de diffusion se trouvera augmenté. La dépendance exacte de  $D$  en fonction de la masse moléculaire dans un milieu polymérique (constitué de grosses molécules) est un problème auquel ont été consacrés beaucoup d'efforts [190]. Le modèle de base actuellement utilisé (modèle de reptation) donne une dépendance en l'inverse du carré de la masse moléculaire [191]:

$$D \propto k_B T / \overline{M}^2$$

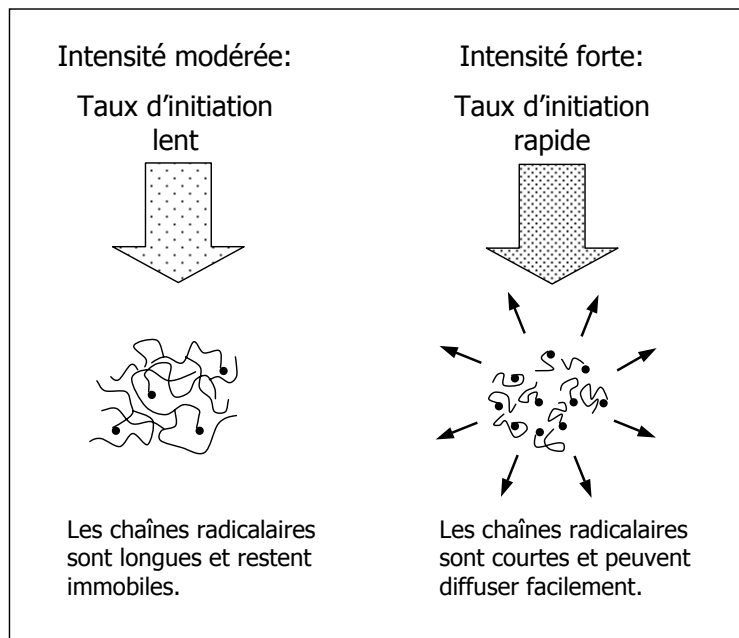


FIG. 5.20 – Origine de l'augmentation de la diffusion pour les fortes puissances lumineuses

Nous négligeons l'effet de l'échauffement et ne considérons que l'augmentation du taux d'initiation et son effet sur la masse moléculaire des radicaux. La masse moléculaire moyenne des chaînes de polymère est proportionnelle au rapport du nombre de monomères consommés par le nombre de radicaux générés:  $\bar{M} \propto \frac{R_p}{R_i}$ . Comme nous nous plaçons dans une situation où les chaînes radicalaires peuvent diffuser (avec un temps caractéristique plus rapide que celui de la réaction de polymérisation), la recombinaison bimoléculaire est prédominante et on pourra supposer  $R_p \propto \sqrt{R_i}$  contrairement à nos observations précédentes correspondant à des intensités incidentes plus modérées. Ainsi on aura

$$\bar{M} \propto 1/\sqrt{R_i} \propto 1/\sqrt{I_0}$$

donc  $D \propto I_0^2$

Pour expliquer les allures des courbes de la figure 5.19, nous proposons dans la suite une approche très approximative, pour éviter de résoudre les équations différentielles spatio-temporelles qui font toute la difficulté des problèmes de diffusion. Nous supposons donc que la polymérisation a lieu de la façon suivante: pendant le temps d'exposition, les radicaux sont créés et diffusent (on ne considère pas explicitement leurs réactions avec le monomère). Au bout de la durée d'exposition, le processus de diffusion s'arrête, les radicaux résiduels étant très rapidement piégés dans le réseau polymère. Chaque radical généré est supposé réagir avec le même nombre moyen de monomères, ce qui nous permet de dire que la quantité de polymère obtenu finalement est proportionnelle à la concentration de radicaux. La concentration de radicaux créés pendant  $t_{expo}$  si l'on ne considère pas la diffusion:

$$[M^\bullet] = \Gamma I_0^2 \exp\left(-\frac{4r^2}{w_0^2}\right) t_{expo} \quad \text{où} \quad \Gamma = \phi \frac{\sigma_{2ph}[A]\tau_p f}{2(\hbar\omega)^2}$$

Pour prendre en compte le phénomène de diffusion, nous considérerons un élargissement du profil de concentration de  $2\sqrt{Dt_{expo}}$ . Cette affirmation n'est pas très rigoureuse: un tel élargissement est effectivement obtenu en résolvant la "seconde loi de Fick" en une dimension ( $c$  est la concentration,  $z$  la coordonnée d'espace et  $D$  le coefficient de diffusion):  $\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2}$  si l'on prend comme condition initiale une répartition gaussienne pour  $c$ . Cependant, dans notre cas, la génération des radicaux – qui permet de créer une distribution gaussienne de  $c$  – n'est pas préalable à la diffusion mais a lieu en même temps qu'elle. De plus, le déplacement n'est pas unidimensionnel. Nous n'avons pas voulu prendre en compte ces effets qui ajoutent des difficultés importantes à la résolution de l'équation différentielle. Voici donc l'expression de la concentration de radicaux en présence de diffusion, avec nos approximations:

$$[M^\bullet] = \Gamma \frac{I_0^2}{\sqrt{1 + 16Dt_{expo}/w_0^2}} \exp\left(-\frac{4r^2}{w_0^2 + 16Dt_{expo}}\right) t_{expo}$$

En supposant que le nombre de monomère converti en polymère est proportionnel à  $[M^\bullet]$  et qu'il doit atteindre un seuil pour que la structure subsiste au lavage, la largeur sera

donnée par (en utilisant une constante  $K$  qui contient  $\Gamma$ ):

$$largeur = w_0 \sqrt{\left(1 + \frac{16Dt_{expo}}{w_0^2}\right) \ln\left(\frac{KI_0^2 t_{expo}}{\sqrt{1 + 16Dt_{expo}/w_0^2}}\right)} \quad (5.12)$$

Nous avons utilisé cette expression pour ajuster la largeur des plots obtenus avec une puissance moyenne de  $220\mu\text{W}$ : la courbe correspondante se trouve sur la figure 5.21 et la valeur de  $D$  trouvée est de  $1,3 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ . Dans les matériaux polymères, le coefficient de diffusion est typiquement aux alentours de  $10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$  [191]. La valeur que nous avons obtenue est donc tout à fait plausible, ce qui est un bon signe pour la validité de notre modèle.

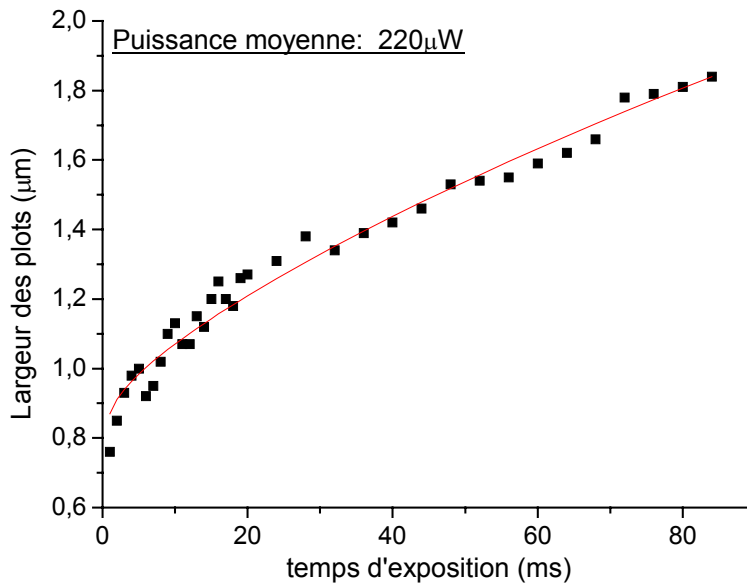


FIG. 5.21 – Évolution de la largeur des plots en fonction du temps d'exposition pour une puissance moyenne  $P=220 \mu\text{W}$ : mesures expérimentales et ajustement d'après l'équation 5.12

À l'aide de ce coefficient de diffusion, nous pouvons calculer les valeurs de  $D$  attendues pour les autres puissances laser en considérant que  $D \propto P_{moy}^2$ . Nous pouvons également ajuster individuellement les mesures expérimentales correspondant à chaque puissance moyenne, afin d'évaluer le coefficient de diffusion pour cette puissance (le paramètre  $K$  peut être ajusté librement dans ces fits). Le résultat de telles modélisations sont confrontés avec les mesures expérimentales sur la figure 5.22. Ci-dessous, nous présentons la comparaison entre les coefficients de diffusion calculés à partir des données à  $P_{moy}=220\mu\text{W}$  et dérivés des fits effectués indépendamment pour chaque puissance:



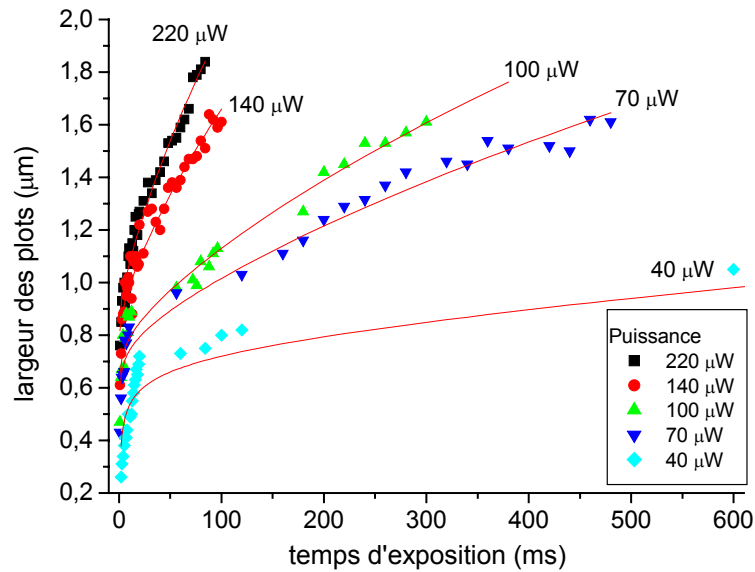


FIG. 5.22 – Largeur des plots en fonction du temps d'exposition pour plusieurs puissances: mesures expérimentales et fits d'après l'équation 5.12 ( $K$  et  $D$  ne sont pas imposés)

Puissance	Coefficient de diffusion ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )	
	calculé à partir de $220\mu\text{W}$	mesuré indépendamment
$220\mu\text{W}$	$13 \cdot 10^{-10}$	idem
$140\mu\text{W}$	$5,3 \cdot 10^{-10}$	$8 \cdot 10^{-10}$
$100\mu\text{W}$	$2,9 \cdot 10^{-10}$	$3 \cdot 10^{-10}$
$70\mu\text{W}$	$1,4 \cdot 10^{-10}$	$2 \cdot 10^{-10}$
$40\mu\text{W}$	$0,43 \cdot 10^{-10}$	$0,5 \cdot 10^{-10}$

Nous remarquons qu'en dehors de la puissance  $140\mu\text{W}$  pour laquelle la diffusion semble plus rapide que prévu, il y a un accord satisfaisant entre les deux valeurs (à 25% près). Cela signifie que l'effet d'élargissement des plots à forte puissance est effectivement imputable à l'augmentation du taux d'initiation, entraînant la présence de radicaux plus mobiles, capables de diffuser dans la résine.

Nous pouvons remarquer que le début des courbes est assez mal ajusté par l'équation 5.12. Les largeurs mesurées sont plus faibles que celles prévues par le calcul, pour une exposition courte. Ce n'est pas surprenant: dans le calcul, la durée de la diffusion est surestimée puisqu'elle est prise égale à  $t_{expo}$  alors qu'il n'y a pas encore de radicaux au début du temps d'irradiation. L'erreur qui provient de cette approximation est davantage visible aux temps d'exposition courts.

### Hauteur

Nous examinons maintenant l'évolution de la hauteur des plots. Nous ne disposons de mesures que pour les puissances les plus faibles ( $20\mu\text{W}$  et  $10\mu\text{W}$ ). Comme pour la

largeur, nous essayons tout d'abord, dans un modèle "local", d'interpréter les dimensions du polymère formé comme découlant uniquement de la distribution d'intensité incidente. Bien que l'on ait vu au paragraphe 3.2.1 qu'une approche diffractive fournit une distribution d'intensité en carré de sinus cardinal, nous utiliserons un profil gaussien pour ajuster les courbes, car les zéros de la figure de diffraction sont très gênants pour les fits et ils ne jouent pas de rôle primordial dans la polymérisation. Dans le modèle "local", nous pouvons donc écrire, de la même façon que l'équation 5.11:

$$hauteur = 2Z_R \sqrt{\frac{P}{w_0^2} \left( \frac{K' t_{expo}}{M_{seuil}} \right)^{1/\alpha} - 1} \quad (5.13)$$

avec  $Z_R = \pi w_0^2 n / \lambda_0$ .

Les mesures ainsi qu'un ajustement avec cette équation ( $\alpha=2$ ) pour les puissances  $20 \mu\text{W}$  et  $10 \mu\text{W}$  sont présentés sur la figure 5.23. Il y a globalement un accord satisfaisant<sup>7</sup>. Cependant, la constante  $K'/M_{seuil}$  déterminée à partir de ces fits est différente de celles obtenues par ajustement de la largeur des plots aux mêmes puissances. On a l'impression que le seuil de polymérisation est plus faible dans la direction de la hauteur (d'un facteur 3 pour  $10 \mu\text{W}$  et 2 pour  $20 \mu\text{W}$ ) et on obtient des plots dont la forme est plus allongée que ce que laisse prévoir la distribution d'intensité du faisceau d'excitation.

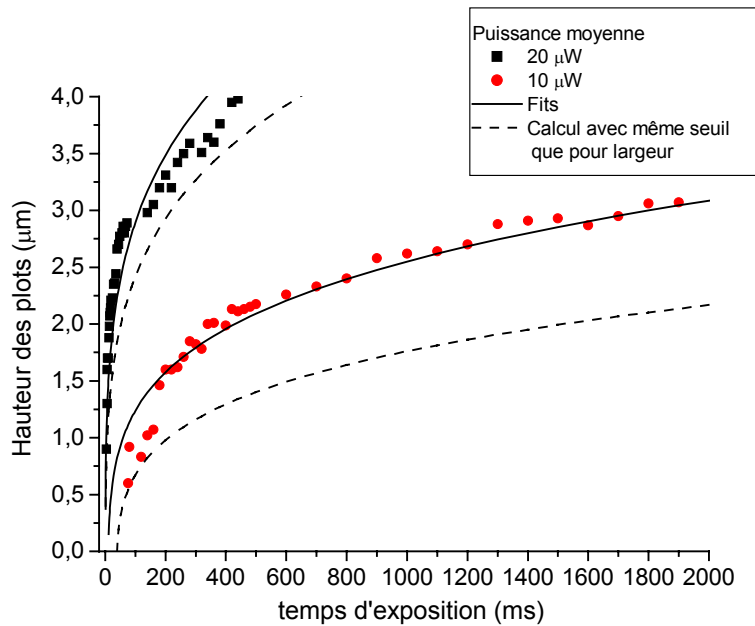


FIG. 5.23 – Hauteur des plots en fonction du temps d'exposition pour des puissances de  $20 \mu\text{W}$  et  $10 \mu\text{W}$ : mesures expérimentales, fits d'après l'équation 5.13 et calcul en utilisant le seuil trouvé sur les mesures de largeur.

7. L'écart sur la fin de la courbe à  $P=20 \mu\text{W}$  provient de ce que les plots mesurés ont été formés trop proches du substrat de verre, ce qui leur donne une longueur apparente plus courte.

Nous pensons qu'il est probable que cet allongement des plots soit dû à un phénomène d'autofocalisation lié au changement d'indice de la résine lorsqu'elle polymérise. En effet, lorsque la résine polymérise au centre du faisceau laser, son indice augmente, créant d'abord un effet de lentille puis de guide à gradient d'indice. L'énergie lumineuse est alors confinée. Au fur et à mesure que le faisceau pénètre dans la résine, il se crée un guide en polymère qui l'empêche de diverger. Lorsque l'intensité d'excitation est bien choisie et le temps d'exposition long, ce phénomène peut se poursuivre sur de longues distances et permet de fabriquer des fibres [189]. Dans notre cas, ce phénomène est peu visible, car les temps d'exposition que nous employons sont très courts (Kewitsch [189] a montré que le guide commence à se créer après un temps d'exposition 5 à 10 fois plus longs que le temps minimal pour polymériser au centre du faisceau). De plus, comme le processus de polymérisation est basé sur l'absorption à deux photons, l'intensité du faisceau est très critique et pour que cet effet puisse prendre de l'ampleur les conditions sur l'intensité doivent être plus restrictives.

Nous avons pu observer un effet intéressant: pour des temps d'irradiation de l'ordre d'une seconde, des oscillations peuvent parfois apparaître sur le contour des plots, régulièrement espacés d'environ 320 nm. Cela pourrait être une manifestation de l'auto-guidage du faisceau d'irradiation. Par exemple, Kewitsch [189] prévoit des oscillations avec une période d'environ une longueur d'onde. La période est très dépendante des caractéristiques du matériau (évolution de l'indice en fonction des conditions d'irradiation...). Une image de tels plots est présentée sur la figure 5.24. Il y a beaucoup de défauts visibles: ils sont dus aux imperfections du faisceau laser.

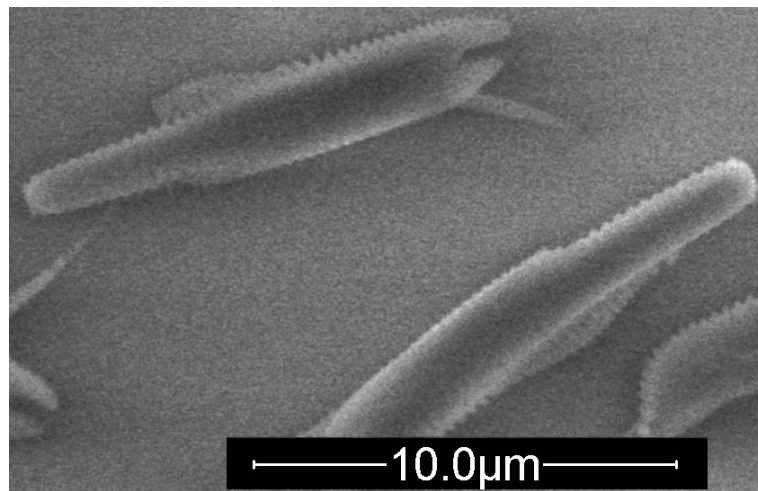


FIG. 5.24 – Image de plots avec des oscillations sur la surface (résine triacrylate contenant 3% de **CMA 104** – objectif  $\times 40$  –  $\lambda=1,064\mu\text{m}$ )

### Anisotropie de forme

Pour clore cette section, nous livrons quelques remarques sur l'anisotropie de forme, que nous définissons comme le rapport de la hauteur sur la largeur, des volumes de polymère. C'est un problème essentiel pour la micro-fabrication que de pouvoir prévoir et contrôler la forme du volume élémentaire de polymère.

Si l'on considère les courbes iso- $I^2$  d'un faisceau gaussien, le rapport hauteur/largeur à  $I^2 = I_{max}^2/A$  ( $A$  correspondrait donc au terme  $\frac{KI_0^2 t_{expo}}{M_{seuil}}$  des équations 5.11 et 5.13) s'écrit:

$$\frac{\text{hauteur}}{\text{largeur}} = \frac{2\pi n}{\lambda_0} w_0 \sqrt{\frac{\sqrt{A} - 1}{\ln(A)}}$$

La constante  $A$  représente le rapport entre la densité d'énergie déposée au centre du faisceau et celle nécessaire au seuil de polymérisation. Pour  $A$  allant de 1,01 à 100, l'anisotropie du faisceau calculée est consignée sur la figure 5.25. On remarque qu'elle ne peut descendre en-dessous de 3. Pour  $A = 100$ , la hauteur serait 6-7 fois supérieure à la largeur.

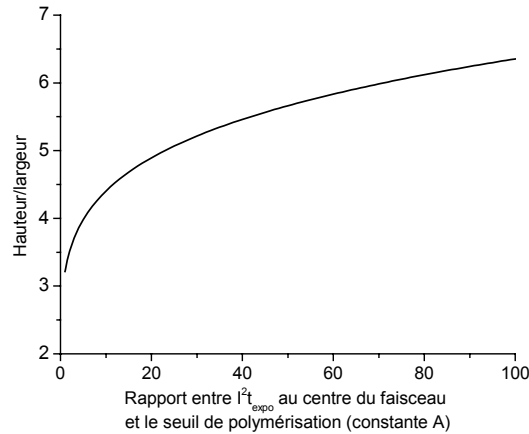


FIG. 5.25 – Calcul de l'anisotropie de forme induite par un faisceau gaussien ( $w_0=250$  nm) en ne considérant que l'effet de seuil de polymérisation

Nous avons vu que la hauteur des plots dépasse généralement la valeur prévue par ce simple calcul. Expérimentalement, nous observons des valeurs d'anisotropie comprises entre 3 et 15. Elle augmente avec le temps d'exposition jusqu'à ce que celui-ci atteigne 100-200 ms puis elle stagne dans le même intervalle de valeurs. Cela n'est valable que pour des puissances modérées, car la hauteur devient très grande pour les fortes puissances ( $>10$   $\mu$ W) et les plots sont rarement retrouvés entiers.

Nous avons cherché à déterminer expérimentalement l'évolution de l'anisotropie en fonction des deux paramètres séparés que sont le temps d'exposition et la puissance. En effet, même si en théorie (dans le cadre du modèle "local"), la valeur du produit  $P^2 t_{expo}$  détermine complètement la forme du volume obtenu, ce n'est pas strictement vrai en pratique. En particulier, on peut se poser la question de l'influence de chaque paramètre (puissance et temps d'exposition) considéré séparément.

Nous montrons sur la figure 5.26 les résultats sur l'anisotropie de plots fabriqués sur 3 échantillons composés du monomère triacrylate avec 1% de **CMA 1** (valeurs inscrites en bas des points +), 3% de **CMA 1** (valeurs inscrites en haut des points ×), et 1% de **CMA 2** (valeurs inscrites à droite des points). Le monomère utilisé étant différent, les seuils de puissances ne correspondent pas à ceux de la série de mesures analysée jusqu'à présent. Les valeurs d'anisotropie obtenues pour chaque condition d'irradiation sont placées dans un espace à 2 dimensions (puissance et temps d'exposition). Les courbes  $P^2 t_{expo} = \text{constante}$  ont été tracées dans ce plan. Le long de ces courbes, la densité d'énergie absorbée ne change pas: par conséquent, d'après notre modèle simple, le volume polymérisé ne devrait pas changer de forme ni de dimension.

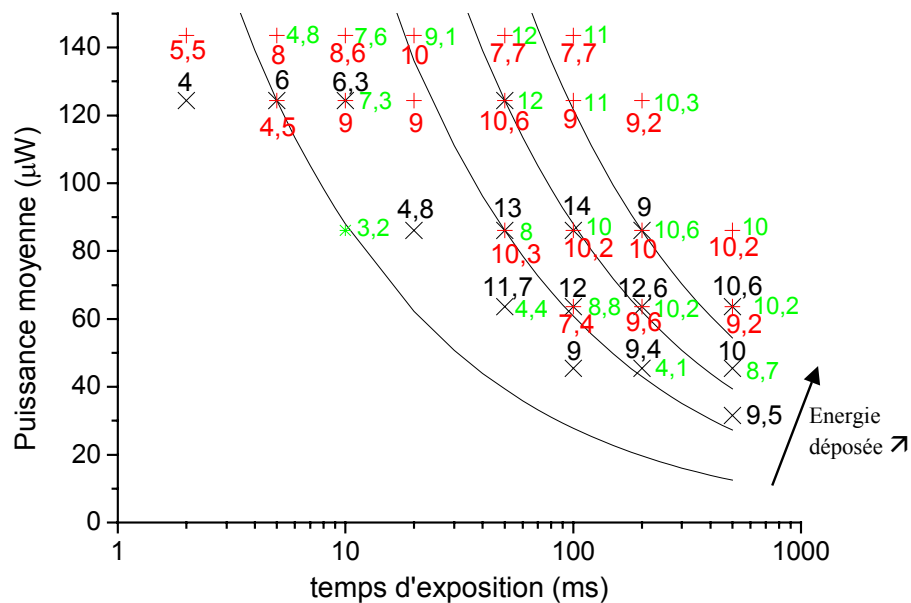


FIG. 5.26 – Mesures du rapport hauteur/largeur des plots fabriqués avec diverses conditions d'irradiation dans 3 résines différentes (voir texte)

La mauvaise qualité de ces données ne nous permet pas de procéder à des interprétations fines. Nous pouvons cependant remarquer que conformément au modèle, l'anisotropie augmente globalement lorsque le produit  $P^2 t_{expo}$  augmente. En revanche, il semble relativement difficile de conclure sur l'influence de la puissance et du temps d'exposition séparément. Le comportement semble différer selon les échantillons, mais nous n'avons pas assez de mesures pour en déduire des tendances fiables.

#### 5.4.2 Influence des caractéristiques de la résine

Dans ce paragraphe, nous utilisons les mêmes mesures que celles de la figure 5.26.

### Concentration en photoinitiateur

Nous comparons les résultats obtenus avec les mêmes puissances et temps d'exposition sur des résines contenant 1% et 3% de photoinitiateur **CMA 1**. Les points expérimentaux ainsi que des fits en utilisant le modèle de diffusion pour la largeur (équation 5.12) et le modèle "local" de base (équation 5.13 avec waist ajustable) sont présentés sur la figure 5.27.

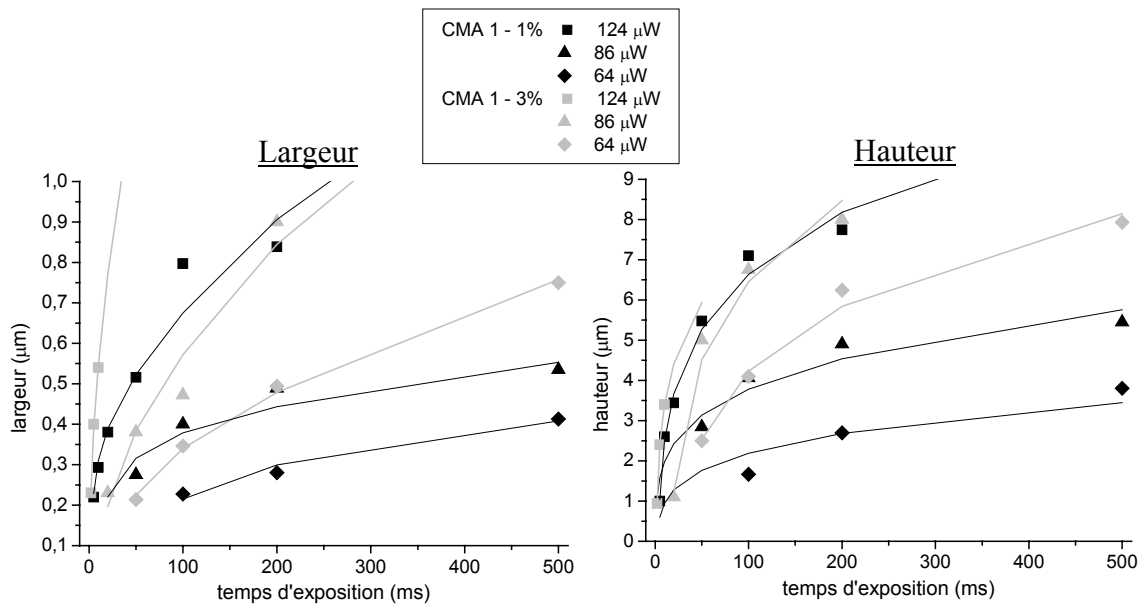


FIG. 5.27 – Comparaison de l'évolution des dimensions de plots de polymère selon la concentration en photoinitiateur: 1% et 3%

En ce qui concerne la largeur, quand on élève la concentration à 3%, on peut observer une importante accélération de la croissance des plots en fonction du temps d'exposition. D'après l'ajustement des points expérimentaux, le coefficient de diffusion  $D$  serait augmenté d'un ordre de grandeur lorsque la concentration passe de 1% à 3%. Cet effet peut s'expliquer en considérant que le coefficient de diffusion varie comme l'inverse du carré de la masse molaire des radicaux. Si la concentration de photoinitiateur est multipliée par 3, le taux de génération de radicaux sera aussi 3 fois plus rapide. Cela entraînera une diminution de la masse molaire moyenne des chaînes, d'un facteur qui dépend de si des recombinaisons bimoléculaires peuvent avoir lieu. On peut ainsi prévoir une augmentation du coefficient de diffusion d'un facteur compris entre 3 et 9. Ce raisonnement, bien que très approximatif (car ne se basant que sur des valeurs moyennes), permet de montrer que l'augmentation de  $D$  d'un ordre de grandeur que nous observons est justifiée. On devrait également observer un abaissement du seuil de polymérisation pour une plus forte concentration en photoinitiateur. Il est cependant difficile de l'affirmer ici, car le phénomène de diffusion est largement prédominant (pour la concentration 3%) ce qui ne permet pas d'évaluer les seuils.

L'évolution de la hauteur des plots présente également une croissance plus rapide avec la durée d'exposition lorsque la concentration augmente. Pour le même temps d'exposition, les plots de la résine à 3% sont 2 à 3 fois plus hauts que ceux fabriqués avec la résine 1%. Tandis que pour une concentration de 1% les points correspondant aux puissances les plus modérées (86  $\mu\text{W}$  et 64  $\mu\text{W}$ ) sont proches du modèle "local", dans le cas d'une concentration de 3% nous devons augmenter artificiellement la valeur de waist pour pouvoir obtenir un fit correct (c'est nécessaire pour tenir compte non seulement de la hauteur des plots, plus grande que prévu, mais aussi de son augmentation rapide avec la durée d'exposition). Bien que la diffusion doit être en partie responsable de cet allongement, il n'est pas exclu que l'effet d'autofocalisation puisse jouer un rôle. En particulier, on constate que l'anisotropie de forme atteint des valeurs plus fortes que pour l'échantillon à 1% aux temps d'exposition entre 50 et 200 ms (5 au lieu de 10). Le phénomène de diffusion ne suffit pas à expliquer cela. On peut penser qu'une concentration plus élevée en photoinitiateur favorise l'effet de guidage en accélérant la conversion en polymère et donc l'augmentation d'indice de réfraction.

En conclusion: quand la concentration en photoinitiateur est augmentée, on observe une amplification importante de la diffusion (le coefficient de diffusion semble avoir varié comme le carré de la concentration, dans notre cas). Les dimensions du volume polymérisé augmentent alors plus rapidement avec le temps d'irradiation qui devient un paramètre très critique dans le contrôle de la résolution.

### Nature du photoinitiateur

Nous présentons une comparaison des dimensions des plots fabriqués avec le photoinitiateur **CMA 1** ou le photoinitiateur **CMA 2** dans la figure 5.28. Les ajustements sont réalisés à partir des mêmes équations que dans le paragraphe précédent. On se rappelle que le photoinitiateur **CMA 2** possède une section efficace d'absorption à deux photons plus forte ce qui abaisse le seuil de polymérisation.

Les courbes illustrant l'évolution de la largeur révèlent des caractéristiques très intéressantes. En effet, les points relatifs au **CMA 2** sont en-dessous de ceux du **CMA 1** pour les puissances les plus élevées (143 et 124  $\mu\text{W}$ ). Puis, ils passent au-dessus pour les puissances plus faibles (86 et 64  $\mu\text{W}$ ). Ces observations indiquent que, lorsque la largeur est contrôlée par le phénomène de diffusion c'est-à-dire à forte intensité, le **CMA 2** fournit des structures plus fines, mais en revanche, lorsque c'est l'effet de seuil local qui gouverne les dimensions latérales, les plots obtenus avec le **CMA 2** sont plus épais. Ce dernier comportement (à puissance faible) est compréhensible, puisque le **CMA 2** améliore la photosensibilité de la résine, ce qui abaisse le seuil de polymérisation et permet donc la polymérisation sur un volume plus grand. Pour les puissances les plus élevées, la résine contenant du **CMA 2** a un coefficient de diffusion  $D$  plus bas d'un facteur 2,5 à 143  $\mu\text{W}$  et 1,3 à 124  $\mu\text{W}$ . Il est possible que cela soit lié à une différence de réactivité vis-à-vis du monomère entre les espèces radicalaires créées par les 2 initiateurs. En fait, nous avons des raisons de penser

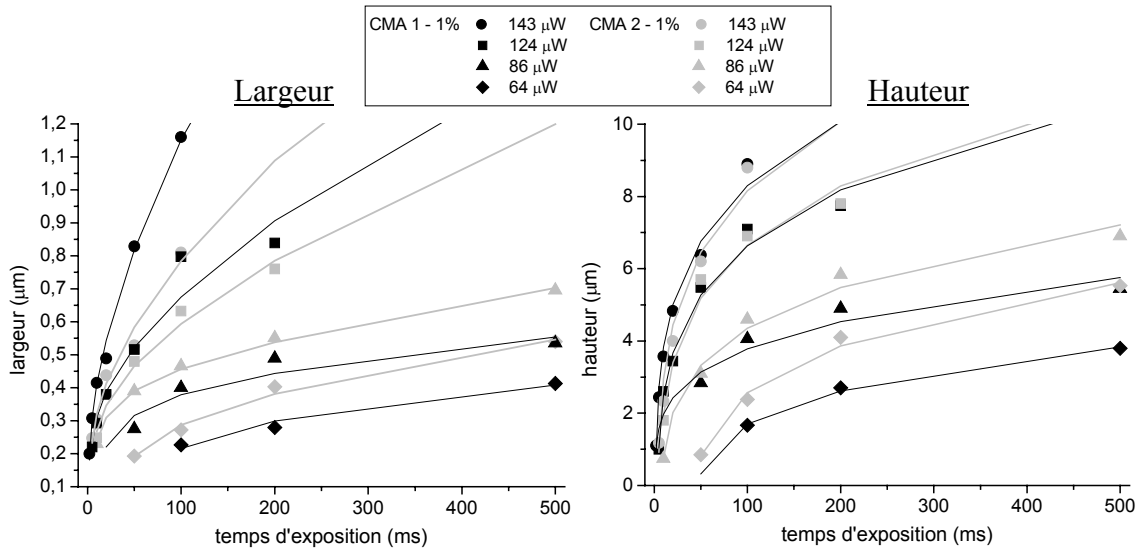


FIG. 5.28 – Comparaison de l'évolution des dimensions de plots de polymère selon le photoinitiateur utilisé: **CMA 1** ou **CMA 2**

que les radicaux issus de **CMA 2** sont peu réactifs<sup>8</sup>: le radical cation dérivé de **CMA 2** est plus stable car, comme il a une géométrie plane, son électron manquant est délocalisé sur toute la molécule. Dans ce cas, les réactions de terminaison (en particulier avec les radicaux primaires) sont moins probables, ce qui entraîne la formation de chaînes radicalaires plus longues et donc moins susceptibles de diffuser. C'est donc une explication plausible de ce que l'on observe.

En ce qui concerne l'évolution de la hauteur, les points relatifs aux 2 initiateurs se confondent pour les puissances 143  $\mu\text{W}$  et 124  $\mu\text{W}$ . Pour les deux puissances suivantes, les 2 courbes se séparent aux longs temps d'exposition et le **CMA 2** atteint des hauteurs plus importantes. L'allure des courbes suggère cependant qu'il ne s'agit pas d'un simple abaissement du seuil qui se traduirait également par un décalage horizontal de la courbe. Or, pour les temps d'exposition courts, les points relatifs aux 2 photoinitiateurs sont confondus. Par conséquent, il semble qu'il s'agisse d'une conséquence de l'autofocalisation, puisqu'elle se manifeste aux temps d'exposition longs. Le seuil de polymérisation plus bas du **CMA 2** fait apparaître ce phénomène plus tôt.

En conclusion: les caractéristiques du photoinitiateur ont une influence sur la résolution de la polymérisation, non seulement à cause des variations sur l'énergie seuil de polymérisation, mais aussi à travers la réactivité des radicaux créés qui peut modifier la cinétique des phénomènes de diffusion.

8. Nous avons vu que les résines contenant du **CMA 2** sont moins efficaces pour les étapes qui suivent l'excitation à 2 photons: génération de radicaux et réaction avec le monomère. Or, des mesures de potentiel d'oxydation montrent que le **CMA 2** est un meilleur donneur que le **CMA 1**, ce qui signifierait que le transfert de charge permettant de générer des radicaux est plus efficace pour **CMA 2**. Le défaut serait donc plutôt au niveau de la réactivité des radicaux obtenus.



**Remarque finale**

Tout au long de cette étude de résolution, les dimensions des plots les plus petits que nous avons pu observer ont valu: **200 nm de diamètre et 700 nm de long**. Cependant, cela ne signifie pas qu'il est impossible d'atteindre des résolutions plus fines lors de la fabrication d'objets. En effet, nos tests ont consisté à former des plots indépendants les uns des autres: lors du lavage, les plots les plus petits ont tendance à être facilement emportés. S'il ne reste rien de visible (à énergie très faible), on ne peut pas conclure qu'il y a pas eu polymérisation: des plots de petite taille ont pu se former et avoir disparu au lavage. Lorsque l'on fabrique un objet, les différentes parties sont reliées et ce problème ne se pose pas. Pour s'approcher de la limite de résolution, il faudrait concevoir des tests basés sur des formes différentes, par exemple des lignes.



## Conclusion de la seconde partie

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à la polymérisation activée par absorption à deux photons. Celle-ci représente une nouvelle technique de fabrication de micro-objets tridimensionnels qui se distingue par une grande facilité de mise en œuvre et une résolution descendant jusqu'à la centaine de nanomètres.

Nous avons poursuivi 3 directions principales dans ce travail:

1. Tout d'abord, nous avons développé de nouveaux photoinitiateurs adaptés à une excitation à deux photons, car les photoinitiateurs commerciaux sont optimisés pour l'irradiation à un photon dans l'UV et n'absorbent que très peu à deux photons. De bons initiateurs doivent essentiellement posséder deux qualités: une forte section efficace d'absorption à deux photons et un mécanisme efficace par lequel l'énergie de la molécule excitée pourra servir à la formation de radicaux capables d'initier les réactions de polymérisation. Pour caractériser les photoinitiateurs, il faut donc évaluer d'une part leur propriétés d'absorption à deux photons et d'autre part, leur efficacité d'initiation. Nous avons donc mesuré les sections efficaces d'absorption à deux photons de nos molécules en solution par fluorescence. Puis, une procédure de test de l'efficacité de polymérisation des résines, dans les conditions de micro-fabrication, a été mise en place pour déterminer la photosensibilité des résines et les performances en initiation de nos molécules. Grâce à cet outil de caractérisation, on peut entreprendre des approches d'ingénierie moléculaire pour améliorer la capacité d'initiation des composés.
2. Notre deuxième objectif a été de montrer que la polymérisation initiée par absorption à deux photons est une méthode prometteuse pour les applications, dans la limite où elle est économique en moyens et d'une grande flexibilité. Jusqu'à présent, la plupart des expériences de photopolymérisation à deux photons a nécessité l'utilisation de lasers femtoseconde onéreux en raison des faibles sensibilités à deux photons des résines commerciales, ce qui a limité les perspectives de cette méthode. Avec nos photoinitiateurs, des objets de taille micrométrique et de résolution  $\sim 200$  nm ont été fabriqués avec un micro-laser Nd-YAG nanoseconde très bon marché, ce qui démontre que cette technique est peu coûteuse et pourrait être employée dans des contextes et pour des applications diverses.
3. Enfin, il nous a semblé utile de mieux comprendre les phénomènes qui régissent la photopolymérisation autant du point de vue temporel que du point de spatial, ainsi

que la façon dont elle dépend des paramètres d'irradiation. En effet, les dimensions et les propriétés mécaniques des objets fabriqués pourraient ainsi être déterminées. Du point de vue temporel, la mauvaise connaissance des constantes de temps de terminaison dans les milieux de faible mobilité (comme la résine que nous utilisons) rend difficile les tentatives de modélisation. Nous avons pu observer que dans notre cas, contrairement à ce que l'on considère couramment en polymérisation radicalaire, le mécanisme de terminaison dominant n'est pas une réaction entre 2 radicaux mais une occlusion des radicaux un par un. Du point de vue spatial, en mesurant les dimensions des plots de polymère produits en fonction des énergies et des durées d'irradiation, on remarque que le modèle simple qui consiste à penser que le polymère peut se former là où l'intensité laser est suffisante pour que l'on dépasse un seuil de polymérisation, est valable pour des puissances laser modérées. Pour les puissances fortes, le phénomène de diffusion des radicaux devient non-négligeable, et cause un élargissement plus rapide du volume polymérisé en fonction de temps.

Notre travail a permis de mettre en place la méthode de micro-fabrication par photopolymérisation à deux photons et d'en dégager quelques caractéristiques. Il sera poursuivi dans des directions différentes. D'une part, des études plus approfondies des mécanismes d'initiation seront entreprises afin de mieux comprendre les résultats que nous avons obtenus sur l'efficacité d'initiation de ces 2 premières séries de molécules. On pourrait ainsi en tirer quelques règles d'ingénierie de photoinitiateurs, afin d'évoluer vers de nouvelles molécules possédant de meilleures propriétés d'initiation. D'autre part, les possibilités de fabrication seront mises à profit pour l'obtention de micro-machines fonctionnelles, commandées par la lumière: micro-hélices, engrenages, micro-pompes dans micro-canaux... Dans le cadre de ce nouveau projet, nous avons commencé à fabriquer des hélices dont l'axe peut être piégé dans une pince optique (figure 5.29). Leur forme est conçue pour qu'elles positionnent leur pale la plus longue suivant la direction de la polarisation du faisceau de piégeage: on pourrait alors les mettre en rotation en tournant la polarisation.

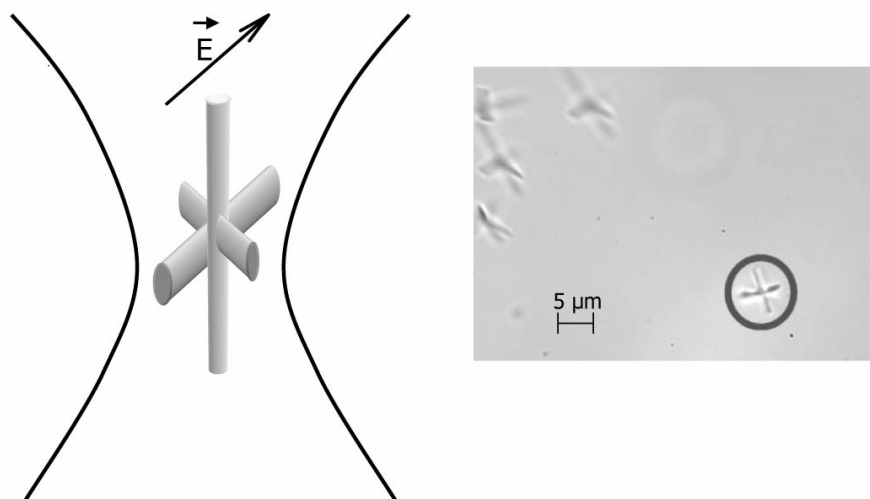


FIG. 5.29 – *Projet d'hélices photocommandées: à gauche, le modèle d'hélice; à droite, quelques hélices (flottant dans le solvant) dont une est piégée dans la pince optique.*



# Bibliographie

- [1] J. Zyss and D. Chemla, eds., *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*. New York: Academic Press, 1987.
- [2] J. Zyss, ed., *Molecular nonlinear optics: materials, physics, and devices*. San Diego: Academic Press, 1994.
- [3] C. Bosshard, K. Sutter, P. Prêtre, J. Hulliger, M. Flörsheimer, P. Kaatz, and P. Günter, *Organic Nonlinear Optical Materials*. Amsterdam: Gordon and Breach Science, 1995.
- [4] F. Kajzar and J. Swalen, eds., *Organic thin films for waveguiding nonlinear optics*. Amsterdam: Gordon and Breach, 1996.
- [5] P. Günter, ed., *Nonlinear Optical Effects and Materials*. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2000.
- [6] C. Bosshard, M. Bösch, I. Liakatas, M. Jäger, and P. Günter, "Second-order nonlinear optical organic materials," in *Nonlinear Optical Effects and Materials* (P. Günter, ed.), pp. 163–299, Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2000.
- [7] K. Singer, S. Hubbard, A. Schober, L. Hayden, and K. Johnson, "Second harmonic generation," in *Characterization techniques and tabulations for organic nonlinear optical materials* (M. Kuzyk and C. Dirk, eds.), pp. 311–513, New York: Mark Dekker, 1998.
- [8] J. Zyss and J. Oudar, "Relations between microscopic and macroscopic lowest-order optical nonlinearities of molecular crystals with one- or two-dimensional units," *Phys. Rev. A*, vol. 26, pp. 2028–2048, 1982.
- [9] J. Stevenson, "The linear electro-optic coefficients of meta-nitroaniline," *J. Phys. D*, vol. 6, pp. L13–16, 1973.
- [10] G. Knöpfle, C. Bosshard, R. Schlessler, and P. Günter, "Optical, nonlinear optical, and electrooptical properties of 4'-nitrobenzylidene-3-acetamino-4-methoxyaniline (mnba) crystals," *IEEE J. Quantum Electron.*, vol. 30, pp. 1303–1312, 1994.
- [11] K. Singer, J. Sohn, and S. Lalama, "Second harmonic generation in poled polymer films," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 49, pp. 248–250, 1986.
- [12] J. Nye, ed., *Physical properties of crystals: their representation by tensors and matrices*. Oxford: Clarendon Press, 1985.
- [13] S. Kielich, "Optical second-harmonic generation by electrically polarized isotropic media," *IEEE J. Quant. Electron.*, vol. QE-5, pp. 562–568, 1969.

- [14] K. Singer and L. King, "Relaxation phenomena in polymer nonlinear optical materials," *J. Appl. Phys.*, vol. 70, pp. 3251–3255, 1991.
- [15] I. Teraoka, D. Jungbauer, B. Reck, D. Yoon, R. Twieg, and C. Willson, "Stability of nonlinear optical characteristics and dielectric relaxations of poled amorphous polymers with main-chain chromophores," *J. Appl. Phys.*, vol. 69, pp. 2568–2576, 1991.
- [16] A. Dhinojwala, G.K. Wong, and J.M. Torkelson, "Rotational reorientation dynamics of nonlinear optical chromophores in rubbery and glassy polymers:  $\alpha$ -relaxation dynamics probed by second harmonic generation and dielectric relaxation," *Macromolecules*, vol. 26, pp. 5943–5953, 1993.
- [17] G. Williams and D. Watts, "Non-symmetrical dielectric relaxation behaviour arising from a simple empirical decay function," *Trans. Faraday. Soc.*, vol. 66, pp. 80–85, 1970.
- [18] H. Scher, M. Shlesinger, and J. Bendler, "Time-scale invariance in transport and relaxation," *Physics Today*, vol. 44, pp. 26–34, 1991.
- [19] M. Eich, H. Looser, D. Yoon, R. Twieg, G. Bjorklund, and J. Baumert, "Second-harmonic generation in poled organic monomeric glasses," *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 6, pp. 1590–1597, 1989.
- [20] M. Eich, A. Sen, H. Looser, G. Bjorklund, J. Swalen, R. Twieg, and D. Yoon, "Corona poling and real time second-harmonic generation study of a novel covalently functionalized amorphous nonlinear optical polymer," *J. Appl. Phys.*, vol. 66, pp. 2559–2567, 1989.
- [21] M. Williams, R. Landel, and J. Ferry, "The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass-forming liquids," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 77, pp. 3701–3707, 1955.
- [22] M. Stähelin, C. Walsh, D. Burland, R. Miller, R. Twieg, and W. Volksen, "Orientational decay in poled second-order nonlinear optical guest-host polymers: temperature dependence and effects of poling geometry," *J. Appl. Phys.*, vol. 73, pp. 8471–8479, 1993.
- [23] C. Walsh, D. Burland, V. Lee, R. Miller, B. Smith, R. Twieg, and W. Volksen, "Orientational relaxation in electric field poled guest-host and side-chain polymers below  $T_g$ ," *Macromolecules*, vol. 26, pp. 3720–3722, 1993.
- [24] N. Tirelli, U. Suter, A. Altomare, R. Solaro, F. Ciardelli, S. Follonier, C. Bosshard, and P. Günter, "Structure-activity relationship of new nonlinear optical organic materials based on push-pull azo dyes. 3. guest-host systems," *Macromolecules*, vol. 31, pp. 2152–2159, 1998.
- [25] Y. Cai and A. Jen, "Thermally stable poled polyquinoline thin film with very large electro-optic response," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 67, pp. 299–301, 1995.
- [26] A. Nahata, C. Wu, C. Knapp, V. Lu, J. Shan, and J. Yardley, "Thermally stable polyester polymers for second-order nonlinear optics," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 64,



- pp. 3371–3373, 1994.
- [27] M. Dörr, R. Zentel, M. Sprave, J. Vydra, and M. Eich, “Nlo-polymers containing tert-butyloxycarbonyl protecting groups. modification after processing leading to thermally stable nonlinear optical materials,” *Adv. Mater.*, vol. 9, p. 225, 1997.
- [28] K. Wong and A.-Y. Jen, “Thermally stable poled polyimides using heteroaromatic chromophores,” *J. Appl. Phys.*, vol. 75, pp. 3308–3310, 1994.
- [29] P. Cahill, C. Seager, M. Meinhardt, A. Beuhler, D. Wargowski, K. Singer, T. Kolwalczyk, and T. Kosc, “Polyimide-based electrooptic materials,” *Proc. SPIE*, vol. 2025, pp. 48–55, 1993.
- [30] M. Eich, B. Reck, D. Yoon, C. Willson, and G. Bjorklund, “Novel second-harmonic nonlinear optical polymers via chemical cross-linking-induced vitrification under electric field,” *J. Appl. Phys.*, vol. 66, pp. 3241–3247, 1989.
- [31] Y. Shi, P. Ranon, W. Steier, C. Xu, B. Wu, and L. Dalton, “Improving the thermal stability by anchoring both ends of chromophores in the side-chain nonlinear optical polymers,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 63, pp. 2168–2170, 1993.
- [32] D. Jungbauer, B. Reck, R. Twieg, D. Yoon, C. Willson, and J. Swalen, “Highly efficient and stable nonlinear optical polymers via chemical cross-linking under electric field,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 56, pp. 2610–2612, 1990.
- [33] Y. Shi, W. Steier, M. Chen, L. Yu, and L. Dalton, “Thermosetting nonlinear optical polymer: Polyurethane with disperse red 19 side groups,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 60, pp. 2577–2579, 1992.
- [34] L. Yu, W. Chan, S. Dikshit, Z. Bao, Y. Shi, and W. Steier, “Thermally curable second-order nonlinear-optical polymer,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 60, pp. 1655–1657, 1992.
- [35] W. Gibbons, R. Grasso, M. O’Brien, P. Shannon, and S. Sun, “Thermoset nonlinear optical polymers via hydrosilation of chromophores with tetramethylcyclotetrasiloxane,” *Macromolecules*, vol. 27, pp. 771–776, 1994.
- [36] J. Boogers, P. Klaase, J. de Vlieger, D. Alkema, and A. Tinnemans, “Crosslinked polymer materials for nonlinear optics. 1. uv-cured acrylic monomers bearing azobenzene dyes,” *Macromolecules*, vol. 27, pp. 197–204, 1994.
- [37] J. Beecher, T. Durst, J. Frechet, A. Godt, and C. Willand, “Photo-crosslinking of a polyurethane with pendant methacryloyl-terminated 4-alkoxy-4'-sulfamoylstilbene nlo chromophores,” *Macromolecules*, vol. 27, pp. 3472–3477, 1994.
- [38] B. Mandal, Y. Chen, J. Lee, J. Kumar, and S. Tripathy, “Cross-linked stable second-order nonlinear optical polymer by photochemical reaction,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 58, pp. 2459–2460, 1991.
- [39] P. Prêtre, P. Kaatz, A. Bohren, P. Günter, B. Zysset, M. Ahlheim, M. Stähelin, and F. Lehr, “Modified polyimide side-chain polymers for electrooptics,” *Macromolecules*, vol. 27, pp. 5476–5486, 1994.

- [40] D. Yu, A. Gharavi, and L. Yu, "Highly stable copolyimides for second-order nonlinear optics," *Macromolecules*, vol. 29, pp. 6139–6142, 1996.
- [41] H. Katz, M. Schilling, T. Fang, W. R. Holland, L. King, and H. Gordon, "Head-to-tail dipolar chromophore assemblies: synthesis and enhanced electric field-induced orientation of oligomers larger than dimer," *Macromolecules*, vol. 24, pp. 1201–1204, 1991.
- [42] M. Eich, M. Ohl, R. Zentel, and W. Schulz-Hanke, "Second order nlo main chain polymers by polymerization of poled monomers," *Proc. SPIE*, vol. 2025, pp. 78–88, 1993.
- [43] G. Lindsay, R. Henry, and J. Stenger-Smith, "Advanced high-temperature polymers for integrated optical waveguides," *Proc. SPIE*, vol. 1775, pp. 425–431, 1993.
- [44] C. Xu, B. Wu, L. Dalton, P. Ranon, Y. Shi, and W. Steier, "New random main-chain, second-order nonlinear optical polymers," *Macromolecules*, vol. 25, pp. 6716 – 6718, 1992.
- [45] C. Brinker and G. Scherrer, *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. San Diego: Academic Press, 1989.
- [46] L. Klein, ed., *Sol-gel optics: processing and applications*. Boston: Kluwer Academic, 1994.
- [47] D. Avnir, D. Levy, and R. Reisfeld, "The nature of the silica cage as reflected by spectral changes and enhanced photostability of trapped rhodamine 6g," *J. Phys. Chem.*, vol. 88, pp. 5956–5959, 1984.
- [48] H.-T. Lin, E. Bescher, J. Mackenzie, H. Dai, and O. Stafsudd, "Preparation and properties of laser dye-ormosil composites," *J. Mater. Sc.*, vol. 27, pp. 5523–5528, 1992.
- [49] M. Rahn and T. King, "Comparison of laser performance of dye molecules in sol-gel, polycom, ormosil, and poly(methyl methacrylate) host media," *Appl. Opt.*, vol. 34, pp. 8260–8271, 1995.
- [50] B. Schaudel, C. Guermeur, C. Sanchez, K. Nakatani, and J. Delaire, "Spirooxazine- and spiropyran-doped hybrid organic-inorganic matrices with very fast photochromic responses," *J. Mater. Chem.*, vol. 7, pp. 61–65, 1997.
- [51] B. Darracq, M. Canva, F. Chaput, J.-P. Boilot, D. Riehl, Y. Lévy, and A. Brun, "Stable photorefractive memory effect in sol-gel materials," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 70, pp. 292–294, 1997.
- [52] R. Syms and A. Holmes, "Deposition of thick silica-titania sol-gel films on si substrates," *J. Non-Crystalline Solids*, vol. 170(3), pp. 223–233, 1994.
- [53] Y. Sorek, R. Reisfeld, I. Finkelson, and S. Ruschin, "Sol-gel glass waveguides prepared at low temperature," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 63, pp. 3356–3358, 1993.
- [54] P. Innocenzi, A. Martucci, M. Gugliemi, L. Armelao, S. Pelli, and G. Battaglin, "Optical and surface properties of inorganic and hybrid organic-inorganic silica-titania sol-gel planar waveguides," *J. Non-Crystalline Solids*, vol. 259, pp. 182–90, 1999.

- [55] P. Coudray, J. Chisham, A. Malek-Tabrizi, C.-Y. Li, M. P. Andrews, N. Peyghambarian, and S. Najafi, "Ultraviolet light imprinted sol-gel silica glass waveguide devices on silicon," *Opt. Comm.*, vol. 128, pp. 19–23, 1996.
- [56] C.-Y. Li, J. Chisham, M. P. Andrews, S. Najafi, J. Mackensie, and N. Peyghambarian, "Sol-gel integrated optical coupler by ultraviolet light imprinting," *Electronics Lett.*, vol. 31, pp. 271–272, 1995.
- [57] M. Fardad, T. Touam, P. Meshkinfam, R. Sara, X. Du, M. P. Andrews, and S. Najafi, "Uv-light imprinted bragg grating in sol-gel ridge glass waveguide with almost 100% reflectivity," *Electronics Lett.*, vol. 33, pp. 1069–1070, 1997.
- [58] E. Toussaere, J. Zyss, P. Griesmar, and C. Sanchez, "Second harmonic generation from poled organic molecules incorporated into sol-gel matrices," *Nonlinear Optics*, vol. 1, pp. 349–354, 1991.
- [59] L. Kador, R. Fischer, D. Haarer, R. Kasemann, S. Brück, H. Schmidt, and H. Dürr, "Optical second-harmonic effect of sol-gel inorganic-organic nanocomposites," *Adv. Mater.*, vol. 5(4), pp. 270–273, 1993.
- [60] Y. Nosaka, N. Tohriwa, T. Kobayashi, and N. Fujii, "Two-dimensionally poled sol-gel processing of tio<sub>2</sub> film doped with organic compounds for nonlinear optical activity," *Chem. Mater.*, vol. 5, pp. 930–932, 1993.
- [61] Y. Zhang, P. Prasad, and R. Burynski, "Second-order nonlinear optical properties of n-(4-nitrophenyl)-(s)-prolinol-doped sol-gel processed materials," *Chem. Mater.*, vol. 4, pp. 851–855, 1992.
- [62] M. Nabavi, S. Doeuff, C. Sanchez, and J. Livage, "Chemical modification of metal alkoxides by solvents: a way to control sol-gel chemistry," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 121, pp. 31–34, 1990.
- [63] K. Izawa, N. Okamoto, and O. Sugihara, "Second-order optical nonlinearities of azo chromophores covalently attached to a sol-gel matrix," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 32, pp. 807–811, 1993.
- [64] A. Bouchoux, D. Blanc, A. Trouillet, C. Plumereau, and A. Cachard, "Cerenkov-type second-harmonic generation from tio<sub>2</sub> sol-gel films doped with disperse red 1," *Nonlinear Optics*, vol. 16, pp. 291–301, 1996.
- [65] X. Li and T. King, "Spectroscopic studies of sol-gel derived organically modified silicates," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 204, pp. 235–242, 1996.
- [66] R. Jeng, Y. Chen, A. Jain, S. Tripathy, and J. Kumar, "A new guest-host system: towards stable second-order optical nonlinearity," *Opt. Comm.*, vol. 89, pp. 212–216, 1992.
- [67] R. Jeng, Y. Chen, A. Jain, J. Kumar, and S. Tripathy, "Second order optical nonlinearity on a modified sol-gel system at 100°c," *Chem. Mater.*, vol. 4, pp. 972–975, 1992.
- [68] J. Kim, J. Plawsky, R. LaPeruta, and G. Korenowski, "Second harmonic generation in organically modified sol-gel films," *Chem. Mater.*, vol. 4, pp. 249–252, 1992.

- [69] J. Kim, J. Plawsky, E. V. Wagenen, and G. Korenowski, "Effect of processing parameters and polymerization behavior on the nonlinear optical response of sol-gel materials," *Chem. Mater.*, vol. 5, pp. 1118–1125, 1993.
- [70] C. Sanchez, B. Lebeau, and B. Viana, "NLO and luminescent properties of hybrid siloxane-oxide coatings," *Proc. SPIE*, vol. 2288, pp. 227–238, 1994.
- [71] B. Lebeau, J. Maquet, C. Sanchez, E. Toussaere, R. Hierle, and J. Zyss, "Relaxation behaviour of NLO chromophores grafted in hybrid sol-gel matrices," *J. Mater. Chem.*, vol. 4(12), pp. 1855–1860, 1994.
- [72] D. Riehl, F. Chaput, Y. Lévy, J.-P. Boilot, F. Kajzar, and P.-A. Chollet, "Second-order optical nonlinearities of azo chromophores covalently attached to a sol-gel matrix," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 245, pp. 36–40, 1995.
- [73] Z. Yang, C. Xu, B. Wu, L. Dalton, S. Kalluri, W. Steier, Y. Shi, and J. Bechtel, "Anchoring both ends of chromophores into sol-gel networks for large and stable second-order optical nonlinearities," *Chem. Mater.*, vol. 6, pp. 1899–1901, 1994.
- [74] S. Kalluri, W. Steier, Z. Yang, C. Xu, B. Wu, L. Dalton, Y. Shi, and J. Bechtel, "Enhancement of electro-optic properties and temperature stability in sol-gel polymer thin films," *Proc. SPIE*, vol. 2285, pp. 69–75, 1994.
- [75] S. Kalluri, Y. Shi, W. Steier, Z. Yang, C. Xu, B. Wu, and L. Dalton, "Improved poling and thermal stability of sol-gel nonlinear optical polymers," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 65(21), pp. 2651–2653, 1994.
- [76] B. Lebeau, C. Sanchez, S. Brasselet, and J. Zyss, "Effect of processing parameters on second order nonlinearities of azo dye grafted hybrid sol-gel coatings," in *Better Ceramics Through Chemistry VII* (B. Coltrain, C. Sanchez, D. Schaefer, and G. Wilkes, eds.), vol. 435, pp. 395–401, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 1996.
- [77] B. Lebeau, C. Sanchez, S. Brasselet, J. Zyss, G. Froc, and M. Dumont, "Large second-order optical nonlinearities in azo dyes grafted hybrid sol-gel coatings," *New J. Chem.*, vol. 20(1), pp. 13–18, 1996.
- [78] B. Lebeau, S. Brasselet, J. Zyss, and C. Sanchez, "Large second-order optical nonlinearities in azo dyes grafted hybrid sol-gel coatings," *Chem. Mater.*, vol. 9, pp. 1012–1020, 1997.
- [79] D. Blanc, P. Peyrot, C. Sanchez, and C. Gonnet, "Nonlinear hybrid materials: a potential for integrated light sources," *Opt. Eng.*, vol. 37(4), pp. 1203–1207, 1998.
- [80] H. Oviatt-Jr., K. Shea, S. Kalluri, Y. Shi, W. Steier, and L. Dalton, "Applications of organic bridged polysilsesquioxane xerogels to nonlinear optical materials by the sol-gel method," *Chem. Mater.*, vol. 7, pp. 493–498, 1995.
- [81] S. Marturunkakul, J. Chen, R. Jeng, S. Sengupta, J. Kumar, and S. Tripathy, "Relaxation behavior of a nonlinear optical polyimide/inorganic composite," *Chem. Mater.*, vol. 5, pp. 743–746, 1993.

- [82] A. Ibanez, S. Maximov, A. Guiu, C. Chaillout, and P. Baldeck, "Controlled nanocrystallization of organic molecules in sol-gel glasses," *Adv. Mater.*, vol. 10, pp. 1540–1543, 1998.
- [83] N. Sanz, *Elaboration, caractérisation structurale et études des propriétés optiques linéaires et non-linéaires de nanocristaux organiques en matrice sol-gel*. PhD thesis, Université Joseph Fourier Grenoble I, 2000.
- [84] I. Wang, E. Botzung-Appert, O. Stéphane, A. Ibanez, and P.L. Baldeck, "Absorption and fluorescence properties of bifluorene crystal and microcrystals," *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.*, vol. 4, pp. 1–3, 2002.
- [85] E. Botzung-Appert. PhD thesis, Université Joseph Fourier Grenoble I, juin 2003. En cours.
- [86] N. Sanz, A. Ibanez, Y. Morel, and P.L. Baldeck, "Organic nanocrystals grown in gel glasses for optical-power-limiting applications," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 78, pp. 2569–2571, 2001.
- [87] T. Hayakawa, D. Imaizumi, and M. Nogami, "Newly designed organic/inorganic film for optical second-harmonic generation," *J. Mater. Res.*, vol. 15, pp. 530–535, 2000.
- [88] N. Sanz, P. Baldeck, and A. Ibanez, "Organic nanocrystals embedded in sol-gel glasses for optical applications," *Synth. Met.*, vol. 115, pp. 229–234, 2000.
- [89] H. Schmidt, H. Scholze, and A. Kaiser, "Principles of hydrolysis and condensation reaction of alkoxy silanes," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 63, pp. 1–11, 1984.
- [90] D. Bornside, C. Macosko, and L. Scriven, "On the modeling of spin coating," *J. Imaging Tech.*, vol. 13, pp. 122–130, 1987.
- [91] D. Bornside, C. Macosko, and L. Scriven, "Spin coating: one-dimensional model," *J. Appl. Phys.*, vol. 66, pp. 5185–5193, 1989.
- [92] A. Emslie, F. Bonner, and L. Peck, "Flow of a viscous liquid on a rotating disk," *J. Appl. Phys.*, vol. 29, pp. 858–862, 1958.
- [93] D. Meyerhofer, "Characteristics of resist films produced by spinning," *J. Appl. Phys.*, vol. 49, pp. 3993–3997, 1978.
- [94] M. Matos, A. Carvalho, R. Almeida, and L. Ilharco, "Influence of processing parameters on the thickness of sol-gel silica films," *Proc. SPIE*, vol. 1758, pp. 77–82, 1992.
- [95] V. LaMer and R. Dinegar, "Theory, production, and mechanism of formation of monodispersed hydrosols," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 72, pp. 4847–4854, 1950.
- [96] M. Barkouzas, D. Josse, J. Frémaux, J. Nicoud, and J. Morley, "Quadratic nonlinear properties of n-(4-nitrophenyl)-(1)-prolinol and of a newly engineered molecular compound n-(4-nitrophenyl)-n-methylaminoacetonitrile: a comparative study," *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 4, pp. 977–986, 1987.
- [97] L. Cheng, W. Tam, G. Meredith, G. Rikken, and E. Meijer, "Nonresonant efish and thg studies of nonlinear optical property and molecular structure relations of benzene, stilbene and other arene derivatives," *Proc. SPIE*, vol. 1147, pp. 61–72, 1989.

- [98] J. Zyss, J. Nicoud, and M. Coquillay, "Chirality and hydrogen bonding in molecular crystals for phase-matched second-harmonic generation: N-(4-nitrophenyl)-(l)-prolinol (npp)," *J. Chem. Phys.*, vol. 81, pp. 4160–4167, 1984.
- [99] N. Sanz, I. Wang, J. Zaccaro, E. Beaugnon, P.L. Baldeck, and A. Ibanez, "Orientation of organic nanocrystals grown in sol-gel matrices under a high magnetic field," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 12, pp. 352–358, 2002.
- [100] J. Bierlein, L. Cheng, Y. Wang, and W. Tam, "Linear and nonlinear optical properties of 3-methyl-4-methoxy-4'-nitrostilbene single crystals," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 56, pp. 423–425, 1990.
- [101] T. Wilson and C. Sheppard, *Theory and practice of scanning optical microscopy*. London: Academic Press, 1984.
- [102] T. Wilson and A. Carlini, "Size of the detector in confocal imaging systems," *Opt. Lett.*, vol. 12, pp. 227–229, 1987.
- [103] W. Tam, B. Guerin, J. Calabrese, and S. Stevenson, "3-methyl-4-methoxy-4'-nitrostilbene (mmons): crystal structure of a highly efficient material for second-harmonic generation," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 154, pp. 93–96, 1989.
- [104] P. Fenevrou, *Etude des propriétés optiques, linéaires et non-linéaires, de la molécule et du cristal de 4-diéthylamino- $\beta$ -nitrostyrène*. PhD thesis, Université Joseph Fourier Grenoble I, 1998.
- [105] H.-B. Fu, Y.-Q. Wang, and J.-N. Yao, "Characterization of the optical size-dependance of pyrazolines nanocrystals," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 322, pp. 327–332, 2000.
- [106] H. Kasai, Y. Yoshikawa, T. Seko, S. Okada, H. Oikawa, H. Matsuda, A. Watanabe, O. I. H. Toyotama, and H. Nakanishi, "Optical properties of perylene microcrystals," *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, vol. 294, pp. 173–176, 1997.
- [107] A. Masuhara, H. Kasai, S. Okada, H. Oikawa, M. Terauchi, M. Tanaka, and H. Nakanishi, "Hybridized microcrystals composed of metal fine particles and  $\pi$ -conjugated organic microcrystals," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 40, pp. L1129–L1131, 2001.
- [108] T. Onodera, T. Oshikiri, H. Katagi, H. Kasai, S. Okada, H. Oikawa, M. Terauchi, M. Tanaka, and H. Nakanishi, "Nano-wire crystals of  $\pi$ -conjugated organic materials," *J. Crystal Growth*, vol. 229, pp. 586–590, 2001.
- [109] M. Born and E. Wolf, *Principles of Optics*, p. 94. Oxford: Pergamon Press, 6th edn ed., 1980.
- [110] P. Prêtre, L.-M. Wu, A. Knoesen, and J. Swalen, "Optical properties of nonlinear optical polymers: a method for calculation," *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 15, pp. 359–368, 1998.
- [111] I. Ledoux, C. Lepers, A. Périgaud, J. Badan, and J. Zyss, "Linear and nonlinear optical properties of n-4-nitrophenyl-(l)-prolinol single crystals," *Opt. Comm.*, vol. 80(2), pp. 149–154, 1990.

- [112] K. Singer, M. Kuzyk, W. Holland, J. Sohn, S. Lalama, R. Comizzoli, H. Katz, and M. Schilling, "Electro-optic phase modulation and optical second-harmonic generation in corona-poled polymer films," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 53, pp. 1800–1802, 1988.
- [113] M. Mortazavi, A. Knoesen, S. Kowel, B. Higgins, and A. Dienes, "Second harmonic generation and absorption studies of polymer-dye films oriented by corona-onset poling at elevated temperatures," *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 6(4), pp. 733–741, 1989.
- [114] R. Hill, A. Knoesen, and M. Mortazavi, "Corona poling of nonlinear polymer thin films for electro-optic modulators," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 65, pp. 1733–1735, 1994.
- [115] L. Loeb, *Electrical Coronas-Their Basic Physical Mechanisms*. Berkeley and Los Angeles: University of California Press, 1965.
- [116] R. Comizzoli, "Uses of corona discharges in the semiconductor industry," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 134, pp. 424–429, 1987.
- [117] J. Giacometti and O. Oliveira-Jr., "Corona charging of polymers," *IEEE Transactions on Electrical Insulation*, vol. 27, pp. 924–943, 1992.
- [118] P. Ribeiro, D. Balogh, and J. Giacometti, "Corona poling and electroactivity in a side-chain methacrylate copolymer," *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 7(4), pp. 572–577, 2000.
- [119] M. Woods and R. Williams, "Injection and removal of ionic charge at room temperature through the interface of air with  $\text{SiO}_2$ ," *J. Appl. Phys.*, vol. 44, pp. 5506–5510, 1973.
- [120] R. Page, M. Jurich, B. Reck, A. Sen, R. Twieg, J. Swalen, G. Bjorklund, and C. Willson, "Electrochromic and optical waveguide studies of corona-poled electro-optic polymer films," *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 7(7), pp. 1239–1250, 1990.
- [121] L.-Y. Liu, D. Ramkrishna, and H. Lackritz, "Rotational brownian motion of chromophores and electric field effects in polymer films for second-order nonlinear optics," *Macromolecules*, vol. 27, pp. 5987–5999, 1994.
- [122] T. Miyamoto and K. Shibayama, "Free volume model for ionic conductivity in polymers," *J. Appl. Phys.*, vol. 44, pp. 5372–5376, 1973.
- [123] H. Hampsch, J. Torkelson, S. Bethke, and S. Grubb, "Second harmonic generation in corona poled, doped polymer films as a function of corona processing," *J. Appl. Phys.*, vol. 67, pp. 1037–1041, 1990.
- [124] J. Jerphagnon and S.K. Kurtz, "Maker fringes: a detailed comparison of theory and experiment for isotropic and uniaxial crystals," *J. Appl. Phys.*, vol. 41, pp. 1667–1681, 1970.
- [125] W.N. Hermann and L.M. Hayden, "Maker fringes revisited: second-harmonic generation from birefringent or absorbing materials," *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 12, pp. 416–427, 1995.
- [126] M.G. Kuzyk, K.D. Singer, H.E. Zahn, and L.A. King, "Second-order nonlinear-optical tensor properties of poled films under stress," *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 6, pp. 742–752, 1989.

- [127] Q. Hibben, E. Lu, Y. Haruvy, and S. Webber, "Sol-gel thin films: Thermal and corona-field accelerated curing," *Chem. Mater.*, vol. 6, pp. 761–770, 1994.
- [128] L. Hayden, G. Sauter, F. Ore, P. Pasillas, J. Hoover, G. Lindsay, and R. Henry, "Second-order nonlinear optical measurements in guest-host and side-chain polymers," *J. Appl. Phys.*, vol. 68(2), pp. 456–465, 1990.
- [129] P. Dao, D. Williams, W. McKenna, and K. Goppert-Berarducci, "Constant current corona charging as a technique for poling organic nonlinear optical thin films and the effect of ambient gas," *J. Appl. Phys.*, vol. 73 (5), pp. 2043–2050, 1993.
- [130] T. Chow, "Kinetics of free volume and physical aging in polymer glasses," *Macromolecules*, vol. 17, pp. 2336–2340, 1984.
- [131] A. Dhinojwala, J.C. Hooker, and J.M. Torkelson, "Retardation of rotational reorientation dynamics in polymer near the glass transition: a novel study over eleven decades in time using second-order non-linear optics," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 172–174, pp. 286–296, 1994.
- [132] W. Köhler, D. Robello, P. Dao, C. Willand, and D. Williams, "Second-harmonic generation and thermally stimulated current measurements: A study of some novel polymers for nonlinear optics," *J. Chem. Phys.*, vol. 93, pp. 9157–9166, 1990.
- [133] H. Hampsch, J. Yang, G. Wong, and J. Torkelson, "Orientation and second-harmonic generation in doped polystyrene and poly(methyl methacrylate) films," *Macromolecules*, vol. 21, pp. 526–528, 1988.
- [134] A. Dhinojwala, G.K. Wong, and J.M. Torkelson, "Rotational reorientation dynamics of disperse red 1 in polystyrene:  $\alpha$ -relaxation dynamics probed by second harmonic generation and dielectric relaxation," *J. Chem. Phys.*, vol. 100, pp. 6046–6054, 1994.
- [135] J.C. Hooker, W.R. Burghardt, and J.M. Torkelson, "Birefringence and second-order nonlinear optics as probes of polymer cooperative segmental mobility," *J. Chem. Phys.*, vol. 111, pp. 2779–2788, 1999.
- [136] P. Kaatz, P. Prêtre, U. Meier, U. Stalder, C. Bosshard, P. Günter, B. Zysset, M. Stähelin, M. Ahlheim, and F. Lehr, "Relaxation processes in nonlinear optical polyimide side-chain polymers," *Macromolecules*, vol. 29, pp. 1666–1678, 1996.
- [137] W. Köhler, D.R. Robello, C.S. Willand, and D.J. Williams, "Dielectric relaxation study of some novel polymers for nonlinear optics," *Macromolecules*, vol. 24, pp. 4589–4599, 1991.
- [138] J.W. Wu, "Birefringent and electro-optic effects in poled polymer films: steady-state and transient properties," *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 8, pp. 142–152, 1991.
- [139] R.D. Dureiko, D.E. Schuele, and K.D. Singer, "Modeling relaxation processes in poled electro-optic polymer films," *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 15, pp. 338–350, 1998.
- [140] N.G. McCrum, B.E. Read, and G. Williams, eds., *Anelastic and dielectric effects in polymeric solids*. New York: Dover, 1991.



- [141] A. Gutina, Y. Haruvy, I. Gilath, E. Axelrod, N. Kozlovich, and Y. Feldman, "Dielectric properties of fast sol-gel glasses," *J. Phys. Chem. B*, vol. 103, pp. 5454–5458, 1999.
- [142] A.K. Jonscher, ed., *Dielectric relaxation in solids*. London: Chelsea Dielectrics Press, 1983.
- [143] J.P. Fouassier, *Photoinitiation, Photopolymerization, and Photocuring*. Cincinnati: Hanser-Gardener, 1995.
- [144] M. Cabrera, J.Y. Jezequel, and J.C. Andre, "Three-dimensional machining by laser photopolymerization," in *Lasers in Polymer Science and Technology: Applications III* (J.P. Fouassier and J.F. Rabek, eds.), New York: CRC Press, 1990.
- [145] M. Horiyama, H.-B. Sun, M. Miwa, S. Matsuo, and H. Misawa, "Three-dimensional microstructures created by laser microfabrication technology," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 38, pp. L212–L215, 1999.
- [146] S. Maruo and K. Ikuta, "Three-dimensional microfabrication by use of single-photon-absorbed polymerization," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 76, pp. 2656–2658, 2000.
- [147] E.S. Wu, J.H. Strickler, W.R. Harrell, and W.W. Webb, "Two-photon lithography for microelectronic application," *Proc. SPIE*, vol. 1674, pp. 776–782, 1992.
- [148] E. Yablonovitch and R.B. Vrijen, "Optical projection lithography at half the rayleigh resolution limit by two-photon exposure," *Opt. Eng.*, vol. 38, pp. 334–338, 1999.
- [149] Ch.J. Schwarz, A.V.V. Nampoothiri, J.C. Jasapara, W. Rudolph, and S.R.J. Brueck, "Demonstration of two-photons lithography," *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 19(6), pp. 2362–2365, 2001.
- [150] S. Maruo, O. Nakamura, and S. Kawata, "Three-dimensional microfabrication with two-photon-absorbed photopolymerization," *Opt. Lett.*, vol. 22, pp. 132–134, 1997.
- [151] M.P. Joshi, H.E. Pudavar, J. Swiatkiewicz, P.N. Prasad, and B.A. Reianhardt, "Three-dimensional optical circuitry using two-photon-assisted polymerization," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 74, pp. 170–172, 1999.
- [152] R.A. Borisov, G.N. Dorojkina, N.I. Koroteev, V.M. Kozenkov, S.A. Magnitskii, D.V. Malakhov, A.V. Tarasishin, and A.M. Zheltikov, "Fabrication of three-dimensional periodic microstructures by means of two-photon polymerization," *Appl. Phys. B*, vol. 67, pp. 765–767, 1998.
- [153] H.-B. Sun, S. Matsuo, and H. Misawa, "Three-dimensional photonic crystal structures achieved with two-photon-absorption photopolymerization of resin," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 74, pp. 786–788, 1999.
- [154] H.-B. Sun, V. Mizeikis, Y. Xu, S. Juodkazis, J.-Y. Ye, S. Matsuo, and H. Misawa, "Microcavities in polymeric photonic crystals," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 79, pp. 1–3, 2001.
- [155] H.-B. Sun, T. Kawakami, Y. Xu, J.-Y. Ye, S. Matsuo, H. Misawa, M. Miwa, and R. Kaneko, "Real three-dimensional microstructures fabricated by photopolymeriza-

- tion of resins through two-photon absorption,” *Opt. Lett.*, vol. 25, pp. 1110–1112, 2000.
- [156] S. Kawata, H.-B. Sun, T. Tanaka, and K. Takada, “Finer features for functional microdevices,” *Nature*, vol. 412, pp. 697–698, 2001.
- [157] T. Tanaka, H.-B. Sun, and S. Kawata, “Rapid sub-diffraction-limit laser micro/nanoprocessing in a threshold material system,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 80, pp. 312–314, 2002.
- [158] H.-B. Sun, K. Takada, and S. Kawata, “Elastic force analysis of functional polymer submicron oscillators,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 79, pp. 3173–3175, 2001.
- [159] P. Galajda and P. Ormos, “Complex micromachines produced and driven by light,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 78, pp. 249–251, 2001.
- [160] P. Galajda and P. Ormos, “Rotors produced and driven in laser tweezers with reversed direction of rotation,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 80, pp. 4653–4655, 2002.
- [161] B.H. Cumpston, S.P. Ananthavel, S. Barlow, D.L. Dyer, J.E. Ehrlich, L.L. Erskine, A.A. Heikal, S.M. Kuebler, I.-Y. S. Lee, D. McCord-Maughon, J. Qin, H. Röckel, M. Rumi, X.-L. Wu, S.R. Marder, and J.W. Perry, “Two-photon polymerization initiators for three-dimensional optical data storage and microfabrication,” *Nature*, vol. 398, pp. 51–54, 1999.
- [162] S.M. Kuebler, B.H. Cumpston, S.P. Ananthavel, S. Barlow, J.E. Ehrlich, L.L. Erskine, A.A. Heikal, D. McCord-Maughon, J. Qin, H. Röckel, M. Rumi, S.R. Marder, and J.W. Perry, “Three-dimensional microfabrication using two-photon activated chemistry,” *Proc. SPIE*, vol. 3937, pp. 97–105, 2000.
- [163] S.M. Kuebler, M. Rumi, T. Watanabe, K. Braun, B.H. Cumpston, A.A. Heikal, L.L. Erskine, S. Thayumanavan, S. Barlow, S.R. Marder, and J.W. Perry, “Optimising two-photon initiators and exposure conditions for three-dimensional lithographic microfabrication,” *J. Photopolym. Sci. Technol.*, vol. 14, pp. 657–668, 2001.
- [164] K.D. Belfield, X. Ren, E.W. Van Stryland, D.J. Hagan, V. Dubikovsky, and E.J. Miesak, “Near-ir two-photon photoinitiated polymerization using a fluorone/amine initiating system,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 122, pp. 1217–1218, 2000.
- [165] S.M. Kirkpatrick, J.W. Baur, C.M. Clark, L.R. Denny, D.W. Tomlin, B.R. Reinhardt, R. Kannan, and M.O. Stone, “Holographic recording using two-photon-induced photopolymerization,” *Appl. Phys. A*, vol. 69, pp. 461–464, 1999.
- [166] C. Li, L. Luo, S. Wang, W. Huang, Q. Gong, Y. Yang, and S. Feng, “Two-photon microstructure-polymerization initiated by a coumarin derivative/iodonium salt system,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 340, pp. 444–448, 2001.
- [167] B. Orr and J. Ward, “Perturbation theory of the non-linear optical polarization of an isolated system,” *Mol. Phys.*, vol. 20, pp. 513–526, 1971.
- [168] M. Albota, D. Beljonne, J.L. Brédas, J.E. Ehrlich, J.Y. Fu, A.A. Heikal, S.E. Hess, T. Kogej, M.D. Levin, S.R. Marder, D. McCord-Maughon, J.W. Perry, H. Röckel, M. Rumi, G. Subramaniam, W.W. Webb, X.L. Wu, and C. Xu, “Design of orga-

- nic molecules with large two-photon absorption cross sections,” *Science*, vol. 281, pp. 1653–1656, 1998.
- [169] M. Rumi, J.E. Ehrlich, A.A. Heikal, J.W. Perry, S. Barlow, Z. Hu, D. McCord-Maughon, T.C. Parker, H. Röckel, S. Thayumanavan, S.R. Marder, D. Beljonne, and J.L. Brédas, “Structure-property relationships for two-photon absorbing chromophores: bis-donor diphenylpolyene and bis(styryl)benzene derivatives,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 122, pp. 9500–9510, 2000.
- [170] R. Anémian, *Ingénierie moléculaire pour l’optimisation des effets liés à l’absorption à deux photons dans le visible*. PhD thesis, École Normale Supérieure de Lyon, 2001.
- [171] Y. Morel, *Optimisation de matériaux organiques absorbant à deux photons pour la protection laser dans le visible*. PhD thesis, Université Joseph Fourier Grenoble I, 2001.
- [172] J.W. Perry, S. Barlow, J.E. Ehrlich, A.A. Heikal, Z. Hu, L.-Y. Lee, K. Mansour, S.R. Marder, H. Röckel, M. Rumi, S. Thayumanavan, and X.-L. Wu, “Two-photon and higher order absorptions and optical limiting properties of bis-donor substituted conjugated organic chromophores,” *Nonlinear Optics*, vol. 21, pp. 225–243, 1999.
- [173] R. Anémian, C. Andraud, A. Collet, J.-M. Nunzi, Y. Morel, and P.L. Baldeck, “Molecular engineering around diaminobiphenyls for optical limiting in the visible range,” *Nonlinear Optics*, vol. 25, pp. 145–150, 2000.
- [174] R.A. Huijts and G.R.J. Hesselink, “Length dependence of the second-order polarizability in conjugated organic molecules,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 156, pp. 209–212, 1989.
- [175] I. Ledoux, J. Zyss, A. Jutand, and C. Amatore, “Nonlinear optical properties of asymmetric polyphenyls: efficiency versus transparency trade-off,” *Chem. Phys.*, vol. 150, pp. 117–123, 1991.
- [176] J.P. Hermann and J. Ducuing, “Third-order polarizabilities of long-chain molecules,” *J. Appl. Phys.*, vol. 45, pp. 5100–5102, 1974.
- [177] J.R. Heflin, K.Y. Wong, O. Zamani-Khamiri, and A.F. Garito, “Nonlinear optical properties of linear chains and electron-correlation effects,” *Phys. Rev. B*, vol. 38, pp. 1573–1576, 1988.
- [178] C. Xu and W.W. Webb, “Measurement of two-photon excitation cross sections of molecular fluorophores with data from 690 to 1050 nm,” *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 13, pp. 481–491, 1996.
- [179] M. Kennedy and F. Lytle, “p-bis(o-methylstyryl)benzene as a power-squared sensor for two-photon absorption measurements between 537 and 694 nm,” *Anal. Chem.*, vol. 58, pp. 2643–2647, 1986. La valeur de la section efficace a été corrigée d’une erreur typographique.
- [180] W. Fisher, E. Wachter, F. Lytle, M. Armas, and C. Seaton, “Source corrected two-photon excited fluorescence measurements between 700 and 880 nm,” *Applied Spectroscopy*, vol. 52, pp. 536–545, 1998.

- [181] C.J.R. Sheppard and H.J. Matthews, "Imaging in high-aperture optical systems," *J. Opt. Soc. Am. A*, vol. 4, pp. 1354–1360, 1987.
- [182] M. Born and E. Wolf, *Principles of Optics*, pp. 435–441. Oxford: Pergamon Press, 6th edn ed., 1980.
- [183] T. Wilson and C. Sheppard, *Theory and practice of scanning optical microscopy*. London: Academic Press, 1984.
- [184] G. Odian, *Principles of polymerization*. New York: John Wiley and Sons, 3rd ed., 1991.
- [185] M. Buback, M. Busch, and C. Kowollik, "Chain-length dependence of free-radical termination rate deduced from laser single-pulse experiments," *Macromol. Theory Simul.*, vol. 9, pp. 442–452, 2000.
- [186] C. Decker and K. Moussa, "Real-time kinetic study of laser-induced polymerization," *Macromolecules*, vol. 22, pp. 4455–4462, 1989.
- [187] A.M. North, "The influence of chain structure on the free radical termination reaction," in *Reactivity, mechanism and structure in polymer chemistry* (A.D. Jenkins and A. Ledwith, eds.), New York: Wiley-Interscience, 1974.
- [188] K.S. Anseth, C. Decker, and C.N. Bowman, "Real-time infrared characterization of reaction diffusion during multifunctional monomer polymerizations," *Macromolecules*, vol. 28, pp. 4040–4043, 1995.
- [189] A.S. Kewitsch and A. Yariv, "Self-focusing and self-trapping of optical beams upon photopolymerization," *Opt. Lett.*, vol. 21, pp. 24–26, 1996.
- [190] P.G. de Gennes, *Scaling concepts in polymer physics*. Ithaca: Cornell University Press, 1979.
- [191] E.L. Cussler, *Diffusion, mass transfer in fluid systems*. Cambridge: Cambridge University Press, 2nd ed., 1997.