HAL
open science

Caractérisation structurale, poreuse et mécanique de films minces de silice mésoporeuse.Influence de la fonctionnalisation

Sandrine Dourdain

▶ To cite this version:

Sandrine Dourdain. Caractérisation structurale, poreuse et mécanique de films minces de silice mésoporeuse.Influence de la fonctionnalisation. Matière Condensée [cond-mat]. Université du Maine, 2006. Français. NNT : . tel-00201895

HAL Id: tel-00201895
https://theses.hal.science/tel-00201895v1

Submitted on 3 Jan 2008

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.

Académie de Nantes
ECOLE DOCTORALE DE L'UNIVERSITÉ DU MAINE
LE MANS, FRANCE

THÈSE DE DOCTORAT
Spécialité : PHYSIQUE DES MATERIAUX

Caractérisation structurale, poreuse et mécanique de films minces de silice mésoporeuse.
Influence de la fonctionnalisation

Sandrine DOURDAIN

Thèse soutenue le 16 juin 2006 devant le jury composé de :

P.A. ALBOUY	Directeur de recherche CNRS, LPS, Paris Sud.	rapporteur
J. DAILLANT	Chercheur CEA-Saclay SCM , LIONS.	rapporteur
J.-F. BARDEAU	Chargé de recherche CNRS, LPEC, Le Mans.	examinateur
A. MEHDI	Maître de Conférence, LCMOS, Montpellier II.	examinateur
B. SMARSLY	Docteur, MPI, CI ,Golm, Allemagne.	examinateur
A. GIBAUD	Professeur, LPEC, Le Mans.	directeur de thèse

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au laboratoire de Physique de l'Etat Condensé de l'Université du Maine, et je remercie son directeur, le Professeur Alain Bulou de m'y avoir accueillie.

Je voudrais remercier tout particulièrement Monsieur le Professeur Alain Gibaud qui m'a encadrée et permise d'accomplir ce travail. J'ai entre autre pu apprécier sa disponibilité et ses compétences scientifiques qui ont permis d'orienter et de diriger ce travail avec efficacité et qui plus est, avec un enthousiasme particulièrement communicatif. Je le remercie de m'avoir donnée la chance de découvrir le monde passionnant de la recherche, ainsi que pour l'intérêt et la confiance qu'il m'a accordés. Qu'il trouve ici l'expression de mon admiration et de ma plus grande reconnaissance.

Messieurs Pierre Antoine Albouy, directeur de recherche CNRS, au Laboratoire de Physique des Solides à l'Université de Paris Sud, et Jean Daillant, chercheur au CEA de Saclay, au Laboratoire Interdisciplinaire sur l'Organisation Nanométrique et Supramoléculaire, m'ont fait l'honneur de bien vouloir examiner et juger ces travaux et d'en être les rapporteurs. Je leur témoigne toute ma gratitude pour l'intérêt qu'ils ont manifesté envers cette étude et pour les remarques constructives dont ils m'ont fait part.

Ce travail a été effectué dans le cadre d'une collaboration avec le Laboratoire de Chimie Moléculaire et de l'Organisation du Solide de Montpellier II. Je remercie Monsieur le Professeur Robert Corriu et toute son équipe pour ce très riche échange de connaissances. J'ai en particulier eu la chance de travailler avec Ahmad Mehdi, Maître de Conférence, dont la sympathie et l'efficacité scientifique m'ont été particulièrement profitable.

J'ai eu la chance de participer à des séries d'expériences au synchrotron de Brookhaven. Je remercie Ben Ocko et Oleg Gang pour leur aimable accueil et pour leur participation. Ces séjours passés outre atlantique m'ont été aussi riches scientifiquement qu'en souvenirs mémorables. Je remercie à nouveau le Professeur Alain Gibaud de m'avoir permis de vivre l'"incroyable expérience" des lignes synchrotrons.

Je tiens également à exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur Jean-François Bardeau, chargé de recherche au CNRS. Il a très largement collaboré à l'enrichissement de ce travail de recherche. Sa présence et son soutien m'ont été de plus très utiles pour mener à bien les différents aspects du travail de thèse. Qu'il trouve ici l'expression de ma plus grande sympathie.

Pour de riches conversations et leur précieux conseils, je souhaite aussi remercier vivement Maggy Dutreilh-Colas, chargé de recherche au CNRS à Orléans, qui m'a soutenue de près au début de cette aventure, Guillaume Brotons, Maître de conférence au laboratoire, pour de précieuses et enrichissantes conversations, et Soni Saurabh, dont j'ai eu le plaisir de partager le bureau et qui m'a aussi beaucoup appris.

Je souhaite aussi remercier Bernd Smarsly, chercheur à l'institut Max Planck de Postdam en Allemagne, et aussi examinateur de ce travail. J'ai eu la chance de travailler et d'échanger quelques passionnantes idées avec lui.

C'est avec plaisir que je remercie l'ensemble des personnes du laboratoire et tout particulièrement : Jeannette Lemoine, pour sa présence et pour l'aide qu'elle apporte

sans compter ; Gilles Ripault, grâce à qui bon nombre de problèmes techniques ont pu être résolus, et dont l'efficacité, l'irréfutable bonne humeur et joie de vivre apportent beaucoup au laboratoire ; Mathieu Edely, nouveau entrant, qui trouve bien sa place dans cette joyeuse équipe.

Je souhaite chaleureusement remercier mes chers collègues « thésards », Ramzi Ammar, Yann Bulois, Anne Degroot, Maud Leroux, Stéphane Griffiths, pour leur soutien au quotidien tant personnel que scientifique. Je les remercie pour tous ces bons souvenirs (entre autres discussions plus ou moins sérieuses, batailles rafraîchissantes au pistolet, les Cornes de gazelles (merci à la maman de Ramzi), le Gardel et je passe sur les froufrous...) et leur souhaite les meilleures chances pour la suite, qui je l'espère ne nous éloignera pas trop.

Bien évidemment je remercie toute ma famille, mes parents pour m'avoir laissé aller au bout de ces longues études, mon frère, et tout particulièrement mes deux petites sœurs, Aurélie et Hélène, qui par leur joie de vivre et leur enthousiasme communicatif, m'ont permis de relativiser et d'échapper régulièrement au « sérieux » qui gagne parfois les apprentis docteurs.

Que Thibaud trouve ici une gratitude toute particulière. Je dois le remercier pour sa patience, son soutien à toute épreuve, et puis simplement pour avoir été à mes côtés. Ces trois années ont été les notres, et ce n'est que le début.

Table des matières

1 Introduction générale **5**
1.1 Présentation des matériaux mésoporeux 6
1.2 Diversité des composites et domaines d'applications 7
1.3 Problématiques abordées 7

2 Méthodes de caractérisation des films minces **13**
2.1 Caractérisation des films minces par un rayonnement 13
2.1.1 Interaction rayonnement matière 13
2.1.2 Le cas particulier des rayons X 16
2.1.3 Caractérisation des couches minces mésostructurées 21
2.2 Diffusion des rayons X en incidence rasante (GISAXS) 23
2.2.1 Principe général 23
2.2.2 Exploitation des clichés GISAXS 25
2.3 Analyse quantitative de la structure : Réflectivité des rayons X 28
2.3.1 Principe 29
2.3.2 Expression théorique de la réflectivité 29
2.3.3 Exploitation des courbes de réflectivité et analyse quantitative . 38
2.4 Analyse physico chimique : par sprectrométrie vibrationnelle Raman . . 43
2.4.1 Modes de vibrations de la matière 43
2.4.2 Diffusion Raman 44

3 Des matériaux hybrides mésophasés aux films mésoporeux **49**
3.1 Principe d'élaboration des films hybrides mésophasés 49
3.1.1 La voie sol gel 49
3.1.2 Les tensioactifs structurants et diagrammes de phases 53
3.1.3 Elaboration des films hybrides à tensioactifs structurants 58
3.2 Problématiques de l'élaboration 62
3.2.1 Paramètres influençant la structuration et l'épaisseur des films . 62
3.2.2 Etude *in situ* de l'influence de l'humidité pendant et après la synthèse 71
3.3 Aux films mésoporeux : extraction du tensioactif 77
3.3.1 Extraction par rinçage du P123 77
3.3.2 Extraction par rinçage du CTAB 84

4 Analyse de la porosité des films minces **89**
4.1 Le problème de la porosité des couches minces 89
4.2 Analyse de la porosité par réflectivité des rayons X 90
4.2.1 Porosité et plateau de réflexion totale 91
4.2.2 Analyse quantitative des courbes de réflectivité X 93
4.2.3 Exploitation des résultats : Analyse de la structure poreuse des films 97
4.3 Analyse de la porosité par adsorption d'eau 105
4.3.1 Principe de la méthode d'adsorption gazeuse pour l'analyse de la structure poreuse 105
4.3.2 Aspects expérimentaux : cellule d'adsorption 113
4.3.3 Influence de l'humidité sur les mesures de diffusion des rayons X 114
4.3.4 Analyse de la structure poreuse 122

5 Propriétés mécaniques des films mésoporeux **131**
5.1 Vieillissement et tenue mécanique des films mésoporeux 131
5.2 Cycles d'adsorption-désorption d'eau 135
5.3 Evolution du pic de Bragg et déformation des films 138
5.3.1 Analyse de l'intensité du pic de Bragg entre les états d'humidité 138
5.3.2 Analyse de la position du pic de Bragg 139
5.3.3 Détermination du module d'Young 141
5.4 Application à d'autres mésostructures et conclusions 144
5.4.1 Cycles en humidité d'une structure 2D hexagonale mésostructurée par du CTAB 144
5.4.2 Cycles en humidité d'une structure 2D hexagonale mésostructurée par du P123 146
5.4.3 Conclusions sur quelques paramètres 153

6 Fonctionnalisation des films mésoporeux **159**
6.1 Fonctionnalisation par synthèse directe 160
6.1.1 Principe de la méthode 160
6.1.2 Insertion de groupements cyanopropyles 161
6.1.3 Insertion de groupements phosphonates 164
6.1.4 Bi-fonctionnels : Insertion de groupements phosphonates et cyanopropyles 166
6.2 Fontionnalisation post synthétique 170
6.2.1 Principe 170
6.2.2 Insertion de clusters de $(Mn)_{12}$ 171
6.2.3 Silanisation des pores 181

Chapitre 1

Introduction générale

La course à la miniaturisation pousse aujourd'hui les physiciens et les chimistes à développer de nouveaux concepts et de nouvelles techniques pour élaborer des structures de taille nanométrique.

L'auto-assemblage est une stratégie qui utilise la capacité de certaines molécules à s'organiser spontanément pour générer de nouvelles entités. Cette technique prometteuse permet de concevoir des matériaux macromoléculaires fonctionnels, de manière contrôlée à l'échelle de quelques nanomètres. On peut citer l'auto-assemblage électrostatique, utilisé par exemple pour élaborer des films ultra-minces par dépôts successifs de couches de polyélectrolytes de charges opposées, ou encore l'auto-assemblage par interactions hydrophiles hydrophobes. Cette dernière technique est de plus en plus utilisée pour synthétiser de nombreuses et diverses nanostructures, parfois par biomimétisme, en essayant de reproduire des interactions observées dans la nature.

Là où la chimie des matériaux permet de synthétiser des systèmes macromoléculaires par une voie ascendante (elle tend, en partant de l'atome, vers des architectures nanométriques), la physique, décrit la plupart des phénomènes par une voie descendante : elle fonde la majeure partie de ses connaissances sur des phénomènes macroscopiques et les adapte aux systèmes de plus en plus petits.

Toute la problématique des phénomènes physiques à l'échelle nanométrique réside alors dans la justesse des approximations qui permettent de décrire cette échelle. Il est par exemple, indispensable de considérer que les phénomènes de surfaces, traités à l'échelle macroscopique, uniquement comme des conditions aux limites, deviennent à l'échelle nanométrique, considérables devant les phénomènes physiques volumiques. La surface spécifique, définie par le rapport de la surface d'une entité sur son volume, permet d'illustrer cet effet : pour des objets sphériques macro- et nano-métriques, elle est respectivement de l'ordre de 1 et 10^9 m^2/m^3. Certains phénomènes physiques provenant du volume des matériaux sont donc, à l'échelle nanométrique, négligeables devant les phénomènes de surface ou d'interface.

La synthèse, la mise en forme et la compréhension des mécanismes gouvernant les matériaux à l'échelle nanométrique, nécessite donc de considérer avec précaution les phénomènes accentués par ces énormes surfaces.

1.1 Présentation des matériaux mésoporeux

L'auto-assemblage de molécules amphiphiles est utilisé ici pour structurer des matrices inorganiques silicatées, donnant lieu à des matériaux hybrides mésostructurés. Le caractère hybride de ces matériaux découverts en 1992 par des chercheurs de la Mobil Oil Corporation [1], repose sur leur architecture composée d'une partie organique structurante et d'une partie inorganique servant de squelette. La partie organique est constituée des tensioactifs ou surfactants qui, suite à un concours d'interactions principalement hydrophiles-hydrophobes, et selon leur concentration, peuvent former divers agrégats (micelles sphériques, cylindriques ou lamelles). Ces agrégats s'organisent eux même spatialement les uns par rapport aux autres, imposant ainsi une structure à grande échelle dans tout le matériau.

Lors de l'élaboration, les tensioactifs et un précurseur de la matrice inorganique sont placés simultanément en solution. Les précurseurs de silice conduisent par voie sol-gel à la formation d'un réseau polymérique, qui fige la structure formée par les agrégats de tensioactifs, comme le montre le schéma synoptique de la figure 1.1.

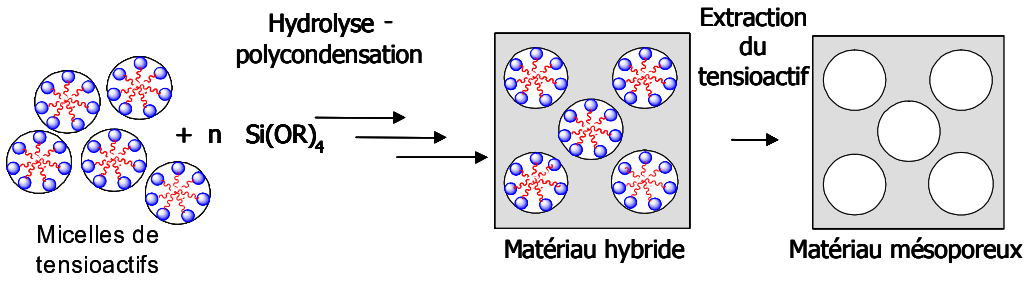

FIG. 1.1 – Représentation schématique de l'élaboration d'un matériau mésoporeux.

Par élévation de température ou par lavage à l'aide d'un solvant spécifique du surfactant, il est ensuite possible d'extraire la partie organique, ce qui conduit à un matériau inorganique à porosité contrôlée et organisée appelé **mésoporeux**.

Cette dénomination empreintée aux méthodes d'analyses des matériaux poreux, désigne les pores dont la taille est comprise entre 2 et 50 nm. Cette classification des pores adoptée par l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC), nomme alors, les pores de tailles inférieures et supérieures, les micropores et les macropores [2].

Les matériaux mésoporeux, du fait de la taille mésoscopique de leurs pores, présentent alors de très grandes surfaces spécifiques pouvant atteindre 1000 m^2/g. Ces très grandes surfaces offertes sont à la base d'un grand nombre d'applications, encore élargi par la possible fonctionnalisation des pores ou des murs. Les matériaux mésoporeux connaissent depuis 1992 un intérêt toujours croissant comme en témoignent les centaines de publications annuelles concernant leur synthèse et leurs applications.

1.2 Diversité des composites et domaines d'applications

Une multitude de molécules tensioactives peuvent être utilisées en tant qu'agent structurant d'un matériau mésoporeux. Parmi celles-ci, on distingue divers tensioactifs ioniques et non ioniques. Les longueurs de chaîne des molécules tensioactives, leur charge ainsi que leur balance hydrophile-lypophile sont autant de facteurs influençant la mésostructure de ces matériaux. En particulier, les tailles des pores mais aussi l'épaisseur des murs inorganiques sont des paramètres clés qui dépendent subtilement du choix du tensioactif structurant. Par ailleurs, une grande variété de précurseurs inorganiques est aujourd'hui utilisée. La matrice silicatée peut être dopée (Ti, Al, Pt, V, organométalliques [3]...) ou encore être remplacée par des oxydes d'Alumine [4], de Zircone [5], de Vanadium [6], ou de Titane [7].

En plus d'être constitués d'une grande variété de composites, les matériaux mésoporeux sont aujourd'hui obtenus sous diverses formes : d'abord synthétisés sous forme de poudre, on les trouve désormais sous forme de matériaux massifs [8], de fibres [9], de films minces ou encore d'aérosols [10].

Ces diverses formes et constituants permettent naturellement d'envisager un très grand nombre d'applications à ces matériaux, encore démultiplié par une éventuelle fonctionnalisation des pores ou des murs. Les applications les plus citées sont celles exploitant l'énorme surface spécifique offerte, ou la taille nanométrique contrôlée des pores, dans des domaines comme la catalyse [11], la filtration [12], la dépollution [13], ou les capteurs [14]. Les mésopores organisés peuvent aussi être utilisés pour la croissance de nanoparticules de tailles contrôlées [15].

Les films minces de silice mésoporeuse sont aussi particulièrement appréciés comme membranes de très faible constante diélectrique pour la microélectronique [16]. Dans ce domaine, où la diminution des tailles et des systèmes toujours plus rapides sont souhaités, les constantes de temps RC, représentent aujourd'hui un sérieux problème. Les couches très minces présentant de très faibles constantes diélectriques et des dimensions réduites, sont alors des matériaux très recherchés.

De nombreuses recherches se tournent aussi vers l'effet photovoltaïque accru des couches mésoporeuses de titane, très prometteuses dans la course aux nouvelles énergies [17]. Les films minces mésoporeux sont aussi de très bons candidats dans les domaines de l'optique : ils constituent de par leur grande porosité, des couches de très faible indice optique modulable [18]. Fonctionnalisés, ils peuvent aussi devenir optiquement actifs [19].

La fonctionnalisation permet en effet, d'envisager des applications dans des domaines encore plus vastes : on trouve dans la littérature des exemples d'insertion de complexes de cuivres ou de manganèses pour des applications de catalyses hétérogènes [29][30], l'encapsulation de complexes d'aluminum photoluminescents [31], l'immobilisation d'enzymes [32], ou encore la conservation et le relargage de médicament tel que l'ibuprofène [33].

1.3 Problématiques abordées

Les matériaux mésoporeux sont synthétisés ici sous forme de couches minces dont la partie inorganique est constituée de silice, et mésostructurée par deux types de sur-

factants : un copolymère tribloc appelé Pluronic P123, et un tensioactif amphiphile cationique, le bromure d'hexadécyl-triméthyl-ammonium, plus connu sous le nom anglais Céthyl Triméthyl Ammonium Bromide (CTAB).

Ce travail a consisté dans un premier temps à synthétiser et à caractériser les films minces hybrides mésostructurés. Un premier chapitre est consacré aux méthodes de caractérisation employées. Des techniques adaptées à la géométrie en couches minces des matériaux et aux dimensions mésoscopiques de leurs architectures sont nécessaires. La réflectivité des rayons X, la Diffusion en incidence rasante de ce même rayonnement, recueillie aux petits angles (Grazing Incidence Small Angle X-ray Scattering, GISAXS), ainsi que les principes de la micro-spectrométrie Raman sont détaillés dans ce chapitre.

Le deuxième chapitre traite de l'élaboration des matériaux. L'influence de divers paramètres a pu être mise en évidence grâce aux techniques de caractérisation et conduire à la mise en place de protocoles de synthèses reproductibles. En particulier, le rôle prédominant de l'humidité relative, dû aux grandes surfaces d'échanges, a été étudié par des mesures de diffusion des rayons X *in situ*. De plus, des protocoles d'extraction des tensioactifs structurants ont été établis pour dégager efficacement les structures mésoporeuses sans les écraser. Dans cette étape, l'évacuation des mésopores par lavage a été privilégiée afin de préserver d'éventuelles fonctions organiques insérées par synthèse directe.

Comme la plupart des applications sont basées sur la porosité de ces matériaux, leur structure poreuse doit être précisément caractérisée. Pour les films minces, constitués d'une très faible quantité de matière, la détermination de leur porosité et de leur surface spécifique n'est pas triviale. La réflectivité des rayons X et la technique de diffusion en incidence rasante GISAXS, en étant sensibles aux contrastes de densité électronique, seront appliquées pour analyser la structure poreuse des films mésoporeux : la porosité, la surface spécifique, la taille, mais aussi la forme des pores seront appréhendées. Des cycles d'adsorption désorption d'eau dans les pores, combinés avec ces techniques de caractérisation seront aussi appliqués. Ces cycles permettent non seulement de remonter à un autre mode de détermination de la porosité et de la surface spécifique, mais aussi d'observer l'influence de l'humidité relative sur ces structures poreuses.

Le quatrième chapitre est consacré à l'étude des propriétés mécaniques de ces matériaux. Leur résistance au vieillissement est observée puis, des cycles successifs d'adsorption d'eau combinés à des mesures *in situ*, sont appliqués afin d'observer les déformations mécaniques des structures. La détermination du module d'Young des films minces de silice mésoporeuse est décrite, et étudiée en fonction de différentes conditions de synthèse des matériaux.

Dans un dernier chapitre, la fonctionnalisation des surfaces mésoporeuses est étudiée. Les voies de fonctionnalisation par synthèse directe et par greffage post synthétique sont appliquées pour insérer des groupements fonctionnels à la surface des mésopores. Les techniques de caractérisation structurales précédentes et la spectrométrie vibrationnelle Raman sont utilisées pour vérifier l'efficacité de ces traitements. Dans cette partie, l'insertion contrôlée de groupements cyanopropyles et phosphonates, puis leur modification chimique en vue d'insérer de clusters de manganèse dans les pores sont appréhendées. Enfin, des traitements de silanisation des surfaces mésoporeuses ont été appliqués pour les rendre hydrophobe afin d'améliorer les propriétés mécaniques des films et leur résistance au vieillissement.

Les propriétés structurales, poreuses et mécaniques des films minces de silice mésoporeuse sont donc étudiées ici en tentant de considérer, dans les mécanismes de formation mais aussi de vieillissement, le rôle prédominant des phénomènes de surface.

Bibliographie

[1] C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck, Nature, 359 (1992) 710.

[2] K.S.W. Sing, D.H. Evertt, R.A.W. Hual, L. mocsou, R.A Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemienievska, IUPAC, Pure Appl. Chem., 57 (1985) 603.

[3] P. Yang, D. Zhao, D.I. Margolese, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, Chem. Mater., 11 (1999) 2813.

[4] F. Vaudry, S. Khodabandeh, M.E. Davis, Chem. Mater. 8 (1996) 1451.

[5] U. Ciesla, S. Schacht, G.D. Stucky, K. Unger, F. Schüth, Angew. Chem ; Int. Ed. Engl., 35 (1996) 541.

[6] P. Liu, I. Moudrakovski, J. Liu, A. Sayari, Chemistry of materials 9 (1997) 2513.

[7] A. Corma, Chem. Review, 97 (1997) 2373.

[8] N.A. Melosh, P. Lipic, F.S. Bates, F. Wuld, G.D. Stucky, G.H. Fredrickson, B.F. Cmelka, Macromolécules, 32 (1999) 4332.

[9] P. Yang, D. Zhao, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, Chem. Mater., 10 (1998) 1033.

[10] W.C. Li, A.H. Lu, S.C. Guo, J. Colloid Interface Sci., 254, 1 (2002) 153.

[11] D. Trong On, D. Desplantier Giscard, C. Danumah, S. Kaliaguine, Applied Catalysis A : General, 222 (2001) 299.

[12] D.H. Park, N. Nishiyama, , Y. Egashira, K. Ueyama, Ind. Eng. Chem. Res., 40 (2001) 6105.

[13] X. Feng, G.E. Fryxell, L.Q. Wang, A.Y. Kim, J. Liu, K.M. Kemner, Science, 276 (1997) 923.

[14] P. Innocenzi, A. Martucci, M. Guglielmi, A. Bearzotti, E. Traversa, Sensors and Actuators B 57 (2001) 2049.

[15] S. Besson, T. gacoin, C. Ricolleau, J-P. Boilot, Chem. Comm. (2003) 360.

[16] R. Saxena, O. Rodriguez, W. Cho, W.N. Gill, J.L. Plawsky, M.R. Baklanov, K.P. Mogilkinov, J. Non Crist.Sol., 349 (2004) 189.

[17] M. Zukalova, A. Zukal, L. Kavan, M.K. Nazeeruddin, P. Liska, M. Grätzel, Nanoletters, 5, 9 (2005) 1789.

[18] S. Dourdain, A. Gibaud, Appl. Phys. Lett., 87 (2005) 223105.

[19] C. Sanchez, B. Lebeau, F. Chaput, J.-P. Boilot, Adv. Mat., 15, 23 (2003) 1969.

[20] S. Zheng, L. Gao, J. Guo, J. Sol. St. Chem., 152 (2000) 447.

[21] Corma, A. Martinez, V. Martinez-Soria, J.B. Monton, J. Catal., 153 (1995) 25.

[22] N. Li, X. Li, W. Wang, W. Geng, S. Qiu, Mat. Chem. Phys., (2006) in Press.

[23] H.H.P. Yiu, P.A. Wright, N.P. Botting, J. Mol. Catal. B : Enzym., 15 (2001) 81.

[24] Y.F Zhu, J.L. Shi, Y.S. Li, H.R. Chen, W.H. Shen, X.P. Dong, Micr. Mes.Mat., 85 (2005) 75.

Chapitre 2

Méthodes de caractérisation des films minces

La diversité des applications concernant les matériaux en couches minces, a engendré de nouvelles voies de recherche pour mettre en forme et caractériser ces nouveaux types de matériaux. Leur géométrie mais aussi la présence d'un substrat lorsqu'ils sont supportés, impliquent que de nombreuses techniques de caractérisation usuelles sont trop peu sensibles, voire inefficaces pour les films minces. De nouvelles méthodes d'analyses ou l'adaptation des techniques existantes à ces nouvelles géométries et aux faibles quantités de matières offertes, doivent alors être envisagées.

Dans ce travail, nous avons principalement utilisé les techniques de diffusion des rayons X et la micro-spectrométrie Raman. Après quelques rappels sur les méthodes d'analyses basées sur l'interaction d'un rayonnement avec des matériaux en surface, les méthodes de diffusion des rayons X aux petits angles en incidence rasante, et de réflectivité des rayons X seront détaillées, en tentant de dégager leurs spécificités pour les films minces mésostructurés [1]. Les principes de la méthode d'analyse par spectrométrie Raman seront ensuite rappelés. Cette technique d'analyse vibrationnelle présente en effet l'avantage d'être applicable aux films minces, là où certaines techniques d'analyse couramment utilisées pour les matériaux massifs ne sont pas assez sensibles.

2.1 Caractérisation des films minces par un rayonnement

2.1.1 Interaction rayonnement matière

Le rayonnement électromagnétique est assimilé à une onde propageant de l'énergie proportionnelle à la fréquence ν d'un champ électrique E et d'un champ magnétique B dans la direction du vecteur d'onde k. Selon la mécanique quantique, il peut être considéré comme corpusculaire, soit constitué d'un flux de particules, les photons, de masse au repos nulle, et d'énergie E = hν, où h est la constante de Planck.

De manière générale, le rayonnement électromagnétique est caractérisé par sa longueur d'onde λ, sa fréquence ν, et par l'énergie des photons qui lui sont associés :

$$E = h\nu = h\frac{c}{\lambda}$$

Un rayonnement interagit avec la matière qu'elle rencontre selon trois modes particuliers : la réflexion (/réfraction), l'absorption et la diffusion du rayonnement incident. Ces modes d'interaction sont à l'origine de méthodes expérimentales permettant l'étude de la matière condensée.

La réflexion / réfraction

La réflexion d'un rayonnement est régie par les lois de Snell Descartes. Comme le montre la figure 2.1, tout faisceau rencontrant une interface avec un angle d'incidence θ_i entre deux milieux d'indices n_1 et n_2, peut être réfléchi et transmis (réfracté), avec des angles de réflexion et de transmission θ_r et θ_t.

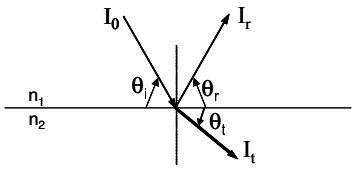

FIG. 2.1 – Angles d'incidence, transmis et réfléchis d'un faisceau à une interface entre deux milieux d'indices n_1 et n_2. Les angles étant par la suite plus généralement rasants, ils sont pris entre la rayonnement et la surface du matériau.

Ces angles vérifient les deux premières lois de Snell Descartes :

$$\theta_i = \theta_r$$

$$n_1 \cos\theta_i = n_2 \cos\theta_t$$

En général, les phénomènes de réfraction s'expriment par les lois de Snell Descartes, où la notion de longueur d'onde du rayonnement est contenue dans l'indice de réfraction $n(\lambda)$ du matériau. Associé à la 2ème loi de Descartes, la réfraction implique qu'il peut exister un angle critique de réflexion totale θ_c à l'interface entre deux milieux. Le phénomène de réflexion totale, illustré à la figure 2.2, intervient quand en diminuant l'angle d'incidence θ_i, l'angle de réfraction devient nul ; le rayon incident n'est alors plus transmis et est seulement réfléchi.

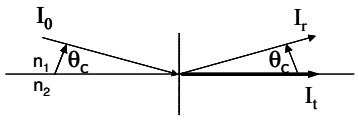

FIG. 2.2 – Illustration de l'angle de critique de réflexion totale d'une interface.

A la réflexion totale, la deuxième loi de Descartes s'écrit :

$$\cos\theta_c = \frac{n_2}{n_1}$$

La mesure de l'angle critique d'un matériau peut donc permettre de remonter à certaines de ses propriétés intrinsèques.

L'absorption

Le phénomène d'absorption traduit la capacité d'un matériau à atténuer le rayonnement qui le traverse. Une partie ou toute l'énergie du rayonnement incident peut être convertie en énergie d'excitation, d'ionisation des atomes, ou en chaleur par le matériau, donnant lieu à un rayonnement transmis de longueur d'onde et donc d'énergie différente.

D'un point de vue quantique, le photon incident peut provoquer des transitions électroniques au sein des niveaux d'énergie du matériau. Un photon incident peut engendrer différents phénomènes, illustrés à la figure 2.3.

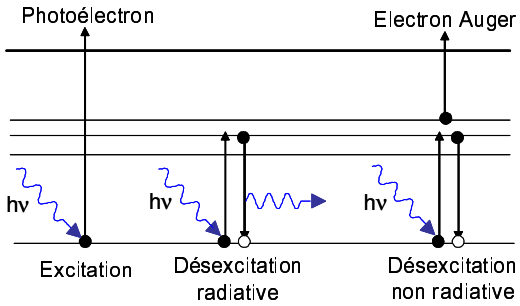

FIG. 2.3 – Transitions électroniques provoquées par un photon incident d'énergie hν.

On distingue principalement le phénomène d'excitation électronique, pouvant provoquer l'éjection d'un électron excité, les désexcitations radiatives (un nouveau photon est émis), et non radiatives (un électron, dit Auger ou secondaire de l'état excité est éjecté). Tous ces phénomènes conduisent à une modification énergétique du rayonnement incident.

Selon la gamme d'énergie de la radiation incidente, différents niveaux électroniques seront impliqués, donnant lieu à diverses méthodes d'analyse des matériaux par un rayonnement.

La diffusion

La diffusion d'une onde peut être très schématiquement définie comme étant le phénomène par lequel le rayonnement est dévié dans de multiples directions.

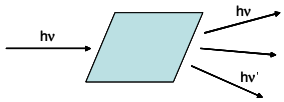

FIG. 2.4 – Illustration schématique du phénomène de diffusion.

Le processus de diffusion peut être élastique, c'est-à-dire qu'il a lieu sans modifier l'énergie du photon incident ou la fréquence du rayonnement, ou inélastique.

La diffusion de différents types de rayonnements est analysée pour étudier les matériaux. La modification énergétique du rayonnement incident, ainsi que les différentes directions et intensités des rayonnements diffusés, sont porteurs de nombreuses et diverses informations selon la nature du rayonnement incident. La diffusion Raman, basée sur un rayonnement monochromatique visible, et la diffusion des rayons X seront détaillées par la suite.

2.1.2 Le cas particulier des rayons X

Découverte et propriétés des rayons X

Découverts en 1895 par le physicien allemand W. Röntgen, ils sont devenus incontournables pour déterminer la structure de la matière. A l'époque, Röntgen observe par hasard qu'un rayonnement provenant d'un tube cathodique, rend fluorescent un carton recouvert de platinocyanure de baryum qu'il avait alors utilisé pour protéger son expérience de la lumière. Ce phénomène se reproduit lorsqu'il interpose une feuille de papier, de carton, d'aluminium, du bois ou du verre, alors qu'une mince feuille de plomb ou de platine fait disparaître complètement la fluorescence. Ne sachant comment baptiser ces rayons invisibles et pénétrants, Röntgen les nomme "rayons X", du nom de l'inconnu algébrique habituel.

Les rayons X correspondent à une radiation électromagnétique, comme les ondes radio, la lumière visible, ou les infrarouge, mais sont caractérisés par une longueur d'onde allant approximativement de 0.1 Å pour les rayons X durs à 100 Å pour les rayons X mous.

En véhiculant une énergie comprise entre 0.125 et 125 keV, les rayons X sont, après les rayons γ, les rayons les plus énergétiques du spectre électromagnétique. Ces propriétés font des rayons X un outil essentiel dans la caractérisation des matériaux.

Production des rayons X

Les rayons X peuvent être produits par radioactivité, par des changements d'orbites d'électrons provenant des couches électroniques internes d'un atome, ou par accélération de particules. Ce dernier type de production est le plus couramment exploité. Il repose sur les équations de Maxwell qui décrivent que toute particule chargée se déplaçant de façon non uniforme émet un rayonnement électromagnétique. On distingue cependant deux modes d'accélération de particules pour produire des rayons X :

* le freinage des électrons sur une cible. C'est le principe des tubes à rayons X, la source la plus répandue dans les laboratoires.

* la courbure de la trajectoire dans des accélérateurs de particules, à l'origine du rayonnement « synchrotron ».

Les rayons X sont généralement produits en laboratoire par des tubes à rayons X, aussi appelés anti-cathodes. Le principe est illustré à la figure 2.5. Une haute tension électrique de l'ordre de 20 à 100 kV, est établie entre deux électrodes. Il se produit un courant d'électrons de la cathode vers l'anode, plus couramment appelée anticathode ou cible. Les électrons sont alors freinés par les atomes de la cible, en provoquant un rayonnement continu de freinage, ou Bremsstrahlung, dont une partie du spectre est

dans le domaine des rayons X. Ces rayons X excitent les atomes de la cible, et ceux-ci réémettent un rayonnement X par le phénomène de fluorescence X.

Le spectre sortant du tube, représenté à la figure 2.5, est donc la superposition du rayonnement de freinage et des raies de fluorescence X caractéristiques de la cible.

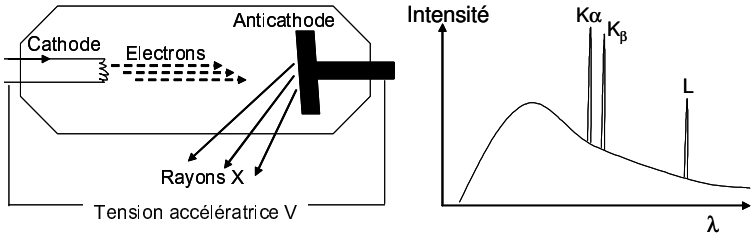

FIG. 2.5 – Principe de production d'un rayonnement X par une anti-cathode et spectre électromagnétique émis.

En laboratoire, les rayons X sont classiquement produits par des anti-cathodes de cuivre dont on utilise la raie de fluorescence Kα pour produire un rayonnement monochromatique de longueur d'onde λ=1.54 Å.

Le rayonnement synchrotron, qui est aussi très exploité en recherche scientifique, est 10^{10} fois plus brillant (c'est à dire intense et focalisé puisque la brillance d'un rayonnement désigne le nombre de photons émis par milliradian dans une bande passante de longueur d'onde) que le rayonnement émis par les tubes. Il permet ainsi des résolutions et des temps d'acquisition considérablement optimisés. Les synchrotrons qui font partie des "grands instruments", utilisent aussi le rayonnement produit par des particules accélérées, mais dans ce cas, c'est l'accélération due à la courbure de la trajectoire dans les accélérateurs de particules qui est exploitée.

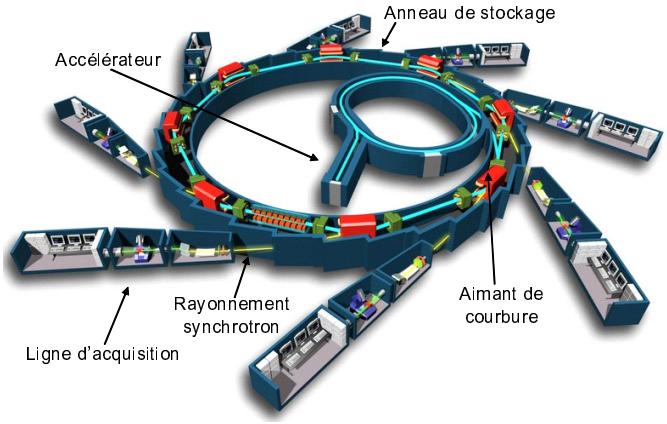

FIG. 2.6 – Représentation schématique du fonctionnement d'une source synchrotron.

Les particules qui sont le plus souvent des électrons, sont amenées à une vitesse proche de la vitesse de la lumière (particules relativistes) dans un accélérateur repré-

senté à la figure 2.6. Elles sont ensuite injectées dans l'anneau de stockage dans lequel elles adoptent un mouvement rectiligne uniforme dans les sections droites, et curvilignes quand elles sont accélérées par les aimants de courbures. Ces accélérations centripètes provoquent alors l'émission d'un rayonnement continu très intense dont l'énergie est reliée aux champs magnétiques des aimants et aux rayons de courbures de l'anneau par la relation :

$$R = \frac{E}{qBc}$$

A titre d'exemple, la source synchrotron européenne de Grenoble, l'ESRF, est équipée d'un anneau de stockage de 800 m de circonférence. L'énergie des électrons, de l'ordre de 6 GeV, est associée à des champs magnétiques de 0.8 Teslas et à des rayons de courbure de 24 m.

Pour certaines sources, le rayonnement synchrotron couvre une très large partie du spectre électromagnétique : de l'infrarouge aux rayons X durs. Etant faiblement divergent et particulièrement brillant, il permettra d'envisager des expériences plus exigeantes en résolutions spatiale et temporelle.

Interaction avec la matière

Le rayonnement électromagnétique X interagit principalement avec les électrons des atomes. L'interaction essentielle a lieu entre le champ électrique de la radiation et les charges de la matière. Comme les autres rayonnements, il peut engendrer les phénomènes de réflexion/réfraction, d'absorption et de diffusion avec des particularités détaillées dans la suite.

*** La réflexion des rayons X** Les phénomènes de réflexion et de réfraction des rayons X par un matériau sont essentiels pour la suite de cette étude. Aux petits angles, bien que la longueur d'onde du rayonnement soit de l'ordre de grandeur des distances interatomiques, la diffusion des rayons X par les atomes du matériau peut être appréhendée comme un phénomène de réfraction par un milieu homogène dont l'indice n(λ) est à exprimer.

La réflexion des rayons X présente la particularité de pouvoir être totale lors d'une interaction air-matière. Il sera en effet montré que l'indice de réfraction d'un matériau dans la gamme des rayons X est légèrement inférieur à 1. Cette faible valeur implique que contrairement à ce qui se passe pour un rayonnement visible, à une interface air-matière, le faisceau incident s'écarte de la normale en pénétrant dans la matière. Il est donc possible de réfléchir totalement le faisceau en arrivant en incidence rasante. C'est le phénomène de réflexion totale externe, propre aux rayons X, qui permet de relier l'angle critique θ_c de réflexion totale à certaines propriétés intrinsèques du matériau.

A la réflexion totale entre l'air et un matériau d'indice n, la deuxième loi de Snell Descartes devient :

$$n = \cos\theta_c$$

La mesure de l'angle critique permet donc de déterminer l'indice de réfraction, qui à son tour, peut être exprimé en fonction de la longueur d'onde du rayonnement, et des propriétés du matériau provoquant la réflexion.

- *L'indice de réfraction* d'un matériau dans la gamme des longueurs d'onde des rayons X peut être calculé en utilisant le modèle de l'électron élastiquement lié. Ce modèle consiste à considérer que les électrons sont liés au noyau par un ressort de raideur k et que leur mouvement est freiné de manière visqueuse. On considère que les électrons, ayant une masse très faible par rapport aux noyaux, sont les seuls à subir l'influence du champ électromagnétique.

L'équation fondamentale de la dynamique appliquée à un électron s'écrit :

$$\overrightarrow{F}_{frottement} + \overrightarrow{F}_{électrique} + \overrightarrow{F}_{tension} = m\overrightarrow{a}$$

En considérant, que la position de l'électron s'écrit $r = r_m e^{j(wt+\varphi)}$, l'équation précédente peut s'écrire sous la forme suivante :

$$m\frac{d^2r}{dt^2} + h\frac{dr}{dt} + kr = -eE$$

Où E est le champ local vu par l'électron au sein du matériau, h une constante de friction et k la constante de raideur.

La position r de l'électron au cours du temps est donc :

$$r = \frac{-e}{m({w_0}^2 - w^2) + jw\frac{h}{m}} E e^{jwt}$$

Où ${w_0}^2$=k/m représente la pulsation propre des électrons dans leur mouvement. Cette valeur est infiniment plus petite que la pulsation w des ondes électromagnétiques X. En effet, w_0 $\simeq 10^{15}$rad.s^{-1}<< w=1.21.10^{19}rad.s^{-1}. Le déplacement de l'électron peut donc s'écrire :

$$r \approx \frac{eE}{mw^2}$$

Or on rappelle que la polarisation du matériau s'écrit en fonction de la position soit :

$$P = \varepsilon_0 \chi E = -er\rho_e = -\frac{\rho_e e^2 E}{mw^2}$$

Dans cette expression ρ_e représente le nombre d'électrons par unité de volume, et χ la susceptibilité diélectrique du milieu que l'on peut écrire en fonction de la permittivité relative ε_r par la relation :

$$\chi = \varepsilon_r - 1 = -\frac{\rho_e e^2}{\varepsilon_0 m w^2}$$

Il en découle que l'indice de réfraction d'un matériau s'écrit :

$$n = \sqrt{\varepsilon_r} = \sqrt{1 - \frac{\rho_e e^2}{\varepsilon_0 m w^2}}$$

Soit puisque χ est petit devant 1 :

$$n = 1 - \frac{\rho_e e^2}{2\varepsilon_0 m w^2}$$

En faisant apparaître le rayon classique r_e de l'électron, $r_e = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 mc^2} = 2.81.10^{-15}\ m$, l'indice de réfraction devient :

$$n = 1 - \frac{r_e \rho_e \lambda^2}{2\pi}$$

L'expression précédente exprime donc que l'indice de réfraction dans la gamme des rayons X est légèrement inférieur à 1, et caractéristique de la longueur d'onde λ de la radiation, et de la densité électronique ρ_e du matériau.

- *L'angle critique de réflexion totale externe* peut donc être exprimé directement en fonction de ces quantités.

$$\cos\theta_c = n = 1 - \frac{r_e \rho_e \lambda^2}{2\pi}$$

où la quantité $\frac{r_e \rho_e \lambda^2}{2\pi}$, est très inférieure à 1. L'angle critique, très proche de 0, permet d'utiliser le développement de Taylor à l'ordre 2 de $\cos\theta_c$. L'expression suivante de l'angle critique de réflexion totale peut ainsi être obtenue :

$$\theta_c = \sqrt{\frac{r_e \rho_e \lambda^2}{\pi}}$$

On retiendra que pour une longueur d'onde λ de 1.54 Å, la densité électronique peut s'écrire :

$$\rho_e(e^-/\mathring{A}^3) = 14.41{\theta_c}^2(^\circ)$$

Une simple mesure de l'angle critique de réflexion totale d'un matériau peut donc conduire à la détermination de sa densité électronique. Cette méthode découle du phénomène de réflexion totale qui a lieu en surface. Elle est donc tout à fait adaptée au cas des couches minces.

*** L'absorption des rayons X** est aussi à l'origine de nombreuses méthodes de caractérisation des matériaux. Du fait de leur grande énergie, des photons X seront capables de provoquer des transitions électroniques faisant intervenir les couches électroniques internes spécifiques d'un atome. Ces méthodes ne seront pas exploitées dans la suite de ce travail.

*** Diffusion et diffraction des rayons X** En optique visible, les longueurs d'ondes étant très supérieures aux distances inter-atomiques, le rayonnement voit le matériau irradié comme un milieu continu. Pour les rayons X, la longueur d'onde est de l'ordre de quelques Angström, soit de l'ordre de grandeur des distances inter-atomiques. Leur diffusion est alors sensible à l'arrangement spatial des atomes. La diffusion des rayons par un matériau organisé peut alors conduire au phénomène de diffraction.

La diffraction résultera de l'interférence constructive des ondes diffusées par un matériau organisé, soumis à un rayonnement d'incidence θ. Un cristal, qui par définition est la répétition d'un motif d'atomes par translation tridimensionnelle, peut être décrit par l'empilement d'une infinité de plans réticulaires parallèles et équidistants représenté à la figure 2.7.

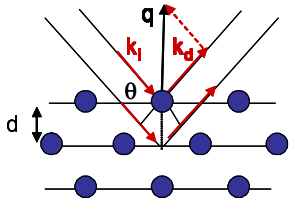

FIG. 2.7 – Représentation schématique des plans réticulaires d'un cristal et du vecteur de transfert lors d'une diffusion de Bragg.

Dans le cas des cristaux, les atomes qui sont porteurs des électrons auxquels sont sensibles les rayons X, sont les centres diffuseurs. Soumis à des rayons X, les atomes du cristal diffusent le faisceau dans toutes les directions de l'espace. Il y aura alors diffraction dans une direction donnée, si les ondes diffusées par chaque atome sont en phase dans cette direction, soit si les différences de marche δ pour ces ondes sont multiples de la longueur d'onde de l'onde incidente.

Ainsi, en notant d la distance inter-réticulaire, la condition de diffraction s'énonce sous la forme de la loi de Bragg :

$\delta = 2d\sin\theta = n\lambda$ où n est un nombre entier qui représente l'ordre de diffraction.

En utilisant le vecteur de transfert $\overrightarrow{q} = \overrightarrow{k_d} - \overrightarrow{k_i}$, la relation de Bragg est vérifiée lorsque le module de $\overrightarrow{q}$ est un multiple de $\frac{2\pi}{d}$:

$$q = \frac{4\pi\sin\theta}{\lambda} = n\frac{2\pi}{d}$$

Certaines directions privilégiées des rayonnements diffusés, correspondant à des angles θ, vont ainsi correspondre à des maxima d'intensité lumineuse, reliés pour une longueur d'onde et une incidence fixe, aux distances inter-réticulaires, ici caractéristiques de la périodicité du matériau organisé.

L'interaction d'un rayonnement avec la matière peut engendrer différents phénomènes. Selon l'énergie du rayonnement incident et la grandeur mesurée après interaction, de nombreuses informations concernant le matériau peuvent être tirées.

Les caractéristiques des matériaux en couches minces mésostructurées nécessiteront d'appliquer des techniques de caractérisation adaptées.

2.1.3 Caractérisation des couches minces mésostructurées

Matériaux en couche mince

La caractérisation des couches minces par un rayonnement nécessite des techniques adaptées à la géométrie de ces matériaux. Une couche mince possède une épaisseur infiniment petite (de 1 à 1000nm) devant ses dimensions latérales généralement macroscopiques. Dans le cas d'une caractérisation par un rayonnement, cette très faible épaisseur offre très peu de matière par unité de surface sondée. Certaines techniques d'analyse courantes dans l'étude des matériaux massifs, en poudre ou en liquide, ne

sont donc pas suffisamment sensibles pour interpréter les informations dispensées par de si faibles quantités de matière.

Par ailleurs, la présence du substrat supportant la couche peut gêner l'utilisation des méthodes en transmission. Pour les analyses chimiques comme structurales, le signal émanent d'un substrat quelconque recouvrirait les informations dues au matériau déposé.

Ces raisons mènent à préférer l'application du rayonnement en réflexion sur la couche. Nous verrons aussi que certaines techniques de caractérisation utilisent de plus, une réflexion en incidence rasante, permettant de sonder différentes profondeurs de la couche, tout en traversant une plus grande quantité de matière qu'en transmission.

Structure mésoscopique

L'analyse structurale des matériaux organisés est généralement obtenue par diffusion des rayons X. Dans le cas de structures mésoscopiques, les périodicités caractéristiques de l'organisation sont comprises entre 2 et 50 nm.

Or, d'après la loi de diffusion de Bragg, il y a diffraction si, sous l'application d'un rayonnement d'incidence θ de longueur d'onde λ, la périodicité d du système vérifie :

$$2d \sin\theta = n\lambda \text{ où n est un nombre entier.}$$

Cette équation implique que contrairement aux périodicités cristallines (de l'ordre de 0.1nm), la diffraction des structures mésoscopiques a lieu aux petits angles (de $\theta = 0$ à $2°$).

La caractérisation structurale des couches minces mésostructurées se fera par la diffusion d'un rayon X détectée aux petits angles. Pour sonder des couches minces en surface, la diffusion en rayons X est de plus appliquée en incidence rasante.

Analyse structurale

Les propriétés structurales des couches minces mésostructurées sont étudiées par diffusion des rayons X aux petits angles. Ainsi, deux méthodes en réflexion sont utilisées dans ce travail : la diffusion des rayons X aux petits angles due à une incidence rasante, plus fréquemment appelée en anglais Grazing Incidence Small Angle X-ray Scattering (GISAXS), et la réflectivité des rayons X. La première méthode, donnera une information bidimensionnelle de la structure et la réflectivité des rayons X, en exploitant la diffusion spéculaire aux petits angles, apportera des informations quantitatives de la structure dans la direction perpendiculaire au substrat.

Analyse chimique

L'analyse chimique des matériaux en couches minces ne peut pas être systématiquement traitée comme les poudres et les liquides, par les techniques d'analyse classiques. La quantité de matière contenue sur une couche mince (même grattée) est souvent trop faible pour analyser qualitativement le matériau. Nous verrons que la micro-spectrométrie Raman peut en focalisant le rayonnement incident sur la matière à l'aide d'un objectif de microscope, apporter des réponses qualitatives et semi quantitatives sur les espèces chimiques présentes dans les couches minces.

2.2 Analyse qualitative de la structure : Diffusion des rayons X en incidence rasante (GISAXS)

La technique de diffusion centrale des rayons X en incidence rasante (GISAXS) a été développée au cours de la dernière décennie [2][3] auprès des sources synchrotrons pour l'étude d'agrégats ou de nanoparticules supportés, et de films minces structurés. En travaillant à des incidences proches de l'angle critique de réflexion totale, la diffusion centrale des rayons X permet d'étudier la structure en surface d'un matériau.

Cette technique non destructive sera exploitée ici qualitativement pour identifier les mésostructures des films minces.

2.2.1 Principe général

Géométrie de diffusion

Le GISAXS ou diffusion des rayons X aux petits angles en incidence rasante est une méthode essentielle pour déterminer les organisations à l'échelle nanoscopique, et proches de la surface.

Les études de diffusion peuvent se faire en transmission ou en réflexion. Dans une configuration en transmission, connue sous le nom de "Small Angle X-ray Scattering" (SAXS), seules les informations dans les deux directions parallèles au plan d'une couche mince peuvent être obtenues. Aucun résultat ne peut être établi selon la direction perpendiculaire au substrat. Les études GISAXS, en réflexion, assurent au contraire des résultats en trois dimensions.

La technique GISAXS consiste à éclairer un matériau d'un faisceau de rayons X sous une faible incidence α, fixe, et de détecter la diffusion en réflexion, dans le plan perpendiculaire au plan d'incidence, comme le montre la figure 2.8. Un détecteur bi-dimensionnel (classiquement une caméra CCD) enregistre l'intensité diffusée dans les directions q_z et q_y. Aux très petits angles, un masque (beam stop) doit être interposé dans la direction spéculaire pour stopper les faisceaux incident et réfléchi, très intenses à ces angles.

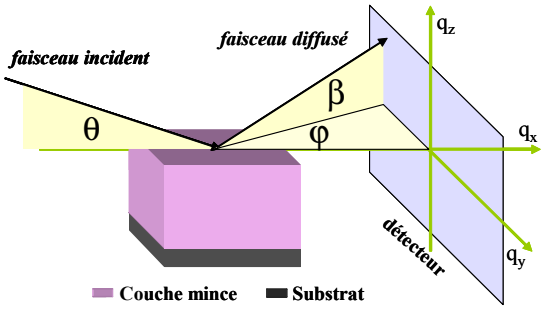

FIG. 2.8 – Illustration du principe de la diffusion des rayons X aux petits angles en incidence rasante (GISAXS).

Le GISAXS est aussi mieux adapté que le SAXS pour l'étude des couches minces,

parce qu'il permet de recueillir un meilleur signal sur bruit. En effet, dans le cas de couches minces déposées sur un substrat épais, le signal en transmission est atténué par le parcours du rayonnement dans le substrat, et le signal diffusé n'est que faiblement caractéristique de la couche mince. En GISAXS, l'utilisation d'angles d'incidence rasants implique que l'empreinte du faisceau de rayons X est particulièrement large, et donc que la proportion de faisceau diffusée par la couche, est bien plus grande qu'en SAXS.

Enfin, nous avons vu qu'en appliquant la diffusion aux petits angles (de $\theta = 0$ à $2°$), la loi de Bragg implique des dimensions caractéristiques analysées de l'ordre de 2 à 50 nm. Le GISAXS est donc une technique sensible et non destructive permettant l'étude d'objets mésoscopiques proches de la surface, dont on cherchera à analyser la taille, la forme et la répartition.

La géométrie de diffusion GISAXS, en s'appliquant directement sur l'échantillon, est de plus relativement simple à mettre en place pour l'étude d'échantillons en environnement *in situ*.

Angle d'incidence et profondeur de pénétration

Comme cela a été montré précédemment, les rayons X possèdent des angles de réfraction légèrement inférieurs à 1 dans les solides. Cette propriété engendre une possible réflexion totale externe, pour les angles inférieurs à l'angle critique de réflexion totale.

Ainsi, pour assurer une diffusion sensible à la surface d'une couche mince, la valeur de l'angle d'incidence devra être choisie comprise entre 0.5 et plusieurs fois la valeur de l'angle critique de réflexion totale de la couche. Ce choix dépendra du matériau constituant la couche et de la profondeur qui doit être analysée.

La profondeur de pénétration des rayons X peut être exprimée en fonction de l'angle d'incidence θ [4]. C'est par définition la distance au bout de laquelle l'intensité est réduite d'un facteur $1/e$ soit,

$$z_{\frac{1}{e}}(\theta) = \frac{\lambda}{4\pi B(\theta)}$$

où la quantité B(θ), caractéristique de l'absorption du rayonnement de chaque matériau, dépend de l'angle d'incidence θ. Elle peut être calculée en fonction de la longueur d'onde [5].

La figure 2.9 montre l'évolution de la profondeur de pénétration en fonction du vecteur de transfert, relié à l'angle d'incidence, pour des échantillons de silicium, de germanium et de cuivre. Tant que l'angle d'incidence est inférieur à l'angle critique de réflexion totale la profondeur de pénétration dans le matériau reste très faible puisqu'elle se situe aux alentours de 20 Å. Cette propriété permettra la diffraction de surface : en imposant au faisceau une incidence inférieure à l'angle critique, seules les premières couches du matériau sont sondées. On remarque aussi que la profondeur de pénétration augmente considérablement dès l'angle critique franchi.

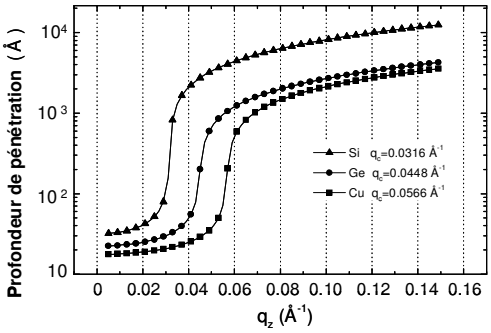

FIG. 2.9 – Profondeur de pénétration pour le cuivre, le silicium et le germanium calculées pour une onde incidente correspondant au rayonnement Kα du cuivre.

En modifiant l'angle d'incidence, on peut faire varier la profondeur de pénétration des rayons X de quelques nanomètres à quelques centaines de nanomètres, selon la longueur d'absorption et ainsi étudier les couches superficielles d'une couche indépendamment des couches plus profondes.

2.2.2 Exploitation des clichés GISAXS

Les clichés GISAXS représenteront l'intensité diffusée par l'échantillon dans les directions q_y et q_z, respectivement parallèles et perpendiculaires au plan de la couche. Les rayons X étant sensibles aux contrastes de densités électroniques, les objets diffusants donneront lieu à des intensités diffusées d'autant plus grandes que leur densité électronique sera contrastée avec celle de la matrice qui les supporte.

La technique GISAXS fournit une image du réseau réciproque associé à la couche. Les dimensions et la résolution du réseau réciproque obtenu dépendent à angle d'incidence fixe, de la distance entre l'échantillon et le détecteur. Plus cette distance sera grande et plus la résolution (si la sensibilité du détecteur le permet) sera grande aux petits q, et plus la technique sera sensible aux "grands" objets (de taille supérieure à 10 nm).

Pour analyser plus en détail les clichés de diffusion, il faut rappeler que l'intensité totale diffusée peut s'exprimer en fonction du facteur de forme $F(q_y, q_z)$ des objets diffusants, du facteur de structure $S(q_y, q_z)$ de l'ensemble du système, et du facteur de Vineyard $T(q_z)$:

$$I(q) = K.N.F(q_y, q_z).S(q_y, q_z).T(q_z)$$

où K représente un coefficient de proportionnalité, N le nombre d'objets diffusants et où les composantes q_y et q_z du vecteur de diffusion q, sont respectivement parallèle et perpendiculaire au plan du substrat.

Le facteur de forme est lié à la forme des objets diffusants et peut permettre de remonter aux dimensions moyennes des objets, tandis que le facteur de structure, lié à la disposition de ces objets entre eux, peut permettre de remonter à une distance moyenne entre ces objets. Le facteur de Vineyard [6] est un coefficient de transmission qui rend compte de l'effet Vineyard, se traduisant par une exaltation du signal de diffusion aux

angles q_z proches de l'angle critique. Ce phénomène est aussi connu sous le nom du pic de Yoneda [7].

Une approche quasi cinématique de la diffusion GISAXS a d'abord été introduite par Naudon [8] pour l'étude de la formation de nanoparticules sur des surfaces ou insérées dans des couches minces. Une approche plus précise a ensuite été donnée par Rauscher [9] dans l'approximation de Born de l'onde distordue, reprise plus tard par Lazzari [10].

Facteur de forme et facteur de structure

Dans le cas de nano-objets peu nombreux, dispersés aléatoirement dans une couche et dont la forme est sensiblement identique, il n'y a pas d'interférences notables entre ces objets, et l'intensité totale ne dépend que du nombre d'objets et de leur facteur de forme.

La figure 2.10 montre le type de clichés GISAXS que donneraient deux systèmes de nano-particules monodisperses. A gauche est illustré le diagramme de diffusion de nanoparticules elliptiques dans le cas d'un système très dilué [11]. A droite, est illustré le cas de ces mêmes nano-particules qui commencent à s'organiser dans un système moins dilué [12]. Ces diagrammes de diffusion sont calculés dans l'approximation cinématique de Born de l'onde distordue [9][10][13].

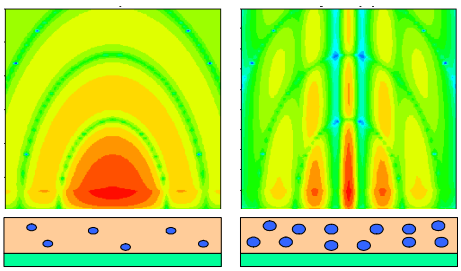

Fig. 2.10 – Diagramme de diffusion calculés pour des systèmes très dilué (à gauche) et très peu dilué (à droite) de nano-objets elliptiques.

Le premier diagramme montre les oscillations caractéristiques du facteur de forme des objets elliptiques. Le deuxième diagramme, concernant un système plus concentré de nano-particules, montre que les distances inter-particules étant plus faibles et devenant égales en moyenne, il y a corrélation (dans le plan) entre les objets diffusant donnant lieu à une modulation de l'intensité diffusée par le facteur de structure.

Clichés GISAXS de mésostructures

Les clichés GISAXS donnent des informations sur l'ordre dans les directions parallèles et perpendiculaire au film. La figure 2.11 illustre le type de clichés attendus pour des films présentant une organisation lamellaire. Selon l'orientation des lamelles, différents types de clichés caractéristiques peuvent être obtenus.

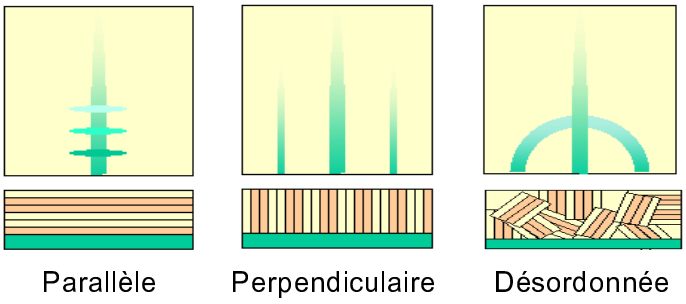

FIG. 2.11 – Représentation des diagrammes de diffusion attendus pour des systèmes lamellaires orientés, de gauche à droite, parallèlement, perpendiculairement au plan du substrat, et dans toutes les directions de l'espace.

Dans le cas où les lamelles sont alignées dans la direction parallèle au plan du substrat, le diagramme de diffusion présentera des oscillations dans la direction perpendiculaire au film (q_z). La diffusion des rayons x étant sensible au contraste de densité électronique, ces oscillations sont caractéristiques du profil de densité électronique de la couche mince, lui aussi contrasté dans la direction q_z. Dans le cas de lamelles orientées perpendiculairement au substrat, les oscillations sont attendues dans la direction parallèle au plan du film (q_y). Enfin, si les domaines d'organisation lamellaire sont limités, et orientés aléatoirement, alors le diagramme de diffusion présentera des oscillations dans toutes les directions, donnant lieu à un demi cercle de diffusion.

Dans les trois cas présentés, la périodicité des oscillations est directement reliée à la périodicité lamellaire, en passant de l'espace de Fourier à l'espace réel.

Dans le cas de mésostructures quelconques, les diagrammes de diffusion donneront des clichés de diffraction classiques, présentant des pics de Bragg et des extinctions systématiques gouvernées par la symétrie du système.

Nous allons ici représenter les clichés GISAXS attendus pour les mésostructures les plus étudiées dans la suite de ce travail. Les structures 2D hexagonale ($p6m$), 3D hexagonale ($P6_3/mmc$), et cubique ($Pm\bar{3}n$), dont l'indexation est reportée dans la littérature, sont présentées à la figure 2.12. Les structures 2D et 3D hexagonales, parfois dites en nid d'abeille, sont formées respectivement par des micelles cylindriques et sphériques, tandis que la structure cubique présentée ici est formée de micelles sphériques et ellipsoïdales.

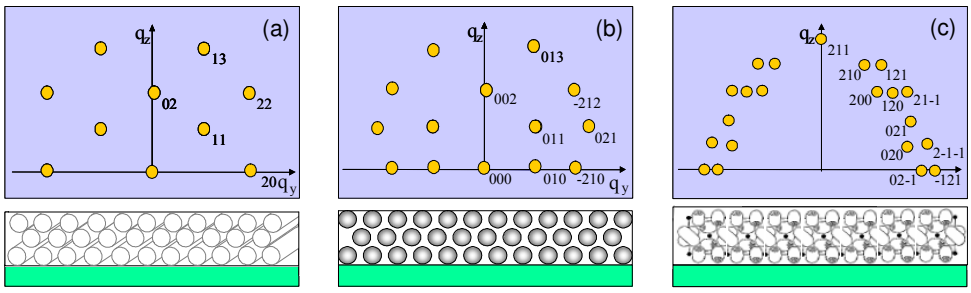

FIG. 2.12 – Indexation des diagrammes de diffusion attendus pour les phases : (a) 2D hexagonale (*p6m*) indexée en symétrie rectangulaire centré (*cmm*)[14], (b) 3D hexagonale ($P6_3/mmc$)[16][15], et (c) cubique ($Pm\bar{3}n$)[15][17].

Dans le cas des films, les structures obtenues sont souvent distordues et contractées dans la direction perpendiculaire au film. Les clichés des structures 2D hexagonales (*p6m*) sont alors couramment indexés selon une maille rectangulaire centrée de symétrie *cmm* [14], de paramètres B^* et C^* comme le montre la figure 2.12a. Les structures 3D hexagonale ($P6_3/mmc$) et cubique ($Pm\bar{3}n$) restent indexées dans l'espace tridimensionnel selon les vecteur A^*, B^* et C^* du réseau réciproque. Chacune des propriétés structurales des systèmes mésoscopiques aura alors une signature précise sur les clichés GISAXS, qui offrent directement une image non distordue du réseau réciproque.

Par ailleurs, grâce aux différentes profondeurs de pénétration accessibles, non seulement la surface mais aussi la structure interne d'une couche mince, peuvent être analysées sans contraintes de préparations des échantillons comme c'est le cas pour la microscopie électronique en transmission "cross section", souvent appliquée pour observer la structure de ces matériaux.

La technique de diffusion GISAXS est donc une technique de choix pour étudier la symétrie des couches minces dans les 2 directions q_y et q_z. Bien qu'elle renferme de nombreuses informations quantitatives sur les ordres mésoscopiques, cette technique sera principalement dans ce travail, exploitée d'un point de vue qualitatif pour l'identification des mésostructures.

Enfin, les rayons X pouvant pénétrer l'air, la vapeur, ou de faible quantités de liquides, peuvent être appliqués *in situ* sur divers types de systèmes. La géométrie de diffusion et l'application de faisceaux très intenses sur lignes synchrotrons, font du GISAXS une méthode très sensible, résolue en temps, qui permet d'observer l'évolution structurale de systèmes, non seulement *in situ*, mais aussi en temps réel [18][19].

2.3 Analyse quantitative de la structure : Réflectivité des rayons X

La réflectivité des rayons X [4] permet d'obtenir des informations quantitatives très précises sur les films minces mésostructurés. Elle est en effet, caractéristique du profil de densité électronique d'une couche dans la direction normale à la surface de l'échantillon. Ce profil représente l'évolution de la densité électronique en fonction de l'altitude z dans le matériau. Si le matériau est homogène, la densité électronique est

constante et le profil de densité présente un saut au passage de la surface. Nous verrons que le profil de densité électronique, peut être obtenu et ainsi permettre de remonter à de nombreuses informations relatives aux films mésostructurés.

2.3.1 Principe

Une mesure de réflectivité consiste à diriger un faisceau incident de rayons X sur la surface de l'échantillon à un angle d'incidence θ et à recueillir l'intensité réfléchie spéculairement, comme l'indique la figure 2.13. Contrairement à la technique GISAXS, l'angle d'incidence θ n'est pas fixe et l'intensité diffusée est seulement mesurée dans la direction q_z aux angles réfléchis β égaux aux angles d'incidence θ.

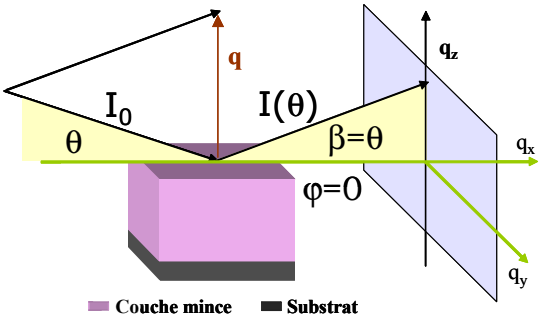

FIG. 2.13 – Réflectivité spéculaire et représentation du vecteur de transfert $\overrightarrow{q}$.

La réflectivité d'un matériau est alors le rapport de l'intensité réfléchie spéculairement par un matériau plan semi infini sur l'intensité du faisceau incident :

$$R(\theta) = \frac{I(\theta)}{I_0}$$

Elle est souvent exprimée en fonction du module du vecteur d'onde de transfert. On rappelle que ce vecteur, qui par définition caractérise le changement de vecteur d'onde à la réflexion, est donné par :

$$\overrightarrow{q} = \overrightarrow{k_r} - \overrightarrow{k_{inc}}$$

Dans un processus élastique (sans échange d'énergie) il y a conservation du module des vecteurs d'onde $\left\|\overrightarrow{k_r}\right\| = \left\|\overrightarrow{k_{inc}}\right\| = 2\pi/\lambda$, si bien que le module du vecteur d'onde de transfert s'exprime directement en fonction de l'angle θ :

$$q_z = 2k_z = \frac{4\pi \sin\theta}{\lambda}$$

2.3.2 Expression théorique de la réflectivité

Réflectivité d'une surface : Formalisme de Fresnel

La réflectivité d'une surface $R(\theta)$ est égale au module au carré de son coefficient de réflexion r. Les relations de Fresnel et de Snell Descartes nous permettent d'exprimer ce coefficient en fonction de θ et de l'indice de réfraction du matériau étudié.

On peut démontrer que :

$$R(\theta) = rr^* = \left| \frac{\sin\theta - \sqrt{n^2 - \cos^2\theta}}{\sin\theta + \sqrt{n^2 - \cos^2\theta}} \right|^2 \tag{2.1}$$

La réflectivité dépend due à l'interaction du rayonnement X incident avec le matériau dépend donc de l'angle θ et de l'indice de réfraction n de celui-ci.

Or, à la longueur d'onde λ des rayons X, l'indice de réfraction d'un matériau peut s'écrire sous la forme :

$n = 1 - \dfrac{r_e \rho_e \lambda^2}{2\pi}$ où r_e est le rayon classique de l'électron $r_e = \dfrac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 mc^2}$=2.8 10^{-15}m

Connaissant la formule chimique du matériau sondé, la densité électronique ρ_e peut s'écrire sous la forme suivante :

$$\rho_e = N\mu \frac{\sum_k n_k Z_k}{\sum_k n_k M_k}$$

où N désigne le nombre d'Avogadro, μ la masse volumique, Z_k et M_k le numéro atomique et la masse molaire de l'atome k, et n_k, le nombre d'atomes k.

Si l'on tient compte de l'absorption éventuelle du matériau, on rajoute au numéro atomique Z_k, les parties réelles et imaginaires du facteur de diffusion anomale, $f_k^{'}$ et $f_k^{''}$. La densité électronique devient :

$$\rho_e = N\mu \frac{\sum_k \frac{n_k(Z_k + f_k^{'} + i f_k^{''})}{M_k}}{\sum_k n_k}$$

L'indice de réfraction est alors un imaginaire :

$$n = 1 - \delta - i\beta$$

On peut donc exprimer la réflectivité de la surface en fonction des caractéristiques du matériau sondé, telles que la densité électronique et son absorption.

Il avait été montré précédemment que l'angle critique de réflexion totale θ_c d'une surface s'exprime en fonction de l'indice de réfraction n.

Ainsi, en considérant θ petit

$$\sin\theta = \theta \qquad \cos^2\theta = 1 - \theta^2 \;\text{ et }\; \cos\theta_c = 1 - {\theta_c}^2/2$$

Or, à l'angle critique de réflexion totale :

$$\cos\theta_c = n = 1 - \frac{r_e \rho_e \lambda^2}{2\pi} = 1 - \delta - i\beta \qquad \text{d'où} \qquad \theta_c^2 = 2\delta - 2i\beta$$

En négligeant l'absorption on obtient que : $\theta_c^2 = 2\delta$ et donc $n^2 = 1 - 2\delta = 1 - \theta_c^2$.

En remplaçant ces résultats dans l'équation 2.1, la réflectivité devient :

$$R(\theta) = \left| \frac{\theta - \sqrt{\theta^2 - \theta_c^2}}{\theta + \sqrt{\theta^2 - \theta_c^2}} \right|^2$$

Il est de plus possible d'exprimer directement le vecteur de transfert critique q_c en fonction de la densité électronique. On retiendra les expressions suivantes :

$$q_c = 4\sqrt{\pi r_e \rho_e} \quad \text{ou encore} \quad \rho_e = \frac{1}{16\pi r_e} q_c^2$$

La réflectivité de Fresnel peut donc être directement exprimée en fonction du vecteur de transfert q et du vecteur q_c correspondant à la réflexion totale :

$$R(q_z) = \left| \frac{q_z - \sqrt{q_z^2 - q_c^2}}{q_z + \sqrt{q_z^2 - q_c^2}} \right|^2$$

Il est alors possible de calculer la réflectivité d'une surface, en tenant compte de sa densité électronique et de son absorption.

Si l'on tient compte de l'absorption, l'indice de réfraction devient complexe et la réflectivité s'écrit finalement

$$R(q_z) = \left| \frac{q_z - \sqrt{q_z^2 - q_c^2 + \frac{32i\pi^2\beta}{\lambda^2}}}{q_z + \sqrt{q_z^2 - q_c^2 + \frac{32i\pi^2\beta}{\lambda^2}}} \right|^2$$

Forme des courbes de réflectivité :

Les courbes de réflectivité sont le plus souvent représentées en fonction du vecteur de transfert q_z. Comme le montre la figure 2.14, elles comportent trois domaines caractéristiques :

- un plateau de réflexion totale : $R = 1$ lorsque $q < q_c$.
- une chute de la réflectivité en $q = q_c$.
- une décroissance en $1/q^4$ quand $q > 3q_c$.

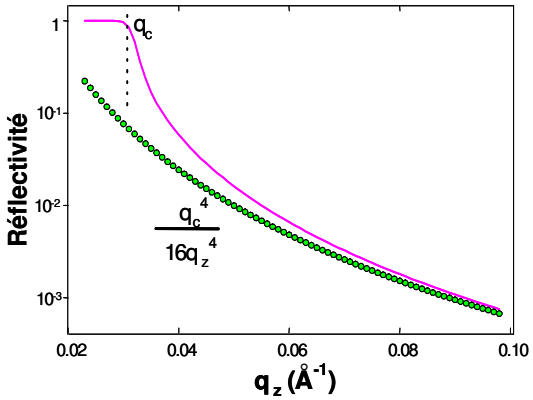

FIG. 2.14 – Réflectivité de Fresnel spéculaire du silicium et comportement asymptotique.

Réflectivité d'une multi couche :

*** Théorie dynamique et formalisme matriciel** Dans le cas d'un matériau stratifié, le matériau n'est plus homogène et présente des densités électroniques différentes. Dans ce cas, l'approche qui repose sur les formules de Fresnel ne convient plus.

L'étude de la réflectivité de matériaux déposés en couches, nécessite alors d'utiliser la théorie dynamique de la réflexion qui utilise les équations de Maxwell. A chaque interface de la multi couche, les relations de continuité des champs électriques et magnétiques sont exprimées en tenant compte des réflexions multiples à chaque interface [4]. Cette théorie consiste à calculer par méthode matricielle le vecteur d'onde associé au champ électrique à chaque interface.

On considère dans un premier temps le cas général d'une couche mince constituée de N strates, représentée à la figure 2.15.

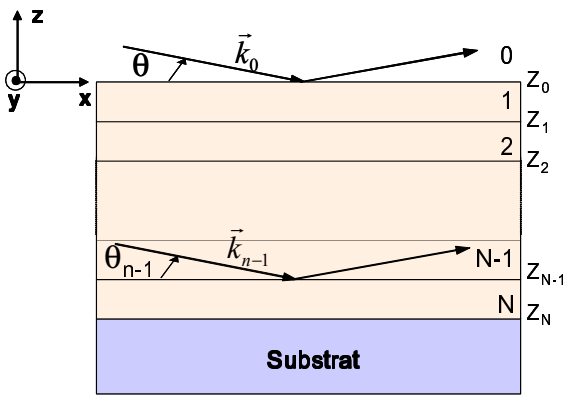

FIG. 2.15 – Représentation schématique d'une couche mince constituée de N strates.

Appliquer le formalisme matriciel revient à considérer une matrice de transfert M prenant en compte les réflexions et transmissions du champ électrique à chaque interface. Ainsi la matrice M sera égale au produit matriciel des matrices de réflexion et de transmission au passage de chaque strate, de l'interface air-couche vers l'interface couche-substrat.

La matrice de réflexion entre deux strates j et j+1 s'écrit :

$$R_{j,j+1} = \begin{bmatrix} p_{j,j+1} & m_{j,j+1} \\ m_{j,j+1} & p_{j,j+1} \end{bmatrix}$$

Avec les notations :

$$p_{j,j+1} = \frac{k_{z,j} + k_{z,j+1}}{2k_{z,j}} \quad \text{et} \quad m_{j,j+1} = \frac{k_{z,j} - k_{z,j+1}}{2k_{z,j}}$$

La matrice de transmission au sein d'une strate j est :

$$T_j = \begin{bmatrix} e^{-ik_{z,j}h} & 0 \\ 0 & e^{ik_{z,j}h} \end{bmatrix}$$

Dans ces expressions, $k_{z,j}$ désigne la projection selon l'axe z du vecteur d'onde $\overrightarrow{k_j} = \frac{2n_j\pi}{\lambda}\overrightarrow{u}$ dans le milieu j.

La matrice de transfert sera donc une matrice 2∗2 :

$$M = R_{01}T_1R_{12}...R_{N,sub} = \begin{bmatrix} M_{11} & M_{12} \\ M_{21} & M_{22} \end{bmatrix}$$

Il est alors possible d'exprimer les coefficients de réflexion et de transmission de la couche en fonction des termes de la matrice de transfert :

$$r = \frac{M_{12}}{M_{22}} \quad \text{et} \quad t = \frac{1}{M_{22}}$$

La réflectivité de la couche s'obtient alors directement en calculant le module au carré du coefficient de réflexion :

$$R = r.r^*$$

- Application à la réflectivité d'un substrat En considérant qu'aucune couche n'est déposée, on retrouve rapidement la réflectivité de Fresnel par la méthode matricielle.

Dans ce cas, la matrice de transfert est simplement égale à la matrice de réflexion du substrat : $M = R_{01}$

Ainsi, le coefficient de réflexion s'écrit :

$$r = \frac{M_{12}}{M_{22}} = \frac{k_{z,0} - k_{z,1}}{k_{z,0} + k_{z,1}}$$

Or, $k_{z,j}$ qui est la composante normale du vecteur d'onde s'écrit,

$$k_{z,j} = k_j \sin\theta_j = \sqrt{k_j^2 - k_{x,j}^2}$$

et $k_{x,j} = k\cos\theta$ est conservé. De ce fait, la composante selon z de k dans le milieu j devient :

$$k_{z,j} = \sqrt{k^2 n_j^2 - k^2\cos^2\theta}$$

avec k le vecteur d'onde dans l'air. Dans la limite des petits angles et après substitution de l'indice de réfraction pour les rayons X dans cette relation, on aboutit à :

$$k_{z,j} = k\sqrt{\theta^2 - 2\delta_j - 2i\beta_j} = k\sqrt{\theta^2 - \theta_c^2} \quad \text{et} \quad q_{z,j} = \sqrt{q_z^2 - q_c^2}$$

$$r = \frac{-k\theta + k\sqrt{\theta^2 - 2\delta - 2i\beta}}{-k\theta - k\sqrt{\theta^2 - 2\delta - 2i\beta}} = \frac{\theta - \sqrt{\theta^2 - 2\delta - 2i\beta}}{\theta + \sqrt{\theta^2 - 2\delta - 2i\beta}}$$

Exprimée en fonction de transfert, on retrouve l'expression de la réflectivité de Fresnel :

$$R(q_z) = \left| \frac{q_z - \sqrt{q_z^2 - q_c^2}}{q_z + \sqrt{q_z^2 - q_c^2}} \right|^2$$

- Application à la réflectivité d'une couche Nous allons maintenant considérer le cas important d'un matériau constitué d'un substrat (milieu 0) sur lequel est déposée une couche d'épaisseur $e = Z_2 - Z_1$ (milieu 1). La matrice de transfert s'écrit :

$$M = \mathcal{R}_{0,1}\mathcal{T}_1\mathcal{R}_{1,2} = \begin{bmatrix} p_{0,1} & m_{0,1} \\ m_{0,1} & p_{0,1} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} e^{-ik_{z,1}e} & 0 \\ 0 & e^{ik_{z,1}e} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} p_{1,2} & m_{1,2} \\ m_{1,2} & p_{1,2} \end{bmatrix}$$

et le coefficient de réflexion :

$$r = \frac{M_{12}}{M_{22}} = \frac{m_{0,1}p_{1,2}e^{ik_{z,1}e} + m_{1,2}p_{0,1}e^{-ik_{z,1}e}}{m_{0,1}m_{1,2}e^{ik_{z,1}e} + p_{1,2}p_{0,1}e^{-ik_{z,1}e}}$$

En divisant le numérateur et le dénominateur par $p_{0,1}p_{1,2}$ et en introduisant les coefficients de réflexion aux interfaces $r_{i-1,i} = m_{i-1,i}/p_{i-1,i}$ entre les milieux i et $i-1$, le coefficient de réflexion en amplitude du champ électrique s'écrit :

$$r = \frac{r_{0,1} + r_{1,2}e^{-2ik_{z,1}e}}{1 + r_{0,1}r_{1,2}e^{-2ik_{z,1}e}} \tag{2.2}$$

On remarque que le dénominateur de cette expression diffère de l'unité par un terme impliquant de multiples réflexions dans la couche, marquées par la présence du produit des coefficients $r_{01}r_{12}$.

Si l'on néglige l'absorption, la réflectivité devient :

$$R = \frac{r_{0,1}^2 + r_{1,2}^2 + 2r_{0,1}r_{1,2}\cos 2k_{z,1}e}{1 + r_{0,1}^2 r_{1,2}^2 + 2r_{0,1}r_{1,2}\cos 2k_{z,1}e}$$

La présence de termes en cosinus dans l'équation précédente indique clairement que la courbe de réflectivité doit présenter des oscillations périodiques. Ces oscillations sont le résultat de l'interférence constructive et destructive entre les ondes réfléchies aux interfaces *1* et *2*. Elles présentent donc une période reliée à l'épaisseur e de la couche par la relation :

$$2k_{z,1}e \approx q_{z,1}e = 2p\pi \quad \text{soit} \quad \Delta q_{z,1} = \frac{2\pi}{e}$$

La figure 2.16 montre la réflectivité d'un copolymère désordonné déposé sur un substrat de silicium. La courbe expérimentale est présentée par des symboles circulaires et la courbe calculée selon ce formalisme en trait plein.

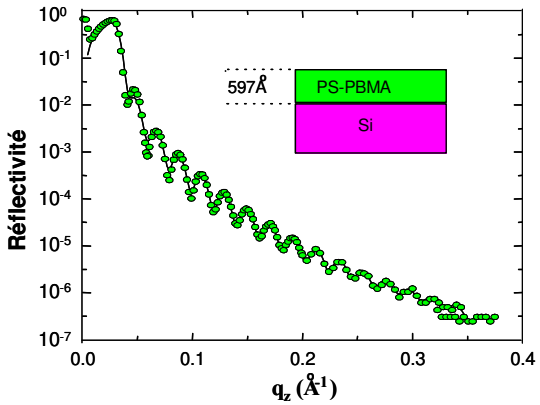

FIG. 2.16 – Réflectivité mesurée et calculée d'un film mince de copolymère de type PS-PBMA déposé sur un wafer de silicium

On observe ici, dans le cas d'une couche mince sur un substrat, des oscillations dont la périodicité est directement reliée à l'épaisseur de cette couche. Ces oscillations sont appelées franges de Kiessig.

La rugosité des interfaces n'a pas été prise en compte ici. Elle peut être introduite dans les calculs dans le formalisme matriciel, ainsi que dans l'approche cinématique qui va être décrite dans la suite. Il est alors possible de montrer que la rugosité implique en générale une diminution de l'intensité réfléchie et de l'amplitude des oscillations caractéristiques de la couche.

- Cas des multi-couches : Formalisme matriciel et analyse quantitative des courbes de réflectivité Le formalisme matriciel permet de calculer les courbes de réflectivité des matériaux en multi-couches. On remarque que le calcul analytique tel qu'il a été mené précédemment, devient vite long et laborieux si on augmente le nombre de couches déposées sur le substrat. Cependant le formalisme matriciel présente l'avantage d'être rigoureux et facilement calculable numériquement. C'est pourquoi il a été utilisé pour créer un programme sur Matlab permettant de calculer les courbes de réflectivité en fixant le nombre de couches, leurs densité électronique, absorption, rugosité et épaisseurs. Une fois ces paramètres approximativement donnés, le programme permet aussi d'ajuster les courbes ainsi calculées aux courbes expérimentales, par la méthode des moindres carrés.

On comprend alors que ce programme est un outil très précieux pour la caractérisation des multicouches, mais nécessite d'avoir avant l'ajustement, une idée relativement précise du type de multicouche étudié. Pour cela nous allons voir qu'une étude préliminaire permet d'obtenir de nombreuses informations sur la multi-couche déposée, en exploitant qualitativement les courbes obtenues.

Cette étude préliminaire nécessite de calculer analytiquement la réflectivité d'une couche constituée de N strates, ce pour quoi il faut introduire la théorie cinématique.

*** Théorie cinématique et approximation de Born** La théorie cinématique est un théorie moins rigoureuse mais plus pratique de la réflexion. Elle repose sur certaines approximations appelées approximations de Born. Les différentes étapes de l'approximation de Born et leurs implications sur l'expression de la réflectivité sont présentées [20][21][22].

On reprend dans un premier temps, l'expression du rapport des amplitudes des ondes incidentes et des ondes réfléchies pour un film d'épaisseur e sur un substrat qui s'écrit dans la théorie dynamique (équation 2.2)

$$r = \frac{r_{0,1} + r_{1,2}\, e^{-2ik_{z,1}e}}{1 + r_{0,1} r_{1,2}\, e^{-2ik_{z,1}e}}$$

où $\varphi = 2k_{z,1}e$ est le déphasage entre les ondes réfléchies par le substrat et la couche. Au dénominateur, le terme $r_{0,1}r_{1,2}\, e^{-2ik_{z,1}e}$ représente, l'effet dû aux multiples réflexions dans la couche.

La *première* étape de l'approximation de Born consiste à négliger les multiples réflexions. En d'autres termes cela est équivalent à considérer que les électrons de la couche n'interagissent qu'avec le champ incident. Ceci n'est justifié que si l'amplitude diffusée est négligeable devant l'amplitude incidente, ce qui peut être considéré pour $q_z >> q_c$, loin de la réflexion totale.

Le coefficient de réflexion d'un film d'épaisseur h devient alors :

$$r = r_{0,1} + r_{1,2}\, e^{-2ik_{z,1}e}$$

Dans le cas d'un matériau composé cette fois de n couches de densités électroniques différentes, et d'épaisseurs d_m, le coefficient de réflexion r s'écrit de la manière suivante en négligeant les multiples réflexions :

$$r = r_{0,1} + r_{1,2}e^{iq_{z,1}d_1} + r_{2,3}e^{i(q_{z,1}d_1 + q_{z,2}d_2)} + \ldots + r_{j,j+1}e^{i\sum_{m=0}^{j} q_{z,k}\, d_m}$$

où le rapport $r_{j,j+1}$ des amplitudes des ondes incidente et réfléchie à l'interface (j , j+1) est défini comme suit :

$$r_{j,j+1} = \frac{q_{z,j} - q_{z,j+1}}{q_{z,j} + q_{z,j+1}}$$

et où le module du vecteur d'onde de transfert dans le milieu j s'écrit :

$$q_{z,j} = (4\pi/\lambda)\sin\theta_j = \sqrt{q_z^2 - q_{c,j}^2}$$

Cette première approximation n'est pas la raison principale de l'invalidité de l'approximation de Born aux très petites valeurs de q_z. La *seconde* approximation consiste à négliger la réfraction et l'absorption dans les couches. On peut montrer qu'avec cette approximation l'écart à la réflectivité réelle est d'autant plus grand que q_z est proche de la réflexion totale. On remarque aussi que cet effet augmente avec les contrastes des densités électroniques aux interfaces et avec l'épaisseur du film.

Si nous négligeons la réfraction dans le terme de phase, nous aboutissons à :

$$r = \sum_{j=0}^{n-1} r_{j,j+1}\, e^{iq_z \sum_{m=0}^{j} d_m}$$

L'*ultime* approximation consiste à considérer que $q_{z,j}$ ne change pas fondamentalement d'une couche à l'autre de sorte que l'on peut écrire que :

$$r_{j,j+1} = \frac{q_{z,j}^2 - q_{z,j+1}^2}{(q_{z,j} + q_{z,j+1})^2} = \frac{q_{c,j+1}^2 - q_{c,j}^2}{4q_z^2} = \frac{4\pi r_e(\rho_{j+1} - \rho_j)}{q_z^2}$$

avec $q_{c,j} = 4\sqrt{\pi r_e \rho_j}$ et r_e le rayon classique de l'électron . Cette approximation implique ici que l'intensité réfléchie par une interface est proportionnelle à la variation de densité électronique à cette interface. Il s'ensuit en effet que :

$$r = 4\pi\, r_e \sum_{j=1}^{n} \frac{(\rho_{j+1} - \rho_j)}{q_z^2}\, e^{iq_z \sum_{m=0}^{j} d_m}$$

Dans le cas d'une multi-couche illustrée à la figure 2.15, si l'origine de l'axe z est prise à l'interface avec l'air (milieu *0* à l'altitude Z_1=*0*), la somme sur d_m dans la phase, peut être remplacée par l'altitude Z_{j+1} de l'interface *j,j+1* si bien que :

$$r = 4\pi r_e \sum_{j=1}^{n} \frac{(\rho_{j+1} - \rho_j)}{q_z^2}\, e^{iq_z Z_{j+1}} \tag{2.3}$$

L'étude cinématique permet donc d'écrire la réflectivité d'un matériau constitué de n couches pour les angles éloignés de la réflexion totale sous la forme :

$$R(q_z) = 4\pi r_e \left| \sum_{j=1}^{n} \frac{(\rho_{j+1} - \rho_j)}{q_z^2} e^{iq_z Z_{j+1}} \right|^2$$

Calcul pour N bi-couches Dans ce travail, le matériau le plus couramment rencontré sera modélisé par un couche d'épaisseur totale e constituée de N bicouches c_1 et c_2, représentée à la figure 2.17. Les courbes de réflectivité de ce type de matériau sont calculées ici par la théorie cinématique de manière à extraire analytiquement leurs comportements caractéristiques.

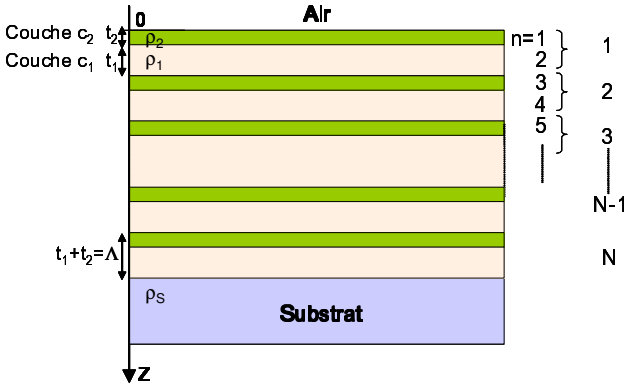

FIG. 2.17 – Représentation schématique d'un couche mince constituée de N bicouches c_1 et c_2.

On reprend l'équation 2.3 que l'on développe avec les caractéristiques de la couche :

$$r = \frac{4\pi r_e}{{q_z}^2} \left\{ \begin{array}{c} (\rho_2 - \rho_{air}) e^{iq_z Z_O} \\ +(\rho_1 - \rho_2) e^{iq_z t_2} (1 + e^{iq_z \Lambda} + e^{iq_z 2\Lambda} + ... + e^{iq_z (N-1)\Lambda}) \\ +(\rho_2 - \rho_1) e^{iq_z \Lambda} (1 + e^{iq_z \Lambda} + e^{iq_z 2\Lambda} + ... + e^{iq_z (N-1)\Lambda}) \\ +(\rho_S - \rho_1) e^{iq_z (N\Lambda + t_2)} \end{array} \right\}$$

En considérant N suffisamment grand pour négliger les phénomènes d'interfaces avec l'air et avec le substrat, on néglige le premier et le dernier terme de l'expression. Après quelques réécritures mathématiques, on obtient l'expression de la réflectivité suivante :

$$R(q_z) = \left(\frac{4\pi r_e}{{q_z}^2}\right)^2 (\rho_2 - \rho_1)^2 \ {t_1}^2 \ \sin c^2 \left(\frac{q_z t_1}{2}\right) \ \frac{\sin^2\left(\frac{q_z N\Lambda}{2}\right)}{\sin^2\left(\frac{q_z \Lambda}{2}\right)} \tag{2.4}$$

Cette dernière expression, valable pour les $q_z >> q_c$ est riche en informations :

- Le terme $\left(\frac{4\pi r_e}{{q_z}^2}\right)^2$ montre que l'on obtient comme pour la réflectivité de Fresnel, une décroissance en $1/q_z^4$ pour $q_z >> q_c$.

- La réflectivité est modulée par un quotient de sinus : $\frac{\sin^2\left(\frac{q_z N\Lambda}{2}\right)}{\sin^2\left(\frac{q_z \Lambda}{2}\right)}$. La fonction représentée par cette expression possède des maxima principaux et secondaires :

. les maxima principaux, appelés pics de Bragg, sont de période :

$$\Delta q_z = \frac{2\pi}{t_1 + t_2}$$

. les maxima secondaires, moins intenses, sont les franges de Kiessig de période :

$$\Delta q_z = \frac{2\pi}{N\Lambda} = \frac{2\pi}{e}$$

- On constate aussi que l'intensité sur les pics de Bragg est modulée par la différence $(\rho_2 - \rho_1)^2$ entre les densité électronique des couches c_1 et c_2. L'intensité des pics de Bragg sera donc d'autant plus grande que le contraste de densité électronique entre ces couches sera grand.

- Enfin l'intensité des pics de Bragg est modulée par un sinus cardinal $\sin c^2\left(\frac{q_z t_1}{2}\right)$. On montrera par la suite que ce terme pourra conduire à l'extinction de certains pics.

2.3.3 Exploitation des courbes de réflectivité et analyse quantitative

Comme cela a été vu précédemment, l'analyse quantitative des courbes de réflectivité peut être obtenue grâce à un programme de calcul et d'ajustement des courbes, basé sur le formalisme matriciel. Utiliser ce programme nécessite cependant une étude préliminaire qui consiste à exploiter qualitativement les courbes obtenues. Nous allons ici détailler l'ensemble des informations essentielles qui peuvent être obtenues sur le matériau en couche par une simple analyse qualitative des courbes expérimentales. Cette analyse sera ici appliquée sur un exemple de courbe caractéristique des matériaux étudiés dans la suite de ce travail.

Plateaux de réflexion totale et angles critiques de réflexion totale

Dans un premier temps on observe la reflectivité aux petits angles, caractérisée par le plateau de réflexion totale illustré à la figure 2.18.

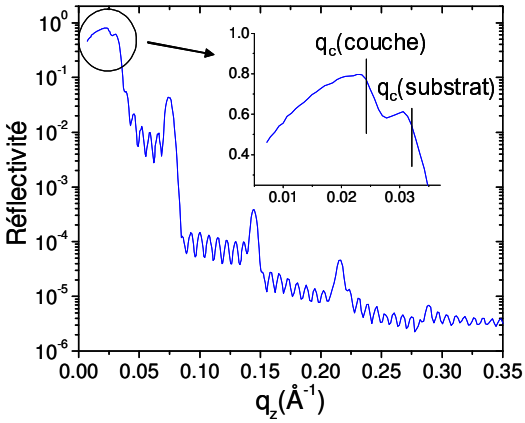

FIG. 2.18 – Plateau de réflexion totale présentant un creux d'intensité pouvant permettre de remonter à la densité électronique de la couche déposée.

Le plateau de réflexion totale présenté ici peut être décomposé en plusieurs domaines :

- une zone de croissance pour les très petits q_z, suivie d'un plateau.
- une chute brutale de la réflectivité, ici précédée d'un creux d'intensité.

La zone de croissance provient du fait que le faisceau incident possède une certaine largeur d. Lorsque l'angle θ est très petit, le faisceau incident éclaire l'échantillon de largeur L sur une surface dont la largeur f (communément appelée empreinte du faisceau ou footprint) va décroître avec θ. Le schéma présenté à la figure 2.19 illustre chacun de ces paramètres. On peut montrer que dans cette configuration, la réflectivité R croît proportionnellement avec $\frac{\theta L}{d}$.

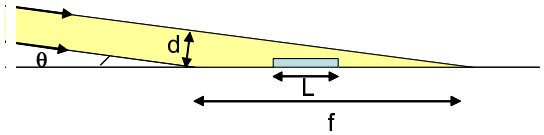

FIG. 2.19 – Illustration de l'empreinte du faisceau incident ou footprint.

Dès que le faisceau éclaire l'échantillon de manière optimale, c'est à dire dès que la largeur f de son empreinte est égale à la largeur L de l'échantillon, on est sur le plateau de réflexion totale où R=1. Ce domaine s'interrompt brusquement dès que θ atteint l'angle critique de réflexion totale θ_c du matériau qu'il rencontre. On a alors une chute de la réflectivité qui correspond au fait qu'une partie du rayonnement est transmis à l'intérieur du matériau.

Notons que pour un échantillon peu large et (/ou) un faisceau large, la croissance de réflectivité sur cette portion va être lente et n'atteindra pas nécessairement la réflexion totale R=1 avant de chuter à l'angle critique.

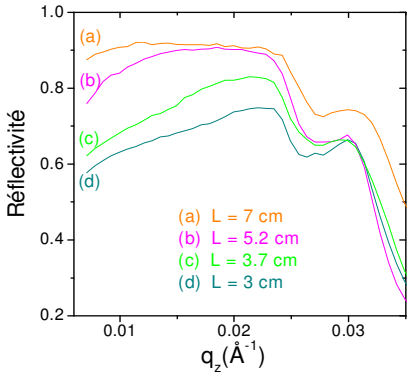

FIG. 2.20 – Réflectivité X aux très petits angles de films déposés sur des substrats de silicium de différentes tailles.

La figure 2.20 montre les plateaux de réflexion totale mesurés pour des couches déposées sur des substrats de tailles différentes. Les paramètres, taille d'échantillon et largeur de faisceau, sont donc importants à retenir pour les fixer lors de l'ajustement des courbes de réflectivité.

Dans le cas d'une couche de densité électronique inférieure à celle du substrat sur lequel elle est déposée, il apparaît sur le plateau de réflexion totale, une première chute de la réflectivité avant d'atteindre le q_c du substrat, et de chuter plus fortement.

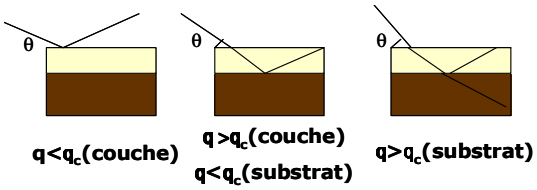

FIG. 2.21 – Illustration des phénomènes de réflexion totale en fonction l'angles d'incidence.

Comme l'illustre la figure 2.21, la réflexion totale a lieu tant que q est inférieur au q_c de la couche. Lorsqu'on dépasse cet angle, le faisceau pénètre dans la couche, mais est toujours totalement réfléchi par le substrat. Dans ce cas, q_c(couche)$<q<q_c$(substrat). La réflectivité chute puisque le faisceau transmis dans la couche est en partie absorbé. Cette chute de réflectivité apparaît comme un creux sur le plateau de réflexion totale représenté à la figure 2.20. Une brève remontée de réflectivité est ici observable. Celle ci peut être interprétée comme un début de frange de Kiessig. En effet, des oscillations de Kiessig peuvent apparaître ici [23], selon la résolution expérimentale et selon la largeur du plateau entre les deux angles critiques.

Enfin la réflectivité décroît radicalement dès que $q>q_c$(substrat).

Le plateau est interrompu à l'angle critique de réflexion totale, q_c, relié directement

à la densité électronique du matériau par la relation :

$$\rho_e = \frac{1}{16\pi r_e} q_c^2$$

Il est donc simple d'estimer la densité électronique d'un matériau à partir d'une courbe de réflectivité.

Le plateau de réflexion totale renferme donc plusieurs informations. Il peut renseigner sur les largeurs respectives du faisceau et de l'échantillon, et sur les densités électroniques du substrat et de la couche déposée.

Périodicité et épaisseur

Comme cela a été démontré précédemment par la théorie cinématique, la réflectivité de couches très minces, constituées d'un motif périodique dans la direction z, présentera des maxima principaux et secondaires appelés respectivement pics de Bragg et franges de Kiessig. Ces oscillations sont illustrées à la figure 2.22.

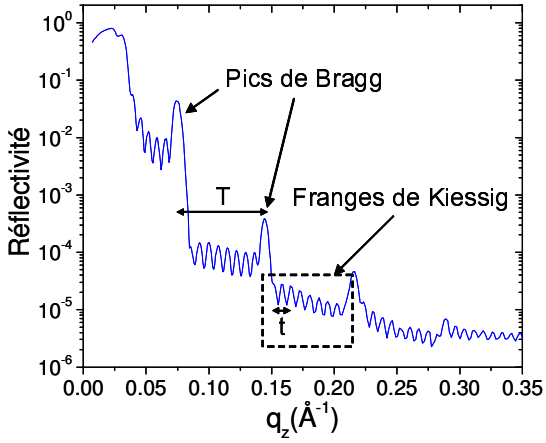

FIG. 2.22 – Exemple d'une courbe de réflectivité présentant des franges de Kiessig et des pics de Bragg.

- les franges de Kiessig de période t permettent de remonter directement à l'épaisseur totale e de la couche déposée sur le substrat par :

$$e = \frac{2\pi}{t} \text{ avec } t = \Delta q_z = q_z^b - q_z^a$$

- la période T des pics de Bragg, très intenses, permet de remonter directement à l'épaisseur Λ des couches répétées périodiquement, par la formule :

$$\Lambda = \frac{2\pi}{T} \text{avec } T = \Delta q_z = q_z^B - q_z^A$$

Ces expressions obtenues par la théorie cinématique négligent la réfraction dans les couches. Il est cependant possible de réintroduire une correction de réfraction dans

le calcul des épaisseurs en s'appuyant sur les résultats de la théorie dynamique. Il a été montré précédemment par le formalisme matriciel appliqué à une couche, que les courbes de réflectivité devaient présenter des oscillations de Kiessig de période :

$$\Delta q_{z,j} = \frac{2\pi}{e}$$

où $\Delta q_{z,j}$ est la période des vecteurs de transfert dans le milieu j.

On rappelle alors que le vecteur de transfert dans le milieu j peut être exprimé en fonction du vecteur de transfert dans le vide et du vecteur de transfert critique de la couche par la relation :

$$q_{z,j} = \sqrt{q_z^2 - q_{c,j}^2}$$

Ainsi, en tenant compte de la réfraction, l'épaisseur totale de la couche e, et celle des couches répétées périodiquement Λ, sont données par :

$$e = \frac{2\pi}{\sqrt{(q_z^b)^2 - q_{c,j}^2} - \sqrt{(q_z^a)^2 - q_{c,j}^2}} \text{ et } \Lambda = \frac{2\pi}{\sqrt{(q_z^B)^2 - q_{c,j}^2} - \sqrt{(q_z^A)^2 - q_{c,j}^2}}$$

On remarque alors que pour les grands q_z devant q_c, l'effet de la réfraction est négligeable sur les mesures d'épaisseurs. Dans la suite de ce travail, la correction de réfraction ayant été evaluée systématiquement inférieure à 0.4%, elle est négligée.

La réflectivité des rayons X permet donc de mesurer précisément les épaisseurs de couches minces dans notre cas inférieures à 200 nm. Cette limite est liée à la résolution de l'instrument, au fait que pour les grandes épaisseurs les oscillations de Kiessig se resserrent, et à la rugosité en surface des couches qui atténue leur amplitude.

On peut par ailleurs estimer le nombre N de couches d'épaisseur Λ présentes dans les film en ajoutant deux au nombre de franges de Kiessig présentes entre deux pics de Bragg.

Extinction des pics de Bragg

Certaines courbes de réflectivité obtenues pour les matériaux stratifiés, présentent des pics de Bragg éteints. Le calcul effectué pour N bicouches périodiques par la théorie cinématique, montre en effet que l'amplitude des pics de Bragg est modulée par un sinus cardinal :

$$\sin c^2\left(\frac{q_z t_1}{2}\right)$$

Leurs extinctions vont donc pouvoir apporter des informations précieuses sur les épaisseurs des couches c_1 et c_2. En effet, l'expression 2.4 montre que l'extinction du $p^{ème}$ pic de Bragg implique plusieurs conditions.

- Tout d'abord, pour être situé sur un pic de Bragg le terme $\sin^2\left(\frac{q_z\Lambda}{2}\right)$ doit être égal à 1. Ainsi, la condition $q_z = \frac{n\pi}{\Lambda} = \frac{n\pi}{t_1+t_2}$ doit être vérifiée.

- De plus, ce $n^{ème}$ pic sera éteint si $\sin c^2\left(\frac{q_z t_1}{2}\right) = 0$ soit si $q_z = \frac{2p\pi}{t_1}$.

Ces deux conditions devant être réalisées simultanément, on obtient que les $n^{ème}$ pics de Bragg sont éteints si :

$$n = \frac{2p(t_1+t_2)}{t_1} \text{ où } p \text{ est un entier désignant la } p^{ème} \text{ extinction.}$$

Si on prend l'exemple de l'extinction du 3ème pic de Bragg, on peut déduire que les épaisseurs des couches c_1 et c_2 sont telles que $t_1=2t_2$

Ce type d'information est essentiel pour une analyse quantitative efficace des courbes de réflectivité.

Analyse quantitative des courbes de réflectivité

Comme cela a été dit précédemment, une programme sur Matlab, écrit par Alain Gibaud et Guillaume Vignaud, permet, à partir du formalisme matriciel de calculer les courbes de réflectivité des matériaux stratifiés. Ce programme nécessite de connaître de manière approchée les caractéristiques du matériau déposé. Nous avons vu qu'une analyse qualitative des courbes expérimentales permet d'avoir un idée du nombre de couches périodiques présentes, de leurs épaisseurs, et de la densité électronique moyenne du film. Il est alors possible d'effectuer un premier calcul en entrant ces différentes informations, puis d'ajuster ce calcul et donc tous ces paramètres à la courbe expérimentale.

Une analyse quantitative des courbes de réflectivité permettra donc dans le cas d'un film comprenant N bicouches, d'estimer précisément grâce à un ajustement, les épaisseurs t_1 et t_2 des couches c_1 et c_2, le nombre N de bicouches, leurs densités électroniques ρ_1 et ρ_2 et leurs rugosités d'interfaces σ_1 et σ_2. Une fois la réflectivité calculée, il est de possible à partir de ces paramètres, de dresser le profil de densité électronique de la couche.

2.4 Analyse physico chimique : par sprectrométrie vibrationnelle Raman

La spectrométrie par diffusion Raman est une technique d'analyse vibrationnelle, utilisée ici pour analyser chimiquement la fonctionnalisation des films minces. Les spectres Raman permettent d'identifier semi-quantitativement la présence de groupements fonctionnels insérés en identifiant les bandes vibrationnelles caractéristiques de leurs modes de vibration. Le principe de cette technique est rappelé ici succinctement [24].

2.4.1 Modes de vibrations de la matière

La matière constituée classiquement comme un ensemble d'atomes reliés par des liaisons peut aussi être représentée quantiquement, comme un continuum de niveaux d'énergies discrets. Dans les deux cas, on peut attribuer un nombre déterminé de fréquences propres de vibration pour chaque type de molécule.

Classiquement on comprend que cette fréquence de vibration dépendra de la masse des atomes et de l'interaction entre eux, schématisée par un ressort de plus ou moins grande raideur en fonction des types d'interactions et des distances inter-atomiques. Quantiquement, on considérera les niveaux électroniques vibrationnels de la matière, dont l'énergie est de l'ordre de grandeur de celle des rayonnements visibles, et dont les écarts en énergie sont de l'ordre de l'énergie d'une radiation infra rouge.

En fonction de sa symétrie, une molécule complexe peut donc osciller selon une certain nombre de modes de vibration identifiables par la théorie des groupes. On dis-

tinguera les modes de vibration d'élongation et de déformation, étant systématiquement relié à une fréquence de vibration spécifique de chaque type de molécule ou de liaison. Les modes de vibration dits actifs en Raman, permettent par l'analyse de leurs fréquences spécifiques et de l'intensité des raies émises, d'analyser qualitativement et semi quantitativement la présence de groupements chimiques dans un matériau.

2.4.2 Diffusion Raman

Principe

Un matériau est soumis à une onde incidente de longueur d'onde monochromatique visible émise par un laser. La longueur d'onde du rayonnement incident est pour les systèmes dispersifs dans le visible, monochromatique et choisie judicieusement hors d'une bande de forte absorption du milieu à étudier. L'échantillon irradié, diffuse alors le rayonnement, dont une partie présente des longueur d'ondes modifiées : il s'agit de l'effet Raman du à une diffusion inélastique, dont le principe est représenté à la figure 2.23.

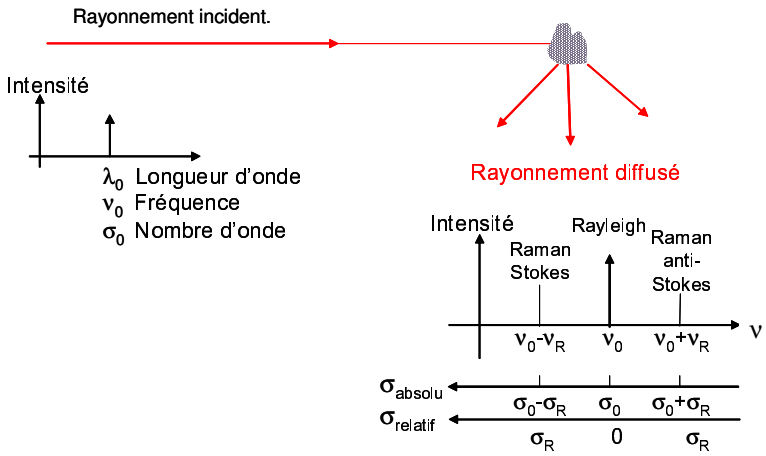

FIG. 2.23 – Représentation schématique du principe de l'effet Raman.

Le rayonnement diffusé peut être divisé en trois types :

- La plus grande partie du rayonnement diffusé est caractérisée par la fréquence de l'onde incidente. C'est la diffusion Rayleigh.
- Une partie plus faible est diffusée avec des fréquences supérieures à la fréquence incidente. Elle correspond au processus nommé Raman anti-Stokes.
- Une dernière partie correspond à un rayonnement aux fréquences inférieures à la fréquence incidente. Ce processus est nommé Raman Stokes.

Le spectre du rayonnement diffusé est alors exploité pour relier les raies vibrationnelles aux modes de vibration des groupements chimiques présents dans le matériau. En pratique, on exploite les rayonnements Stokes plus intenses que les anti-Stokes, et on représente les spectres en nombre d'onde σ relatif, où $\sigma_{relatif} = \sigma_0 - \sigma_{absolu}$.

Interaction rayonnement matière

Le traitement classique de la diffusion Raman, basé sur l'interaction du champ électrique de l'onde avec le tenseur de polarisabilité du matériau (traduisant la capacité du nuage électronique déformé à acquérir un moment dipolaire P) peut permettre de déterminer la présence et la position des raies Raman de part et d'autre de la raie Rayleigh.

L'approche quantique, décrite ici, permet non seulement de décrire l'effet Raman, mais aussi de rendre compte de l'intensité relative de ces raies. On rappelle que la matière peut être considérée comme un continuum de niveaux discrets d'énergie. L'énergie des radiations visibles est de l'ordre de grandeur de l'énergie des niveaux vibrationnels.

Ainsi, l'application d'une radiation lumineuse va pouvoir provoquer plusieurs phénomènes quantiques représentés sur la figure 2.24.

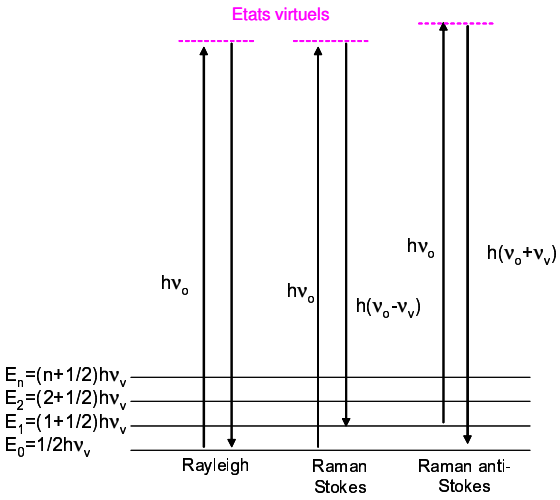

FIG. 2.24 – Transitions électroniques donnant lieu à l'émission des rayonnements Stokes et anti-Stokes.

Sous l'application du rayonnement incident, la molécule transite dans un état virtuel et redescend sur un niveau vibrationnel de l'état fondamental. Seuls les niveaux n, n + 1 et n − 1 sont autorisés. Les photons diffusés présentent alors les énergies suivantes :

E=hν_0 donnant lieu à la diffusion Rayleigh.

E=h$(\nu_0 - \nu_v)$ pour la diffusion Raman Stokes.

E=h$(\nu_0 + \nu_v)$ pour la diffusion Raman anti-Stokes.

Où hν_v représente l'énergie entre deux niveaux vibrationnels, caractéristique de chaque molécule.

La diffusion Rayleigh est la plus probable, alors que les diffusions Stokes et anti-Stokes sont très peu favorisées. On observe en effet, expérimentalement, qu'à température donnée, l'intensité des raies anti-Stokes est largement inférieure à celle des raies Stokes. Ceci peut s'expliquer par le simple fait que dans le cas des raies anti-Stokes, la molécule doit se trouver initialement dans un état vibrationnel excité. Or on rappelle que la répartition en niveaux d'énergie d'un ensemble de molécules obéit à une

distribution de Maxwell Boltzmann. Ainsi pour N_i molécules initialement dans un état excité E_i, et N_0 molécules dans l'état E_0, on obtient que :

$$N_i = N_0 e^{(-\frac{\Delta \mathrm{Ei}}{kT})}$$

où k est la constante de Boltzmann et T la température (K).

A température ambiante, on obtient donc que $N_i << N_0$. Le rapport des intensités des raies anti-Stokes et Stokes étant proportionnel au rapport des nombres de molécules, N_i/N_0, l'intensité des raies anti-stokes est très inférieure à celle des Stokes.

La spectrométrie Raman exploitera le plus souvent les spectres Raman issus d'une diffusion Stokes.

Micro-spectrométrie Raman des couches minces en géométrie confocale

La spectrométrie Raman est une technique d'analyse physico-chimique bien adaptée aux films minces compte tenu de sa sensibilité pour détecter la présence d'un élément chimique sur un volume restreint de matière. Dans le cas des couches minces, la sensibilité des analyses Raman est encore améliorée par un système de microscopie confocale, adapté sur le spectromètre, permettant de réduire la zone analysée à un volume de l'ordre du μm^3 et de concentrer le rayonnement efficace sur une zone réduite.

Ainsi pour des films minces, la micro-spectrométrie Raman peut être appliquée directement en réflexion sur l'échantillon et quelque soit le substrat. Néanmoins, il est possible d'améliorer encore la sensibilité dans cette configuration, en déposant les couches à étudier sur des substrats de silicium recouverts d'un couche d'environ 100 nm de silice [25].

Au cours de ce travail, les films minces, d'épaisseur de l'ordre de $0.1\mu m$ étaient déposés sur des substrats de verre ou de silicium. Il n'a pas été nécessaire d'utiliser des substrats modifiés pour sonder les propriétés vibrationnelles des films. Dans certains cas, pour s'affranchir complètement de la contribution du substrat dans le signal, et pour sonder des quantités de matière constantes, les expériences ont été effectuées en grattant des portions de couches minces. Ce type de protocole expérimental a permis d'obtenir des volumes de matière supérieurs au volume sondé sur la couche mince déposée, en réduisant considérablement les temps d'acquisition.

Nous avons vu dans ce premier chapitre que l'organisation structurale mésoscopique de films minces peut être étudiée par les méthodes de diffusion GISAXS et de réflectivité des rayons X. Cette dernière méthode est particulièrement adaptée pour déterminer le profil de densité électronique dans la direction perpendiculaire au plan des films. Pour les organisations latérales, la réflectivité ne fournit pas d'information. Les mesures GISAXS sont donc indispensables pour identifier sans ambiguïté les mésostructures formées. Ces deux techniques parfaitement adaptées à la géométrie en couche mince des matériaux et à l'ordre de grandeur mésoscopique de leur organisation, seront appliquées par la suite pour l'analyse qualitative et quantitative des films minces mésostructurés. Enfin, la technique d'analyse par micro-spectrométrie Raman sera utilisée pour déterminer semi quantitativement la présence des divers groupements fonctionnalisants, ou encore de tensioactifs structurants résiduels après les protocoles visant à extraire les volumes mésoporeux.

Bibliographie

[1] A. Gibaud, S. Dourdain, G. Vignaud, Appl. Surf. Sc., in Press.

[2] J.R. Levine, J.B. Cohen, Y.W. Chung, P. Georgopoulos, J. Appl. Cryst., 22 (1989) 528.

[3] A. Naudon, D. Thiaudiere, J. Appl. Cryst., 30 (1997) 822.

[4] A. Gibaud, J. Daillant, "X-ray and Neutron Reflectivity : Principle and Applications", Springer Paris (1999) 87.

[5] International tables for x-ray crystallography, The Kynoch Press, Birmingham, IV (1968).

[6] G. H. Vineyard, Phys. Rev. B 26, 4146-4159 (1982).

[7] Y. Yoneda, Phys. Rev. 131, 2010-2013 (1963).

[8] A. Naudon, in H. Brumberger Ed. : "Modern Aspects of Small-Angle Scattering", Kluwer Academic Publishers, Amsterdam, (1995) 191.

[9] M. Rauscher, T. Salditt, and H. Spohn., Phys. Rev. B, 52(23), 16855-16863, (1995).

[10] R. Lazzari, J. Appl. Cryst. 35 (2002) 406.

[11] P. Du, M. Li, K. Douki, X. Li, C.B.W. Garcia, A. Jain, D.M. Smilgies, L.J. Fetters, S.M. Gruner, U. Wiesner, C.K. Ober, Advanced Materials, 16 (2004) 953.

[12] T.H. Metzger, I. Kegel, R. Paniago, A. Lorke, J. Peisl, J. Schulze, I. Eisele, P. Schittenhelm, G. Abstreiter, Thin Solid Films, 336 (1998) 1.

[13] S. K. Sinha, Phys. Rev. B, 38 (1988) 2297.

[14] M. Klotz, P.A. Albouy, A.Ayral, C. Ménager, D. Grosso, A. Van der Lee, V. Cabuil, F. Babonneau, C. Guizard, Chem. Mater., 12 (2000) 1721.

[15] S. Besson, C.Ricolleau, T. Gacoin, C. Jacquiod, J-P. Boilot, J. Mater. Chem., 10 (2000) 1331.

[16] D. Grosso, A.R. Balkenende, P. A. Albouy, M. Lavergne, L. Mazerolles, F. Babonneau, J. Mater. Chem., 10 (2000) 2085.

[17] D. Grosso, F. Babonneau, P. A. Albouy, H. Amenitsch, A. R. Balkenende, A. Brunet-Bruneau and J. Rivory, Chem. Mater., 14 (2002) 931.

[18] D.A. Doshi, A. Gibaud, V. Goletto, M. Lu, H. Gerung, B. Ocko, S. M. Han, C. J. Brinker, J. Am. Chem. Soc., 125, 38 (2003) 11646

[19] D.A. Doshi, A. Gibaud, N. Liu, D. Sturmayr, A. P. Malanoski, D. R. Dunphy, H. Chen, S. Narayanan, A. MacPhee, J. Wang, S.T. Reed, A.J. Hurd, F. van Swol, C.J. Brinker, J. Phys. Chem. B., 107, 31 (2003) 7683.

[20] J. Lekner, Theory of reflection, of electromagnetic and particle waves, Martinius Nijhof Publishers (1987).

[21] J.W.S. Rayleigh, Proc. Roy. Soc., 86 (1912) 207.

[22] G. Vignaud, Thèse de l'université du Maine.

[23] K.Y. Huang, Z.P. He, H.J. Chao, Thin Solid Films, 495 (2006) 197.

[24] J. Barbillat, D. Bougeard, G. Buntinx, M. Delhaye, P. Dhamelincourt, "Spectrométrie Raman", Ed. Techniques de l'Ingénieur, (1999) 2855.

[25] A. Baptiste, A. Bulou, J.-F. Bardeau, J. Nouet, A. Gibaud, R. Maoz, S. Hoeppener, J. Sagiv, Langmuir, 20 (2004) 6232.

Chapitre 3

Des matériaux hybrides mésophasés aux films mésoporeux

La synthèse de matériaux mésoporeux est basée sur l'auto-organisation mésoscopique de tensioactifs, figés par une matrice inorganique de silice. L'évacuation de ce réseau organique structurant, laisse la place à un réseau monodisperse et périodique de mésopores. L'auto-organisation des tensioactifs et la poly-condensation du réseau de silice, qui sont induits par l'évaporation des solvants au moment du dépôt de ces matériaux en films minces [1][2], nécessitent de contrôler simultanément un grand nombre de paramètres.

Ces paramètres, déterminant à la fois la qualité du dépôt et la structuration de films très minces et uniformes, sont décrits dans ce chapitre. Les techniques de caractérisation citées précédemment, permettront dans cette étude d'observer leurs influences et à terme de valider des protocoles d'élaboration.

Les couches minces mésostructurées ainsi obtenues, sont constituées de très faibles quantités de matière, et présentent de par leur géométrie, de très grandes surfaces d'échanges. Ainsi, leur sensibilité aux conditions ambiantes d'humidité, au cours, mais aussi juste après l'élaboration, sera étudiée par des mesures *in situ*.

Enfin, des protocoles d'extraction des tensioactifs par lavage des films sont mis à l'épreuve. Le lavage des films est ici préféré aux protocoles de calcination classiques car ces derniers provoquent de fortes contractions des structures dans la direction perpendiculaire au plan des films, et ne permettent pas de conserver d'éventuelles fonctionnalités organiques insérées dès la synthèse des films hybrides mésophasés.

3.1 Principe d'élaboration des films hybrides mésophasés

3.1.1 La voie sol gel

Principe

Le procédé sol-gel est utilisé dans cette étude pour former la matrice de silice structurée par des micelles organisées. Cette méthode est une voie chimique très répandue

pour mettre en forme, à des températures faibles, divers types de solides à partir de solutions. La technique sol-gel permet en effet de préparer des verres poreux, des fibres, des poudres, des films minces, des nanocristallites ou des monolithes (matériaux massifs de quelques mm^3 à quelques dizaines de cm^3).

La voie sol-gel a émergé au cours des vingt dernières années et est rapidement devenue l'une des plus importantes et prometteuses méthodes de fabrication de nouveaux matériaux [3]. Ces derniers trouvent alors des applications dans de divers domaines, tels que l'optoélectronique (capteur optiques, filtres, cristaux photoniques, lames anti-réfléchissantes...), les télécommunications (fibres optiques et guide d'onde), la médecine (bio verres), la catalyse, la métallurgie (couches anticorrosion), le domaine pharmaceutique (systèmes de diffusions contrôlées d'agents actifs), l'électronique (couches de faible constante diélectrique), etc.

Le procédé sol-gel nécessite des *précurseurs* constitués d'atomes généralement métalliques, entourés de ligands le plus souvent organiques. Par hydrolyse et polycondensation de ces précurseurs, un réseau tri-dimensionnel d'oxyde pourra être formé. Dans ce travail, il s'agira de former une matrice de silice à l'aide des précurseurs tetraéthoxysilane TEOS, qui sont donc constitués d'atomes de silicium entourés de 4 ligands éthoxy.

L'*hydrolyse* complète des ces précurseurs nécessite 4 molécules d'eau pour conduire à la formation de groupements silanols (SiOH) en relarguant autant de molécules d'éthanol :

$$\mathrm{Si}(C_2H_5O)_4 + 4\ H_2O\ \ -> \ \ \mathrm{Si}(OH)_4 + 4\ C_2H_5OH$$

Des précurseurs partiellement hydrolysés vont pouvoir se condenser entre eux, en faisant réagir leurs groupements silanols pour former des liaisons Si-O-Si.

$$(C_2H_5O)_3\,\mathrm{Si}(OH) + (HO)\,\mathrm{Si}(C_2H_5O)_3\ \ -> \ \ (C_2H_5O)_3\,\mathrm{Si}\,O\,\mathrm{Si}(C_2H_5O)_3 + H_2O$$

Par *condensations* successives, ce processus conduit à la formation de particules colloïdales. La *suspension colloïdale* obtenue est alors appelée un *sol*.

La transition *sol-gel* aura lieu quand les particules s'agrégeant entre elles, formeront des particules de plus en plus grandes dites secondaires[3]. Le gel se forme quand la viscosité du milieu devient importante et que le liquide finit par se figer. Macroscopiquement, cet assemblage s'achève par l'apparition d'un gel solide, transparent, constitué d'un réseau polymérique de silice emprisonnant le solvant et éventuellement des amas encore en solution.

La proximité de groupements SiOH résiduels permet la poursuite des condensations et entraîne la contraction du gel. Ceci conduit à une contraction du réseau et à un relargage du solvant. Ce phénomène est appelé la "*synérèse*".

Le gel est appelé *xérogel* quand après un temps de vieillissement il est séché. Si le xérogel est par la suite densifié par des traitements thermiques il peut donner lieu à la formation de *verres* ou de *céramiques*.

Catalyse acide et cinétique des réactions

La compétition entre l'hydrolyse et la condensation conditionne l'équilibre entre le grossissement de particules denses et leur "collage" entre elles ; elle détermine ainsi,

à l'échelle du nanomètre, la géométrie des structures formées. Cette compétition est contrôlable chimiquement par le pH et la salinité des solutions, lesquels modifient la vitesse des réactions et la charge superficielle des particules formées [3][4].

En particulier l'hydrolyse-condensation catalysée par l'eau peut avoir lieu en milieu acide ou basique.

En milieu neutre ou basique, la condensation des espèces siliciées est plus rapide que l'hydrolyse, le polymère est alors progressivement alimenté en monomères. Ce mécanisme conduit à la formation de particules denses de silice. Celles-ci, de taille pouvant atteindre plusieurs centaines de nanomètres sont chargées négativement. Les répulsions électrostatiques qui en résultent empêchent une nouvelle agrégation entre particules qui restent en suspension dans le solvant. L'ensemble particules-solvant constitue alors un sol. Par addition de sels ioniques ou par basculement du pH (vers un pH acide), il est possible d'écranter ces interactions coulombiennes et de déstabiliser le sol pour permettre la gélification.

En milieu acide, l'hydrolyse est rapide devant la condensation, ce qui libère l'ensemble des monomères pour la formation rapide d'oligomères (unités de quelques dizaines d'atomes) dont la taille ne dépasse pas un nanomètre. Ces particules s'agrègent ensuite pour former des amas polymériques ramifiés de faible densité, qui à leur tour s'agrègent. Ces amas restent en suspension sans précipiter (c'est le sol), et occupent progressivement une fraction volumique de plus en plus importante jusqu'à gélification. La catalyse acide, permettant la formation rapide de gels polymériques tridimensionnels est plus couramment utilisée pour l'élaboration de films minces, dont la cinétique de formation est déclenchée par l'évaporation des solvants (Evaporation Induced Self-Assembly EISA [1][2]).

Temps de vieillissement des sols et des gels

Si l'acidité joue un rôle sur les cinétiques d'hydrolyse et de condensation, on comprend que le temps de vieillissement de la solution est un paramètre à contrôler. Il dépendra non seulement de l'acidité, mais aussi de la température et des concentrations des différents constituants [4].

Par agitation thermique, la température permettra d'augmenter les cinétiques de réactions. Les concentrations en solvants joueront différents rôles : l'augmentation de la concentration en eau permet d'augmenter la cinétique de l'hydrolyse tout en diminuant celle de la condensation [5] ; tandis que la quantité d'éthanol, en espaçant les divers précurseurs, diminue les cinétiques d'hydrolyse et de condensation [6].

Le temps de vieillissement, souvent relié au taux de condensation des silanes sera un paramètre essentiel lorsque les solutions devront être déposées en films minces. En effet, le dépôt provoquant l'évaporation rapide des solvants, déclenchera instantanément le mécanisme sol-gel. Un taux de condensation optimal doit donc être atteint au moment du dépôt, pour bien condenser et structurer les films. Ce taux de condensation peut être suivi par la RMN des silicium Si^{29} du sol [7], qui permet d'obtenir les quantités relatives d'atomes de silicium formant des oligomères en site Q^4 (complètement condensés, ils forment 4 liaisons avec d'autres siloxanes), des atomes en sites Q^3, Q^2 et Q^1 (partiellement condensés et formant respectivement 3, 2 et 1 liaisons avec d'autres siloxanes). Il a été montré qu'une solution contenant des sites Q^3 majoritaires est à

privilégier [8]. Il sera donc nécessaire d'établir le temps de vieillissement optimal des sols à déposer en couche mince.

Une fois le point de gel atteint, le processus de vieillissement continu. Il se manifeste par la poursuite de la polymérisation et par une phase de synérèse. Des études RMN du Si^{29} [9] et en Raman [10][11] ont montré que cette poursuite de la condensation des gels est due à une grande proportion de groupements éthoxy résiduels. Les proportions de sites Q^1 et Q^2 diminuent au profit des sites Q^3 et Q^4 pendant des mois après gélification. Le taux de ces réactions dépend, là encore, de la température, des concentrations et du pH de la solution. Le vieillissement des gels, dus au phénomène de synérèse, tendra à faire collapser le réseau de silice par l'évacuation des solvants contenus dans les micropores.

Brinker a par ailleurs montré que la porosité des gels de silice, était liée à des taux de condensation élevés au moment de la gélification [3]. Les temps de vieillissement des sols et des gels seront alors d'autant plus importants lorsqu'il s'agira de déposer des films minces, puisqu'ils joueront un rôle essentiel sur la microporosité des gels et par conséquent sur leurs propriétés mécaniques.

Porosité et propriétés mécaniques des gels

Les réseaux de silice pure, issus d'un procédé sol-gel, présentent une porosité dont la distribution s'échelonne de la taille des particules à celle des amas. Au-delà de la gélification, les réactions chimiques se poursuivent et modifient la distribution en taille des pores du gel.

Lors du séchage des gels, l'élimination des solvants est très délicate. Les forces capillaires, dues à l'interface liquide-vapeur qui progresse à l'intérieur des pores du gel, créent des contraintes telles, que le gel peut s'effondrer, entraînant ainsi la fissuration des amas, voire la transformation du gel en poudre [12]. L'étape de séchage doit donc être conduite très lentement de manière à ce que le réseau s'accommode peu à peu des contraintes induites par les forces capillaires. Le séchage du gel se traduit par une densification au fur et à mesure que l'évaporation se fait, et que la condensation se poursuit. Il en résulte des matériaux très faiblement poreux voire denses appelés xérogels. La porosité du gel, dite microporosité, est donc une des principales causes de la fragilité mécaniques des gels. Leur vieillissement, et donc leur séchage "doux" et progressif, permet de diminuer la microporosité et ainsi d'améliorer les propriétés mécaniques des silices.

Les propriétés mécaniques des gels de silice ont aussi été étudiées par Brinker [3]. Il reconnaît que les propriétés mécaniques des gels sont influencées par les pressions capillaires exercées sur les pores [13], et précise qu'il est nécessaire de distinguer les propriétés mécaniques du réseau de silice (la phase solide restant si les composants liquides avaient été extraits), de celles du gel rempli de liquides. Les composants liquides confinés étant incompressibles maintiennent la structure.

La littérature reporte aussi que les gels peuvent être considérés comme des matériaux linéairement viscoélastique, dont le module d'élasticité augmente avec le vieillissement des gels [14]. Cette augmentation de module élastique, trop grande pour être seulement expliquée par la diminution de porosité au cours du vieillissement, provient aussi de la rigidité croissante de la phase solide du gel, due après écrasement des mi-

cropores, à la poursuites des réactions de condensation.

Les propriétés mécaniques des gels de silice, étant liées à leur vieillissement, dépendent donc aussi des mêmes paramètres que le vieillissement des sols : le pH, la température et la composition des solutions. Ces paramètres déterminants dans la formation des gels de silice, seront donc aussi essentiels pour la formation des films minces de silice mésostructurée. Dans ce cas, les solutions de départ contiendront non seulement les précurseurs de la silice, les solvants, mais aussi les agents structurants, les tensioactifs.

3.1.2 Les tensioactifs structurants et diagrammes de phases

Les tensioactifs sont utilisés pour leur propriété d'auto-assemblage par interaction hydrophile-hydrophobe. On appelle tensioactifs, les molécules capables de modifier la tension de surface d'un liquide. En solution, ils auront tendance à former spontanément un film en surface, dit de Langmuir (si ils sont insolubles) ou de Gibbs (si ils sont solubles), modifiant la tension de surface de la solution. Cette propriété est expliquée par le caractère amphiphile de ces macromolécules. Les tensioactifs, ou surfactants, présentent en effet, une partie hydrophile distincte d'une partie hydrophobe. Partagées entre ces deux affinités opposées, ces molécules placées en solution se positionneront spontanément de manière à minimiser leurs interactions répulsives.

Comportement des tensioactifs dans l'eau et diagrammes de phase

Les tensioactifs présentent en solution dans l'eau un comportement conduisant à des phases lyotropes. A très faible concentration, les molécules sont dispersées dans l'eau. Quand la concentration en molécules tensioactives augmente, on observe à partir de la Concentration Micellaire Critique (CMC) la formation de micelles sphériques qui résultent de l'auto-association de molécules individuelles. On est alors en présence de deux phases distinctes dans la solution : la phase aqueuse et les micelles.

Au-delà de la CMC, les micelles vont devenir de plus en plus nombreuses et s'organiser en phases ordonnées. En effet, le volume de la phase aqueuse décroît au profit de la phase micellaire. Les micelles ayant tendance à se repousser, il va s'établir un ordre de plus en plus compact au fur et à mesure que la proportion d'eau diminue. L'ordre n'est cependant pas parfait, il correspond à un état intermédiaire entre celui d'un cristal et celui d'un liquide. On appelle alors ces phases ordonnées des cristaux liquides ou des mésophases. Selon la concentration du tensioactif dans l'eau, différents agrégats se forment (micelles sphériques, cylindriques, lamelles), donnant lieu à différentes mésophases. La séquence d'observation de ces phases est généralement présentée dans le diagramme de phase du tensioactif, illustré à la figure 3.1.

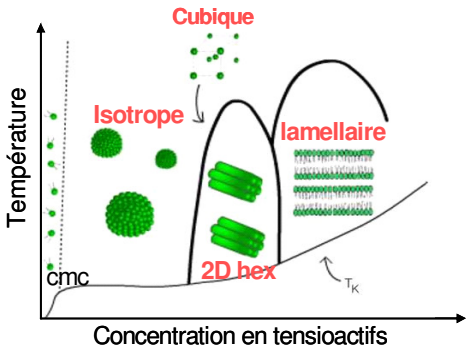

FIG. 3.1 – Exemple de diagramme de phase caractéristique d'un tensioactif, représenté ici en fonction de la température.

Le diagramme de phase est spécifique de chaque tensioactif, gouverné par les surfaces en interaction des parties hydrophiles et hydrophobes. En effet, chaque tensioactif selon sa formule chimique et sa géométrie, pourra donner lieu à des agrégats de différentes tailles donnant lieu à diverses mésophases selon leur concentration.

Divers paramètres thermodynamiques sont alors étudiés pour déterminer et comparer les diagrammes de phases des tensioactifs. On illustrera ente autre le paramètre d'agrégation ou de packing et la balance hydrophile lipophile HLB (Hydrophilic to Lipophilic Balance).

Le paramètre de packing ou d'agrégation est couramment utilisé pour prédire la phase formée, en fonction du type de tensioactif et de sa concentration en solution [15].

Ce paramètre généralement noté g est défini par la relation :

$$g = V_H / a_0 l_c$$

où V_H est le volume de la partie hydrophobe, a_0 l'aire occupée par la partie hydrophile et l_c la longueur de la chaîne hydrophobe.

Pour un tensioactif donné dont la concentration augmente en solution, la valeur de g augmente avec le rayon de courbure des agrégats formés, donnant lieu aux différentes phases reportées dans le tableau [16][17].

g	*Agrégats*	*Mésophases*
1/3	Micelles sphériques	Cubiques ($Pm3n$, $Im\overline{3}m$, ou $Fm3m$) ou 3D Hexagonale ($P6_3/mmc$)
1/2	Micelles cylindriques	2D Hexagonale ($p6m$)
1/2-1/3		Cubiques tubulaires ($Pm3n$, $Ia3d$ ou $Im\overline{3}m$)
1	Lamelles	Lamellaire
>1	-	Inverses

La démarche de Griffin [18] permet de définir la balance hydrophile lipophile par :

$$HLB = 20 \frac{M_H}{M_H + M_L}$$

où M_H et M_L désignent respectivement la masse molaire des parties hydrophile et lipophile de la molécule. Dans cette approche une valeur de 20 correspond à une molécule totalement hydrophile. Un HLB de 10 est favorable à l'agrégation des surfactants.

On distingue les tensioactifs ioniques et non ioniques. Les tensioactifs ioniques généralement plus solubles dans l'eau, auront une plus faible CMC. Dans cette étude, deux types de tensioactifs seront utilisés :

- un tensioactif ionique couramment utilisé dans la structuration de matériaux mésoporeux : le Bromure de Cétyl-Triméthyl-Ammonium, plus souvent appelé CTAB. Ce tensioactif est constitué de deux parties différentes : une tête hydrophile et une queue hydrophobe.

- un tensioactif non ionique faisant partie de la famille des copolymères triblocs appelée aussi famille des pluronics : le pluronic P123. Ce tensioactif est lui tribloc, constitué d'un coeur hydrophobe et de deux bras hydrophiles.

Tensioactif ionique : le CTAB

Le CTAB a été très largement exploité pour la structuration des matériaux mésoporeux. De formule développé présentée à la figure 3.2 et de masse molaire M=364.4g.mol^{-1}, le CTAB possède une longue chaîne alkyle hydrophobe et une tête hydrophile cationique.

FIG. 3.2 – Formule développée d'une molécule de CTAB.

Les phases qu'il peut engendrer sont connues ainsi que la taille des agrégats formés en présence de silice. La figure 3.3 présente ses diagrammes de phase dans l'eau [19] et dans un film de silice mésostructurée [20]. Les phases formées dans la silice sont plus nombreuses que dans l'eau. On distingue dans les films de silice, une phase 3D hexagonale ($P6_3/mmc$ formées par des micelles sphériques), une phase cubique (simple *Pm3n* constituée de micelles sphériques et ellipsoïdales) et une phase 2D hexagonale (*p6m* constituée de micelles cylindriques), alors que dans l'eau, la phase 3D hexagonale et la phase cubique Pm3n n'ont pas été observées.

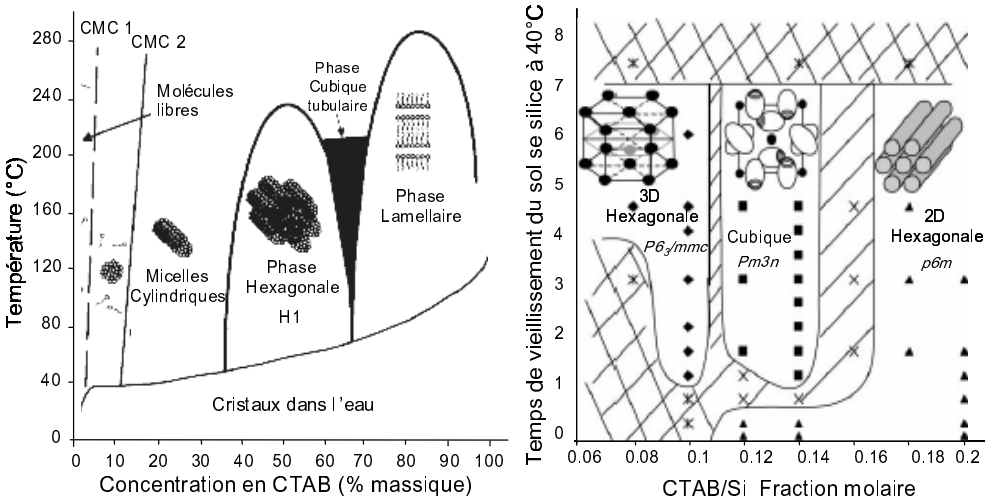

FIG. 3.3 – Diagrammes de phase du CTAB : à gauche, les phases du CTAB dans l'eau sont reportées en fonction de la fraction massique de CTAB [19] ; à droite, les phases du CTAB dans des films de silice sont présentées en fonction de la fraction molaire de CTAB introduite [20].

Le rayon moyen des micelles sphériques et cylindriques formées par des molécules de CTAB dans l'eau est de l'ordre de 2.1 nm [21].

La balance hydrophile lipophile du CTAB donne un HLB égal à 10. Ce paramètre semble montrer que les phases formées par le CTAB sont énergétiquement favorables.

Le CTAB est généralement extrait par calcination, ce qui présente l'inconvénient de contracter les structures en les distordant. Nous verrons qu'il est aussi possible de l'extraire par un traitement plus doux, et ainsi de conserver des structures très peu distordues après l'extraction du tensioactif.

Tensioactif non ionique : la famille des Pluronic ou des copolymères triblocs

La famille des copolymères triblocs de formule générale $(EO)_n$-$(PO)_m$-$(EO)_n$ dans laquelle le EO désigne l'oxyde d'éthylène hydrophile, et le PO, l'oxyde de propylène, hydrophobe, est connue sous l'appellation générique de Pluronic (marque déposée par BASF). Leur formule développée est la suivante :

$$OH - \left(CH_2 - CH_2 - O\right)_n \left(CH_2 - \underset{\underset{CH_3}{|}}{CH} - O\right)_m \left(CH_2 - CH_2 - O\right)_n - H$$

FIG. 3.4 – Formule développée des copolymères triblocs.

Où les notations n et m font apparaître le nombre de monomères contenus dans les chaînes.

Parmi les pluronics les plus utilisés on trouve le P123 et le F127, de formulations respectives $EO_{20}PO_{69}EO_{20}$ et $EO_{99}PO_{69}EO_{99}$. La dénomination utilisée par BASF repose sur trois informations :

- les lettres L, P, ou F correspondent respectivement à l'état liquide, pâteux ou solide du produit.

- le nombre 12 signifie que la masse molaire du coeur hydrophobe est approximativement égale à 12*360=4000 g/mol.

- le chiffre 3 pour le P123, signifie que 30% de la masse des molécules est hydrophile.

Les masses molaires du P123 et du F127 sont données en g/mol dans le tableau suivant :

	M_{totale}	$M((PO)_m)$	$M((EO)_n)$
P123	5750	4000	1750
F127	12800	4000	8800

Ces deux molécules diffèrent essentiellement par le nombre de monomères d'oxyde d'éthylène qui est 5 fois plus important dans le F127 que dans le P123. Comme l'oxyde d'éthylène est l'agent hydrophile du tribloc, la balance hydrophile lipophile HLB est égale à 6 pour le P123 et à 14 pour le F127. On voit donc que le F127 est beaucoup plus hydrophile que le P123.

La diversité des pluronics provient de la flexibilité d'ajuster la taille de leur bras hydrophiles et de leur coeur hydrophobe. Pour la structuration des matériaux mésoporeux, ils présentent un intérêt manifeste car selon leur formulation ils conduisent à des agrégats et donc à des pores de tailles différentes. Ces polymères présentent par ailleurs l'avantage d'être de faible coût, biodégradables et d'être facilement éliminés en fin de synthèse. En effet, solubles dans l'éthanol, un simple bain permet de les évacuer de la structure mésoporeuse.

Diagramme de phase du P123 et structure 2D hexagonale Dans la suite de ce rapport, nous allons nous intéresser au P123. Les chercheurs Chu et Zhou ont réalisé un ouvrage considérable sur les copolymères triblocs. Le diagramme de phase du P123 dans l'eau en fonction de la température, qui y est entre autre reporté [22], est présenté à la figure 3.5a.

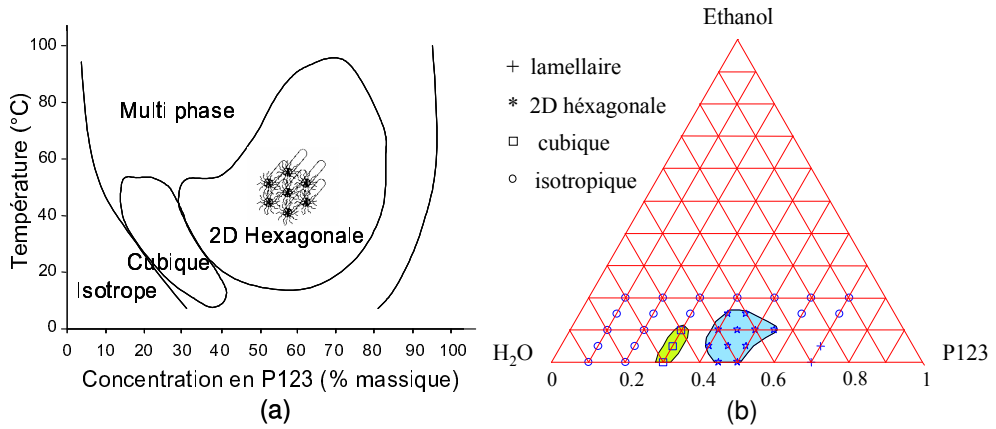

FIG. 3.5 – (a) Diagramme de phase du P123 dans l'eau en fonction de la température [22]. (b) Diagramme de phase ternaire du P123 dans l'eau et l'éthanol [23].

La taille des micelles de P123 en solution est également connue. Le rayon du coeur r_c des micelles, est égal à 5.2 nm à 25°C, et à 7.7 nm à 40°C [22]. Les agrégats formés par les copolymères triblocs ont en effet une taille modulable par la température. Le P123 permet en principe de former de plus gros agrégats et donc de plus gros pores que le CTAB.

Le diagramme de phase des surfactants est généralement représenté en fonction de la fraction massique de tensioactif dans l'eau. Le diagramme de phase ternaire du P123 dans l'eau et dans l'éthanol, représenté à la figure 3.5b, a été dressé par S. Soni et al. en diffusion des rayons X en transmission [23]. Ce diagramme possède pour troisième composante, l'éthanol, qui s'évapore au cours de la structuration de ces matériaux. On remarque que pour les faibles quantités d'éthanol, on retrouve les phases attendues à une température proche de 20°C.

Lors de la formation de films minces de silice mésostructurés, il faudra de plus tenir compte de la quantité de silice introduite pour atteindre les différentes phases du diagramme. Grosso et al. ont montré à ce propos, par des études en diffusion des rayons X in situ, que les mésostructures finales, ne sont formées que lorsque que l'éthanol et l'eau en excès après hydrolyse, sont évaporés [24]. Les mésostructures des films de silice doivent donc être prédites en considérant la fraction volumique de tensioactifs par rapport aux composants non volatiles [25]. En nous basant sur cette hypothèse, nous dresserons par la suite le diagramme des phases du P123 dans les films minces de silice dans nos conditions de synthèse.

3.1.3 Elaboration des films hybrides à tensioactifs structurants

Préparation des solutions

Principe Les films mésostructurés sont fabriqués par voie sol-gel selon la méthode d'auto-assemblage induit par l'évaporation des solvants. Cette procédure, reconnue sous le nom d'EISA (Evaporation-Induced Self-Assembly) est largement employée depuis qu'elle est établie en 1997 par Brinker [1][2]. Elle consiste à placer tous les précurseurs

dans une solution très diluée par un solvant volatil (ici l'éthanol). L'évaporation déclenchée par le dépôt, provoque l'augmentation rapide mais progressive des concentrations en précurseurs. Les tensioactifs s'agrègent et s'organisent, tandis que les précurseurs de silice polycondensent. L'auto-assemblage des tensioactifs, la polycondensation de la silice et donc la structuration des films sont donc induits par l'évaporation des solvants.

Les solutions à évaporer sont préparées en deux étapes.

- les précurseurs de silice ou éthoxy silanes sont préalablement préhydrolysés dans une solution d'eau, d'acide chlorhydrique et d'éthanol, appelée souvent *solution stock*. Cette solution ayant un pH proche du point isoélectrique de la silice (pH$\simeq$2) permet d'hydrolyser les alkoxydes dans un premier temps, en ralentissant les mécanismes de condensation. C'est la catalyse acide. La solution Stock est généralement vieillie 1 heure sous agitation.

- Une fois hydrolysée la solution stock est ajoutée à la *solution micellaire*, constituée des tensioactifs dissous dans de l'éthanol et éventuellement dans de l'eau acide.

Pour obtenir des films minces structurés, la solution est ensuite vieillie avant d'être déposée par trempage, méthode plus connue sous le nom anglais, dip-coating. Les solutions présenteront en effet un temps de vieillissement optimal, correspondant au taux de condensation des précurseurs de silice permettant la polycondensation instantanée du sol entre les micelles organisées au moment de l'évaporation. Brinker reporte qu'une majorité de sites Q^3 des silicium en solution, est à privilégier au moment de l'évaporation [3]. En effet, des particules de silice faiblement ramifiées permettent aux tensioactifs de s'organiser dans une solution pas trop visqueuse. La catalyse acide en deux étapes, est reconnue pour favoriser la formation des particules de silice de faible densité et suffisamment petites [3]. Ces conditions sont indispensables pour permettre dans un temps très bref, non seulement l'interpénétration et l'auto-assemblage des tensioactifs entre les particules de silice, mais aussi les réactions de condensation menant au gel de silice.

Solutions pour le CTAB La solution stock utilisée pour structurer les films avec le CTAB est constituée de 5.2 g de TEOS, de 3.45 g d'éthanol, et de 0.55 g d'"eau acide" à 0.0027 mol.L^{-1} (pH=2.57). Après être vieillie une heure à température ambiante sous agitation, cette solution est ajoutée au CTAB dissout dans 20 g d'éthanol et 1.8 g d'eau acide à 0.055 mol.L^{-1}(pH=1.26). La solution finale correspond donc aux fraction molaires : TEOS :1 CTAB :n_{CTAB} ; EtOH :20.4 ; H_20 :5.2 ; HCl :4.10^{-3}.

Les quantités de CTAB introduites sont calculées d'après la diagramme de phase de S. Besson présenté à la figure 3.3 selon les mésophases visées [20]. Les quantités suivantes seront donc appliquées :

Mésophases	3D hexagonale	Cubique	2D hexagonale
n_{CTAB}/n_{Si}	0.10	0.14	0.18
m_{CTAB} (g)	0.911	1.275	1.64

Solutions pour le P123 Pour structurer les films avec le pluronic P123, la solution stock est constituée de 8.815 g de TEOS, 5 g d'éthanol, et 6.285 g d'eau acide à 0.055 mol.L^{-1}. Après être vieillie une heure à température ambiante sous agitation, 3.63 g de cette solution sont ajoutés au P123 dissout dans 25 g d'éthanol. La solution finale

correspond aux fractions molaires : TEOS :1 ; P123 :n_{P123} ; EtOH :73.5 ; H20 :8.2 ; HCl :8.1.10^{-3}.

Pour accéder aux différentes structures du diagramme de phase du P123, les quantités de tensioactifs à introduire dans la solution, sont calculées en considérant la fraction volumique de P123 par rapport aux composants restants, après l'évaporation des solvants.

Comme le montre le tableau suivant, Alberius et al. reportent que les mésophases sont présentes dans les même gammes de fractions volumiques que l'on soit en solution aqueuse, dans une matrice de silice ou de titane [25].

	Φ_v^{P123} (%)		
Mésophases	H_20-P123	SiO_2-P123	TiO_2-P123
Cubique	29-32	30-36	30-36
2D hexagonale	38-52	40-55	38-55
Lamellaire	67-85	63-75	61-75

Dans le cas des matrices inorganiques, il faut considérer la fraction volumique de P123 par rapport aux constituants restant après l'évaporation. La nature précise des composants présents quand la mésostructure est formée n'est cependant pas connue. Dans ses calculs, Alberius fait l'hypothèse que la matrice inorganique est formée de silice hydrolysée mais non condensée ($Si(OH)_4$) (de masse volumique supposée égale à 1.5 g.cm^3), et des HCl restants après l'évaporation de l'eau. En pratique la quantité de silice non condensée est calculée en considérant un réseau de silice condensé (SiO_2) rajouté des deux molécules d'eau par molécule de silice, rejetées après condensation. Ainsi,

$$\Phi_v^{P123} = \frac{V_{P123}}{V_{P123} + V_{Si(OH)_4} + V_{HCl}}$$

Dans nos conditions de synthèse, on calcule les quantités molaires et massiques suivantes de P123 permettant de délimiter les différentes mésophases :

Mésophases	Cubique	2D hexagonale	lamellaire
Φ_v^{P123} (%)	30-36	40-55	63-75
n_{P123} (10^{-4}mol)	0.37-0.49	0.57-1.04	1.44-2.55
m_{P123} (g)	0.22-0.28	0.34-0.62	0.86-1.51

Différentes masses de P123 seront testées de manière à vérifier l'hypothèse d'Alberius.

Dépôt des films par tirage : le dip-coating

Une fois la solution réalisée et vieillie, le dépôt des films minces mésostructurés est réalisé par tirage (ou dip-coating) sur des substrats de silicium ou de verre.

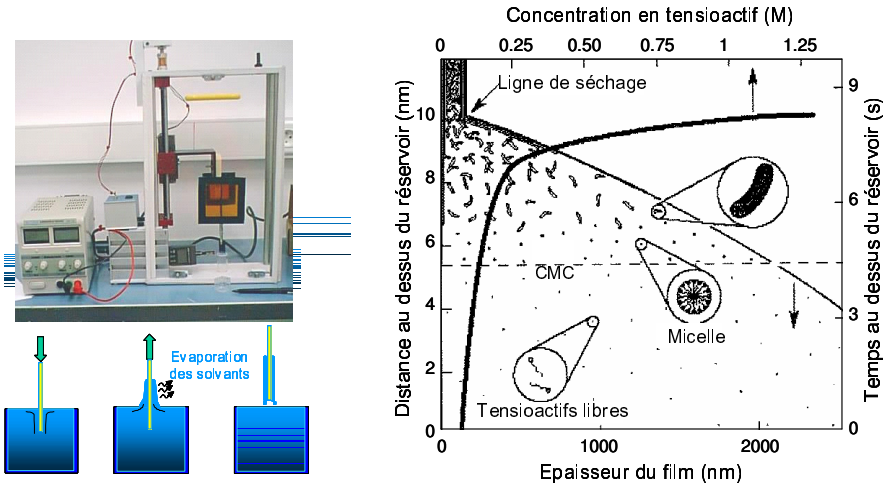

FIG. 3.6 – Principe de dépôt des films par tirage ou dip-coating. Le dip-coater conçu par A. Gibaud et fabriqué par G. Ripault est représenté en haut à gauche. La figure de droite illustre les mécanismes de l'auto-assemblage induit par l'évaporation, lors du tirage des films.

Cette méthode illustrée à la figure 3.6, consiste à tremper un substrat dans la solution et à le ressortir à vitesse constante. La solution déposée uniformément, est très riche en solvant. Leur évaporation rapide, en impliquant l'augmentation en concentration des autres constituants, va déclencher instantanément les mécanismes d'auto-assemblage des tensioactifs, et de transition sol-gel des précurseurs de silice.

Le schéma présenté à droite de la figure 3.6, permet d'illustrer la structuration par évaporation rapide. Au delà de la CMC, les micelles s'organisent, tandis que le réseau polymérique de silice polycondense en figeant la mésophase formée.

La ligne de séchage, très visible lors du tirage des films sur substrat de silicium, représente la ligne au dessus de laquelle les solvants sont évaporés, où la mésostructure est formée, et à partir de laquelle la couche a atteint son épaisseur finale et uniforme.

Le dépot du film sera gouverné par la compétition entre la force de gravité appliquée au liquide tiré, sa viscosité, et la vitesse du tirage. L'épaisseur e de la couche déposée peut donc être reliée à ces différents paramètres par la relation suivante [26] :

$$e = c_1 \sqrt{\frac{\eta V}{\rho g}}$$

où c_1 est un facteur de proportionnalité considéré égal à 0.8 pour les liquides Newtoniens, η est la viscosité du liquide, V la vitesse de tirage, ρ la densité de la solution et g la pesanteur.

La viscosité et donc l'épaisseur seront en particulier reliées à la teneur en tensioactifs et en éthanol des solutions [27]. Nous vérifierons l'influence de ces paramètres dans nos conditions de synthèse, en cherchant en particulier à accéder aux plus faibles épaisseurs par diminution de la viscosité et de la vitesse de dépôt.

Le dépôt et la structuration des films impliquent un grand nombre de paramètres. Les divers constituants doivent être présents en quantités adéquates pour permettre aux phénomènes de dépôt, d'évaporation, d'auto-organisation, et de condensation d'opérer dans des cinétiques adaptées.

3.2 Problématiques de l'élaboration

3.2.1 Paramètres influençant la structuration et l'épaisseur des films

Paramètres de structuration des films

Il a été vu que la structuration des films repose sur un compromis entre les cinétiques d'évaporation, d'auto-organisation des tensioactifs et de condensation de la silice. Ainsi, le temps de vieillissement des solutions, la température et les concentrations de tous les constituants des solutions (préhydrolysée et à déposer) seront des paramètres significatifs. Nous verrons aussi que l'atmosphère autour du film tiré, doit être contrôlé, puisque un air ambiant chargé ou non en gaz modifiera sensiblement la cinétique d'évaporation, remettant ainsi en cause tout le processus de structuration.

Il est dans un premier temps vérifié, que les quantités de tensioactifs introduites permettent de former les mésostructures prédites par les diagrammes de phase.

Quantité de tensioactifs

Films mésostructurés par le CTAB Les films ont été obtenus selon le protocole décrit précédemment en laissant vieillir les solutions finales 4 jours sous agitation avec une vitesse de tirage de 14 cm.min^{-1}, et à une humidité relative (HR) de 40%. Trois masses de tensioactifs ont été testées de manière à former les structures 3D hexagonale, cubique et 2D hexagonale qu'on appellera respectivement par la suite C10, C14 et C18.

Les clichés GISAXS obtenus sont représentés à la figure 3.7. On observe en effet les diagrammes de diffusion attribués à ces trois structures [20].

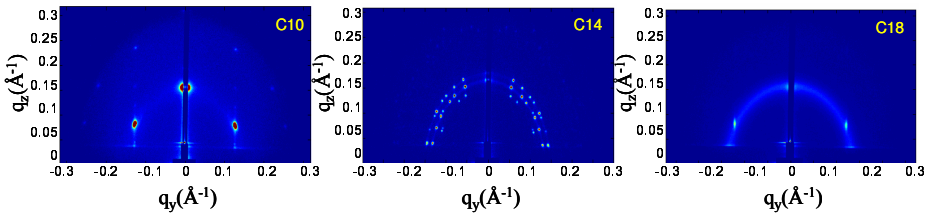

FIG. 3.7 – Clichés GISAXS des films mésostructurés par le CTAB. Le clichés des films C10, C14 et C18 montrent les diagrammes de diffusion attribués respectivement aux symétrie 3D hexagonale, cubique et 2D hexagonale.

Les courbes de réflectivité correspondant à ces mêmes structures sont présentées à la figure 3.8. On observe leurs pics de Bragg caractéristiques dans la direction z.

Les plateaux de réflexion totale présentent un creux, confirmant ici que les films sont moins denses électroniquement que le substrat de silicium. On remarque par ailleurs qu'aucune frange de Kiessig n'est présente, montrant que ces films visuellement très peu rugueux, sont d'épaisseur supérieure à 200 nm.

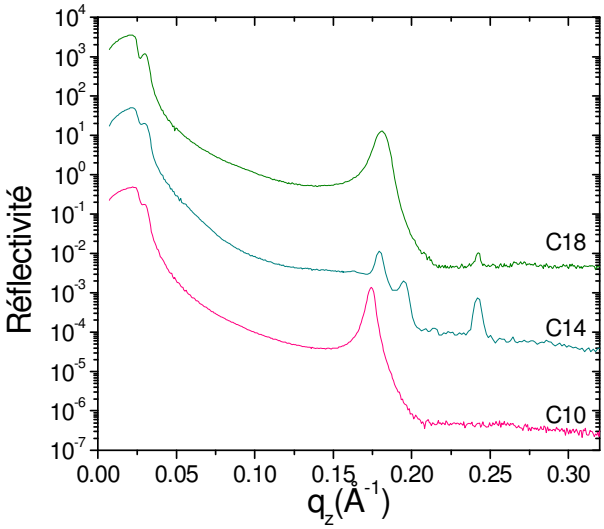

FIG. 3.8 – Courbes de réflectivité des films préparés avec différentes quantités de CTAB, présentant les trois phases, 3D hexagonale (C10), cubique (C14) et 2D hexagonale (C18) formées par ce tensioactif.

Films mésostructurés par le P123 Pour la structuration des films avec le copolymère P123, les solutions ont été vieillies 5 heures avant d'être "dippées" avec une vitesse de tirage de 14 cm.min^{-1} à 50% d'humidité relative. Différentes masses de P123 ont été testées de manière à retrouver les mésophases prédites par le diagramme de phase. La figure 3.9 montre les clichés GISAXS obtenus pour différentes masses de P123 introduites.

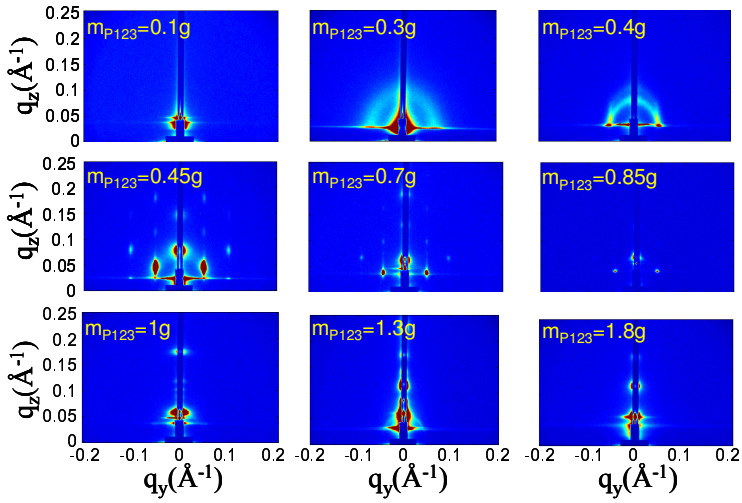

FIG. 3.9 – Clichés GISAXS des films préparés avec diverses quantités de P123, présentant les mésostructures qu'il a été possible de former.

On observe, pour une masse de P123 égale à 0.3 g, l'apparition d'un anneau caractéristique des oscillations du facteur de forme des micelles. Ce diagramme de diffusion, parfois appelé vermiculaire ou wormlike, montre que pour cette masse de tensioactif, des micelles commencent à se former dans le film. En augmentant la quantité de P123 à 0.45 g, des réflexions attribuées à la phase 2D hexagonale sont observées. Celle-ci laisse place à une phase lamellaire pour les masses supérieures à 1 g. La phase cubique *Pm3n* attendue pour les quantités de P123 légèrement inférieures à celles correspondant à la phase 2D hexagonale *P6m*, n'a pas pu être identifiée. En balayant un grand nombre de masses intermédiaires, il n'a pas été possible d'observer la structure cubique formée par le P123, dans nos conditions de synthèse.

Il faut cependant noter que le cliché d'une structure cubique ne diffère que très peu de celui d'une structure 2D hexagonale. La structure cubique *Pm3n* ainsi que le diagramme de diffusion attendu pour cette symétrie sont présentés à la figure 3.10. On remarque que pour distinguer une structure cubique d'une structure 2D hexagonale, il faut identifier des réflexions le long de l'équateur ce qui est difficile avec des substrats épais et à cause du pic de Yoneda. Pour distinguer sans ambiguïté une structure cubique il aurait été intéressant d'utiliser des substrats ultra-fins.

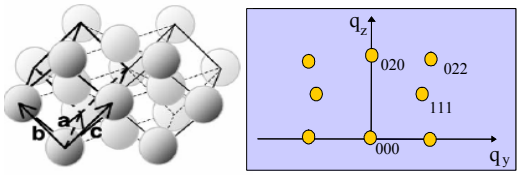

FIG. 3.10 – Représentation de la structure cubique Pm3n et diagramme de diffusion GISAXS attendu [28].

Les courbes de réflectivité correspondantes sont présentées à la figure 3.11. Celles-ci confirment que la structure 2D hexagonale est obtenue pour les masses de P123 comprises entre 0.45 et 0.85 g. La phase lamellaire est atteinte pour des masses supérieures à 1 g. On observe cette fois des oscillations de Kiessig, caractéristiques d'une épaisseur de film de l'ordre de 80 nm pour la structure 2D hexagonale à m=0.45 g. On remarque aussi que ces oscillations se ressèrent et donc que l'épaisseur du film déposé augmente avec la masse en tensioactif. Le film de structure lamellaire (m_{P123}=1g) ne présente quasiment plus de franges de Kiessig ; son épaisseur est de l'ordre de 200 nm. L'augmentation de la quantité de tensioactifs en solution, implique une augmentation de la viscosité et ainsi de l'épaisseur des films déposés [27].

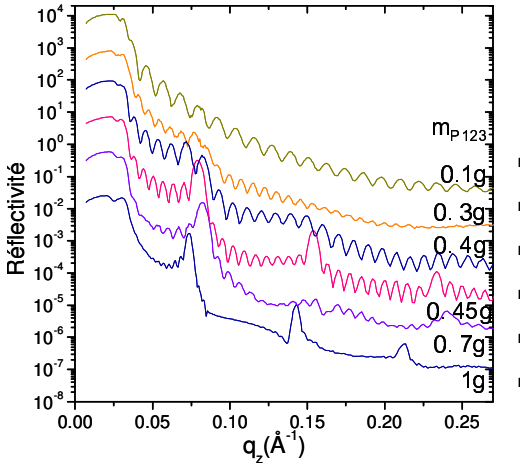

FIG. 3.11 – Courbes de réflectivité des films préparées avec différentes quantités de P123, présentant les différentes phases formées par ce tensioactif.

Nous avions voulu vérifier l'hypothèse d'Alberius qui reposait sur la correspondance des diagrammes de phase du P123 dans l'eau et dans des matrices de silice, en considérant la fraction volumique occupée par le surfactant. La figure suivante reporte les domaines de fractions volumiques des phases prédites et observées. Les phases prédites par Alberius sont en bon accord avec celles présentées à la figure 3.5, obtenues dans l'eau et observées en SAXS. Cependant elles ne correspondent pas aux phases obtenues sur des films de silice dans nos conditions de synthèse. La phase cubique n'a pas pu être observée, et les phases 2D hexagonales et lamellaires ont été obtenues pour des fractions volumiques de P123 supérieures à celles attendues.

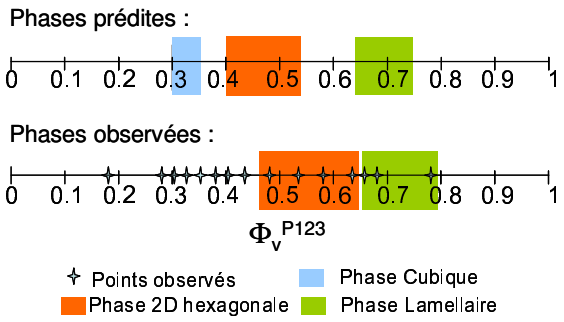

FIG. 3.12 – Diagramme des phases du P123 exprimé en fraction volumique dans les films de silice, prédits par Alberius et observées dans nos conditions d'élaboration.

Cet écart peut être attribué au fait que nos films présentent une plus grande quantité d'eau que celle considérée dans le calcul. Si des molécules d'eau supplémentaires sont présentes dans les micropores et sur les bras hydrophiles du P123, les fractions volumiques de P123 calculées devraient en effet être plus faibles. Ceci sera confirmé par des études *in situ* décrites ultérieurement, permettant de montrer que la quantité d'eau dans les films hybrides mésostructurés, est en effet très sensible aux conditions d'humidité relative ambiante.

Temps de vieillissement et acidité Le temps de vieillissement des solutions est un paramètre essentiel lors de la structuration des films. Il permet aux précurseurs de silice d'atteindre un taux de condensation optimal au moment du dépôt des films, qui doit permettre une transition sol-gel rapide lors de l'évaporation de l'éthanol tout en laissant les molécules tensioactives s'organiser librement en mésophases.

Nous avons vu que l'acidité des solutions permettait de modifier la cinétique de condensation. Le point isoélectrique du silicium étant atteint pour un pH de 2, s'écarter de ce point et donc de ce pH revient à accélérer la condensation [3].

Dans nos conditions de synthèse, les solutions de CTAB doivent être vieillies 5 jours pour structurer les films. Nous avons en remplaçant l'eau acide à 0.0027 mol.L^{-1} (pH=2.57) dans la solution stock, par une solution à 0.055 mol.L^{-1} (pH=1.26) pu réduire ce temps de vieillissement à 3 heures.

De la même manière, les solutions de P123 doivent être vieillies 5 heures pour former la structure 2D hexagonale. Les courbes de réflectivité à la figure 3.13, illustrent qu'un minimum de 5 heures de vieillissement est indispensable et optimal pour structurer le film. C'est en effet pour ce temps que les pics de Bragg sont les plus intenses et les plus fins.

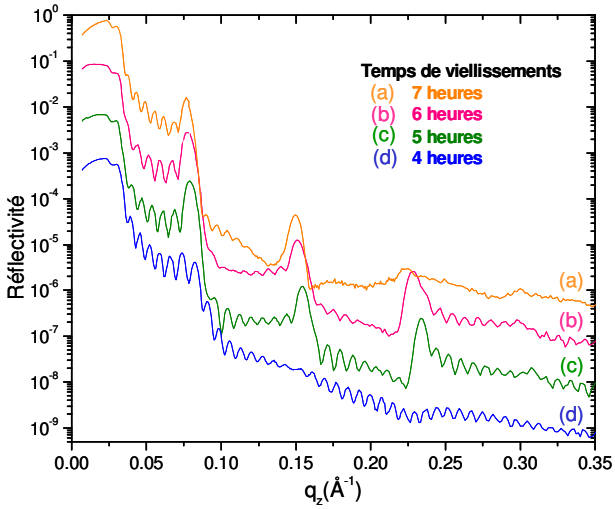

FIG. 3.13 – Illustration de l'influence du temps de vieillissement des solutions de trempage, sur la structuration des films. L'apparition des pics de Bragg sur les courbes de réflectivité signent la structuration.

Un traitement acide a aussi été effectué sur les solutions de P123. Il consiste à ajouter 2 g de solution acide à 0.055 mol.L^{-1} à la solution finale, permettant ainsi de structurer les films après un temps de vieillissement de 3 heures au lieu de 5 heures.

Toute nouvelle solution nécessite donc une étude systématique de la bonne structuration des films en fonction de son temps de vieillissement.

Air ambiant et humidité relative L'influence de l'humidité relative sur la structuration des films est illustrée ici pour les films structurés par le pluronic P123. La structuration des films par ce surfactant a en effet fréquemment engendré des problèmes de reproductibilité, jusqu'à ce que le paramètre humidité soit précisément contrôlé.

Lors du dépôt des films, l'atmosphère proche de la ligne de séchage joue un rôle important sur la structuration. Brinker montre que le taux d'évaporation varie en fonction de pression partielles des gaz présents dans l'atmosphère proche du film fraîchement tirés hors des solutions [3]. Ainsi, la teneur en gaz de l'atmosphère peut, en favorisant ou en limitant la cinétique de l'évaporation des solvants, modifier les cinétiques de condensation et d'agrégation, et remettre en cause la structuration des films. L'influence de la teneur en eau et en éthanol a pu être observées.

Pour l'éthanol, il a été remarqué que le film "dippé", séchant à l'intérieur du flacon contenant la solution, est souvent mal structuré. L'éthanol étant un solvant très volatile, sature l'air présent au dessus de la solution. Une alternative simple, a consisté à éloigner rapidement le film de la solution dès qu'il est complètement dippé. Cette précaution a suffit dans notre étude, à écarter l'hypothèse d'un air trop chargé en éthanol dans les problèmes des reproductibilité de structuration des films avec du P123.

Cependant, la structuration de ces films restant imprévisible selon les conditions hygrométriques ambiantes, l'humidité relative s'est avérée être un paramètre essentiel à contrôler. La figure 3.14 montre les courbes de réflectivité obtenues pour des films

"dippés" à différentes humidités. On observe ici la structuration des films par l'apparition du premier pic de Bragg de la structure 2D hexagonale. Dans ces conditions, il apparaît qu'un minimum de 43% d'humidité relative est indispensable pour obtenir des films structurés.

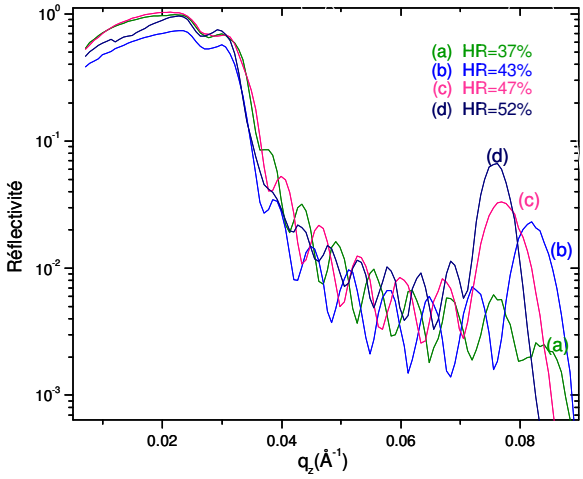

FIG. 3.14 – Influence de l'humidité relative ambiante lors du tirage des films, sur la structuration.

Une atmosphère trop sèche ne permet pas de structurer les films. Dans ce cas, l'eau présente en solution et nécessaire à l'agrégation des tensioactifs, s'évapore trop rapidement et ne permet pas aux mésophases de se former. Cependant, un excès modéré d'eau dans l'atmosphère ne semble pas gêner la structuration. En fixant l'humidité relative à 50% pendant 10 minutes après le tirage des films de P123, la structuration s'est avérée parfaitement reproductible. Ce temps de séchage est en effet nécessaire pour ne plus être dans l'état d'équilibre modulable des films (Modulable Steady States) décrit par Grosso et al. [29], qui considère que l'état et donc la structure des films est modulable dans les premières minutes après le dépôt.

Cette étude nous permet de conclure qu'une humidité de 50% est nécessaire pour structurer les films de P123. La structuration des films par le CTAB est apparue moins sensible à ce paramètre, dans les gammes d'humidité couramment rencontrées à l'ambiante (RH=25-55%). L'humidité relative a tout de même été fixée à 40% afin d'assurer une structuration reproductible des films avec le CTAB.

Paramètres influençant l'épaisseur des films

Comme cela a été montré précédemment, l'épaisseur des films est directement reliée à la viscosité des solutions de trempage et à la vitesse de tirage. Nous avons vérifié et utilisé ces paramètres pour obtenir des films d'épaisseurs suffisamment faibles pour observer des franges de Kiessig sur les courbes de réflectivité. Il sera en effet essentiel d'observer ces franges lorsque les courbes de réflectivité seront calculées et ajustées pour analyser quantitativement la structure des films et en particulier, pour estimer la taille des micelles (ou des pores) et des murs.

Mesure de l'épaisseur La mesure précise de l'épaisseur totale e des couches déposées peut être obtenue en relevant la période t des franges de Kiessig, de préférence aux q>>q_c pour négliger la correction de réfraction. On rappelle la relation reliant ces deux paramètres : $e(\AA) = 2\pi/t(\AA^{-1})$.

Pour mesures les épaisseurs des films plus épais, les franges n'étant plus visibles sur les courbes de réflectivité, des mesures en interférométrie en lumière blanche ont été effectuées. Cette méthode, en incidence normale, permet par un ajustement des oscillations de la réflectance en fonction de la longueur d'onde, de remonter au couple de données (n(λ), e(λ)). L'interférométrie ne permet cependant pas d'accéder aux paramètres, épaisseur et indice, distinctement. Les courbes de réflectivité, permettant une mesure très précise des faibles épaisseurs, ont alors permis de fixer le paramètre épaisseur et d'obtenir précisément en interférométrie le profil d'indice d'un film de silice mésostructurée. En appliquant ce profil aux films plus épais, l'interférométrie en lumière blanche a alors permis une mesure fiable des épaisseurs supérieures à 200 nm, des films déposés sur un substrat de silicium.

Les films déposés sur des substrats de verre ne permettent pas de mesure en interférométrie optique. Cette méthode qui repose sur l'interférence entre le faisceau réfléchi par la surface de la couche et le faisceau réfléchi par le substrat, nécessite en effet, un contraste d'indice de réfraction suffisamment grand entre le substrat et la couche.

Vitesse de dépôt L'influence de la vitesse de dépôt sur l'épaisseur des films est illustrée ici pour le cas des films structurés par du P123 en symétrie 2D hexagonale. La figure 3.15 montre les courbes de réflectivité obtenues avec différentes vitesses de tirage. Les franges de Kiessig présentes entre les pics de Bragg, sont d'autant plus nombreuses et de faibles périodes que la vitesse de tirage est grande, et donc, que les films sont épais.

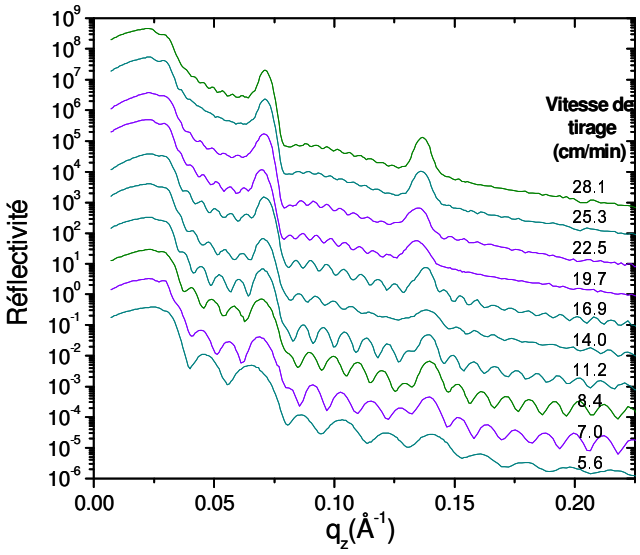

FIG. 3.15 – Courbes de réflectivité obtenues avec la solution P2D, à différentes vitesses de tirage.

Les pics de Bragg ici caractéristiques de la structure 2D hexagonale sont d'autant plus fins et intenses que l'épaisseur des films est grande. Leur intensité est en effet proportionnelle au nombre de couches N formant la structure.

La figure 3.15 permet aussi d'observer que ce nombre N de couches structurantes augmente progressivement avec la vitesse de tirage, par le nombre n croissant de franges de Kiessig présentes entre les pics de Bragg. On rappelle que le nombre de couches N constituant le film est égal à $n - 2$.

L'épaisseur des films est représentée en fonction de la vitesse de tirage à la figure 3.16a. Dans la suite, les films de P123 seront par défaut tirés à une vitesse de 14 cm.min^{-1}.

Viscosité des solutions et dilution Les courbes de réflectivité présentées précédemment à la figure 3.8, pour les films structurés par le CTAB ne présentent pas de franges de Kiessig. Cette absence d'oscillations est attribuée à des épaisseurs supérieures à 200 nm. Or, comme cela a été mentionné précédemment, des films de très faible épaisseur seront nécessaires par la suite, afin d'ajuster et d'analyser précisément les courbes de réflectivité.

Avec les solutions de CTAB, même les très faibles vitesses de tirage ne suffisent pas à obtenir des gammes d'épaisseur suffisamment faibles. La viscosité des solutions de CTAB a donc été diminuée, en ajoutant de l'éthanol une fois les solutions vieillies.

Les épaisseurs de films ainsi obtenues pour différentes dilutions en éthanol sont représentées à la figure 3.16b. Un ajout de 21 g d'éthanol aux solutions initiales de CTAB, a permis de former des films dont l'épaisseur, égale à 80 nm, est du même ordre de grandeur que celle des films de P123.

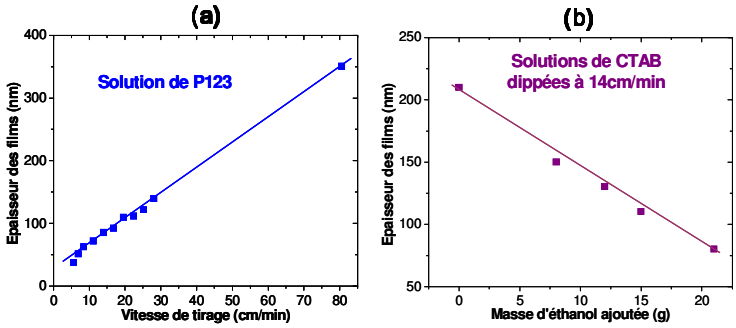

FIG. 3.16 – Illustration de l'influence de la vitesse de tirage et de la viscosité des solutions sur l'épaisseur des films dippés.

Les courbes de réflectivité de films de CTAB fins et épais, structurés en symétrie 3D hexagonale, obtenus par dilution et en fixant la vitesse de tirage à 14 cm/min, sont présentées à la figure 3.17.

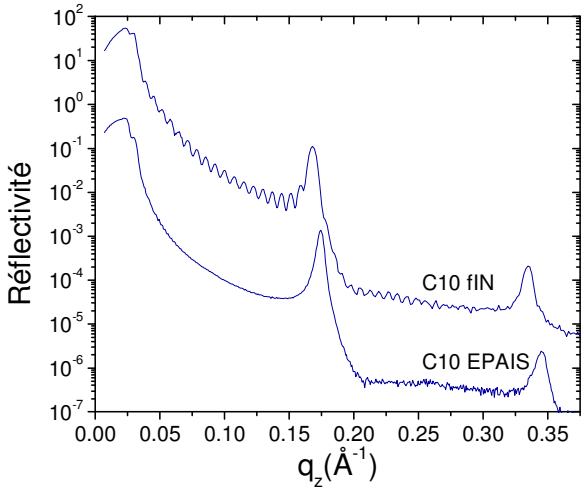

FIG. 3.17 – Courbes de réflectivité de films mésostructurés par du CTAB en symétrie 3D hexagonale fin et épais, obtenus respectivement à partir de solutions diluée et non diluée en éthanol.

La dilution des solutions en fin de vieillissement a donc permis d'élaborer des films, d'épaisseur égale à 80 nm, très bien structurés. Les oscillations de Kiessig sont désormais présentes entre les pics de Bragg, ce qui permettra par la suite des ajustements précis des courbes de réflectivité qui permettront d'analyser quantitativement les mésostructures.

3.2.2 Etude *in situ* de l'influence de l'humidité pendant et après la synthèse

Des études *in situ* ont été effectuées pour tenter de comprendre le rôle de l'eau dans les mécanismes de structuration des films. L'observation structurale des films minces, pour lesquels l'auto-assemblage s'effectue généralement en des temps très courts, nécessite à la fois une source synchrotron et un détecteur bidimensionnel. Le GISAXS en combinant ces deux atouts permet d'observer en temps réel, l'évolution de la structuration d'une goutte de solution déposée sur un substrat de silicium. Le structuration des films étant très sensible à l'atmosphère environnant, l'influence de l'humidité relative de l'air pendant et après l'état d'équilibre modulable [24] des films est en particulier observée. La grande sensibilité temporelle du GISAXS, permet ici de suivre comment l'eau s'infiltre dans le réseau de silice et modifie la mésostructure et ses paramètres.

Illustration du rôle de l'humidité sur la structuration

Il est reconnu depuis peu que l'humidité relative influence fortement la mésostructure finale des films obtenus par le procédé d'auto-assemblage induit par évaporation [29]. Par ailleurs, l'évaporation s'effectuant en premier lieu par la surface, un gradient de concentration en éthanol et en eau dans le film, peut engendrer des structures différentes à la surface et à l'intérieur du film [30].

L'expérience décrite ici, a été effectuée sur la ligne X22B de la NSLS (National Synchrotron Light Source, Brookhaven National Laboratory, USA) [31]. Une solution C16 dont la fraction molaire de CTAB par mole de silicium est de 0.16 est utilisée pour former un film. Cette proportion, est située entre celles des solutions C14 et C18 décrites précédemment, permettant respectivement de former les mésostructures cubiques et 2D hexagonales. Une goutte de cette solution de volume 100 μl, contrôlé par une micropipette, est déposée sur un substrat de silicium et recouvre rapidement une surface de 2 cm^2. Après complète évaporation, le film ainsi formé est d'épaisseur proche de 100 nm.

Le substrat est placé dans une cellule adaptée aux mesures GISAXS et dans laquelle l'humidité relative est contrôlée en y injectant un flux d'azote sec ou humidifié (cellule expérimentale détaillée page 108). La structuration de la goutte déposée est donc observée dès les premiers instants de l'évaporation des solvants. Le film formé est dans un premier temps laissé à une humidité relative ambiante de 40%. La figure 3.18 montre les clichés GISAXS obtenus.

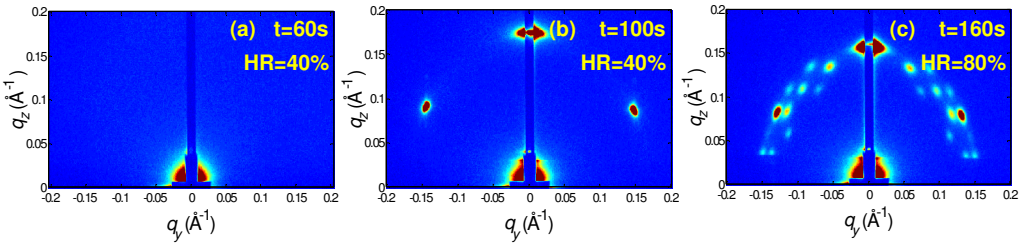

FIG. 3.18 – Clichés GISAXS montrant la structuration d'un film en fonction du temps t après le dépôt, et de l'humidité relative HR appliquée. (a) Phase liquide. (b) Phase 2D hexagonale. (c) Phase cubique superposée à la phase 2D hexagonale.

Le cliché (a) est obtenu dès les premiers instants. Les solvants n'étant pas encore évaporés, le film est alors dans un état liquide et non structuré. Le deuxième cliché (b), pris après évaporation complète de l'éthanol à une HR ambiante de 40%, montre l'apparition d'une phase 2D hexagonale de symétrie *p6m*. Un minute après la prise de ce cliché, l'humidité relative est augmentée jusqu'à 80%. On observe alors le cliché (c), montrant qu'à la phase 2D hexagonale se superpose une phase cubique de symétrie *Pm3n*.

En variant légèrement l'angle d'incidence, et donc en modifiant la profondeur de pénétration du faisceau, il a été possible d'observer que la phase cubique était située majoritairement à la surface du film, alors que les régions plus profondes sont toujours en phase 2D hexagonale. Cette transformation de phase à la surface du film, est donc la conséquence de la pénétration des molécules d'eau à travers le réseau de silice jusqu'aux têtes hydrophiles des molécules de CTAB. Cette augmentation de la concentration en eau dans cette partie du film, a donc provoqué une réorganisation en transformant les micelles cylindriques en micelles sphériques. L'augmentation de la surface hydrophile en interaction des molécules tensioactives a induit une diminution du paramètre d'agrégation menant à la phase cubique. Augmenter l'humidité relative ambiante a permis,

en augmentant la concentration en eau dans le film de se décaler vers la gauche du diagramme de phase du CTAB présenté précédemment (figure 3.3), soit vers les plus faibles proportions de tensioactifs.

Cette observation confirme que la teneur en eau dans les films formés dépend très sensiblement des conditions d'humidité ambiantes. Il apparaît donc que, tenir compte uniquement des molécules d'eau relarguées par la condensation de la silice pour faire correspondre les diagrammes de phase des films de silice à ceux dans l'eau, peut ne pas suffir si l'humidité relative (HR) est élevée au moment du tirage.

Cette expérience montre par ailleurs, que les instants qui suivent l'évaporation de l'éthanol conduisent à des films tout à fait flexibles lorsque le réseau de silice n'est pas encore condensé. On confirme alors la présence d'un état d'équilibre modulable dans les 10 minutes qui suivent l'élaboration des films. Nous allons cependant voir qu'une fois la structure du film stabilisée, les variations d'humidité ambiantes continuent de jouer un rôle important sur les paramètres structuraux.

Cycles d'humidité et évolution des paramètres de la structure

L'expérience suivante a été réalisée avec la même solution, mais cette fois l'humidité relative (HR) est maintenue à 2.9% pendant les 10 premières minutes après le dépôt, de manière à stabiliser le film dans sa phase 2D hexagonale [25]. Au temps t=700 s l'humidité est augmentée à 84%. Les clichés GISAXS présentés à la figure 3.19, montrent la structure du film à différents temps et humidités. Le cliché (a), pris à t=500 s après complète évaporation de l'éthanol à faible HR montre les tâches caractéristiques de la phase 2D hexagonale. Le cliché (b), pris à HR=84% ne présente pas les tâches caractéristiques de la phase cubique, et montre que la phase 2D hexagonale est stabilisée après 700 s. La silice est donc suffisamment condensée après 10 minutes, pour empêcher des réorganisations sous très haute humidité.

Si aucune transformation de phase n'est possible 10 minutes après l'évaporation, les molécules d'eau s'introduisent toujours dans le film. Le cliché (b) montrent en effet que les paramètres de la structure 2D hexagonale ont diminué dans l'espace réciproque et donc augmenté dans l'espace réel. La structure s'est donc "gonflée" à très haute humidité.

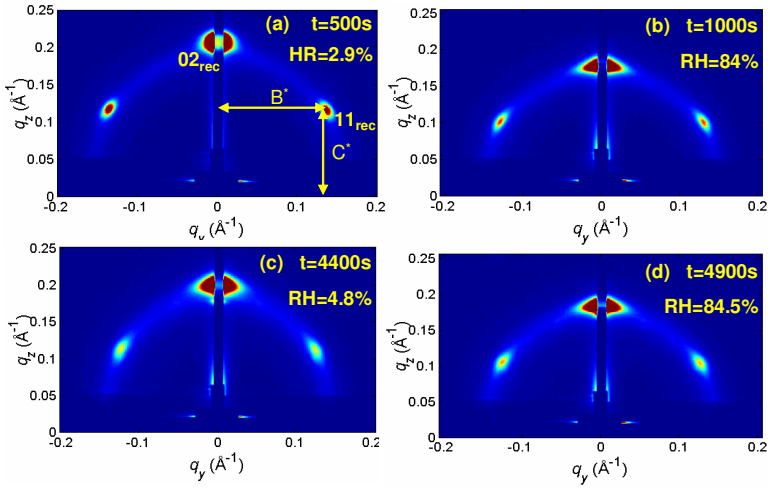

FIG. 3.19 – Clichés GISAXS montrant en temps réel, l'évolution des paramètres structuraux d'un film fraîchement déposé, en fonction de l'humidité relative.

La suite de cette expérience a consisté à cycler l'humidité ambiante en relevant les paramètres de la structure 2D hexagonale. Les clichés (c) et (d) de la figure 3.19, montrent la structure du film à basse et haute humidité aux temps t=4400 et 4900 s. Les clichés sont pris après avoir cyclé l'humidité plusieurs fois. Il a pu être observé que le film se gonfle et se vide d'eau instantanément avec les variations d'humidité relative. La structure reste flexible en permettant l'intrusion de molécules d'eau plus de deux heures après le dépôt.

Les paramètres de la structure ainsi que l'humidité relative sont représentés à la figure 3.20 en fonction du temps. La structure 2D hexagonale, distordue pour les films minces, est couramment indexée selon une maille rectangulaire centrée de symétrie cmm, et de paramètres b et c. L'évolution de ces paramètres sera donc suivie en mesurant la position de la tâche 11_{rec} indexée sur le cliché (a) de la figure 3.19.

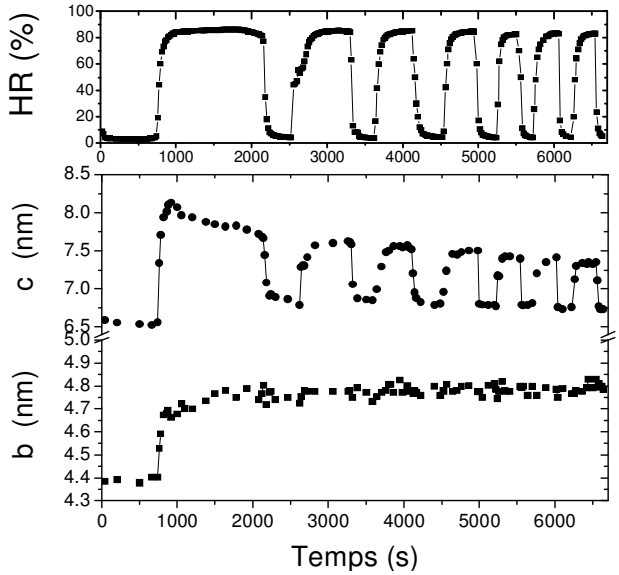

FIG. 3.20 – Influence des cycles d'humidité sur les paramètres structuraux en fonction du temps.

A la première augmentation d'humidité, le paramètre b augmente de 4.3 à 4.8 nm alors que le paramètre c passe de 6.6 à 8 nm. Ces paramètres subissent à peu près la même augmentation de 15%, n'engendrant pas de changement de forme de la cellule unitaire. Dans le plan, l'accroissement du paramètre b de 0.5 nm correspond à l'épaisseur d'une couche d'eau entourant les micelles. En effet, en considérant la racine cubique du volume d'une molécule d'eau, le diamètre d'une molécule peut être estimé à 0.31 nm. Une augmentation de 0.5 nm de la cellule unité dans la direction parallèle au substrat, correspond alors quasiment à 2 couches d'eau, une de chaque côté de la micelle comme la montre la figure 3.21.

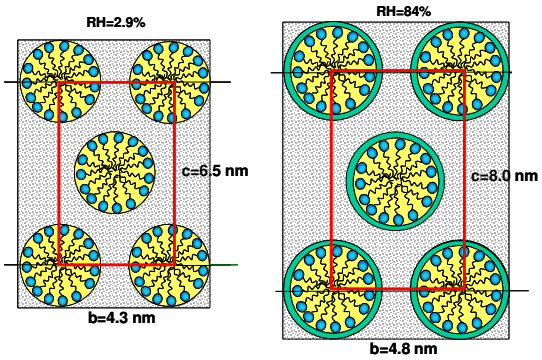

FIG. 3.21 – Illustration de la cellule unité rectangulaire centrée présentant une couche d'eau autour des micelles à haute humidité relative.

En considérant maintenant, l'augmentation dans la direction perpendiculaire, on

observe que le paramètre c est augmenté d'à peu près quatre couches d'eau, ce qui confirme qu'à haute humidité chaque micelle s'entourent d'une couche monomoléculaire d'eau.

Lors des cycles successifs, la figure 3.20 montre que le paramètre c perpendiculaire à la surface, n'évolue plus de la même manière que le paramètre b parallèle.

Le paramètre c augmente et diminue instantanément à chaque cycle d'humidité. Ses variations observées deux heures après le dépôt du film, convergent vers un écart de l'ordre de 0.7 nm. La condensation progressive de la matrice autour des micelles rend l'intrusion des molécules d'eau de plus en plus difficile. La valeur haute du paramètre c diminue globalement dans le temps pour converger vers 7.5 nm dès 4000 s après le dépôt. Cette diminution globale peut être attibuée à l'écrasement du réseau de la silice lors de la transition sol-gel. Sa saturation permet aussi d'estimer que la silice est complètement condensée 2 heures après le dépôt des films. Le réseau de silice condensé reste cependant flexible. Constitué de micropores, il permet encore l'intrusion d'eau plus de deux heures après sa formation.

Contrairement au paramètre c, le paramètre b est figé dès la fin du premier cycle à la valeur de 4.8 nm, correspondant à la phase humide du film. Les cycles d'humidité suivants laissent en effet ce paramètre invariant. Cette déformation anisotrope du film peut être d'abord attribuée à la présence du substrat. Les liaisons formées par la première couche avec le substrat, empêchent celle-ci de se déformer. Les couches supérieures, en épitaxie, subissent aussi l'influence du substrat, mais dans une moindre mesure. Pour expliquer, alors, que le film est rigide sur toute son épaisseur dans la direction y, il faut rappeler que le film est constitué de domaines. Comme le montre la figure 3.22 par une vue de dessus et en coupe du film, les cylindres formant la structure 2D hexagonale, sont allongés parallèlement au substrat et alignés dans une direction différente pour chaque domaine. A la figure 3.22b, les flèches précisent la direction dans laquelle la silice aura tendance à se déformer pendant les cycles d'humidité.

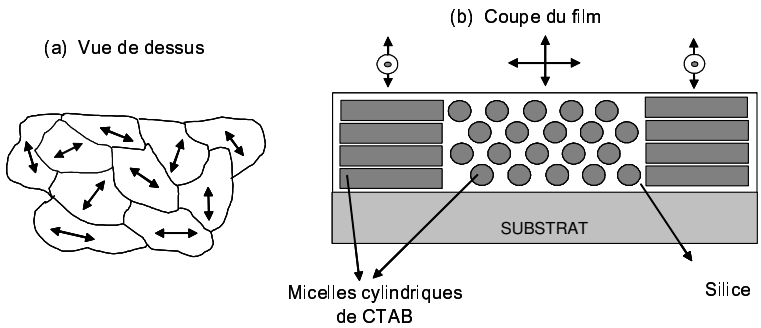

FIG. 3.22 – Illustration des domaines structurés constituant les films et de l'influence de leurs orientations aléatoires sur les déformations de la structure lors des cycles d'humidité.

On comprend alors que chaque domaine ne peut pas se déformer latéralement à cause des domaines adjacents, qui vont eux aussi chercher à se déformer.

Ces études *in situ* de la structuration des films ont permis d'observer l'influence

de l'humidité relative sur la mésostructure. On confirme donc que les films sont, dans les premiers temps qui suivent leur dépôt, dans un état d'équilibre flexible, appelé Modulable Steady State (MSS) [24]. Nous avons cependant pu distinguer deux états sous-jacents [25] :

- un premier état complètement flexible, noté Fully Flexible State (FFS), est observé pendant les 10 premières minutes après le dépôt. Une transformation de mésostructure peut alors avoir lieu en modifiant l'humidité relative ambiante.

- Il est suivi d'un état figé dans la direction parallèle au substrat mais flexible dans la direction perpendiculaire, noté In-Plane Frozen State (IPFS) [31]. Ce dernier stade de flexibilité perdure plus de deux heures après le dépôt.

L'humidité relative est donc un paramètre essentiel à contrôler lors de la synthèse des films mésostructurés. Les molécules d'eau ambiantes diffusent en effet à tous les stades dans la matrice de silice par le réseau de micropores et très probablement aussi par les joints de grains entourant les domaines. L'humidité relative, en modifiant la teneur en eau des films, joue un rôle important lors de la structuration, puis sur les paramètres structuraux. Nous verrons par la suite, que l'humidité relative est encore un paramètre prédominant pour les films mésoporeux, lorsque les tensioactifs sont extraits des mésopores.

3.3 Aux films mésoporeux : extraction du tensioactif

L'extraction des tensioactifs est l'ultime, mais pas la moins délicate, étape de la préparation des films minces mésoporeux. La calcination est le protocole le plus répandu pour extraire les surfactants. Cependant, en impliquant de fortes contraintes thermiques, il a tendance à écraser fortement les mésostructures. Par ailleurs, pour de nombreuses applications, il peut être souhaité d'insérer des fonctionnalités organiques dans les structures poreuses dès la synthèse des mésostructures hybrides. Dans ce cas, l'extraction des tensioactifs par calcination détruirait dans le même temps les fonctions introduites. Ces raisons nous ont donc menées à privilégier l'extraction des surfactants par rinçage des films à l'éthanol. Le rinçage des copolymères triblocs est couramment pratiqué. Ces surfactants sont en effet non seulement choisis parce qu'il permettent de former de gros pores, mais aussi parce qu'il sont très solubles dans l'éthanol et donc faciles à extraire. En revanche, l'extraction du CTAB est plus connue par calcination. On montrera qu'un rinçage de ce surfactant est aussi possible, et qu'il permet d'obtenir des mésostructures moins distordues.

La problématique de l'extraction est donc d'obtenir des mésostructures poreuses peu distordues, et de vérifier que les tensioactifs sont bien évacués après les traitements.

3.3.1 Extraction par rinçage du P123

Protocoles d'extraction

Les premiers essais d'évacuation des pluronics P123 hors des mésopores se sont avérés très peu concluants. Les films obtenus dans les conditions expérimentales décrites précédemment, avaient en effet, tendance à s'écraser, après les différents traitements de

rinçage des films. Le lavage à l'éthanol faisant pourtant partie des traitements doux, finissait par détruire la structure des films initialement mésostructurés par le P123.

Dans un premier temps, seule la réflectivité X des films est effectuée pour suivre l'effet des traitements d'extraction. La figure 3.23 montre les courbes de réflectivité d'un film mésostructuré en symétrie 2D hexagonale par du P123, et de trois films traités.

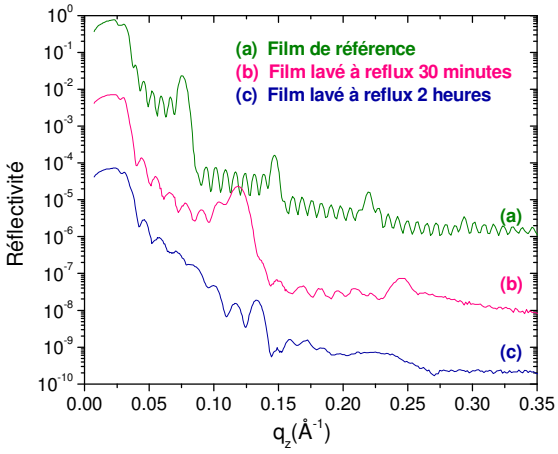

FIG. 3.23 – Courbes de réflectivité de films non lavé (a), lavé 30 minutes (b), et 2 heures (c).

Les premiers essais ont consisté à placer les films dans de l'éthanol à reflux pendant 30 minutes et 2 heures. Les courbes de réflectivité correspondantes (b et c), montrent que les pics de Bragg caractéristiques de la mésostructure sont d'autant plus décalés vers les grand q_z que le temps de traitement est grand. La position de ces pics est directement reliée dans l'espace réel, au paramètre c de la structure indexée en symétrie rectangulaire centrée. Le décalage du pic de Bragg est donc le signe, que la structure du film s'écrase après traitement. L'intensité des pics a dans le même temps tendance à diminuer, ce qui montre que la structure se détruit avec l'écrasement du film.

La déstructuration des films par l'extraction des tensioactifs, suggère que la matrice de silice n'est pas suffisamment condensée, et donc, pas assez rigide pour supporter la mésostructure. En effet, les micelles de P123, dont on suppose que les brins hydrophiles sont enchevêtrés dans la matrice de silice [33], permettaient de maintenir la mésostructure du film. Une fois ces surfactants extraits, la matrice de silice micro et mésoporeuse doit être parfaitement condensée pour rester mécaniquement stable et donc structurée.

On rappelle alors que des études effectuées sur les gels de silice, ont montré que les propriétés mécaniques des gels de silice dépendent directement de leur vieillissement puisque celui ci est nécessaire pour terminer la condensation de la silice [14]. De plus, la cinétique de condensation est gouvernée par le pH des solutions initiales et par la température. Différentes solutions reposant sur ces données ont donc été testées pour tenter, de mieux condenser la matrice de silice, et ainsi de conserver des films bien structurés après l'extraction des surfactants.

Vieillissement des films L'influence du vieillissement des films sur la stabilité de la structure après l'extraction des surfactants a été observée. La figure 3.24 présente les courbes de réflectivité d'un film vieilli 6 mois, avant d'être rincé à l'éthanol à reflux pendant 2 heures.

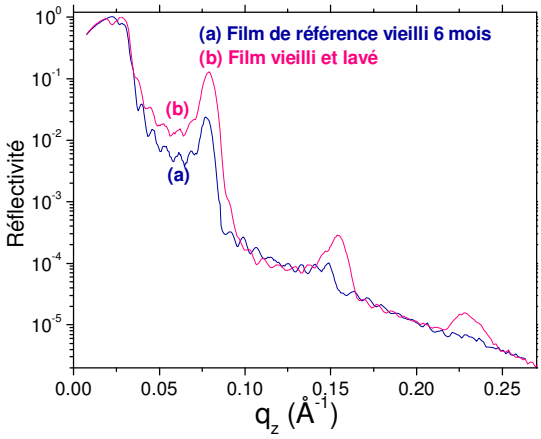

FIG. 3.24 – Courbes de réflectivité d'un film vieilli 6 mois, avant et après lavage.

Les pics de Bragg caractéristiques de la structure 2D hexagonale ne sont cette fois pas décalés vers les grands q_z après rinçage des films. Ce qui signifie que la mésostructure ne s'est pas écrasée.

On remarque par ailleurs, que l'intensité de ces pics a sensiblement augmenté après le traitement d'extraction, et que le q_c caractéristique de la densité électronique de la couche, sur le plateau de réflexion totale, a diminué. Nous verrons par la suite que ces observations confirment que les surfactants ont bien été extraits.

Ce résultat permet de confirmer que l'écrasement des films lors du rinçage, était du à un gel de silice mal condensé. Le vieillissement des films permet donc d'obtenir des films mésoporeux toujours bien structurés après rinçage à l'éthanol. Cependant, la cinétique de condensation de la silice dépendant à la fois de la température et du pH des solutions à dipper, des traitements ont été tentés pour obtenir des films bien condensés dans des temps beaucoup plus courts.

Traitement thermique Les protocoles d'extraction de ce type de tensioactif décrits dans la littérature, préconisent de prétraiter les films par l'application de traitements thermiques. Dans ce cas, la température est supposée accélérer la cinétique de condensation tout en permettant d'évaporer les solvants relargués.

Ce type de traitement a donc été testé. Les courbes de réflectivité (b) et (c) de la figure 3.25, montrent l'effet sur la mésostructure d'un recuit à 90°C, pendant 2 jours, et du rinçage à l'éthanol consécutif.

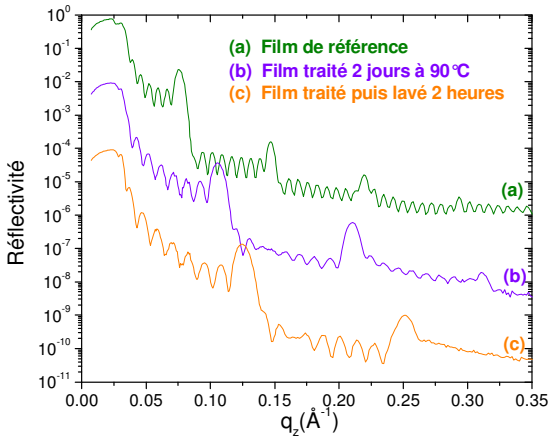

FIG. 3.25 – Courbes de réflectivité montrant l'effet d'un prétraitement thermique sur l'extraction des surfactants.

L'étape de séchage sans trop altérer la structure du film, entraîne cependant une forte diminution des paramètres dans la direction z. Le film ensuite rincé dans de l'éthanol à reflux pendant 2 heures, est encore écrasé par ce traitement.

L'étape de séchage a permis une amélioration du traitement d'extraction : les films préalablement séchés sont moins écrasés et mieux structurés après rinçage à l'éthanol (les pics de Bragg sont plus intenses), que les films non séchés (figure 3.23). Cependant, le séchage qui permet une meilleure condensation de la matrice de silice, provoque lui aussi un écrasement conséquent de la structure. Cette contraction du réseau de silice lors du séchage peut être attribuée au phénomène de synérèse.

Ces résultats ne sont pas satisfaisants pour notre étude, puisque l'un des objectifs est de former des structures mésoporeuses présentant un grand volume poreux. Le paramètre c des films séchés et lavés est fortement diminué. Il passe de 16.5 à 10 nm, ce qui représente un écrasement de 40% de la structure, dans la direction z. Cet écrasement n'est pas seulement dû à la contraction du réseau de silice. En effet, Le q_c caractéristique de la densité électronique moyenne de la couche n'a pas diminué, ce qui indique que le lavage n'a pas permis de libérer un volume poreux conséquent. L'écrasement de la structure due au lavage, a donc aussi considérablement écrasé les mésopores.

La structure des films mésostructurés est donc très fragile au moment de l'extraction. Le traitement de séchage, qui est supposé terminer le processus de condensation de la silice, n'est dans notre cas pas une solution adaptée. Ce séchage de la silice est trop rapide puisqu'il contracte fortement la mésostructure.

Traitement acide Un autre moyen d'augmenter la cinétique de condensation de la silice est de modifier l'acidité des solutions dans lesquelles sont trempés les films, en s'écartant du point isoélectrique du silicium établi pour un pH égal à 2. Un traitement acide avait précédemment permis de diminuer le temps de vieillissement de la solution optimal pour structurer les films de P123. Ce même traitement qui consistait à ajouter 2 g de solution à 0.055M (pH=1.26), augmente non seulement la cinétique de condensation de la silice en solution, mais aussi celle du gel de silice formé entre les micelles

de P123.

La figure 3.26 montre les courbes de réflectivité des films, obtenus avec ce traitement acide, avant et après différents temps de rinçage à l'éthanol.

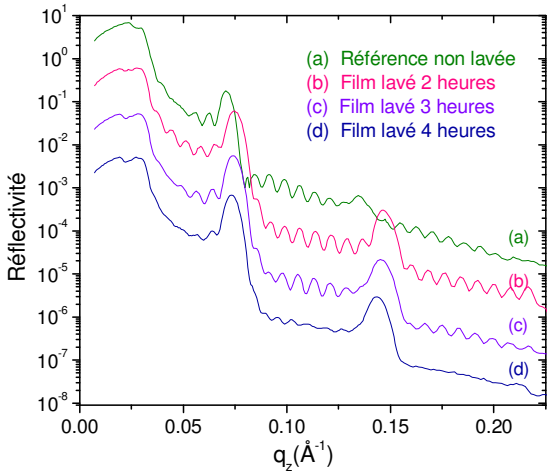

FIG. 3.26 – Courbes de réflectivité d'un film traité à l'acide (a), puis lavé pendant différents temps (b, c, d).

On observe dans ce cas, que le rinçage à l'éthanol à reflux permet de conserver une structure mésoporeuse très peu écrasée. Le paramètre c passe désormais de 17.7 à 16.7 nm, ce qui correspond à un écrasement de seulement 5.6%. On remarque de plus que l'écrasement n'est pas lié au temps de rinçage puisque la structure ne s'écrase pas plus pour les traitements plus longs. L'augmentation du temps de lavage implique seulement des franges de Kiessig sont moins intenses, ce qui peut être attribué à une surface du film de plus en plus rugueuse.

Ce traitement acide, moins contraignant que d'appliquer des temps de vieillissement longs aux films, suivi d'un simple lavage pendant 2 heures dans de l'éthanol à reflux, a donc permis d'extraire les tensioactifs structurants en conservant la mésostructure initiale. Un autre traitement a aussi été étudié au laboratoire par J.-F. Bardeau, pour stabiliser les mésostructures lors de l'extraction des surfactants : il s'agit d'exposer les films à des vapeurs d'ammoniac avant de procéder au rinçage à l'éthanol [34]. Ce nouveau protocole, là aussi basé sur une meilleure condensation de la silice laisse des structures légèrement plus écrasées mais semble aussi mieux les stabiliser dans les temps. Dans la suite, le traitement acide précédent un lavage de 2 heures sera adopté comme protocole de référence, pour former des structures mésoporeuses non écrasées après rinçage. Il reste à vérifier que ce traitement est efficace pour extraire complètement le P123 des mésopores.

Vérification de l'extraction

L'extraction du P123 peut être vérifiée directement par une analyse de la présence des tensioactifs dans le film en spectrométrie Raman. Les surfactants étant générale-

ment constitués d'une grande proportion de chaînes alkyles, on va chercher à observer le signal correspondant aux vibrations de stretching des groupements CH_2. La figure 3.27, montre que l'intensité des raies aux fréquences comprises entre 2800 et 3000 cm^{-1}, attribuées aux modes de vibrations de ces liaisons, chute brutalement après rinçage du film à l'éthanol.

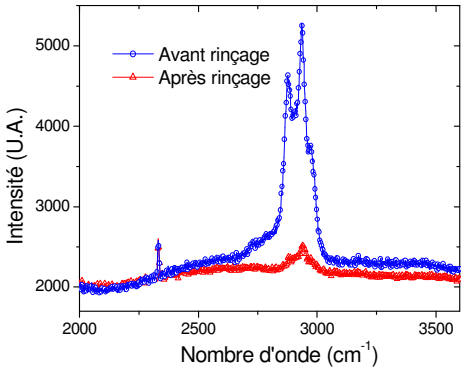

FIG. 3.27 – Spectre Raman aux fréquences de vibration de CH_2, prouvant l'extraction du P123 par lavage.

La très faible intensité résiduelle à ses fréquences, peut être attribuée aux vibrations des groupements CH_2 de P123 restés dans le film ou bien aux vibrations des groupements CH_2 de groupement éthoxy, qui non hydrolysés peuvent être encore présents dans la matrice de silice. La spectrométrie Raman permet donc de prouver sans ambiguïté que la majeure partie des tensioactifs P123 a bien été évacuée de la structure mésopreuse après rinçage des films.

L'extraction du P123 peut être aussi être observée grâce aux techniques de caractérisation structurales habituelles. La figure 3.28 montre les clichés GISAXS ainsi que les courbes de réflectivité du film, désormais appelé S2D, avant et après lavage à l'éthanol.

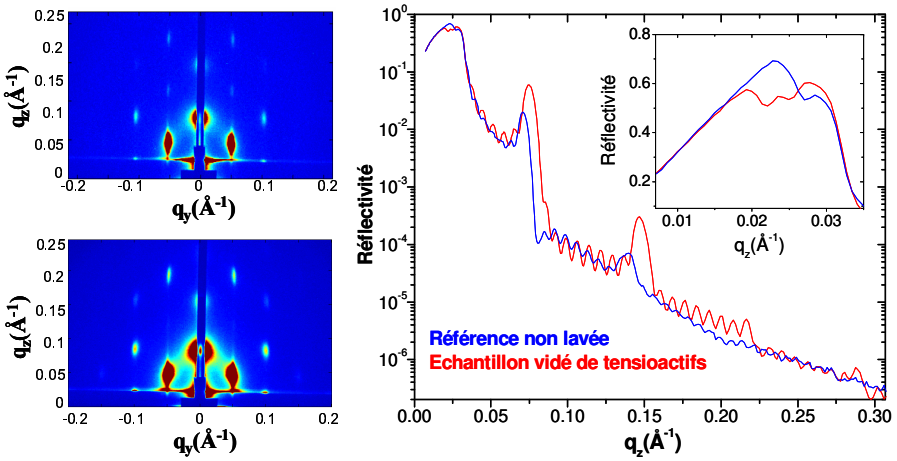

FIG. 3.28 – Clichés GISAXS et courbes de réflectivité du film S2D avant et après extraction du P123.

Ces mesures permettent en premier lieu de vérifier que la structure 2D hexagonale est conservée après le lavage. Les clichés GISAXS montrent que la symétrie est conservée dans les directions parallèles et perpendiculaires au film. La réflectivité X, renseigne plus précisément sur l'écrasement des paramètres dans la direction z. En particulier, elle montre que le lavage, en diminuant le paramètre c de 17.8 à 16.7 nm, écrase très peu la structure dans la direction perpendiculaire au plan. Cet écrasement de 6% est en effet négligeable devant les écrasements induits par les traitements de calcination sur ces films. Alberius et al. reportent en effet des écrasements de 37% de ces mêmes paramètres après calcination [25].

Ces deux techniques permettent de plus, de constater que les surfactants ont été extraits. Il est, en effet, important de remarquer que les clichés GISAXS ainsi que les courbes de réflectivité, montrent que l'intensité des pics de Bragg augmente considérablement après le lavage des films. Or, l'intensité des pics de Bragg, comme le contraste de diffusion des rayons X, est reliée au contraste de densité électronique dans le matériau sondé. Ici, le contraste de densité électronique auquel sont sensibles les rayons X, est le contraste entre la densité de la matrice de silice (ρ=0.66 e$^-$/Å^3) et celle des mésopores d'abord remplis (ρ=0.32 e$^-$/Å^3) puis vides de tensioactifs (ρ=0).

Le contraste de densité électronique va donc augmenter avec l'extraction des tensioactifs, impliquant une augmentation du contraste de diffusion, et donc de l'intensité des pics de Bragg. La simple observation des pics de Bragg peut donc indiquer si les pores ont bien été évacués de tensioactifs.

L'analyse du plateau de réflexion totale des courbes de réflectivité permet aussi de confirmer l'extraction des surfactants. Le vecteur de transfert critique q_c, caractéristique de la couche mince, est directement proportionnel à sa densité électronique moyenne. On observe dans l'encart à gauche de la figure 3.28, que ce q_c diminue significativement après le rinçage des films. La diminution de la densité électronique moyenne du film montre clairement qu'une quantité importante de matière a été évacuée au profit ici d'un volume poreux, porté par les mésopores.

Nous verrons que la mesure de ce paramètre est essentielle pour estimer la porosité des films minces.

3.3.2 Extraction par rinçage du CTAB

L'extraction du CTAB, plus couramment effectuée par calcination a pour la première fois été achevée par rinçage. Cette fois les solutions de rinçage sont constituées de 0.5 mL d'HCl à 37%, dilués dans 40 mL d'éthanol. La présence de l'acide est nécessaire ici car les interactions entre le CTAB et la silice sont de types électrostatiques, donc fortes comparées aux liaisons hydrogènes, faibles, entre le P123 et la silice. L'acide chlorhydrique neutralise la surface de silice, en apportant un proton H^+ capable de modifier la liaison SiO^-,CTA^+ en un groupement silanol SiOH, CTACl. Les films sont placés dans ces solutions à T=60°C pendant 1H30.

Sur les films épais (d'environ 200 nm), il a été possible de vider les pores des structures C10, C14 et C18. La figure 3.29 montre les clichés GISAXS de ces trois structures avant et après rinçage. On observe ici que les structures extraites (C10e, C14e et C18e) sont parfaitement conservées. L'évacuation des tensioactifs est ici confirmée par une grande augmentation de l'intensité des tâches de diffraction de chacune des structures.

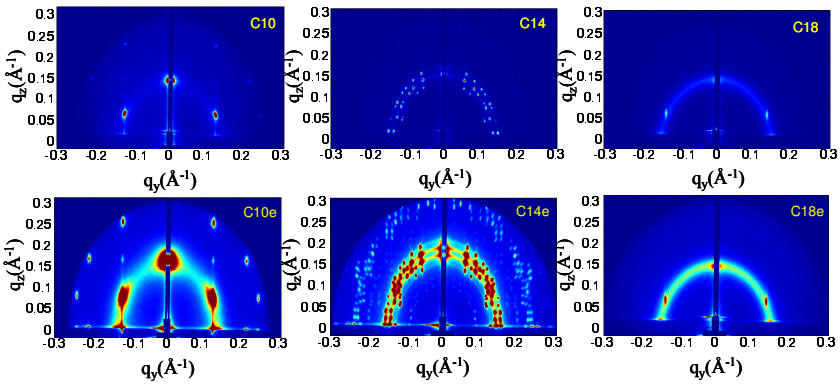

FIG. 3.29 – Clichés GISAXS des structures formées avec le CTAB, pris avant et après lavage.

L'analyse quantitative des courbes de réflectivité a nécessité de former des films fins en diluant les solutions de trempage, pour faire apparaître des franges de Kiessig sur les courbes. La structure 3D hexagonale correspondant au film C10 très mince, désormais appelé S3D, a aussi été vidée de tensioactifs par rinçage par ce traitement. La figure 3.30 montre les courbes de réflectivité avant et après rinçage du film très mince S3D.

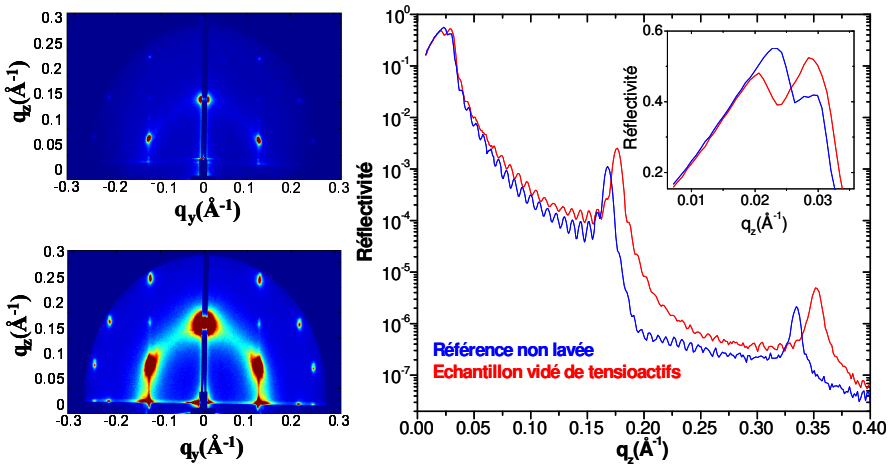

FIG. 3.30 – Clichés GISAXS et courbes de réflectivité du film S3D avant et après extraction du CTAB.

On observe ici la présence de franges de Kiessig désignant que l'épaisseur du film est de 77 nm et de 76 nm avant et après rinçage. L'augmentation de l'intensité des pics de Bragg et la diminution du q_c caractéristique de la couche, semblent prouver que les tensioactifs ont bien été extraits.

Une analyse par spectrométrie Raman a été effectuée pour confirmer l'extraction du CTAB. La figure 3.31 montre, comme pour l'extraction du P123, les raies attribuées aux vibrations des groupements CH_2 du surfactant. On observe, là aussi, que l'intensité des raies attribuées à ces vibrations, chute brutalement après rinçage du film à l'éthanol, signant ainsi l'extraction du CTAB.

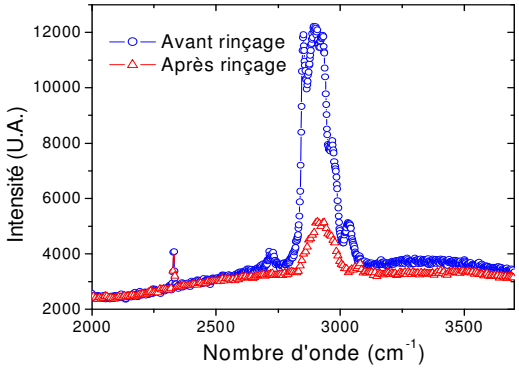

FIG. 3.31 – Spectre Raman aux fréquences de vibration des groupements CH_2, prouvant l'extraction du CTAB par lavage.

Ces résultats montrent qu'il est possible d'extraire le CTAB des structures mésoporeuse par rinçage. Ce traitement plus rapide et plus simple à mettre en oeuvre est aussi plus doux que la calcination. Il permet en effet de moins écraser les mésostructures. Les

courbes de réflectivité présentées ci dessus montre que le lavage, en diminuant le paramètre c de 7.5 à 7.14 nm, écrase la structure de 5% dans la direction perpendiculaire au plan, tandis que les traitements de calcination reportés dans la littérature induisent des écrasements de l'ordre de 23% de ces mêmes paramètres [8].

Les différentes étapes de la formation des films minces mésostructurés par un surfactant ionique, le CTAB, et un non ionique, le P123, ont été décrites dans ce chapitre. Nous avons pu mettre en évidence les problèmes inhérents à l'élaboration de ces matériaux. Un grand nombre de paramètres interactifs sont à estimer : les paramètres chimiques comme le pH, la température et les concentrations des constituants en solution influeront sur les paramètres physico-chimiques, tels que, la cinétique de condensation de la silice, l'auto assemblage des surfactants et de ce fait, sur la structuration des films lors de leur dépôt.

Un paramètre essentiel a aussi été mis à jour : l'humidité relative ambiante au moment du dépôt peut remettre tous les paramètres de structuration précédent en cause. En s'infiltrant dans le réseau de silice, l'humidité influence non seulement la mésostructure formée (en modifiant la proportion de surfactants dans le film), mais aussi les paramètres structuraux (en gonflant la structure). L'humidité jouera aussi un rôle sur la cinétique d'évaporation au moment du tirage des films par dip-coating : en perturbant les cinétiques de transition sol-gel de la silice et de l'auto-assemblage, elle peut remettre en cause tout le mécanisme de structuration. L'humidité ambiante est donc un paramètre essentiel à contrôler lors de l'élaboration des matériaux hybrides mésophasés.

La formation de films minces mésoporeux est finalement obtenue en évacuant les tensioactifs structurants des mésopores. Cette étape est ici effectuée par rinçage des films dans des solutions d'éthanol. Bien qu'étant considéré comme un traitement doux, la tenue mécanique des mésostructures après rinçage est délicate et nécessite des réseaux de silice parfaitement condensés. L'extraction par rinçage pour la première fois effectuée sur des films mésostructurés par du CTAB, a permis d'évacuer des mésostructures très peu distordues.

La formation de films d'épaisseur de l'ordre de 100 nm, a par ailleurs été recherchée. Les faibles épaisseurs impliquent la présence des franges de Kiessig sur les courbes de réflectivité, favorisant ainsi une analyse quantitative précise des courbes et donc des paramètres structuraux. Cette analyse sera nécessaire à la détermination des tailles des pores et des murs constituants la structure poreuse, puis à la détermination de la porosité et de la surface spécifique offertes par ces films minces.

Bibliographie

[1] Y. Lu, R. Cangull , C.A. Drewlen, M.T. Anderson, C.J. Brinker, W. Gong, Y. Guo, H. Soyez, B. Dunn, Huang and J.I. Zing, Nature, 389 (1997) 364.

[2] C.J. Brinker, Y. Lu, A. Sellinger, H. Fan, Adv. Mater., 11 (1999) 579.

[3] C. J. Brinker and G. W. Sherer, "Sol-Gel Science", Academic Press, San Diego, 1990.

[4] R.K.Iler, "The Chemistry of Silica", Wiley, New York, 1979.

[5] J.C. Pouxviel, J.P. Boilet, J.C. Beloeil, J.Y. Lallemand, J.Non-Cryst. Solids, 89 (1987) 345.

[6] L.C. Klein, Ann.Rev. Mater. Sci., 15 (1985) 227-248.

[7] C.T.G. Knight, R.J. Kirkpatrick, O. Oldfield, J. Mag. Reson, 78 (1988) 31-40.

[8] D. Grosso, F. Babonneau, P.A. Albouy, H. Amenitsch, A. Brunet-Bruneau, J. Rivory, Chem. Mater., 14 (2002) 931.

[9] A.J.Vega, G.W. Scherer, J.Non-Cryst. Solids, 111 (1989) 153-166.

[10] T.W. Zerda, I. Artaki, J.J. Jonas, J.Non-Cryst. Solids, 81 (1986) 365-379.

[11] G.Orcel, L.L. Hench, I. Artaki, J. Jonas, T.W. Zerda, J.Non-Cryst. Solids, 105 (1988) 223-231.

[12] H. Schubert, Powder Technol., 37 (1984) 105-116.

[13] H. Schubert, Cem. Ing. Techn., 51 (1979) 277-282.

[14] B. Gauthier-Manuel, E. Guyon, S. Roux, S. Gits, F. Lefaucheux, J. phys.(Les Ulis, Fr) 48 (1987) 869-875.

[15] J.N. Israelachvili, D.J. Mitchell, B.W. Ninham, J. Chem Soc., Faraday Trans. 2 (1976) 1525.

[16] Q. Huo, D.I Margolese, G.D. Stucky, Chem. Mater., 8 (1996) 1147.

[17] K. Borisch, S. Diele, P. Göring, H. Kresse, C. Tschierske, J. Mater. Chem., 8 (1998) 529.

[18] Griffin W. C., J. Soc. Cosmetic. Chemist.,1991, 1, 311.

[19] N.K. Raman, M.T. Anderson, C.J. Brinker, Chem. Mater., 8 (1996) 1682.

[20] S. Besson, T. Gacoin, C. Ricolleau, C. Jacquiod, J.P. Boilot, J. Mater. Chem., 13 (2003) 404.

[21] V.K. Aswal, P.S. Goyal, Physica B, 245 (1998) 73.13.

[22] B. Chu, Z. Zhou, Physical Chemistry of Polyoxyalkylene Block Copolymer Surfactants, Nace VM, editor. Nonionic. surfactants. New York : Marcel Dekker (1996) 67.

[23] S.Soni, M. Bellour, G. Brotons, T, Narayan and A. Gibaud soumis à J.Phys. Chem B.

[24] D. Grosso, A.R. Balkenende, P.A. Albouy, A. Ayral, H. Amenitsch, F. Babonneau, Chem. Mater. 13 (2001) 1848.

[25] P.C.A. Alberius, K.L. Frindell, R.C. Hayward, E.J. Kramer, G.D. Stucky, B.F. Chmelka, Chem. Mater., 14 (2002) 3284.

[26] G. W. Sherer, J. Am. Ceram. Soc., 73, 3 (1990).

[27] S. P. Naik, S. Yamakita, M. Ogura, T. Okubo, Micr. Mes. Mat., 75 (2004) 51.

[28] S. Besson, C. Ricolleau, T. Gacoin, C. Jacquiod, J.P. Boilot, Micr. Mes. Mater., 60 (2003) 43.

[29] D. Grosso, A.R. Balkenende, P.A. Albouy, M. Lavergne, M. Mazerolles, F. Babonneau, J. Mater. Chem., 10 (2000) 2085.

[30] A. Gibaud, D. Grosso, B. Smarsly, A. Baptiste, J.F. Bardeaux, F. Babonneau, D.A. Doschi, Z. Chen, C.J. Brinker, C. Sanchez, J. Phys. Chem. B, 107 (2003) 6114.

[31] A. Gibaud, S. Dourdain, O. Gang, B.M. Ocko, Phys. Rev. B, 70 (2004) 161403.

[32] S. Dourdain, A. Rezaire, A. Mehdi, B.M.Ocko, A. Gibaud, Physica B, 357 (2005) 180.

[33] M.Imperor Clerc, P. Davidson, A. Davidson, J. Am. Chem. Soc., 122 (2000) 11925.

[34] J.F. Bardeau, A. Gourbil, M. Dutreilh-Colas, S. Dourdain, A. Mehdi, A. Gibaud, Thin Solid Films, 495 (2006), 191.

Chapitre 4

Analyse de la porosité des films minces

La recherche de porosités toujours plus grandes, comprises dans des systèmes de dimensions de plus en plus petites, façonne de nombreux nouveaux défis. Générer de grandes porosités dans des films de moins de 500 nm d'épaisseur, nécessite un contrôle précis de la génération des pores. Le premier pas dans cette quête de grandes porosités, est donc de développer une métrologie capable de caractériser quantitativement la structure poreuse, avec précision et reproductibilité en termes de porosité, forme et taille des pores, et surface spécifique.

La diffusion et la réflectivité des rayons X, en étant sensibles aux contrastes de densités électroniques, renferment de nombreuses informations qui seront exploitées ici pour l'analyse de la porosité organisée de ces films minces. En plus de l'analyse structurale traditionnelle, ces techniques peuvent conduire à une description précise de leur structure poreuse. La porosité, la taille, la forme des pores ainsi que la surface spécifique seront déduites de l'analyse complète des résultats.

Les méthodes conventionnelles d'analyse de la porosité par d'adsorption-désorption de gaz dans les pores seront de plus rendues possibles par ces techniques. Il sera montré que la méthode de diffusion GISAXS et la réflectivité des rayons X, présentent une très grande sensibilité, permettant de plusieurs manières, de suivre l'intrusion et la condensation d'un gaz dans les pores. L'influence de l'humidité relative sur ces structures poreuses sera en particuliers observée de cette façon.

4.1 Le problème de la porosité des couches minces

Les principales applications des films mésoporeux reposent sur leurs grandes porosités et donc sur leurs grandes surfaces spécifiques. L'analyse de la structure poreuse est donc indispensable. Or, les films minces étant constitués d'une très faible quantité de matière, la détermination de la porosité nécessite la mesure précise d'une quantité particulièrement sensible au volume poreux.

L'analyse des matériaux poreux est généralement effectuée par des techniques d'adsorption de gaz, regroupées sous le nom de porosimétrie. Ces techniques consistent à caractériser une réponse mesurable à l'intrusion du gaz condensé dans les pores. Le pro-

cédé le plus répandu repose sur une mesure volumétrique d'azote physisorbé dans les pores en fonction de la pression du gaz, appelé méthode BET [1], du nom des chercheurs Brunauer Emmett et Teller. L'application de cette technique qui s'est généralisée pour l'étude de la porosité des matériaux massifs et en poudre, manque de sensibilité pour quantifier la porosité des film minces. La masse moyenne d'un film de 500 nm étant très inférieure à quelques mg, les observables habituelles (le volume dans les méthodes d'adsorption gazeuse ou la masse pour les expériences "gravimétriques") présentent des variations extrêmement faibles quand les pores se remplissent du condensat. La porosimétrie des films minces nécessite donc une mesure extraordinairement sensible.

Quelques techniques alternatives se sont donc récemment développées permettant la caractérisation de la structure poreuse sur films minces. On recense la spectroscopie d'annihilation du temps de vie des positrons (PALS) [2][3], l'analyse d'ondes acoustiques de surface générées par un laser (LSAW) [4], et des techniques d'adsorption gazeuse adaptées aux films minces telles que : la méthode BET classique appliquée sur un grand nombre d'échantillons [5], la méthode BET avec du Kripton [6], ou encore des méthodes basées sur des mesures de diffusion de neutrons et des rayons X [7][8]. Les mesures de porosité déduites des mesures de réflectivité des rayons X [9] et éllipsométrique (EP) [10][11], font actuellement l'objet de nombreuses publications [12][13][14]. Ces travaux aussi basés sur l'adsorption de gaz dans les volumes poreux, mesurent respectivement l'angle critique de réflexion totale et l'indice de réfraction des films et sont désormais appliqués aux films minces mésoporeux.

Il sera montré ici comment la réflectivité des rayons X, en plus d'apporter une analyse structurale traditionnelle, a permis pour la première fois, de remonter à une description précise et complète de la structure poreuse des films, sans appliquer l'adsorption d'un gaz. La mésoporosité et la microporosité, la taille et la forme des pores ainsi que la surface spécifique pourront être obtenues, à partir de l'analyse complète des résultats.

Il sera ensuite montré que la réflectivité des rayons X mais aussi la technique de diffusion GISAXS permettent de rendre compte de plusieurs manières, de l'adsorption et de la désorption d'un gaz, ici d'eau, dans les pores. L'analyse de ces résultats alors combinée avec les théories BET, permettra non seulement de compléter la description des structures poreuse mais aussi d'observer leur comportement en présence d'humidité relative.

4.2 Détermination de la porosité des films par l'analyse des courbes de réflectivité X

La détermination de la structure poreuse des films basée sur l'analyse quantitative des courbes de réflectivité est reportée dans cette partie, illustrée dans un premier temps pour le cas du film mésostructuré en symétrie 2D hexagonale par le pluronic P123, appelé ici S2D [15]. Une fois la méthode, établie elle sera appliquée au film S3D, initialement mésostructuré par le CTAB en symétrie 3D hexagonale [16]. Cette technique repose sur la sensibilité des rayons X au contraste de densité électronique. Nous montrerons que la réflectivité des rayons X, par une détermination des paramètres structuraux et des contrastes de densité dans la direction perpendiculaire au film, peut

conduire à la détermination complète de la porosité des films.

4.2.1 Porosité et plateau de réflexion totale

Définition de la porosité

La porosité est définie comme le rapport du volume poreux au volume total. Dans le cas d'un film mince de silice mésoporeuse, le volume total de matériau est constitué de pores et de silice supposée dense. Ainsi la porosité peut s'écrire en fonction du volume de silice et du volume de pores.

$$\phi = \frac{V_{pores}}{V_{total}} = \frac{V_{pores}}{V_{pores} + V_{silice}} = \frac{1}{1 + \frac{V_{silice}}{V_{pores}}} \tag{4.1}$$

La réflectivité des rayons X est sensible au contraste de densité électronique. Ainsi les informations qui permettront de remonter à la porosité du film seront la densité électronique moyenne du film poreux $<\rho>$, et celle de la silice non poreuse ρ_{silice}. Ces quantités correspondant au nombre d'électrons par unité de volume, s'expriment alors aussi en fonction des volumes de pores et de silice par les relations suivantes :

$$<\rho> = \frac{Ne^-}{V_{total}} = \frac{Ne^-}{V_{pores} + V_{silice}} \quad \text{et} \quad \rho_{silice} = \frac{Ne^-}{V_{silice}}$$

On rappelle par ailleurs que le nombre d'électrons Ne^-, compris dans l'ensemble du film poreux étant le même que celui compris dans la matrice de silice, les deux équations précédentes peuvent être recombinées :

$$< \rho > (V_{pores} + V_{silice}) = \rho_{silice} V_{silice}$$

Cette dernière équation permet alors d'exprimer le rapport de volume de silice par le volume de pores,

$$\frac{V_{silice}}{V_{pores}} = \frac{<\rho>}{\rho_{silice} - <\rho>}$$

qui, injecté dans l'équation 4.1 permet d'exprimer directement la porosité en fonction des densités électroniques de la silice et du film mésoporeux :

$$\phi = \frac{\rho_{silice} - <\rho>}{\rho_{silice}}$$

Telle qu'elle est écrite, la porosité comprend la totalité du volume poreux du film et implique de connaître la densité électronique moyenne du film poreux et de la silice. La densité électronique théorique d'une silice non poreuse peut être estimée en utilisant la relation $\rho = N\mu \frac{\sum_k n_k Z_k}{\sum_k n_k M_k}$, où N désigne le nombre d'Avogadro, Z_k et M_k le numéro atomique et la masse molaire de l'atome k, n_k, le nombre d'atomes k et μ la masse volumique, prise égale à 2.2 g/cm^3. En utilisant ces données la densité électronique d'uns silice non poreuse sera dans la suite estimée égale à :

$$\rho_{silice} = \rho_{\mathrm{Si}\,O_2} = 0.66 \ \pm 0.02 \ e^-/\mathring{A}^3$$

Il reste à déterminer la densité électronique moyenne du film, qui pourra être extraite du plateau de réflexion totale.

Angle critique et porosité totale

Le plateau de réflexion totale, présent aux petits angles des courbes de réflectivité, possède une faible chute d'intensité à l'angle critique de réflexion totale de la couche mince. Il a été montré que pour les rayons X, cet angle peut être directement relié à la densité électronique par la relation :

$$\rho_e(e^-/\mathring{A}^3) = 711 q_c^2(\mathring{A}^{-1}) \tag{4.2}$$

La figure 4.1 présente les plateaux des courbes de réflectivité obtenues avant et après lavage du film S2D.

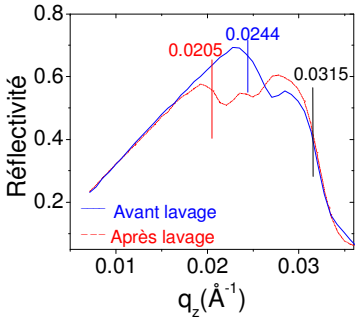

FIG. 4.1 – Plateaux de réflexion totale des courbes de réflectivité obtenues pour les films S2D avant et après lavage à l'éthanol.

Le film non lavé présente un creux à q=0.0244±0.0003 $\mathring{A}^{-1}$, et le film lavé à q=0.0205±0.0003 $\mathring{A}^{-1}$. La densité électronique moyenne des films peut donc être déduite : on obtient respectivement des densités électroniques moyennes $<\rho>= 0.423\pm0.010$ $e^-/\mathring{A}^3$ et $<\rho>= 0.299\pm0.009$ $e^-/\mathring{A}^3$ pour les films non vidé et vidé de tensioactifs. Le film est moins dense électroniquement après avoir été lavé à l'éthanol. Il est aussi intéressant de remarquer que l'angle critique du substrat se trouve au même angle pour les échantillons lavé et non lavé. Il est relevé à q=0.0315±0.003 $\mathring{A}^{-1}$, correspondant à une densité électronique de 0.710±0.013 $e^-/\mathring{A}^3$, tout à fait caractéristique d'un substrat de silicium. On remarque que les q_c reliés aux angles critiques de réflexion totale sont préalablement mesurés graphiquement aux angles où la réflectivité chute sensiblement, puis confirmés par un ajustement des plateaux de réflexion totale. Une oscillation peut être observée entre les deux angles critiquesdu film lavé. Celle ci est attribuée à une ocsillation de Kiessig [17].

L'analyse du plateau de réflexion totale, en confirmant que les tensioactifs sont extraits des pores après lavage, permet donc d'obtenir la densité électronique moyenne du film mésoporeux :

$$<\rho> = 0.299 \pm 0.009\ e^-/\mathring{A}^3 \tag{4.3}$$

La porosité totale des films peut désormais être calculée :

$$\phi = \frac{\rho_{silice} - <\rho>}{\rho_{silice}} = 55 \pm 3\%$$

On rappelle alors que la matrice de silice est souvent considérée comme microporeuse. Le gel de silice, même parfaitement condensé n'est jamais aussi dense qu'une céramique. Si on ne lui applique pas de lourd traitement thermique, il reste microporeux. La porosité totale comprend donc à la fois, la porosité due aux mésopores, et celle due aux micropores. La mésoporosité étant la principale source de surface poreuse utile dans les applications de ces matériaux, il est nécessaire de distinguer la microporosité de la mésoporosité des matériaux mésoporeux.

Par analogie avec le calcul de la porosité totale des films, on peut montrer que la mésoporosité des films est reliée aux densités électroniques des murs de silice ρ_{murs} et de l'ensemble du film $<\rho>$:

$$\phi_{méso} = \frac{\rho_{murs} - <\rho>}{\rho_{murs}}$$

La détermination de la densité électronique des murs de silice est donc indispensable. Une analyse quantitative des courbes de réflectivité apportera cette donnée, ainsi que de nombreuses autres informations essentielles sur ces matériaux mésoporeux, telles que les tailles des micelles, des pores, des murs de silice dans la direction z.

4.2.2 Analyse quantitative des courbes de réflectivité X

Après l'extraction des tensioactifs, la couche mince est constituée d'une matrice de silice et de pores organisés. Pour déterminer la porosité due à ces mésopores, il est nécessaire de connaître non seulement la taille des murs et des pores, mais aussi le profil de densité électronique de la couche. Pour extraire ces données, les courbes de réflectivité sont calculées en se basant sur un modèle en couche de la structure du matériau, et sur un formalisme de calcul permettant d'ajuster les paramètres recherchés.

Modélisation des films

Un programme de calcul des courbes de réflectivité, basé sur le formalisme matriciel décrit précédemment, a été écrit sur le logiciel Matlab par G. Vignaud et A. Gibaud. Il permet de calculer la réflectivité d'un matériau, connaissant le nombre N de strates le constituant, ainsi que l'épaisseur, la densité électronique, la rugosité et l'absorption de chaque strate. Ce programme permet d'ajuster par minimisation des moindres carrés la courbe calculée à la courbe expérimentale, en ajustant précisément les paramètres de départ.

Pour utiliser ce programme, les couches mésoporeuses sont considérées comme un matériau constitué de N bicouches répétées périodiquement, et de couches intermédiaires aux interfaces air-film et film-substrat. Dans le cas des films en symétrie 2D et 3D hexagonales, les N bicouches, représentées à la figure 4.2, sont constituées d'une couche c_1 contenant les micelles/pores et des murs de silice, et d'une couche c_2, plus dense, ne contenant que des murs de silice.

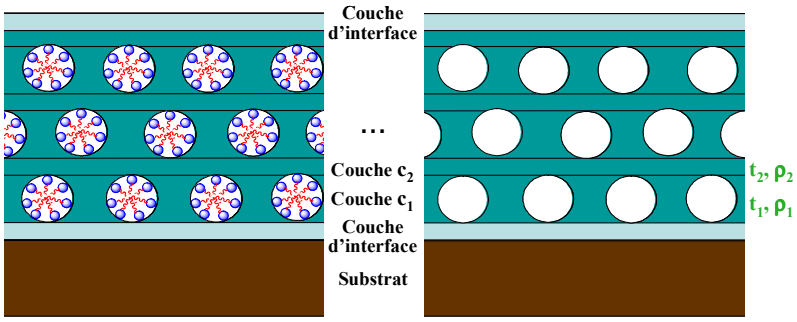

FIG. 4.2 – Modèle en couches des films S2D et S3D, représenté avant et après l'évacuation des tensioactifs.

Ce modèle convient aussi bien aux films structurés en symétrie 2D et 3D hexagonale. Prises en coupe, ces deux structures peuvent être schématisées de la même manière, en considérant que les micelles sont respectivement cylindriques et sphériques. On remarque cependant ici, que les micelles et les pores en coupe sont arbitrairement représentés par des formes circulaires. Or, la réflectivité n'apportant aucune information dans la direction q_y, il est à priori impossible d'obtenir des informations sur la forme latérale des micelles et des pores. La réflectivité donne une information moyennée du contraste entre les couches dans la direction z.

Le motif périodique est constitué des deux couches c_1 et c_2, dont on cherchera les épaisseurs t_1 et t_2, les densités électroniques ρ_1 et ρ_2 et les rugosités σ_1 et σ_2. Dans ce modèle, les épaisseurs t_1 et t_2 correspondent respectivement au diamètre des pores et à la tailles des murs dans la direction z, et la densité ρ_2 est directement la densité électronique des murs nécessaire au calcul de la mésoporosité. Le modèle considère aussi des couches intermédiaires présentes aux interfaces air-film et film-substrat, permettant principalement de modéliser les rugosités d'interface.

Afin d'ajuster les courbes expérimentales, certains paramètres initiaux doivent être estimés grâce à une analyse qualitative préalable des courbes de réflectivité.

Analyse qualitative préalable des courbes de réflectivité

Cette analyse est illustrée sur le cas du film S2D dont les courbes de réflectivité, avant et après lavage, sont représentée à la figure 4.3.

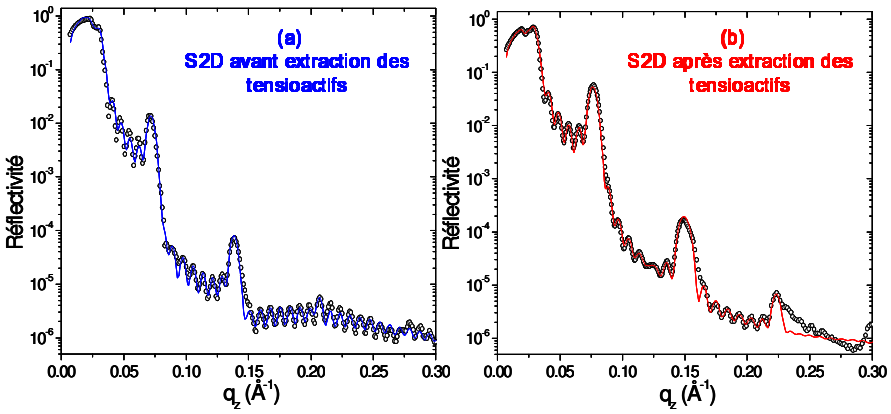

FIG. 4.3 – Courbes de réflectivité mesurées (–) et calculées (oo) du film S2D, avant (a) et après (b) l'extraction des tensioactifs, ici les pluronics P123.

Ces courbes renseignent dans un premier temps, sur le nombre N de motifs constituant le film. En effet, dans un système périodique répété N fois, le nombre de franges de Kiessig entre chaque pic de Bragg est de N-2.On rappelle en effet que le nombre de franges de Kiessig présentes entre les pics de Bragg est égale au nombre N de couches constituant le film moins deux. Ici, sept franges sont observables, ce qui permet d'estimer que le film est constitué de N=9 bicouches.

Par ailleurs, la position du premier pic de Bragg est reliée à la distance inter micelles dans la direction z, soit à la quantité t_1+t_2 dans l'espace réel. Cette distance est ici égale à 8.8 et 8.4 nm avant et après l'extraction des surfactants.

Enfin, on remarque que l'extinction du 3ème pic de Bragg, permet de relier les paramètres t_1 et t_2 par la relation :

$$3 = \frac{2(t_1 + t_2)}{t_2}$$

On estime alors les paramètres t_1 et t_2 à 5.8 et 2.9 nm avant l'extraction des surfactants, et à 5.6 et 2.8 nm après.

Les densités électroniques des couches sont considérées initialement proches et inférieures à celle d'une silice (ρ_{silice}=0.66 $e^-/\AA^3$). La densité des couches c_1 contenant les micelles est prise plus faible que celles des couches c_2 des murs.

Ces paramètres étant préalablement choisis, les courbes des réflectivités correspondantes peuvent alors être ajustées aux courbes expérimentales.

Ajustement des courbes et profils de densités électroniques des couches

Les courbes calculées après ajustement, sont présentées en pointillé à la figure 4.3. Les paramètres ajustés, qui sont les épaisseurs, les densités électroniques et les rugosités des différentes couches, permettent de dresser le profil de densité électronique du film mince avant et après lavage (figure 4.4).

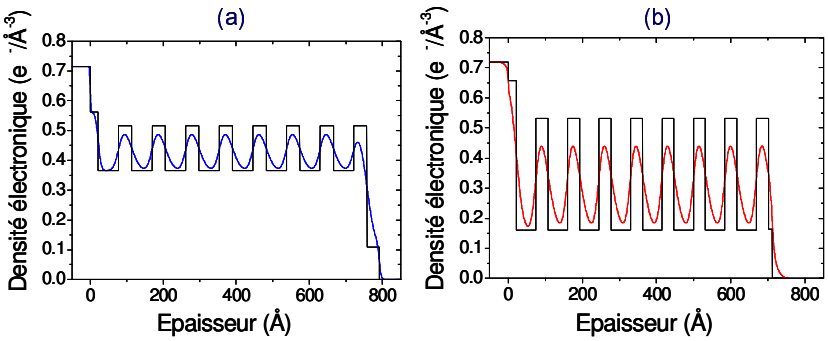

FIG. 4.4 – Profils de densité électronique du film S2D avant (a) et après (b) extraction du P123.

Ces profils montrent que l'épaisseur totale du film diminue de 80 à 72 nm après lavage des films. On observe aussi distinctement que la densité électronique des couches contenant les micelles, diminue fortement après l'extraction des surfactants. L'ensemble des paramètres calculés est reporté dans le tableau suivant :

	Substrat	interface Substrat-Film	Couche c1 Micelles/Pores	Couche c2 Murs	Interface Film-Air
q_c(Å^{-1})	0.0306	0.0278/0.0302	0.0224/0.0149	0.0270/0.0273	0.012/0.015
ρ(e$^-$/Å^3)	0.73	0.56/0.65	0.36/0.16	0.52/0.53	0.10/0.16
σ(Å)	1.5	6.5/8	1.1/1.0	1.8/1.9	0.37/0.4
t(nm)	-	2.3/2.2	5.5/5.3	3.6/3.24	3.4/1.0

Les paramètres ajustés présentent les incertitudes suivantes : Δq_c=0.0005 Å^{-1}, $\Delta\rho$=2*711$q_c\Delta q_c$, $\Delta\sigma$=0.5nm et Δt=0.2nm.

Les mêmes étapes ont été suivies pour le film S3D. L'analyse préalable des courbes de réflectivité permet d'estimer que le film est constitué de N=22 bicouches de surfactants. Le plateau de réflexion totale, donne des densités électroniques moyennes de 0.426±0.009 et de 0.319±0.009 e$^-$/Å^3, avant et après l'extraction des surfactants. La porosité totale du film après extraction peut donc être estimée à 52±3%. La figure 4.5 montre les courbes de réflectivité expérimentales et calculées avant et après extraction du CTAB, et les profils de densités électroniques obtenus.

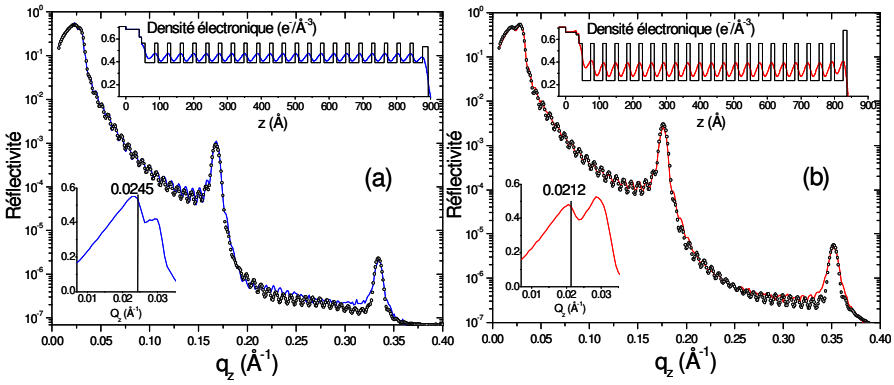

FIG. 4.5 – Courbes de réflectivité mesurées (–) et calculées (∘∘) du film S3D, avant (a) et après (b) extraction des tensioactifs, ici le CTAB. Les plateaux de réflexion totale sont présentés dans les encarts en bas à gauche, et les profils de densité électronique dans les encarts en haut à droite.

Les paramètres correspondant à l'ajustement des courbes sont reportés dans le tableau suivant :

	Substrat	Interface Substrat-Film	Couche c_1 Micelles/Pores	Couche c_2 Murs	Interface Film-Air
q_c(Å^{-1})	0.032	0.0308/0.0304	0.0235/0.0186	0.028/0.028	0.0274/0.0305
ρ(e$^-$/Å^3)	0.73	0.67/0.66	0.393/0.245	0.56/0.56	0.53/0.66
σ(nm)	0.08	0.01/0.01	1.68/2.4	0.63/0.6	0.92/0.69
t(nm)		4.72/3.86	2.75/2.53	1.01/1.04	1.60/1.33

Pour les films S2D et S3D, les tailles de murs et de micelles sont obtenus dans la direction z. On obtient que les micelles de 5.5 nm dans cette direction, conduisent à des pores de 5.3 nm pour le film S2D, et que les micelles et les pores du film S3D sont de 2.75 et 2.53 nm. Les couches de murs du film S2D sont aussi légèrement écrasées par le lavage des films. Elles passent de 3.6 à 3.2 nm d'épaisseurs. Pour le film S3D, le lavage semble moins modifier les murs qui passent de 1.01 à 1.04 nm.

En plus d'apporter ces données essentielles de la structure poreuse des films, l'analyse quantitative des courbes de réflectivité permettra de remonter à la micro et à la mésoporosité des films. Les tailles et les formes des pores pourront aussi être estimées. Elles permettront de remonter à une détermination de la surface spécifique, paramètre souvent utilisé pour décrire de manière explicite les propriétés des matériaux mésoporeux.

4.2.3 Exploitation des résultats : Analyse de la structure poreuse des films

Méso et microporosités

Comme cela a été montré précédemment, la *mésoporosité* s'exprime directement en fonction de la densité électronique moyenne $\langle\rho\rangle$ des films et de la densité électronique des

murs de silice, ρ_{murs}. Cette dernière donnée, portée par le paramètres ρ_2, est désormais accessible après l'ajustement des courbes. La mésoporosité peut donc être calculée par la relation :

$$\Phi_{Méso} = \frac{\rho_2 - \langle\rho\rangle}{\rho_2}$$

Ces paramètres ajustés permettent aussi de calculer la densité électronique moyenne des films avant et après lavage, et ainsi de vérifier les valeurs obtenues par l'analyse du plateau de réflexion totale. En négligeant l'influence des couches d'interfaces, la densité électronique moyenne $\langle\rho\rangle$ des films est donnée par la relation :

$$\langle\rho\rangle = \frac{\rho_1 t_{1+}\rho_2 t_2}{t_1 + t_2}$$

On obtient pour le film S2D des densités électroniques moyennes de 0.423±0.038 $e^-/Å^3$ pour le film non lavé, et de 0.300±0.038 $e^-/Å^3$ pour le film lavé. Pour le film S3D, des densités de 0.445±0.045 $e^-/Å^3$ et de 0.337±0.051 $e^-/Å^3$ sont obtenues avant et après lavage. Ces valeurs calculées sont en parfait accord avec celle obtenues par la mesure su q_c sur les plateaux de réflexion totale. La mésoporosité peut donc aussi être exprimée directement en fonction des paramètres ajustés :

$$\Phi_{Méso} = \frac{\rho_2 - \rho_1}{\rho_2}\frac{t_1}{t_1 + t_2} = (1 - \frac{q_{c1}^2}{q_{c2}^2})\frac{t_1}{t_1 + t_2}$$

Cette dernière équation appliquée aux films S2D et S3D lavés, donne les mésoporosités respectivement égales à 43±4% et à 40±6%.

La *microporosité* des films peut aussi être déduite de cette étude. La densité électronique des murs de silice (ρ_2(S2D)=0.53±0.02 $e^-/Å^3$ et ρ_2(S3D)=0.56±0.02 $e^-/Å^3$) est trouvée inférieure à celle d'une silice dense et non poreuse (ρ_{silice} =0.66±0.02 $e^-/Å^3$). Si on attribue cette faible valeur à la présence de micropores dans les murs, alors la relation suivante permet d'exprimer la microporosité des murs :

$$\Phi_{micro}^{murs} = \frac{\rho_{silice} - \rho_2}{\rho_{silice}}$$

Les microporosités des murs de silice sont respectivement trouvées égales à 20±5% et 15±6%. La plus grande valeur obtenue pour le film S2D, peut être expliquée par la couronne microporeuse présente autour des mésopores des matériaux mésostructurés par les copolymères triblocs [16][18]. Il est en effet reconnu que les brins hydrophiles de ces surfactants sont en partie enchevêtrés dans les murs de silice, laissant après lavage une proportion de micropores plus importante.

Pour obtenir de ces résultats une porosité totale comparable à celle calculée par l'analyse du plateau de réflexion totale, cette proportion de micropores dans les murs doit être rapportée au volume total du film. Cette correction est effectuée en considérant que la proportion de murs, dans le film est de 1-$\Phi_{Méso}$. La microporosité dans le film est donc de :

$$\Phi_{micro} = \Phi_{micro}^{murs}(1 - \Phi_{Méso}) = \frac{\rho_{silice} - \rho_2}{\rho_{silice}}(1 - \Phi_{Méso})$$

La fraction volumique de micropores dans les films S2D et S3D est trouvée égale à 11±4% et à 8±5%.

Ces résultats mènent à des porosités totales de 54±8% et de 48±11% pour les deux films. En prenant en compte une incertitude de quelques pourcents, ce calcul confirme la validité de la détermination de la porosité totale par l'analyse du plateau de réflexion totale.

L'ensemble des résultats obtenus est reporté dans les tableaux suivants. On distingue les résultats obtenus par l'analyse du plateau de réflexion totale :

	$\langle\rho\rangle$	Porosité Totale
S2D	0.423/0.299	55±3%
S3D	0.426/0.319	52±3%

et les résultats obtenus par l'analyse quantitative des courbes de réflectivité :

	$\langle\rho\rangle$ *cal*	ρ_2	Mésoporosité	Microporosité	Porosité Totale
S2D	0.423/0.30	0.53	43±4%	11±4%	54±8%
S3D	0.438/0.3141	0.56	40±6%	8±5%	48±11%

Taille et forme des pores, largeurs des murs

L'analyse quantitative des courbes de réflectivité présente aussi le grand intérêt de permettre la détermination distincte des tailles des pores et des murs, alors que l'analyse directe de ces courbes et des clichés GISAXS ne donne que les paramètres structuraux, soit la somme de ces tailles.

Le modèle appliqué pour calculer la réflectivité des films, suppose un empilement de couches de différentes densités dans la direction z. Les paramètres t_1 et t_2 sont alors directement reliés aux tailles de murs et de pores dans cette direction. Concernant la direction y, parallèle au plan du film, les seules informations accessibles sont celles apportées par les clichés GISAXS. Pour les films S2D et S3D, les paramètres b mesurés sur les clichés GISAXS sont reportés dans le tableau suivant :

	Après lavage
b(S2D)	12.2±0.2 nm
b(S3D)	4.96±0.2 nm

Ce paramètre b est représenté à la figure 4.6. Il correspond pour les deux structures, à la distance entre deux pores, égale à la somme de la taille d'un pore t_{l1}, et d'un mur t_{l2}dans la direction latérale. L'estimation distincte de ces deux paramètres sera recherchée dans la suite.

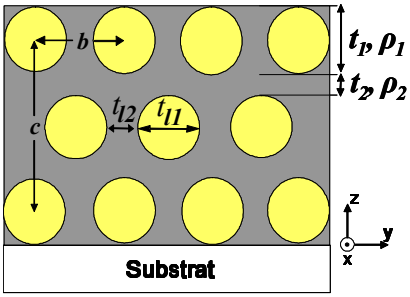

FIG. 4.6 – Représentation schématique des différents paramètres mesurés et calculés pour les films S2D et S3D.

Il sera montré qu'en s'appuyant sur les paramètres ajustés précédemment, il est possible de remonter à une estimation de la forme et de la taille des pores. Le modèle exposé à la figure 4.6, montre des pores de coupe circulaire. Or, la distorsion dans la direction z reconnue pour les structures mésoporeuses, peut laisser penser que les pores sont eux aussi écrasés dans la direction z. Il est par conséquent plus cohérent de considérer que la section des pores est ellipsoïdale. En réexprimant la porosité par des considérations géométriques, nous verrons qu'il est possible de prouver que les pores sont effectivement ellipsoïdaux, et ainsi de remonter aux paramètres des ellipses formées par les sections des pores.

Cas du film S2D Dans le cas des films initialement structurés par le P123 en symétrie 2D hexagonale, les pores sont cylindriques. On considère ici une cellule du réseau rectangulaire centré, contenant une seule micelle que l'on considère de longueur h dans la direction x. Cette cellule n'est pas la cellule élémentaire usuelle du réseau rectangulaire centré qui contiendrait 2 pores, mais une cellule contenant un seul pore pour faciliter le calcul géométrique de la porosité. Cette cellule représentée à la figure 4.7 est alors de paramètres, b et c/2=$t_1 + t_2$, dans les directions y et z.

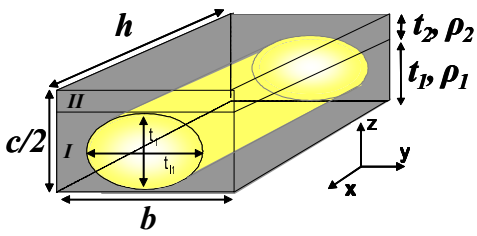

FIG. 4.7 – Cellule élémentaire de la structure 2D hexagonale distordue contenant un pore cylindrique à section ellipsoïdale.

On considère dans un premier temps la section des pores, circulaire de diamètres t_1. Si l'on reprend la définition géométrique de la porosité, alors elle est égale au rapport du volume de pores par le volume total. Soit ici pour un pore contenu dans une cellule

élémentaire :

$$\Phi_{Méso} = \frac{\pi(\frac{t_1}{2})^2 h}{b(t_1+t_2)h} = \frac{\pi {t_1}^2}{4b(t_1+t_2)} = 21 \pm 2\ \%$$

On observe alors que considérer les pores de section circulaire, tend à sous estimer considérablement la mésoporosité, préalablement trouvée égale à 43%. Ceci confirme donc que les pores sont plus probablement de section elliptique. Les axes de ces pores pourront de plus être calculés, en s'appuyant sur une porosité géométrique cohérente avec la mésoporosité trouvée précédemment.

La cellule unitaire représentée à la figure 4.7 est constituée de deux parties :

- une première zone notée I, d'épaisseur t_1 correspondant au diamètre des pores dans la direction z,

- et une deuxième zone, notée II, d'épaisseur t_2 correspondant au mur de silice dans cette même direction.

Les densités électroniques ρ_1 et ρ_2 de ces deux domaines, ainsi que leurs épaisseurs t_1 et t_2 ont été déterminées par l'analyse quantitative des courbes de réflectivité. La zone I étant constituée de murs de silice et de vide, est de densité électronique inférieure à celle des murs de silice. La fraction de vide occupant la zone I peut donc être obtenue par la relation :

$$\Phi^I_{pore} = \frac{\rho_2 - \rho_1}{\rho_2}$$

Cette fraction de vide étant portée par les pores cylindriques de longueur h, et de base elliptique de grands axes t_{l1} et t_1, correspond aussi à la fraction géométrique de pores dans la zone I donnée par la relation :

$$\Phi^I_{pore} = \frac{\text{Volume du pore cylindrique}}{\text{Volume de la zone I}} = \frac{\frac{\pi}{4} t_{l1} t_1 h}{t_1 b h} = \frac{\pi}{4}\frac{t_{l1}}{b}$$

En égalisant les deux équations précédentes, il est possible d'exprimer le grand axe t_{l1} correspondant à la taille des pores dans la direction y, en fonction des paramètres connus, et de remonter ainsi à la taille des murs t_{l2} :

$$t_{l1} = \frac{\rho_2 - \rho_1}{\rho_2}\frac{4b}{\pi} = 10.8 \pm 0.6 \text{ nm} \quad \text{et} \quad t_{l2} = 1.4 \pm 0.8 \text{ nm}$$

On obtient alors des pores très écrasés puisqu'ils sont de sections elliptiques d'axes 10.8 et 5.3 nm dans les directions y et z. Ces dimensions de pores correspondent à une mésoporosité géométrique donnée par la relation :

$$\Phi_{Méso} = \frac{\pi t_1 t_{l1}}{4b(t_1+t_2)} = 43 \pm 5\ \%$$

La mésoporosité formée par des pores de section elliptique est désormais cohérente avec les calculs précédents. Les paramètres calculés pour ces pores permettront donc de remonter à une surface spécifique raisonnable des films mésoporeux.

Cas du film S3D Dans le cas des films initialement structurés par du CTAB en symétrie 3D hexagonale, les pores sont, en première approximation, sphériques. La symétrie 3D hexagonale représentée à la figure suivante est généralement repérée par une maille élémentaire monoclinique contenant 2 pores par maille.

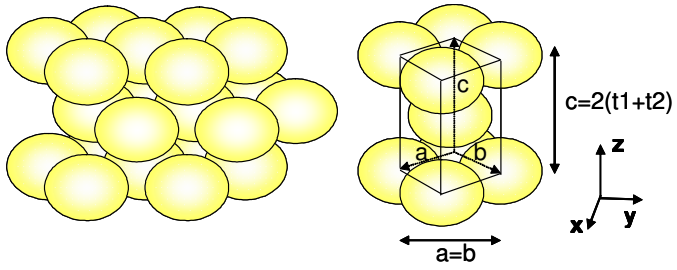

FIG. 4.8 – Empilement des pores en symétrie 3D hexagonale et maille élémentaire.

Pour calculer géométriquement la porosité, connaissant les paramètres t_1, t_2 et b, une cellule contenant seulement un pore est considérée. Cette cellule unitaire, représentée à la figure 4.9, est de base hexagonale non distordue dans le plan (x, y), d'apothème égal à b/2, et de hauteur t_1+t_2 dans la direction z.

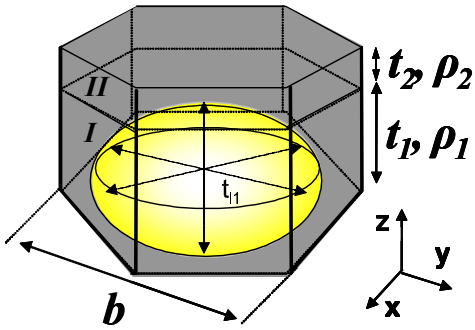

FIG. 4.9 – Cellule élémentaire de la structure 3D hexagonale distordue, contenant un pore ovoïde.

Considérer un pore sphérique aurait mené ici à une mésoporosité de seulement 11% par la relation suivante, alors qu'elle a précédemment été trouvée à 40%.

$$\Phi_{Méso} = \frac{4/3\pi(t_1/2)^3}{3/2b^2 \tan 30(t_1+t_2)} = \frac{\pi t_1^3}{9b^2 \tan 30(t_1+t_2)} = 11 \pm 4\%$$

Il est, là encore, raisonnable de considérer des pores distordus pour expliquer la grande mésoporosité du film S3D. Les paramètres de ces pores ovoïdes restent donc à déterminer. Les grand axes de l'ovoïde dans les directions x et y sont considérés égaux et notés t_{l1}. Le petit axe dans la direction z est le paramètre t_1 déterminés précédemment pas l'analyse de la réflectivité.

La cellule unitaire est aussi constituée des zones I et II, correspondant respectivement au murs de silice et à la partie renfermant le pore. Leurs densités électronique mènent comme précédemment à calculer la fraction de pore occupant la zone I :

$$\Phi^{I}_{pore} = \frac{\rho_2 - \rho_1}{\rho_2}$$

Cette fraction de pore ovoïde dans la zone I peut aussi être exprimée géométriquement par la relation suivante :

$$\Phi^{I}_{pore} = \frac{\text{Volume du pore ovoïde}}{\text{Volume de la zone I}} = \frac{\frac{\pi}{6} t_{l1}^2 t1}{3/2 b^2 \tan 30 t1} = \frac{\pi t_{l1}^2}{9b^2 \tan 30}$$

En égalisant les deux équations précédentes, on obtient une expression de l'axe t_{l1} de l'ovoïde correspondant à la tailles des pores dans les directions x et y, en fonction des paramètres connus, puis par déduction, la taille des murs t_{l2} :

$$t_{l1} = \sqrt{\frac{\rho_2 - \rho_1}{\rho_2} \frac{9b^2 \tan 30}{\pi}} = 4.78 \pm 0.35 \text{ nm} \quad \text{et} \quad t_{l2} = 0.18 \pm 0.55 \text{ nm}$$

On obtient alors des pores très écrasés et des murs très fins dans la direction parallèle au plan du film. Les pores ont pour grand axe 4.78 nm dans les directions x et y, et pour petit axe 2.53 nm dans la direction z. Ces dimensions de pores correspondent à une mésoporosité géométrique donnée par la relation :

$$\Phi_{Méso} = \frac{\pi/6 t_1 {t_{l1}}^2}{3/2 b^2 \tan 30 (t_1 + t_2)} = \frac{\pi t_1 {t_{l1}}^2}{9b^2 \tan 30 (t_1 + t_2)} = 40 \pm 12\%$$

La mésoporosité formée par ces pores ovoïdes est en parfait accord avec celle obtenue précédemment. Les paramètres calculés pour ces pores permettront donc de remonter à la surface spécifique des films mésoporeux.

Surface spécifique

La connaissance de la forme des pores rend possible une estimation de la surface spécifique due aux mésopores. Cette surface s'exprime simplement en considérant la surface d'un pore divisée par le volume de la cellule contenant ce pore.

Dans le cas du film S2D, le pore est cylindrique à section elliptique et de longueur h. Pour le film S3D, la surface du pore ovoïde est ramenée au volume de la cellule unitaire. Leur surfaces spécifiques sont alors données par les relations :

$$SS(S2D) = \frac{\pi h \sqrt{\frac{1}{2}({t_{l1}}^2 + {t_1}^2)}}{b(t_1 + t_2)h} = (257 \pm 42).10^6 \ m^2/m^3$$

$$SS(S3D) = \frac{\pi t_{l1} t_1}{\frac{3}{2} b^2 (t_1 + t_2) \tan 30} = (454 \pm 116).10^6 \ m^2/m^3$$

Cette grandeur est plus couramment exprimée en m^2 pas gramme de matière. Dans ce cas, le surface du mésopore est divisée par la masse de murs de silice dans une cellule.

Les densités massiques des murs sont estimées, connaissant leur densité électronique (0.53 et 0.56 $e^-/Å^3$), et en appliquant la formule $\mu = \rho \frac{\sum_k n_k M_k}{N \sum_k n_k Z_k}$. On trouve des densités massiques égales à 1760 et à 1860 kg/m^3 pour les films S2D et S3D. Les surfaces spécifiques en m^2/g sont donc données par les relations suivantes :

$$SS(S2D) = \frac{\pi \sqrt{\frac{1}{2}({t_{l1}}^2 + {t_1}^2)}}{\mu_{murs}[b(t_1 + t_2) - \frac{\pi}{4} t_1 t_{l1}]} = 258 \pm 42\ m^2/g$$

$$SS(S3D) = \frac{\pi t_{l1} t_1}{\mu_{murs}[\frac{3}{2} b^2 (t_1 + t_2) \tan 30 - \frac{\pi}{6} t_1 t_{l1}^2]} = 446 \pm 114\ m^2/g$$

Le film S2D offre une surface de pores de 258m^2/g alors que le film S3D présente 446m^2/g. Comme attendu, des objets plus petits, possède une surface spécifique plus grande.

L'analyse des courbes de réflectivité a permis l'analyse complète de la structure poreuse de deux films mésoporeux. Il a en effet été possible, par une méthode non destructive, d'estimer la mésoporosité, la microporosité, la forme et la taille des mésopores ainsi que la surface spécifique de deux types de films. Les deux films analysés sont mésostructurés par deux sortes de tensioactifs donnant lieu ici, à des pores de formes et de tailles différentes.

La porosité totale des films peut être estimée rapidement et quelle que soit la mésostructure du film. Une simple analyse du plateau de réflexion totale renseigne en effet, sur la densité électronique moyenne du film, et donc sur sa porosité. La suite de cette étude montrera cependant que cette analyse est à effectuer avec quelques précautions. Les mesures de l'angle critique de réflexion totale, doivent être faites sous vide ou bien à très faible humidité relative, pour éviter un remplissage des mésopores et des micropores par condensation capillaire.

L'analyse complète de la porosité qui repose sur l'ajustement des courbes de réflectivité X, nécessite que les films soient d'épaisseur inférieure à 200 nm, afin d'ajuster précisément les oscillations de Kiessig, et d'estimer le nombre N fini de couches comprises dans le film.

Par ailleurs, l'analyse des courbes nécessite que la mésostucture du film puisse être assimilée à un empilement de couches dans la direction z. Des structures plus complexes, telles que les structures cubiques tubulaires, très enchevêtrées, ne permettraient pas d'appliquer ce modèle. Dans ce cas, seule la porosité totale pourrait être extraite à partir du plateau de réflexion totale.

Le paragraphe suivant montrera que pour les films mésoporeux d'épaisseur et de structure quelconque, l'analyse de la structure poreuse des films est rendue possible en combinant les méthodes conventionnelles d'adsorption et de désorption d'un gaz dans les pores, aux techniques de diffusion des rayons X. Les techniques GISAXS et de réflectivité des rayons X présentent en effet l'intérêt d'être particulièrement sensibles au remplissage des pores, habituellement très difficile à observer dans le cas des films minces.

4.3 Analyse de la porosité par Adsorption-Désorption d'eau dans les pores

L'analyse de la porosité sera ici effectuée par adsorption et désorption d'eau dans les pores. L'application de cette méthode d'analyse, conventionnellement obtenue par une mesure volumétrique de gaz adsorbé, est ici rendue possible dans le cas des couches minces, grâce à l'analyse structurale des films par les techniques de diffusion GISAXS [20] et de réflectivité des rayons X [4].

Le choix de l'eau comme absorbat est lié au fait qu'il est naturellement présent dans l'air ambiant, en proportions variables si il n'est pas contrôlé. Il avait été observé que l'humidité relative ambiante joue un rôle important lors de l'élaboration des films, sur leur structuration et sur leur composition après élaboration. Il semblait donc essentiel d'étudier l'influence de l'humidité relative sur les films après extraction des tensioactifs. Il apparaîtra qu'en remplissant plus ou moins les pores, l'humidité relative continue de modifier la composition des films et donc leur porosité. En modifiant sensiblement les résultats d'analyses structurales classiques, l'adsorption et la désorption d'eau permettront de remonter à la structure poreuse des films.

4.3.1 Principe de la méthode d'adsorption gazeuse pour l'analyse de la structure poreuse

Confinement et pression capillaire

L'analyse de la porosité par physisorption est basée sur l'intrusion de petites molécules sondes, ici d'eau, dans la porosité ouverte du matériau. Cette méthode, particulièrement adaptée à l'analyse des matériaux microporeux et mésoporeux, repose sur les comportements physiques différents d'un fluide lorsqu'il est confiné au sein de pores nanométriques [22].

Cette différence de comportement est due à la plus grande importance des effets de surface pour les systèmes de dimensions réduites. L'influence des forces des liaisons (bien qu'il s'agisse de liaisons faibles dans le cas d'une physisorption) entre le fluide et la surface des pores est dominante devant les autres forces appliquées au fluide. La tension de surface γ du fluide, caractérisant la force de ces interaction par unité de longueur, est alors à l'origine des phénomènes de capillarités. La capillarité est illustrée, à la figure 4.10, par le phénomène d'ascension capillaire d'un liquide dans un pore de petit rayon. Il est possible de montrer que, pour un fluide dans un pore de rayon inférieur à r=$\sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}}$=2.7 mm (longueur capillaire), les forces dues aux tensions de surface l'emporte sur celle due à la gravité du fluide. Le fluide est alors gouverné par la physique des capillaires.

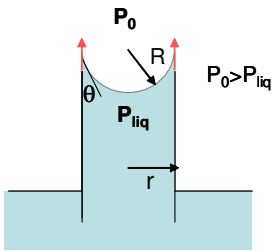

FIG. 4.10 – Illustration du phénomène d'ascension capillaire dans un pore cylindrique.

La tension de surface γ du liquide dans le capillaire, implique aussi que l'interface air-liquide représentée à la figure 4.10, s'incurve pour former un ménisque. La forme concave du ménisque de rayon R implique qu'il existe une différence de pression entre les deux phases séparées par l'interface. Cette pression, appelée pression capillaire P_c, vérifie pour ce système en équilibre, que le travail fournit pour étendre l'aire de l'interface, est égal au travail fournit par la vapeur qui tend à occuper un plus grand volume sous la pression en excès $P_0 - P_{liq}$.

$$\gamma dS = (P_0 - P_{liq})dV$$

On obtient une expression de la pression capillaire donnée par la loi de Young Laplace [23][24]. Pour le cas des pores cylindriques, en considérant une interface vapeur/liquide cylindrique, la pression capillaire est :

$$P_c(cylindrique) = P_0 - P_{liq} = \gamma \frac{dS}{dV} = \frac{\gamma}{R} = \frac{\gamma \cos\theta}{r}$$

Dans le cas d'un pore sphérique de rayon r, ainsi que pour une interface hémisphérique, la pression capillaire est deux fois plus grande que dans une géométrie cylindrique :

$$P_c(sphérique) = P_0 - P_{liq} = \frac{2\gamma \cos\theta}{r}$$

où R, et r sont les rayons du ménisque et du pore et où θ, appelée angle de contact, est l'angle formé entre le ménisque et la surface du pore.

On observe ici que la différence de pression entre le liquide et la phase gazeuse à l'interface est d'autant plus grande que le rayon r du capillaire est petit. Cette équation énonce ainsi que les contraintes de pression exercées dans des pores nanométriques où règnent les deux phases en interaction, sont extraordinairement grandes. Nous verrons que dans les conditions ambiantes habituelles, l'eau est toujours présentes dans ses phases liquides et gazeuses, dans les mésopores de silice, et implique des contraintes de pressions énormes. On calcule par exemple, pour le cas de l'eau sur des parois d'un pore sphérique de silice de rayon r=1 nm, de tension de surface γ=73.10^{-3} N/m, en considérant l'angle de contact θ nul, une pression capillaire de 146.10^6 Pa. Cette pression est l'équivalent de 1440 fois la pression atmosphérique, ou encore d'une masse de 1490 kg appliquée sur 1cm^2.

Condensation capillaire et équation de Kelvin

Le confinement d'un gaz va aussi modifier sa pression de vapeur saturante, soit la pression pour laquelle il condense. Ce phénomène connu sous le nom de condensation capillaire est gouverné par la loi de Kelvin [25]. Cette loi se démontre en considérant les phases liquide et gazeuse confinées dans un pore de rayon r. A l'interface entre le liquide (liq) en équilibre avec sa vapeur (vap), la condition d'équilibre mécanique est donnée par l'équation découlant de la loi de Laplace (ici donnée pour un pore sphérique), et la condition d'équilibre physico chimique est portée par l'égalité des potentiels chimiques μ_{liq} et μ_{vap} des deux phases :

$$\begin{aligned} P_{vap} - P_{liq} &= \frac{2\gamma\cos\theta}{r} \\ \mu_{liq} &= \mu_{vap} \end{aligned}$$

En considérant que le système évolue par une succession d'états d'équilibres à température constante, ces relations doivent être vérifiées pour toutes transformations infinitésimales :

$$\begin{aligned} dP_{vap} - dP_{liq} &= d(\frac{2\gamma\cos\theta}{r}) \\ d\mu_{liq} &= d\mu_{vap} \end{aligned} \tag{4.4}$$

Par ailleurs, chacune des phases coexistantes est gouvernée par l'équation de Gibbs Duhem reliant son potentiel chimique à sa pression :

$$\begin{aligned} s_{vap}dT + V_{vap}dP_{vap} + d\mu_{vap} &= 0 \\ s_{liq}dT + V_{liq}dP_{liq} + d\mu_{liq} &= 0 \end{aligned}$$

où s_{gaz}, s_{liq}, V_{gaz} et V_{liq} sont les entropies molaires et les volumes molaires des deux phases.

A température constante, les équations précédentes mènent à la relation :

$$V_{vap}dP_{vap} = V_{liq}dP_{liq}$$

soit,

$$dP_{liq} = \frac{V_{vap}}{V_{liq}}dP_{vap}$$

L'équation 4.4 peut donc être réécrite de la manière suivante :

$$d(\frac{2\gamma\cos\theta}{r}) = \frac{V_{liq} - V_{vap}}{V_{liq}}dP_{vap}$$

Le volume molaire du liquide étant très petit devant celui de la vapeur, et en considérant que la vapeur se comporte comme un gaz parfait, l'équation devient :

$$d(\frac{2\gamma\cos\theta}{r}) = -\frac{RT}{V_{liq}}\frac{dP_{vap}}{P_{vap}} = -\frac{RT}{V_{liq}}d(\ln P_{vap})$$

En intégrant entre les limites $(r,\ P)$ et (∞, P_0), l'équation devient :

$$\frac{2\gamma\cos\theta}{r} = -\frac{RT}{V_{liq}}\ln(\frac{P}{P_0})$$

ou encore,

$$\ln(\frac{P}{P_0}) = -\frac{2\gamma\cos\theta}{r}\frac{V_{liq}}{RT} \tag{4.5}$$

où V_{liq} est le volume molaire de liquide adsorbé, et P_0 sa pression de vapeur saturante, qui correspond au cas où r tend vers $+\infty$.

L'équation 4.5 est conventionnellement appelée équation de Kelvin. Elle est basée sur l'approximation tacite pour l'intégration, que le volume du liquide V_{liq} est indépendant de la pression, soit que le liquide est incompressible.

De l'équation de Kelvin, il découle donc que la pression de la vapeur P au dessus d'un ménisque concave est inférieure à la pression de vapeur saturante P_0. Par conséquent, la "condensation capillaire" d'une vapeur vers sa phase liquide, a lieu dans un pore, à une pression déterminée par la valeur du rayon r de ce pore, inférieure à sa pression de vapeur saturante.

Dans le cas de l'eau, l'équation de Kelvin peut être exprimée directement en fonction de l'humidité relative ambiante RH, définie comme le rapport entre la pression de vapeur P et la pression de vapeur saturante P_0.

$$\ln(RH) = -\frac{2\gamma\cos\theta}{r}\frac{V_{liq}}{RT} \quad \text{(pores sphériques)} \tag{4.6}$$

On remarque que l'équation de Kelvin est exprimée ici pour des pores de forme sphérique. Dans le cas de pores cylindriques, on utilise dans la démonstration, la pression capillaire exprimée pour une interface cylindrique entre les phases gazeuse et liquide. L'équation de Kelvin obtenue est alors la suivante :

$$\ln(RH) = -\frac{\gamma\cos\theta}{r}\frac{V_{liq}}{RT} \quad \text{(pores cylindriques)} \tag{4.7}$$

La figure 4.11 représente pour diverses rayons de pores sphériques et cylindriques, l'humidité relative à laquelle la vapeur d'eau condense. On observe alors que des pores sphériques de rayon 1 nm sont remplis d'eau liquide dès les humidités relatives ambiantes de 30%, alors que des pores cylindriques nécessitent des humidités supérieures à 50%. Les micropores de rayons inférieurs à 1 nm sont donc constamment remplis d'eau liquide pour des humidités ambiantes habituelles de 40%.

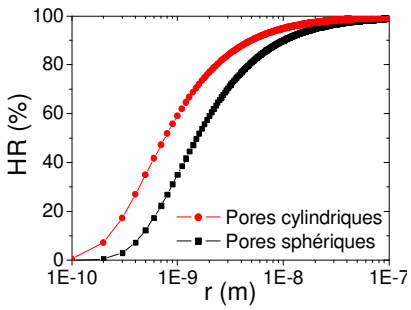

FIG. 4.11 – Représentation de l'humidité relative à laquelle l'eau condense lorsqu'elle est confinée dans un pore sphérique ou cylindrique de rayon r.

Ces observations sont capitales puisque nous verrons que l'analyse structurale des films mésoporeux est fortement perturbée par le remplissage des pores. Le contraste de diffusion, beaucoup plus faible lorsque les pores sont remplis d'eau condensée, peut laisser croire par exemple, en GISAXS qu'un film est moins bien structuré qu'un film vide d'eau. Ce phénomène réversible est donc à contrôler en imposant de faibles humidités lors de l'analyse structurale des films, et plus encore, lorsque celle ci est exploitée pour déterminer la structure poreuse des films.

Dans la suite, c'est ce phénomène d'adsorption et de désorption d'eau dans les pores, provoqué en faisant varier l'humidité relative ambiante, qui sera utilisé pour analyser la structure poreuse des films.

Isothermes d'adsorption

Les méthodes basées sur l'adsorption de gaz sont couramment appliquées pour étudier les matériaux poreux. On appelle isotherme d'adsorption la courbe caractérisant la quantité de gaz physisorbé dans le volume poreux en fonction de la proportion de gaz présent dans l'air ambiant.

La quantité P/P_0, égale à l'humidité relative dans le cas de l'eau, est cyclée entre 0 et 100%, donnant lieu à différents types d'isothermes d'adsorption selon la texture poreuse du matériau adsorbant, et de la nature des interactions adsorbant-adsorbat. L'IUPAC (International Union of Pure Applied Chemistry) [26] a proposé une classification de ces isothermes en six catégories représentées à la figure 6.24.

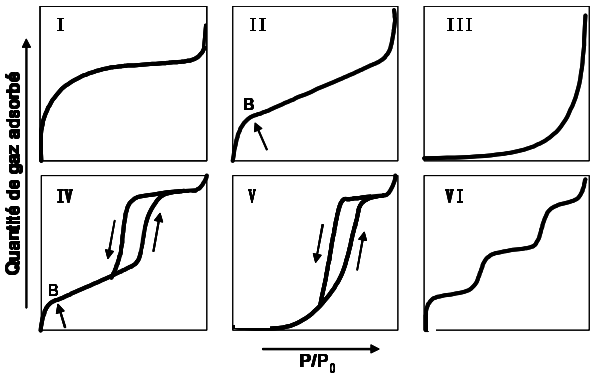

FIG. 4.12 – Classification IUPAC des isothermes de physisorption.

L'isotherme de *type I* est obtenue dans le cas des adsorbants contenant uniquement des micropores qui se remplissent à des pressions d'autant plus faibles que leur taille est petite. Elle est caractérisée par un plateau horizontal traduisant la saturation de l'adsorbant malgré l'augmentation de pression lorsque les micropores sont remplis.

L'isotherme de *type II* caractérise les matériaux non poreux et macroporeux à la surface desquels, une fois la première monocouche adsorbée en B, la couche s'épaissit progressivement. On parle d'adsorption multi moléculaire en surface.

L'isotherme de *type III* correspond aux mêmes matériaux mais dans le cas où il ne se forme pas de monocouche initiale. Ce type de courbure aux faibles pressions est en

effet observée lorsque les interaction adsorbant/adsorbable sont faibles, comme dans le cas de l'adsorption de vapeur d'eau sur une surface hydrophobe.

L'isotherme d'adsorption de *type IV*, est celle rencontrée dans le cas des matériaux mésoporeux. Aux faibles pressions elle est semblable à l'isotherme de type II, caractéristique d'un adsorption multimoléculaire à la surface des mésopores. Pour les pressions plus élevées, un palier de saturation dont la longueur est très variable traduit l'adsorption brutale par condensation capillaire. La désorption à ce stade n'est pas parfaitement réversible : on observe généralement une hystérésis de la désorption par rapport à l'adsorption.

L'isotherme de *type V* diffère de celle de type IV aux faibles pressions, indiquant l'adsorption d'un matériau mésoporeux par un adsorbant interagissant faiblement avec l'adsorbat.

Enfin, l'isotherme de *type VI*, dite à marches, a été observée dans le cas de l'adsorption par des surfaces énergétiquement homogènes, recouvertes l'une après l'autre par les couches adsorbées.

Les isothermes d'adsorption ont donc été très largement exploitées pour l'analyse de la structure poreuse des matériaux [27][28]. L'isotherme de type IV, caractéristique de l'adsorption des matériaux mésoporeux, peut être divisée en deux parties : (i) le domaine des basses pressions : de 0 à quelques dixièmes de la pression de vapeur saturante. Il correspond dans un premier temps au remplissage des micropores. Le point B présenté à la figure 6.24, est identifié par Brunauer Emmett et Teller comme la fin du recouvrement de la surface de l'adsorbant par une couche monomoléculaire [1]. L'augmentation linéaire qui succède à ce point traduit l'augmentation progressive de l'épaisseur de cette couche désormais multimoléculaire. Le domaine aux hautes pressions (ii), est constitué d'une brusque variation de la quantité adsorbée, associée à la condensation capillaire du fluide dans les mésopores. Quand la pression du gaz atteint la pression de vapeur saturante, le gaz se liquéfie et la quantité adsorbée tend vers l'infini.

Boucle d'hystérésis

L'isotherme de type IV est aussi caractérisée par sa boucle d'*hystérésis* marquant la non réversibilité de l'adsorption et de la désorption dans les mésopores. Cette irréversibilité est tout d'abord attribuée en 1911 par Zsigmondy [29], aux impuretés déplacées à l'adsorption, conduisant à des propriétés de mouillage différentes à l'adsorption et à la désorption. Devant la grande reproductibilité des résultats expérimentaux, Foster en 1932 [30], puis Cohan en 1938 [31] proposent que l'irréversibilité est due à la différence de géométrie de l'interface gaz/liquide à l'adsorption et à la désorption.

Le cas des pores cylindriques est schématisé à la figure 4.13. A l'adsorption, la géométrie du ménisque formé par le film moléculaire couvrant le pore, est cylindrique, alors qu'à la désorption, les pores se vident par une interface hémisphérique.

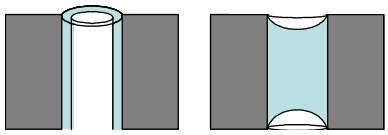

FIG. 4.13 – Représentation schématique de l'interface liquide/vapeur cylindrique à l'adsorption et hémisphérique à la désorption.

Ces deux conformations mènent à une modification de l'équation de Kelvin, en imposant pour un même rayon, un pression de condensation plus élevée que la pression de désorption.

Une autre approche permet d'expliquer l'irréversibilité de la condensation capillaire des pores sphériques, en considérant des pores de forme non régulière. Un modèle des pores en forme de bouteille est très souvent cité [27][32]. La figure 4.14 montre que le remplissage par condensation capillaire s'effectue selon à une pression liée au rayon du pore (le plus grand), alors que la vidange nécessite d'évacuer en premier la partie étroite du pore. Ce type de géométrie implique là encore que l'adsorption a lieu à des pressions plus grandes que la désorption.

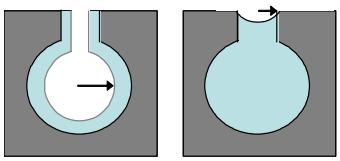

FIG. 4.14 – Illustration du modèle des pores en forme de bouteille, permettant d'expliquer l'hystérèse de non réversibilité entre l'adsorption et la désorption.

La forme des boucles d'hystérésis renseigne aussi sur certaines propriétés des structures poreuses [27]. Des branches parallèles et verticales sont souvent associées à des pores de taille régulière et indépendants. Des pores interconnectés donneront lieu à une branche d'adsorption moins raide que celle de désorption. Enfin, une grande distribution de taille de pores mène logiquement à des branches très inclinées.

Distribution de taille des pores, porosité et surface spécifique

De nombreuses théories, généralement basées sur une mesure volumétrique des isothermes, ont été développées pour atteindre ces données essentielles des structures poreuses. La distribution de taille des pores est déduite du phénomène de condensation capillaire exploitable sur les isothermes de type IV, par application de l'équation de Kelvin.

En pratique, l'exploitation de la branche de désorption de l'hystérésis est souvent privilégiée. Il a par exemple été montré que l'adsorption qui correspond à une interface gaz liquide cylindrique, peut persister, de manière métastable au delà de la pression de

coexistence. La désorption est supposée quant à elle, se produire à l'équilibre thermodynamique [33]. Par la suite, les deux branches seront observées et la cause géométrique de l'hystérèse sera envisagée pour l'analyse.

Pour remonter à la distribution réelle des tailles des pores, il faut considérer l'épaisseur t(P) adsorbée à la surface des pores avant la condensation capillaire. L'équation de Kelvin doit être modifiée en remplaçant le rayon du pore r par la variable r+t(P) [34]. Expérimentalement, la validation de l'équation de Kelvin pour décrire le phénomène de condensation capillaire dans des pores mésoscopiques se heurte donc à la difficulté d'obtenir l'épaisseur t(P). Plusieurs solutions ont été envisagées. Il est par exemple très fréquent d'extraire cette grandeur à partir d'une isotherme d'adsorption réalisée sur un substrat non poreux [35][36]. Pour les mesures volumétriques, de nombreux modèles ont été développés : la méthode BET permet de calculer le nombre N de couches adsorbées à partir de la mesure du volume de gaz adsorbé à la pression P [1]. Il en découle, la méthode t de De Boer qui conduit à l'épaisseur t de la couche [35]. Sur ce principe, les équations de Halsey et de Harkins Jura décrivent analytiquement cette épaisseur t en fonction de P [28].

Usuellement, la méthode la plus utilisée pour estimer la distribution de taille des mésopores est la méthode de Barett, Joyner et Hallenda, souvent appelée BJH [37]. Elle regroupe les résultats précédents, en considérant que l'adsorption multimoléculaire dans les mésopores se produit comme sur un surface plane, et que la loi de Kelvin s'applique dans les mésopores. La méthode BJH est une méthode de calcul complète de la distribution de taille des pores à partir de la branche de désorption de l'isotherme.

Les résultats déduits des isothermes dépendront essentiellement de la quantité physique mesurée pour caractériser l'adsorption de gaz à chaque pression. Le volume poreux d'un film étant trop faible pour être mesuré, l'adsorption et la désorption seront ici suivies par l'analyse des clichés GISAXS et des courbes de réflectivité X. L'évolution de ces mesures avec la pression relative de gaz permettront par plusieurs voies de dresser des hystérésis, à partir desquelles on accèdera à la distribution de taille de rayon de Kelvin. Puis, l'analyse du plateau de réflexion totale des courbes de réflectivité, permettra par la mesure de la densité électronique de trouver un nouveau moyen d'estimer l'épaisseur t adsorbée à la surface des mésopores avant le processus de condensation capillaire.

La porosité et la surface spécifique du film pourront aussi être extraits. La porosité sera déduite de la mesure de la densité électronique du film en fonction de l'humidité relative. La théorie BET écrite pour les mesures volumétriques, sera exploitée pour déterminer la surface spécifique. La surface poreuse est exprimée, en considérant le volume adsorbé lorsque la première monocouche est formée à la surface des pores (au point B), par la relation :

$$S_{BET} = \frac{\sigma V_{BET}}{\nu m_{couche}}$$

σ et ν sont respectivement l'aire et le volume moléculaire de l'adsorbat. Pour l'eau, σ=12.5 Å ^{2} et ν=30 Å^3. Le volume de gaz, $V_{BET,}$ nécessaire pour former une monocouche à la surface des pores sera estimé à partir du point B des isothermes. La masse de la couche déposée, m_{couche}, pourra aussi être extraite des mesures de densité électronique.

4.3.2 Aspects expérimentaux : cellule d'adsorption

L'analyse de la porosité des films par adsorption gazeuse, couplée à la mesure de la diffusion et de la réflectivité des rayons X a nécessité d'utiliser une cellule de géométrie adaptée à ces techniques d'analyse et munie de fenêtres de capton laissant passer les rayons X. La pression partielle de l'adsorbat contenu dans la cellule, doit être contrôlée, de manière à faire varier de 0 à 1 le rapport pression partielle sur pression de vapeur saturante. Il existe trois moyens de contrôler l'environnement de l'échantillon : (i) en contrôlant le mélange entre un gaz pur et un gaz saturé en adsorbat, (ii) en variant la température de l'échantillon dans un environnement saturé en adsorbat, ou (iii) en exposant l'échantillon à la vapeur pure d'adsorbat, en passant progressivement du vide à la pression de vapeur saturante de l'adsorbat (de l'ordre de quelques dizaines de millibars).

Choix de l'adsorbat

Une grande variété d'adsorbats peut être utilisée pour les mesures d'adsorption. Ils peuvent être choisis selon différents critères. Pour des contraintes expérimentales, on préfère souvent les solvants liquides et volatiles à température ambiante. Les systèmes de contrôle de la teneur en adsorbat par mesure de sa pression absolue (iii), nécessitent que sa pression de vapeur saturante soit suffisamment grande. L'adsorbat doit aussi être peu polaire, afin de minimiser les interactions chimiques avec l'adsorbant poreux. Enfin, dans notre cas, où la diffusion des rayons X est mesurée, il doit permettre de d'observer un bon contraste de diffusion entre la matrice de silice et les pores (lorsqu'ils sont pleins).

Une liste non exhaustive des adsorbats les plus couramment employés est reportée dans le tableau suivant ainsi que certaines de leurs propriétés physico-chimiques :

	$T_{ébullition}(°C)$	P_{vsat}(mbar)	Moment dipolaire (Debye)
Azote	-195.6	760 (à 77.4K)	0
Toluène	111	28 à 20°C	0.37
Ethanol	78	59 à 20°C	169
Eau	100	24 à 20°C	1.85

Dans cette étude, l'eau a été utilisée comme adsorbat. Cette molécule polaire aura probablement tendance à former des liaisons chimiques avec la surface des pores, mais cet effet n'empêchera pas d'obtenir des isothermes suffisamment reproductibles pour déterminer les propriétés poreuses des films. L'intérêt d'utiliser cet adsorbat, est qu'il est le seul à être constamment et suffisamment présent dans les conditions ambiantes habituelles, capable d'appliquer perpétuellement et naturellement des cycles d'adsorption et de désorption aux matériaux mésoporeux. Ainsi, cette étude permet non seulement d'analyser la structure poreuse des films mais aussi d'observer l'influence de la présence tacite de l'eau dans l'air, sur les structures mésoporeuses.

Cellule d'adsorption

Le système d'adsorption choisi est celui basé sur le contrôle d'un mélange entre un gaz pur et un gaz saturé en eau. Ce protocole est appliqué à température constante et à pression atmosphérique ; il est donc le plus proche des conditions réelles subies par un échantillon. La mesure de la pression relative de l'eau est obtenue par la mesure de l'humidité relative directement égale à la pression de l'eau divisée par sa pression de vapeur saturante.

Les cellules adaptées aux mesures GISAXS et de réflectivité X, contrôlée en humidité relative sont présentées à la figure 4.15.

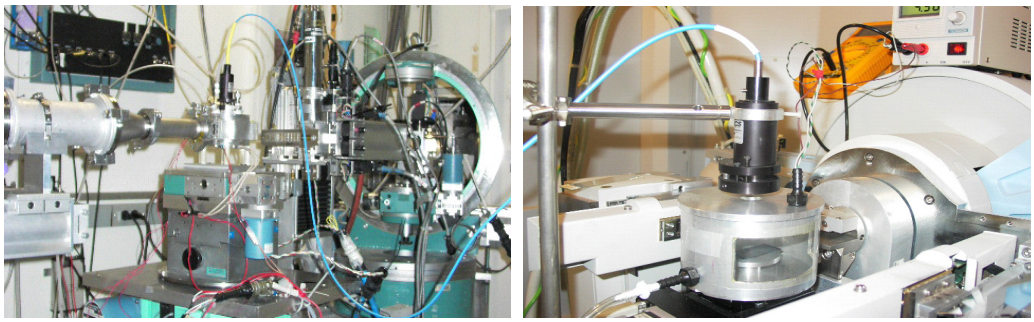

FIG. 4.15 – Cellules controlées en humidité adaptées à la ligne X22B du synchrotron de la NSLS, pour les mesures GISAXS, et au réflectomètre Xpert du laboratoire pour la réflectivité X.

Les cycles d'humidité sont effectués en saturant en premier lieu la cellule d'azote ; ce gaz pur délivré par air liquide est "sec" puisqu'il contient moins de 1% d'eau. L'augmentation de l'humidité relative est ensuite obtenue en introduisant progressivement dans la cellule le gaz "humidifié", chargé en eau après être passé à travers le liquide. La désorption, est ensuite imposée par la diminution de l'humidité relative en réintroduisant de l'azote "sec".

4.3.3 Influence de l'humidité sur les mesures de diffusion des rayons X

Les échantillons analysés sont comme précédemment les films S2D et S3D, de structures 2D et 3D hexagonales, initialement mésostructurés par le pluronic P123 et par le CTAB.

Humidité et clichés GISAXS des films mésoporeux

Les clichés GISAXS de ces films ont été faits en faisant varier l'humidité dans la cellule. La première observation concerne l'intensité des pics de Bragg caractéristiques des mésostructures. La figure 4.16 montre trois clichés GISAXS obtenus pour le film S2D à des humidités relatives croissantes. Les deux premiers clichés pris à 5 et 65% montre les pics de Bragg attendus pour les structure 2D hexagonale. Le troisième cliché, pris à

RH=80% possède les mêmes pics de Bragg, mais leur intensité est tellement diminuée que le deuxième ordre de diffusion n'est plus visible.

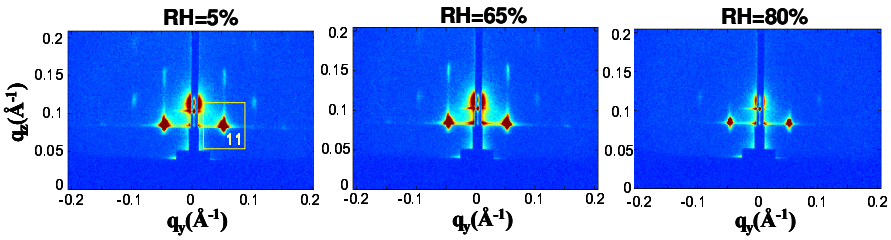

FIG. 4.16 – Clichés GISAXS du film S2D aux humidités relatives de 5, 65 et 80%.

La figure 4.17 montre les clichés GISAXS du film S3D pour les humidités de 25, 50 et 70%. Le même phénomène peut être observé, mais l'intensité des pics de Bragg diminue brutalement dès l'humidité relative de 50%, au lieu de 80% pour le film précédent.

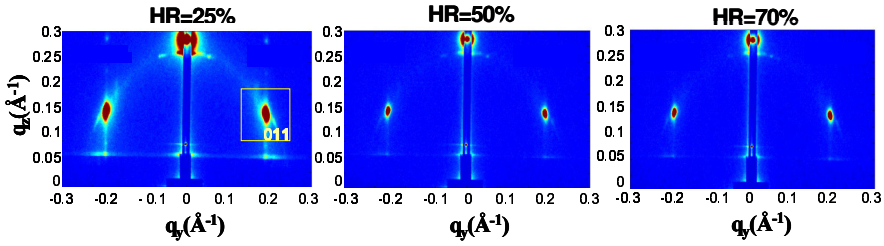

FIG. 4.17 – Clichés GISAXS du film S3D aux humidités relatives de 25, 50 et 70%.

Ce phénomène sera attribué à la condensation capillaire de l'eau dans les mésopores. Comme l'extraction des surfactants du volume mésoporeux, le remplissage des pores d'eau liquide par condensation capillaire entraîne une modification du contraste de diffusion. La diminution de l'intensité des pics de Bragg est expliquée par le fait que le contraste de densité électronique entre la matrice de silice (ρ_{SiO_2}=0.662 $e^-/\AA^3$) et les mésopores, est ici plus faible quand les pores sont remplis d'eau liquide (ρ_{H_20}=0.334 $e^-/\AA^3$).

Il a aussi été possible d'observer que cette adsorption d'eau dans les mésopores est réversible. En diminuant l'humidité relative dans la cellule, l'intensité des pics de Bragg des clichés GISAXS réaugmente tout aussi brutalement, pour les même gammes d'humidités relatives. La figure 4.18 montre l'évolution de l'intensité intégrée autour du premier pic de Bragg (indéxé 11 et 011 aux figures 4.16 et 4.17), au cours d'un cycle complet d'humidité. On observe ici l'adsorption et la désorption de l'eau dans les mésopores des films S2D et S3D.

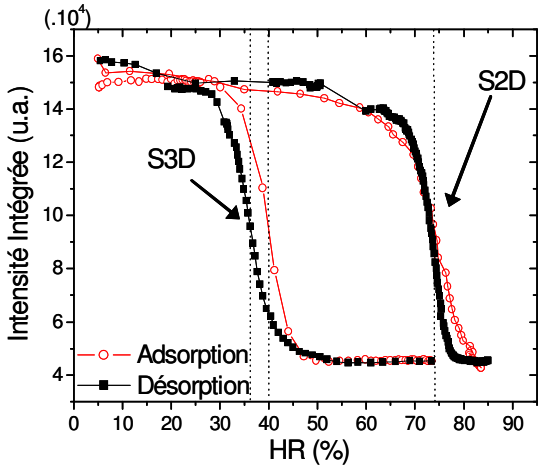

FIG. 4.18 – Evolution de l'intensité GISAXS intégrée autour du premier pic de Bragg au cours d'un cycle d'humidité.

Ces isothermes d'adsorption et de désorption ne sont pas de la même forme que celles répertoriées par l'IUPAC. La grandeur mesurée ici, n'est pas caractéristique de la quantité de gaz adsorbé mais du contraste de diffusion. Il est donc impossible de distinguer les zones de remplissage des micropores et d'adsorption multimoléculaire. Les pics de Bragg étant dus à la diffusion des mésopores, ces isothermes ne permettent d'observer que le remplissage des mésopores par condensation capillaire. On retrouve cependant les boucles d'hystérésis prédites par l'IUPAC.

Ces isothermes permettent alors, en appliquant la relation de Kelvin, de calculer la distribution du rayon des pores, aussi appelée distribution de taille des pores. Il s'agit alors d'exprimer l'intensité intégrée autour des pics de Bragg en fonction du rayon de Kelvin, puis de dériver la fonction obtenue. Les isothermes d'adsorption offrant des pentes importantes lorsque le remplissage des pores a lieu, la dérivée présentera un pic pour les rayons des pores se remplissant d'eau liquide. Les rayons de Kelvin r_k, ainsi calculés sont abusivement appelés rayons des pores, puisqu'ils ne tiennent pas compte de l'épaisseur t d'eau présente à la surface du pore avant la condensation et après l'évaporation. Les rayons r_k obtenus sont donc légèrement inférieurs aux rayons réels des mésopores. La figure suivante 4.19 montre les distributions de tailles de pores pour les échantillons S2D et S3D. Celles-ci ont été obtenues en exprimant l'intensité intégrée en fonction des rayons de Kelvin relié à chaque humidité par l'équation de Kelvin, puis en dérivant l'intensité par rapport à r_k. Ainsi les humidités pour lesquelles l'intensité diffusée diminue rapidement, correspondent aux rayons de pores les plus présents dans le film.

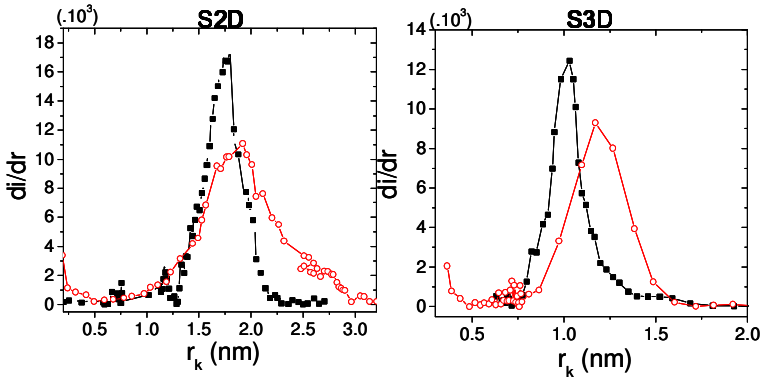

FIG. 4.19 – Distributions de tailles des pores calculées à partir des branches d'adsorption et de désorption des isothermes mesurées en GISAXS.

Pour le film S2D, l'équation de Kelvin est appliquée en considérant une interface liquide/vapeur cylindrique à l'adsorption et à la désorption. Les distributions de rayons de pores obtenues sont respectivement centrées autour de 1.9±0.1 et de 1.7±0.1 nm. Pour le film S3D, on obtient en appliquant l'équation de Kelvin pour des pores sphériques, des distributions centrées autour de 1.2±0.1 et de 1±0.1 nm à l'adsorption et à la désorption. Ces valeurs sont d'un bon ordre de grandeur comparées à celles obtenues précédemment par l'analyse des courbes de réflectivité (2.65 et 1.25 nm dans la direction z, respectivement pour les films S2D et S3D), si on considère que la différence est expliquée par la couche d'eau présente à la surface des pores, non prise en compte dans ce calcul.

On observe par ailleurs, que dans le cas du film S3D, que les mésopores peuvent se remplir d'eau à des humidités suffisamment faibles pour être fréquemment atteintes dans des conditions hygrométriques normales. Le paramètre humidité relative est donc essentiel à contrôler pour les matériaux mésoporeux, sans quoi les pores peuvent se remplir et se vider d'eau à mesure que les conditions hygrométriques ambiantes changent. Aussi, lors de l'analyse structurale des films, des clichés GISAXS dont les pics de Bragg sont peu intenses, ne signent pas nécessairement des films peu ou mal structurés en moyenne, mais des films simplement remplis d'eau selon la taille des pores et l'humidité relative ambiante.

Cycles d'humidité en mesurant la réflectivité X des films

Comme pour les mesures faites en GISAXS, les courbes de réflectivité permettent de suivre l'adsorption et la désorption d'eau dans les pores. La figure 4.20 montre les courbes de réflectivité à basse et à haute humidité pour les films S2D et S3D.

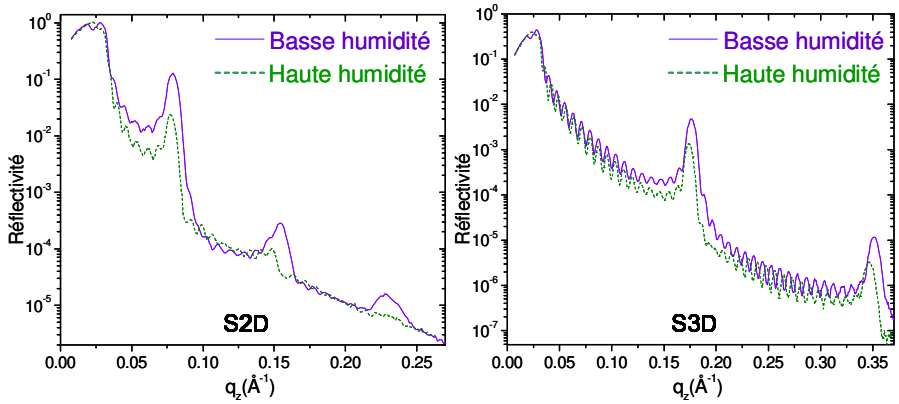

FIG. 4.20 – Courbes de réflectivité des films S2D et S3D mesurées à basse et à haute humidité.

Pour les deux films on observe là aussi que l'augmentation de l'humidité relative entraîne la diminution de l'intensité des pics de Bragg, attribuée au remplissage des mésopores. Le plateau de réflexion totale est aussi modifié par les variations d'humidité. Ces perturbations des courbes de réflectivité seront exploitées pour analyser la structure poreuse des films.

Analyse de l'intensité des pics de Bragg La figure suivante (4.21) montre pour le film S2D l'évolution du premier pic de Bragg en fonction de l'humidité au cours d'un cycle complet. Représentée ici en échelle linéaire, l'intensité des pics de Bragg est diminuée d'un facteur 10 par le remplissage des mésopores lorsque l'humidité relative est proche de 75%.

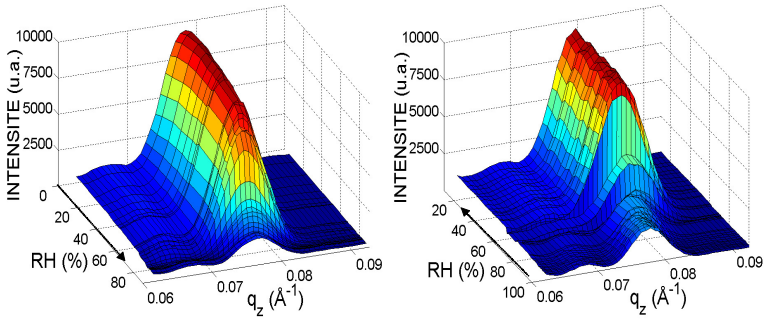

FIG. 4.21 – Représentation du premier pic de Bragg mesuré en réflectivité, en fonction de l'humidité, pour le film S2D.

Comme précédemment, l'intensité autour de ce premier pic de Bragg représentée en fonction de l'humidité donne une boucle d'hystérésis caractéristique de la condensation capillaire dans les mésopores. Ainsi, l'analyse par la théorie de Kelvin mène à une nouvelle distribution de taille des pores.

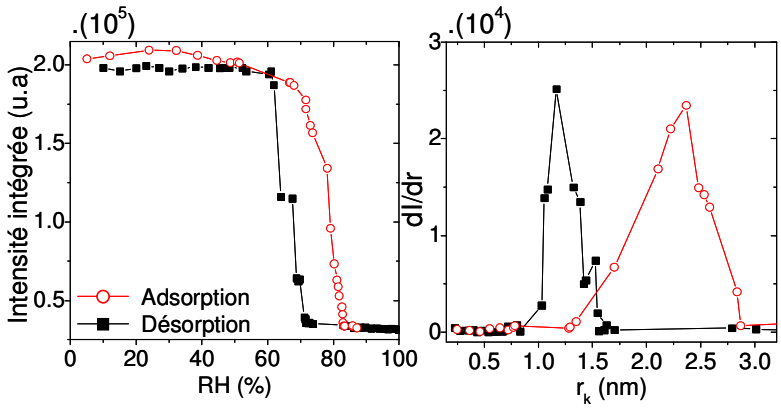

FIG. 4.22 – Intensité intégrée autour du premier pic de Bragg des courbes de réflectivité (a). Distribution de tailles de pores calculées pour le film S2D, en considérant une interface liquide/vapeur cylindrique à l'adsorption et à la désorption (b).

La branche de désorption conduit à une distribution de rayons de pores centrée autour de 1.25±0.1 nm alors que la branche d'adsorption est centrée autour de 2.25±0.1 nm. En faisant l'hypothèse que la grande largeur de l'hystérèse peut être expliquée ici, par une géométrie d'interface liquide/gazeuse, différente à l'adsorption et à la désorption, la distribution de taille des pores peut être recalculée. En considérant une interface cylindrique à l'adsorption et hémisphérique à la désorption, on obtient les distributions de taille de pores suivantes :

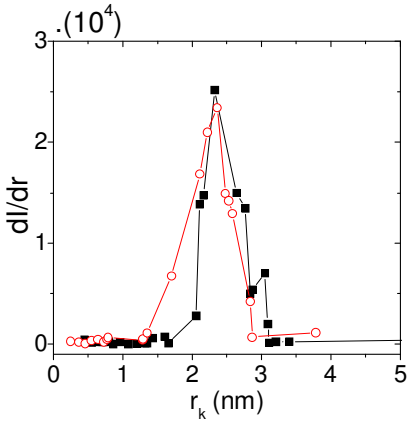

FIG. 4.23 – Distribution de tailles de pores calculées pour le film S2D, en considérant une interface liquide/vapeur cylindrique à l'adsorption, et hémisphérique à la désorption.

Les distributions à l'adsorption et à la désorption sont désormais proches et respectivement centrées autour de 2.25±0.1 et 2.5±0.1 nm. Ce résultat, cohérent avec les tailles de pores obtenues par l'analyse des courbes de réflectivité, confirme dans ce cas, que la largeur de l'hystérésis peut être attribuée à la différence de géométrie de

l'interface liquide/vapeur à l'adsorption et à la désorption.

Les mêmes expériences ont été effectuées sur le film S3D. Le remplissage des mésopores, marqué par la chute d'intensité des pics de Bragg, a lieu pour ce film aux humidités proches de 50%. L'évolution du premier pic de Bragg avec l'humidité, l'hystérèse ainsi que les distributions de taille de pores déduites, sont présentés à la figure 4.24.

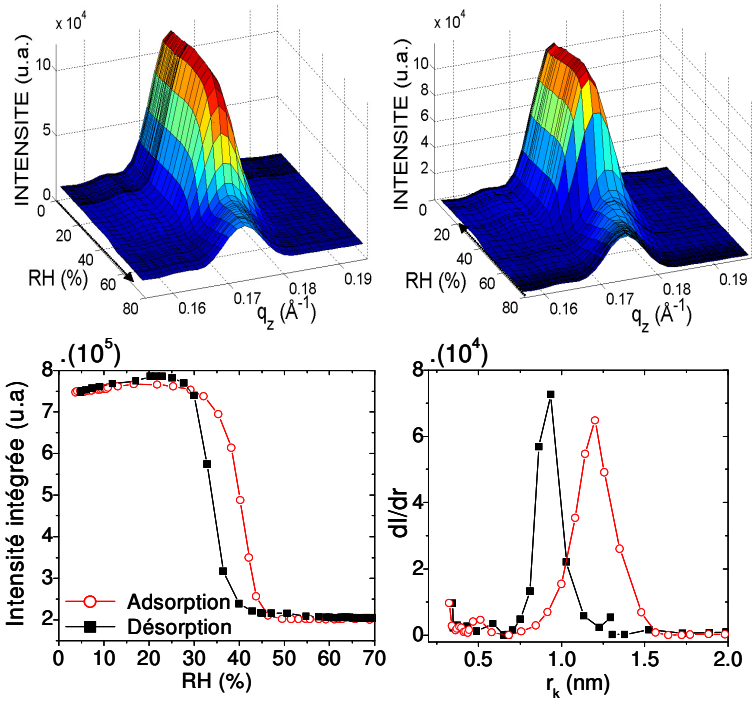

FIG. 4.24 – Représentation du premier pic de Bragg mesuré en réflectivité, en fonction de l'humidité, pour le film S3D, intensité intégrée autour du premier pic de Bragg des courbes de réflectivité, et des distributions de tailles de pores calculées.

On obtient par application de la loi de Kelvin pour les pores sphériques, une distribution de taille de pores centrée autour de 1.25±0.1 nm à l'adsorption et autour de 0.9±0.1 nm à la désorption. On obtient donc les mêmes ordres de grandeur de tailles de pores que par l'analyse des clichés GISAXS et des courbes de réflectivité.

Analyse de l'angle critique de réflexion totale Le plateau de réflexion totale permet aussi de suivre l'adsorption et la désorption de l'eau dans les mésopores. La porosimétrie X [38][39] est en effet basée sur l'analyse de la densité électronique des films par la mesure de l'angle critique de réflexion totale. Cette méthode très récemment décrite par le NIST [12] comme une métrologie à part entière, consiste à déterminer la porosité des films par analyse du vecteur de transfert critique, q_c, d'un matériau vide et rempli d'un solvant. Cette méthode a donc pu être appliquée à nos matériaux.

La figure 4.25a montre le plateau de réflexion totale et ainsi, l'évolution de l'angle critique du film S3D pour différentes humidités croissantes. L'angle critique étant di-

rectement relié à la densité électronique du film, un cycle complet d'humidité a pu être représenté en fonction de cette grandeur, donnant lieu à l'isotherme présentée à la figure 4.25b.

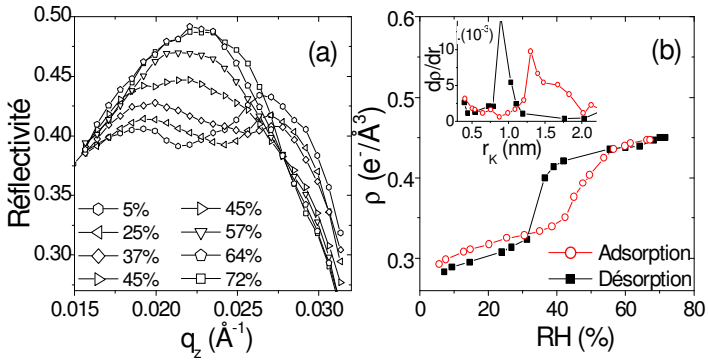

FIG. 4.25 – Plateau de réflexion totale à différentes humidités relatives croissantes (a). Densités électroniques calculées à chaque étape d'un cycle d'adsorption et de désorption d'eau, et distributions de tailles de pores déduites (b).

L'isotherme obtenue est cette fois directement caractéristique de la quantité de solvant adsorbée. Elle peut donc être assimilée à une isotherme de type IV répertoriée par l'IUPAC pour les matériaux mésoporeux.

L'analyse de la porosité par la mesure de l'indice de réfraction des films en ellipsométrie est aussi très fréquemment étudiée. A titre de comparaison, la mesure de l'indice de réfraction a été faite simultanément en interférométrie optique. La mesure précise de l'épaisseur du film grâce aux franges de Kiessig sur les courbes de réflectivité, permet en effet de déterminer sans ambiguïté l'indice de réfraction en interférométrie optique. La figure 4.26 montre l'évolution de l'indice de réfraction mesurés lors du même cycle d'humidité, ainsi que les distributions de tailles de pores calculées. On remarque ici la très faible valeur de l'indice optique de ces matériaux.

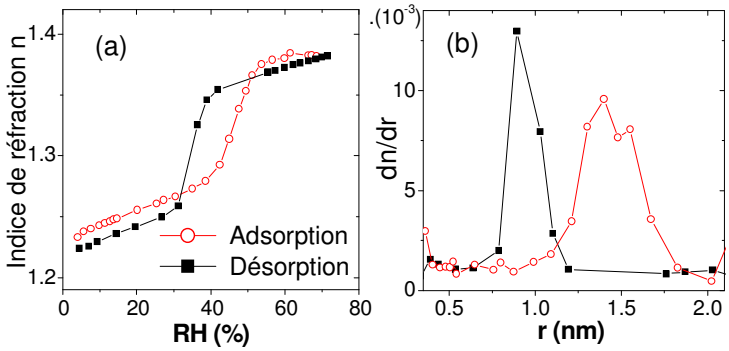

FIG. 4.26 – Indice de réfraction mesuré au cours du même cycle d'humidité (a) et distributions de tailles de pores déduites (b).

On observe que les mesures simultanées de la densité électronique et de l'indice de réfraction mènent aux mêmes isothermes et donc aux mêmes distributions de taille de pores. L'adsorption donne une taille de pore centrée autour de 1.4±0.1 nm tandis que la désorption donne une valeur proche de 0.9±0.1 nm.

La mesure de la densité électronique présente l'avantage d'être directement caractéristique de la quantité de solvant adsorbé par la matériau. La théorie BET qui permet de remonter à une estimation de la porosité et de la surface spécifique, est de ce fait applicable. Ainsi, les densités électroniques relevées à différents stades de l'isotherme permettront d'analyser quantitativement la structure poreuse du film.

On observe par ailleurs, que les mesures en réflectivité mènent à des boucles d'hystérésis plus larges que les mesures en GISAXS. Or, seul le temps de mesure à chaque humidité, diffère entre les deux protocoles. Les clichés GISAXS étaient comptés 10 secondes, alors que la mesure des pics de Bragg et des plateaux de réflexion totale à chaque humidité, nécessite une minute de comptage. L'irréversibilité de la condensation capillaire semble donc amplifiée lorsque le système reste plus longtemps à chaque humidité. Ce phénomène peut être attribué au fait que l'état d'équilibre n'est pas atteint à chaque humidité. Des études faites par le NIST [12], ont montré que la largeur des hystérèse est en effet dépendante du temps de stabilisation dans chaque état. Pour un solvant ne provoquant pas de chimisorption comme le toluène, ils observent que seule la branche de désorption est dépendante du temps. Ils fixent alors à 30 min le temps nécessaire au système pour se stabiliser dans un état d'équilibre, bien qu'ils observent que les mesures ne sont toujours pas complètement stables après 2 jours. L'hystérèse est donc un phénomène dynamique puisque elle s'élargit quand le temps d'analyse augmente.

De plus, du fait que l'eau soit une molécule polaire, elle est susceptible de former des liaisons chimiques avec la surface de silice, modifiant ainsi la matrice mésoporeuse après l'adsorption. On observe en particulier, que les distributions de taille de pores données par la désorption sont d'autant plus faibles que le temps d'analyse est long. Ceci pourrait donc être la conséquence d'une couche d'eau à la surface des mésopores partiellement chimisorbée, et donc plus difficile à évaporer à la désorption.

4.3.4 Analyse de la structure poreuse

En plus d'observer l'influence de l'humidité relative sur les structures, l'adsorption de l'eau dans les films permet d'analyser leur porosité. L'analyse des résultats, et particulièrement de ceux basés sur la mesure de la densité électronique des films permet de remonter non seulement à une estimation de la taille de pores mais aussi à leur porosité et à leur surface spécifique. Les calculs concerneront le film S3D pour lequel une isotherme d'adsorption en mesurant la densité électronique a été mesurée.

Détermination de la porosité

Si l'on considère le matériau entre deux états d'adsorption i et j, alors la variation du nombre d'électrons $(Ne_j^- - Ne_i^-)$ compris dans le film entre ces 2 états est égale au nombre d'électrons de l'eau adsorbée Ne_{eau}^- dans le volume rempli entre ces deux états :

$$(Ne_j^- - Ne_i^-) = Ne_{eau}^-$$

Or ce nombre d'électrons de l'eau remplissant le volume poreux V_p entre i et j peut être exprimé en fonction de la densité électronique de l'eau ρ_{eau} :

$$Ne^-_{eau} = \rho_{eau} V_p \quad \text{d'où} \quad (Ne^-_j - Ne^-_i) = \rho_{eau} V_p$$

En divisant par le volume total du film V_{film}, on obtient l'expression suivante :

$$\frac{(Ne^-_j - Ne^-_i)}{V_{film}} = \rho_{eau} \frac{V_p}{V_{film}}$$

Soit encore :

$$\Phi_p^{i-j} = \frac{\rho_j - \rho_i}{\rho_{eau}}$$

où Φ_p^{i-j} est le fraction de volume remplie entre les états i et j, et où ρ_j et ρ_i sont les densités électroniques du film mesurées aux états i et j, et où ρ_{eau}=0.334±0.005 e$^-$/Å^3. L'incertitude sur les densités électroniques ρ_j et ρ_i sera par la suite estimée à 0.005 e$^-$/Å^3.

Ainsi, en identifiant sur l'isotherme d'adsorption les portions correspondant à l'adsorption des différentes catégories de pores, il est possible de remonter simplement à la microporosité et à la mésoporosité.

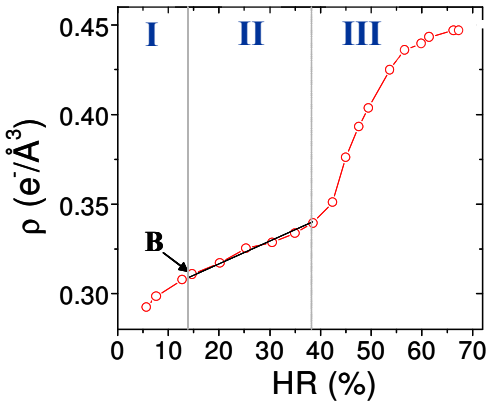

FIG. 4.27 – Isotherme d'adsorption du film S3D, obtenue en mesurant la densité électronique moyenne du film. Les domaines de remplissage des micropores (I), d'adsorption multimoléculaire (II) et de condensation capillaire (III) sont représentés.

Les domaines de remplissages I, II et III, présentés à la figure 4.27, sont identifiés et délimités en s'appuyant sur la description IUPAC des isothermes de type IV attribuées aux phases de remplissages de matériaux micro et mésoporeux [26].

Le domaine I correspond au remplissage des micropores. Il est en principe délimité par la pression nulle et par le point B pour lequel l'isotherme devient linéaire en marquant le début de l'adsorption multimoléculaire. Ce domaine est difficile à observer dans notre cas puisque un vide primaire aurait été nécessaire pour atteindre une humidité relative nulle. Cependant, en s'appuyant sur les points mesurés il est possible d'exprimer la fraction volumique de micropores Φ_{micro}^{rempli} remplis lors de cette expérience. Ainsi,

on trouve :

$$\Phi_{micro}^{rempli} = \frac{0.31 - 0.29}{0.334} = 6 \pm 3\%$$

En extrapolant la courbe mesurée, et en estimant approximativement que la densité électronique à HR=0% serait de 0.278 $e^-/Å^3$, on peut estimer une microporosité totale Φ_{micro} de l'ordre de :

$$\Phi_{micro} = \frac{0.31 - 0.278}{0.334} = 9.5 \pm 3\%$$

Les domaines II et III présentés à la figure 4.27, correspondent respectivement à l'adsorption multimoléculaire à la surface des mésopores et à la condensation capillaire. La mésoporosité $\Phi_{méso}$ qui se remplit au cours de ces deux domaines est donc la suivante :

$$\Phi_{méso} = \frac{0.444 - 0.31}{0.334} = 40 \pm 3\%$$

Le domaine aux plus hautes humidités semble montrer que la quantité d'eau adsorbée continue d'augmenter. Cette augmentation peut être attribuée à deux phénomènes : l'eau est adsorbée à la surface du film, entraînant ainsi l'augmentation de l'épaisseur totale, ou bien l'eau continue d'être insérée dans le volume poreux entrainant ainsi un gonflement global du film. Il est impossible de trancher entre ces deux explications en observant l'évolution de l'épaisseur totale du film, puisqu'elle est augmentée dans les deux cas. Cependant, nous verrons dans le chapitre suivant que l'évolution du paramètre de maille permet d'observer un gonflement du film aux hautes humidités.

La micro et la mésoporosité ont ainsi pu être distinguées par l'analyse de l'adsorption d'eau dans les films mésoporeux. On obtient ainsi une porosité totale de 49.5%, ce qui est en bon accord avec les résultats obtenus précédemment pour ce film par l'analyse quantitative des courbes de réflectivité X.

Surface spécifique et épaisseur t à la surface des mésopores

La théorie BET écrite pour les mesures volumétriques des isothermes, peut être exploitée pour déterminer la surface spécifique des films, à partir des mesures de densité électronique. La surface poreuse est exprimée, en considérant le volume adsorbé V_{BET} lorsque la première monocouche est formée à la surface des pores, par la relation :

$$SS\ (m^2/m^3) = \frac{\sigma V_{BET}}{\nu V_{film}} \qquad \text{et} \qquad SS\ (m^2/g) = \frac{\sigma V_{BET}}{\nu m_{film}}$$

σ et ν sont respectivement l'aire et le volume moléculaire de l'adsorbat. Pour l'eau, σ=12.5Å ^{2} et ν=30Å^3. V_{film} et m_{film} sont le volume et la masse du film lorsque celui ci est vide d'eau, soit en principe à une humidité relative nulle.

Le volume $V_{BET,}$ est défini comme étant le volume nécessaire pour former une monocouche à la surface des mésopores. En pratique, la théorie BET néglige l'influence de la microporosité et considère que V_{BET} est le volume adsorbé au point B des isothermes.

Or d'après la formule énoncée précédemment pour la fraction de volume poreux entre deux état d'adsorption, on peut exprimer le volume V_{BET} en fonction des densités

électronique mesurées à HR=0%, ρ_0, et au point B, ρ_B :

$$V_{BET} = \frac{\rho_B - \rho_0}{\rho_{eau}} V_{film}$$

La masse du film vide d'eau, m_{film}, pourra aussi être extraite des mesures de densité électronique, en considérant qu'elle est égale à la densité massique μ_{film} du film, multipliée par le volume du film V_{film}. La densité massique du film de silice s'exprime à son tour en fonction de la densité électronique par la relation :

$$\mu_{film} = \rho_0 \frac{\sum_k n_k M_k}{N \sum_k n_k Z_k}$$

On obtient ainsi les expressions suivantes pour la surface spécifique :

$$SS\ (m^2/m^3) = \frac{\sigma}{\nu} \frac{\rho_B - \rho_0}{\rho_{eau}} \qquad \text{et} \qquad SS\ (m^2/g) = \frac{\sigma}{\nu} \frac{\rho_B - \rho_0}{\mu_{film} \rho_{eau}}$$

En prenant comme précédemment ρ_B=0.31 et ρ_0=0.278 $e^-/Å^3$, μ_{film} est trouvée égale à 1924 kg/m^3, et la surface spécifique obtenue est :

$$SS = (399 \pm 125).10^6\ m^2/m^3 \qquad \text{et} \qquad SS = 432 \pm 65\ m^2/g$$

Ces résultats sont en parfait accord avec les valeurs extraites de l'analyse quantitative des courbes de réflectivité pour le film S3D.

L'épaisseur t de la couche adsorbée à la fin de l'adsorption multi moléculaire peut aussi être estimée. On considère dans une premier temps que l'épaisseur t est égale au volume, V_{II}, adsorbée au cours du domaine II présenté à la figure 4.27, divisée par la surface mésoporeuse $S_{méso}$.

Le volume V_{II} et la surface mésoporeuse $S_{méso}$ sont donnés par les relations :

$$V_{II} = \frac{\rho_{II} - \rho_B}{\rho_{eau}} V_{film} \qquad \text{et} \qquad S_{méso} = \frac{SS(m^2/m^3)}{V_{film}}$$

où ρ_{II}=0.336 $e^-/Å^3$ est la densité électronique du film à la fin de l'adsorption multimoléculaire.

L'épaisseur t est donc donnée par :

$$t = \frac{\rho_{II} - \rho_B}{SS(m^2/m^3)\rho_{eau}} = \frac{\nu}{\sigma} \frac{\rho_{II} - \rho_B}{\rho_B - \rho_0}$$

Cette dernière expression de l'épaisseur t est très simple et rapide à appliquer sur une isotherme mesurée à partir de la densité électronique. On obtient ici t=0.19±0.07 nm, qui rajoutée au rayon de Kelvin donne le rayon réel des pores. Dans le cas étudié ici, l'isotherme d'adsorption avait permis de calculer une distribution de rayons de Kelvin centrée autour de r_k=1.4±0.1 nm. L'estimation de l'épaisseur t conduit donc à estimer, qu'à l'adsorption, la distribution réelle de taille de pore est centrée autour de r=1.59±0.17 nm.

Taille et forme des pores

Les distributions de rayons de Kelvin calculées à partir des différentes isothermes donnent des résultats cohérents entre eux, et cohérents avec ceux extraits de l'analyse quantitative des courbes de réflectivité. Ces résultats sont cependant difficiles à interpréter précisément. En effet, les distributions sous-estiment la tailles des pores puisqu'elles ne prennent pas en compte en premier lieu l'épaisseur t adsorbée avant la condensation capillaire. Nous avons vu que cette épaisseur t peut finalement être extraite des isothermes obtenues en mesurant la densité électronique, mais elle reste inconnue pour les isothermes obtenues en mesurant les intensités des pics de Bragg.

Par ailleurs, l'hystérésis entre l'adsorption et la désorption, due à la fois à la différence de géométrie de ces phénomènes et à leur dynamique, ajoute des incertitudes supplémentaires dans l'estimation des tailles de pores. De plus, le calcul de ces distributions est basé sur l'hypothèse que les pores sont de forme sphérique ou cylindrique, alors que, comme cela a été exploré précédemment, les pores peuvent être considérés comme ellipsoïdaux à cause de l'écrasement des films. L'équation de Kelvin peut être modifiée pour tenir compte de la géométrie elliptique des pores, mais cela impliquerait d'introduire un paramètre supplémentaire dans les équations. Les ellipsoïdes sont en effet nécessairement décrites par deux paramètres, là où un cercle ou une sphère sont complètement décrits par leur rayon. Ainsi, il faut considérer que les tailles de pores obtenues correspondent au rayon moyen des pores distordus.

Toutes ces considérations mènent à exploiter les résultats avec précaution. On ne peut exprimer que des rayons de pores moyens à l'adsorption et à la désorption.

Pour le film S3D, de symétrie 3D hexagonale, on retiendra un rayon de Kelvin moyen à l'adsorption de l'ordre de 1.3 nm auquel se rajoute une épaisseur t de l'ordre de 0.2 nm, donc un rayon de pore moyen de 1.5 nm. Ce diamètre de l'ordre de 3 nm est proche du diamètre moyen trouvé égal à 3.65 nm en réflectivité (en considérant les pores distordus).

Pour le film S2D, de symétrie 2D hexagonale, on retiendra un rayon de Kelvin moyen de l'ordre de 2.5 nm auquel se rajoute une épaisseur t non mesurée ici. Ce résultat mène à un diamètre moyen de pore supérieur à 5 nm, ce qui est cohérent avec un diamètre moyen de 8.05 nm obtenus en réflectivité.

Deux méthodes ont été testées pour analyser la structure poreuse des films minces mésoporeux. Dans un premier temps, il a été montré que la simple analyse quantitative des courbes de réflectivité permet, en calculant le profil de densité électronique des films de remonter à leur porosité. En combinant ces résultats avec les mesures GISAXS, il a été possible de confirmer que les mésopores obtenus sur films minces, sont distordus. Il a été possible de déterminer les paramètres des sections ellipsoïdales de ces pores, puis en considérant ces formes, de calculer des valeurs de surface spécifique cohérentes pour de tels réseaux mésoporeux. Cette nouvelle méthode pour caractériser la porosité des films, est très efficace mais est cependant limitée à l'analyse des films dont la porosité organisée peut être modélisée par un empilement de couches dans la direction perpendiculaire au substrat.

Etant applicable quelque soit la structure poreuse, la méthode d'analyse par adsorption et désorption d'un gaz, a été appliquée aux films. Il a été observé pour la première fois que l'adsorption dans les mésopores pouvait être observée par l'analyse

des pics de diffusion de Bragg. Puis, l'analyse plus conventionnelle de l'angle critique de réflexion totale et donc de la densité électronique, a aussi été effectuée. Elle a permis de mettre en place une méthode de calcul de la porosité, de la surface spécifique et aussi de l'épaisseur t adsorbée sur la surface mésoporeuse avant la condensation capillaire.

Les isothermes ont aussi conduit au calcul de la taille des pores par l'application de la loi de Kelvin. Cependant, l'adsorption et la désorption étant des phénomènes thermodynamiques, ils nécessitent de fixer un certain nombre de paramètres, tels que la température et le temps d'analyse ou encore de considérer que l'angle de contact de l'eau sur la silice dans un milieu confiné est similaire à celui connu.

Par ailleurs il a été vu que la connaissance préalable de la structure poreuse est nécessaire, pour faire les bonnes approximations dans le calcul de la taille des pores. La forme des pores, ainsi que la géométrie de l'interface liquide/vapeur à l'adsorption et à la désorption doivent être connues pour calculer les distributions de tailles de pores mais aussi pour comprendre et expliquer la non réversibilité des processus d'adsorption et de désorption. Malgré ces contraintes des résultats cohérents en terme de porosité, surface spécifique et taille de pores ont pu être obtenus par les deux méthodes.

Les observations faites lors des cycles d'adsorption et de désorption dans les films mésoporeux sont par ailleurs capitales, puisqu'en utilisant l'eau comme adsorbat, les mécanismes de mouillage des films en fonction de l'humidité relative ont pu être mis en évidence. Il apparaît en effet, que dans des conditions hygrométriques habituelles, les systèmes mésoporeux sont susceptibles de se remplir d'eau liquide. Selon les dimensions des pores mis en jeu, des humidités relatives ambiantes normales suffisent à constamment remplir la microporosité d'eau et, de faibles fluctuations, peuvent provoquer des cycles d'adsorption-désorption successifs dans les mésopores.

Il a par ailleurs été montré que la coexistence des phases liquide et gazeuse dans les pores, implique des pressions capillaires gigantesques. De plus, l'eau étant une molécule polaire, est susceptible de former des liaisons chimiques avec la surface des murs de silice, provoquant ainsi une fragilisation progressive des murs de silice. Cette chimisorption, en plus de la physisorption attendue, se rajoute alors aux fortes contraintes de pressions capillaires pour fragiliser mécaniquement la matrice mésoporeuse. Les films doivent donc être conservés à l'abri de l'humidité, voire dans le vide pour préserver la stabilité de leur structure poreuse. La partie suivante est consacrée à l'observation et à l'étude des propriétés mécaniques des films.

Bibliographie

[1] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, J. Amer. Chem. Soc., 60 (1938) 309-19.

[2] M.P. Petkov, M.H. Weber, K.G. Lynn, K.P. Rotbell, S.A. Cohen, Appl. Phys. Lett., 74 (1999) 2146.

[3] T.L. Dull, W.E. Frieze, D.W. Gidley, J.N. Sun, A.F. Fee, J. Phys. Chem. B, 105 (2001) 5138.

[4] C. Flannery, C. Murray, Thin Solid Films, 338 (2001) 1.

[5] A. Ayral, A. El Mansouri, M.P. Vieira, C. Pilon, J. Mater. Sc. Lett., 17 (1998) 883.

[6] H. Yanazawa, H. Mastunaga, H. Itoh, J.Vac. Technol. B 20 (2002) 1833.

[7] H.J. Lee, E.K. Lin, H. Wang, W.L. Wu, W. Chen, E.S. Moyer, Chem. Matter., 14 (2002) 1845.

[8] E.K. Lin, H. Lee, B.J. Bauer, H. Wang, J.T. Wetzel, W. Wu, Low dielectric constant materials for IC applications, Eds. P.S. Ho, J. Leu, W.W. Lee, New York, Springer publishing, (2002).

[9] W. Wu, W. E. Wallace, E. K. Lin, G. W. Lynn, C. J. Glinka, E. T. Ryan, H. Ho, J. Appl. Phys., 87 (2000) 1193.

[10] M.R. Baklinov, K.P. Mogilkinov, Optica Applicata 30 (2000) 491.

[11] C. Murray, C. Flannery, I. Steiter, S.E. Schulz, M.R. Baklinov, K.P. Mogilkinov, C. Himcinschi, M. Friedrich, D.R.T. Zahn, T. Gessner, Microelectron. Eng., 60 (2002) 133.

[12] C.L. Soles, H.J.Lee, E.K. Lin, W.L. Wu, "Pore Characterization in low-k thin films using X-ray porosimetry", Practice guide, Special Publication 960-13, NIST recommended, Washington (2004).

[13] B. D. Vogt, R. R. Pai, H. Lee, R. C. Hedden, C. L. Soles, W. Wu, E. K. Lin, B. J. Bauer, J. J. Watkins, Chem Mater., 17 (2005) 1398.

[14] A. Bourgeois, A. Brunet Bruneau, S. Fisson, B. Demarets, D. Grosso, F. Cagnol, C. Sanchez, Thin Solid Films, 447 (2004) 46-50.

[15] S. Dourdain, J.F. Bardeau, M. Colas, A. Mehdi, B.M. Ocko, A. Gibaud, Appl. Phys. Lett., 86 (2005) 113108.

[16] S. Dourdain, A. Mehdi, J.F. Bardeau, Thin Solid Films, 495 (2006) 205.

[17] K.Y. Huang, Z.P. He, H.J. Chao, Thin Solid Films, 495 (2006) 197.

[18] M.Imperor Clerc, P. Davidson, A. Davidson, J. Am. Chem. Soc., 122 (2000) 11925.

[19] C.G. Göltner, B. Smarsly, B. Burton, M. Antonietti, Chem. Mater. 13 (2001) 1617.

[20] A. Gibaud, S. Dourdain, G. Vignaud, Appl. Surf. Sc., in Press.

[21] S. Dourdain, A. Gibaud, Appl. Phys. Lett., 87 (2005) 223105.

[22] L.D. Gelb, K.E. Gubbins, R. Radhakrishnann, M. Sliwinska-Bartkowiak, Rep. Prog. Phys., 62 (1999) 1573.

[23] P. S. Laplace, "Mécanique Céleste", Suppl.Book 10, (1805).

[24] T.Young, "Miscellaneous Works", ed. Peacock, Londres, 1 (1855) 418.

[25] W.T. Thomson (Lord Kelvin), Phil Mag., 42 (1871) 448.

[26] K.S.W. Sing, D.H. Evertt, R.A.W. Hual, L. mocsou, R.A Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemienievska, IUPAC, Pure Appl. Chem., 57 (1985) 603.

[27] S.J. Gregg, K.S.W. Sing, "Adsorption, Surface Area and Porosity", London Academic Press, (1982).

[28] F. Rouquerol, L. Luciani, P. Llewellyn, R. Denoyel, J. Rouquerol, "Texture des matériaux pulvérulents et poreux", Ed Techniques de l'ingénieur (2003) 1050.

[29] A. Zsigmondy, Anorg. Chem., 71 (1911) 356.

[30] A.G. Foster, Trans. Faraday. Soc., 28 (1932) 645.

[31] L.H. Cohan, J. Am. Soc., 60 (1938) 433.

[32] S.M. Katz, J. Phys. Chem., 53 (1949) 1166.

[33] F. Celestini, Phys. Lett. A, 28 (1997) 84.

[34] B.V. Dejarguin, in Proceedings of the second international congress on surface activity, II, Butterworth, Londres (1957) 54.

[35] J.H. De Boer, B.C. Lippens, B.G. Lisen, J.C.P. Broekhoff, A.V.D. Heuvel, T.J. Osinga, J. Colloid Interface Sci., 21 (1966) 405.

[36] P.J.M. Carott, K.S.W. Sing, Pure Appl. Chem., 61 (1989) 1835.

[37] E.P. Barett, L.G. Joyner, P.P. Halenda, J. Am Chem Soc. 73 (1951) 373.

[38] H.J. Lee, E.K. Lin, B.J. Bauer, W.L. Wu, B.K. Hwang, W.D. Gray, Appl. Phys. Lett., 82 (2002) 1084.

[39] M. Klotz, V. Rouessac, D. Rébiscoul, A. Ayral, A.V.D. Lee, Thin Solid Films, 495 (2006) 214.

Chapitre 5

Quelques Aspects des propriétés mécaniques des films minces mésoporeux

Les structures mésoporeuses doivent être stables mécaniquement pour être utilisables durablement dans les nombreuses applications envisagées. Or, la géométrie de ces matériaux en films minces leur confère des propriétés mécaniques anisotropes. Il a en effet été observé, que les différentes déformations des films qu'elles soient dues à l'insertion de d'eau dans les mésostructures hybrides [1][2], ou bien conséquentes à l'extraction des tensioactifs structurants [3], étaient limitées à la direction perpendiculaire au plan du film.

Dans cette partie, les déformations des films sont observées une fois la structure organique extraite du réseau mésoporeux. La tenue mécanique des films dans la direction perpendiculaire au plan est obtenue grâce aux mesures de réflectivité. Cette méthode de mesure est appliquée pour observer le vieillissement des structures mésoporeuses dans le temps. Puis, en considérant que l'humidité relative, naturellement présente dans l'atmosphère, joue un rôle important sur ce vieillissement mécanique, des cycles d'adsorption d'eau successifs sont appliqués. Nous verrons alors, qu'en plus d'apporter des informations sur le mouillage des films et sur leur porosité [4], les cycles d'humidité combinés avec les mesures de réflectivité, permettent d'étudier *in situ* les déformations induites et les propriétés mécaniques des films. Ces mesures conduiront à une méthode de détermination du module d'Young des films. L'exploitation de ce paramètre, ainsi que les divers comportements de déformation observés sur différentes mésostructures, permettront alors de conclure sur quelques paramètres de synthèse des matériaux mésoporeux.

5.1 Vieillissement et tenue mécanique des films mésoporeux

La réflectivité des rayons X, étant sensible au contraste de densité électronique dans la direction perpendiculaire au plan d'un matériau, renseigne très précisément sur les distances entre les objets structurants dans cette direction, ici les pores. Si l'on considère

ces matériaux comme un empilement alterné de couches de silice et de couches de pores, la périodicité des pics de Bragg est directement reliée à la distance entre les couches de pores dans l'espace réel. Cette distance caractéristique qui sera notée d dans la suite, est représentée à la figure 5.1.

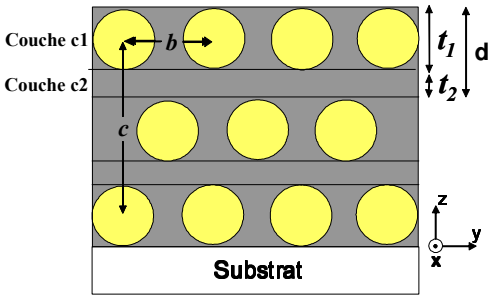

FIG. 5.1 – Schéma en coupe tranversale des films de structures 2D et 3D hexagonales montrant en particulier le paramètre d, correspondant à la distance séparant les micelles dans la direction z.

Dans la suite, on considère que le paramètre d est directement relié à la position du premier pic de Bragg, convertie dans l'espace réel, en faisant l'approximation qu'à ces vecteurs de transfert (grands devant q_c), l'effet de la réfraction est négligeable. L'estimation du paramètre d permettra ainsi d'observer et de quantifier simplement l'écrasement des structures en relevant la position du premier pic de Bragg.

Dans un premier temps, l'évolution d'une structure hybride mésophasée est observée dans le temps. La figure 5.2 montre les courbes de réflectivité d'un film structuré en symétrie 2D hexagonale par le pluronic P123, 1 jour et 2 ans après avoir été formé.

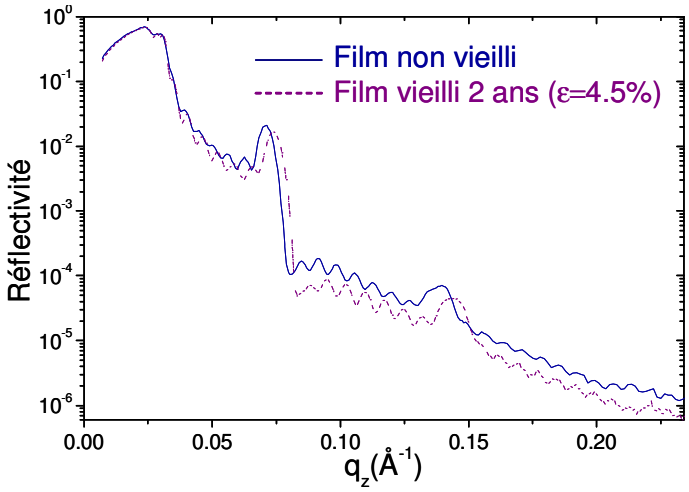

FIG. 5.2 – Courbes de réflectivité d'un film mésostructuré par le P123 en symétrie 2D hexagonale, 1 jour et 2 ans après sa synthèse.

On observe que le film, bien que très légèrement écrasé dans le temps reste bien structuré après 2 ans. L'épaisseur totale déterminée grâce aux franges de Kiessig diminue de 89 à 85 nm, tandis que l'épaisseur d, ici d'une micelle et d'un mur, observée grâce à la position du premier pic de Bragg, est diminuée de 8 à 7.7 nm. L'écrasement du film peut être complètement attribué à l'écrasement régulier des micelles et des murs, puisque dans les deux cas il correspond à une diminution de ε=4.5%. Cette légère diminution d'épaisseur est attribuée à l'écrasement de la matrice de silice, dû au phénomène de synérèse. Connu pour les gels de silice à la fin du processus de condensation, ce phénomène contracte les murs de silice en relarguant les molécules d'eau et d'éthanol résiduelles.

Une fois la structure tensioactive extraite, le réseau mésoporeux se montre beaucoup moins stable mécaniquement. La figure 5.3 montre pour le même type de film, les courbes de réflectivité mesurées 1 jour, 1 mois, 2 mois et 2 ans après l'extraction des surfactants par rinçage à l'éthanol.

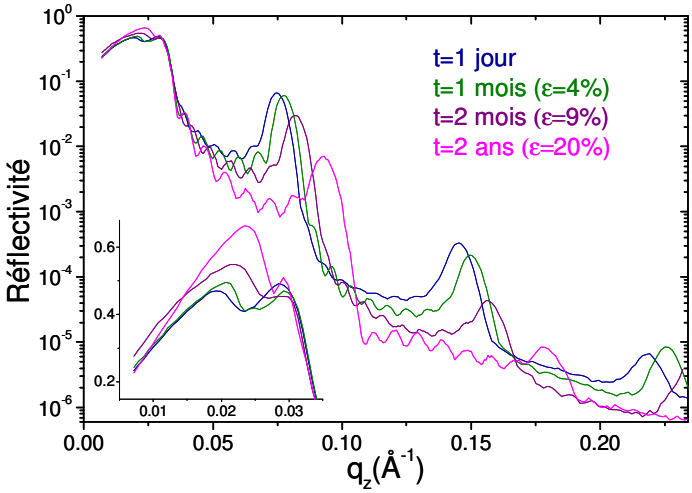

FIG. 5.3 – Courbes de réflectivité mesurées 1 jour, 1 mois, 2 mois et 2 ans après l'extraction du P123.

On observe que les pics de Bragg sont très décalés vers les grands q_z avec le temps. L'évolution correspondante du paramètre d et de l'épaisseur totale du film, sont représentées à la figure 5.4. Après 2 ans, la structure ainsi que l'épaisseur totale se sont écrasées de 20%.

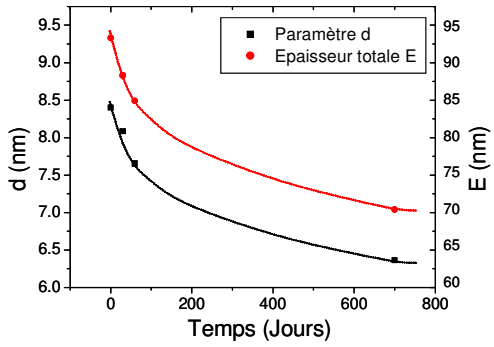

FIG. 5.4 – Evolution du paramètre d et de l'épaisseur totale du film en fonction du temps.

On remarque aussi que l'intensité des pics de Bragg diminue sensiblement avec le temps, impliquant aussi leur élargissement. Après 2 ans, le deuxième ordre des pics de Bragg est presque éteint. L'encart présentant le plateau de réflexion totale, montre par ailleurs que l'angle critique du film, directement relié à sa densité électronique moyenne, a sensiblement augmenté. Ces observations montrent que le film en s'écrasant se déstructure, et que sa porosité diminue fortement. Il est possible en appliquant la méthode basée sur l'analyse quantitative des courbes de réflectivité d'estimer cette diminution de porosité. Le film fraîchement extrait, possédait un microporosité de 11% et une mésoporosité de 43%, soit une porosité totale de 54%. Après 2 ans de vieillissement, ce même film possède une microporosité de 3%, une mésoporosité de 19%, soit une porosité totale de 21%. La diminution de la microporosité est attribuée à une densification des murs de silice : comme pour le film non extrait précédent, le vieillissement permet de finaliser le mécanisme de condensation du gel de silice par le phénomène de synérèse. Le vieillissement du film a de plus, provoqué l'écrasement des mésopores, et donc une diminution de plus de la moitié de la mésoporosité.

Ce phénomène a aussi pu être observé sur d'autres types de films, tels que le film mésoporeux de symétrie 3D hexagonale, initialement mésostructuré par le tensioactif CTAB. La figure 5.5 montre les courbes de réflectivité mesurées pour ce film, 1 jour, 15 jours et 1 an après l'extraction des tensioactifs.

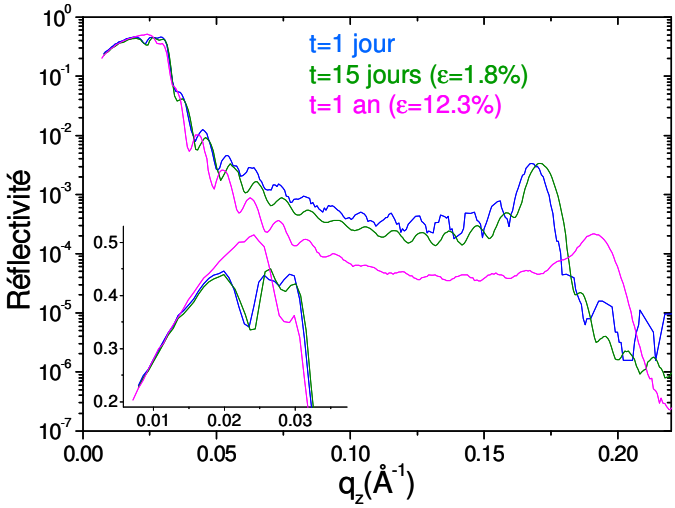

FIG. 5.5 – Courbes de réflectivité d'un film initialement mésostructuré par du CTAB en symétrie 3D hexagonale, mesurées 1 jour, 15 jours et 1 an après l'extraction du CTAB.

Le film s'écrase de la même manière : le premier pic de Bragg diminue en intensité et s'élargit en étant très décalé vers les grands q_z. L'angle critique du film augmente fortement avec cet écrasement.

Ces observations témoignent d'une forte diminution de la porosité utile, pouvant remettre en cause l'utilisation durable de ces matériaux dans certaines applications. Il est donc important d'essayer de comprendre les mécanismes d'écrasement de ces films, pour tenter d'enrayer ou de limiter ce phénomène.

Le chapitre précédent a permis d'observer que les matériaux mésoporeux conservés à l'air libre, peuvent subir des cycles d'adsorption-désorption d'eau liquide dans les mésopores, selon les fluctuations d'humidité relatives ambiantes. L'intrusion de l'eau, par condensation capillaire, étant gouvernée par l'équation de Kelvin, il est aussi possible de montrer que les micropores de rayons inférieurs à 1 nm sont constamment remplis d'eau dans les conditions atmosphériques ambiantes. Une humidité relative inférieure à 5% serait en effet nécessaire pour désorber complètement la microporosité. Il a enfin été vu que ces phénomènes de capillarité, impliquent des contraintes de pressions d'autant plus grandes que le rayon des pores est petit.

Ces raisons mènent alors à considérer que l'humidité relative ambiante peut être l'une des causes de la fragilisation et de l'écrasement mécanique des films dans le temps. Pour confirmer cette hypothèse, il a été envisagé d'appliquer des cycles d'adsorption-désorption d'eau consécutifs dans les pores, afin d'observer *in situ*, les comportements et les déformations mécaniques induites par ces variations d'humidité.

5.2 Cycles d'adsorption-désorption d'eau

Les cycles d'adsorption-désorption d'eau liquide dans la structure poreuse des films ont été effectués en mesurant leur réflectivité X. Comme dans le chapitre précédent, le film fraîchement extrait de tensioactifs est placé dans une cellule contrôlée en humidité.

Le film est alors consécutivement soumis à des faibles (5%) et à des hautes humidités (75%). Les courbes de réflectivité sont mesurées à chaque état, basse et haute humidité, et les transitions intermédiaires, correspondant à l'adsorption et à la désorption, sont suivies *in situ* en mesurant le premier pic de Bragg.

Courbes de réflectivité dans les états successifs de haute et de basse humidité

Les mesures ont dans un premier temps été effectuées sur un film structuré en symétrie 3D hexagonale, initialement mésostructuré par le tensioactif CTAB, par la suite appelé C3D. La figure 5.6 montre les courbes de réflectivité correspondant aux états de haute et de basse humidité de quatre cycles consécutifs.

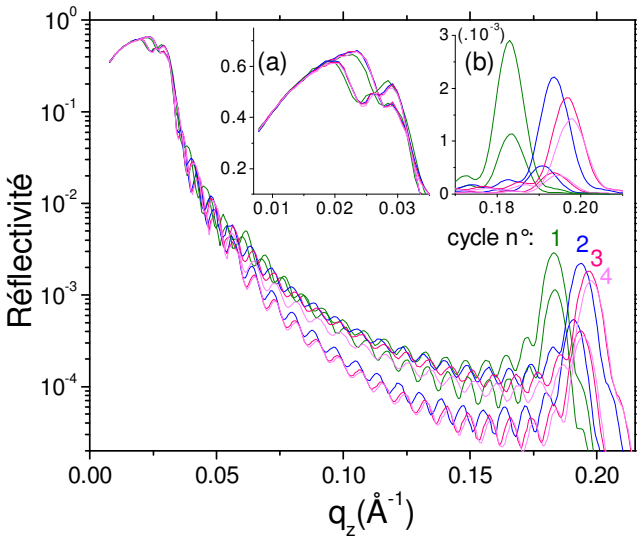

FIG. 5.6 – Courbes de réflectivité du film mésoporeux C3D mesurées aux états de haute et basse humidité lors des cycles 1, 2, 3 et 4.

Les courbes de couleurs identiques, correspondent aux états de basse et de haute humidité d'un même cycle. Les pores vidés d'eau génèrent un contraste de densité électronique plus grand entre la matrice de silice et les pores. Les courbes mesurées à basse humidité sont donc, pour chaque cycle, celles dont le pic de Bragg est de plus forte intensité.

La figure 5.6a montre plus en détail l'évolution du plateau de réflexion totale et du premier pic de Bragg dans chacun des états. Les états de basse humidité de chaque cycle, présentent un angle critique de réflexion totale plus faible que les états de haute humidité. Cette première observation confirme, par les variations correspondantes de la densité électronique moyenne du film, que la condensation et la désorption d'eau ont lieu entre chaque état. On remarque par ailleurs que la succession des cycles d'humidité tend à augmenter l'angle critique de réflexion totale du film à haute et à basse humidité. Cette densification du film est surtout marquée après le premier cycle.

La figure 5.6b montre le premier pic de Bragg en échelle linéaire. Sa position est décalée vers les grands q_z avec la succession des cycles alors que son intensité diminue.

Ces observations montrent que, soumis à des cycles d'humidité, le film s'écrase en diminuant son volume poreux organisé. Il est aussi intéressant de remarquer que les films s'écrasent plus fortement lors de la désorption, au passage des états remplis aux états vides d'eau liquide.

Les premiers cycles provoquent de manière accélérée, le même effet d'écrasement que le vieillissement des films observé précédemment.

L'écrasement dû à chaque cycle, s'atténue dès le 3ème cycle, après lequel le film se stabilise dans un état de structure écrasé.

Afin de vérifier cette stabilité mécanique dans le temps, le film est conservé pendant 5 jours dans un récipient hermétique (afin d'éviter qu'il ne subisse de nouveau cycle), puis un cinquième cycle d'humidité est appliqué. Les nouvelles courbes de réflectivité (cycle 5) sont présentées à la figure 5.7. Il apparaît alors que, pendant ces 5 jours, le film s'est encore écrasé. Les courbes présentent un pic de Bragg très décalé en q_z, par rapport à sa position précédente. Le pic a de plus, beaucoup perdu en intensité. On observe par ailleurs, qu'après 5 jours de vieillissement protégé de l'humidité, le film est toujours capable de se remplir d'eau liquide par application d'une humidité relative forte. L'angle critique, et donc la densité électronique du film dans les deux états, ont de plus considérablement augmenté.

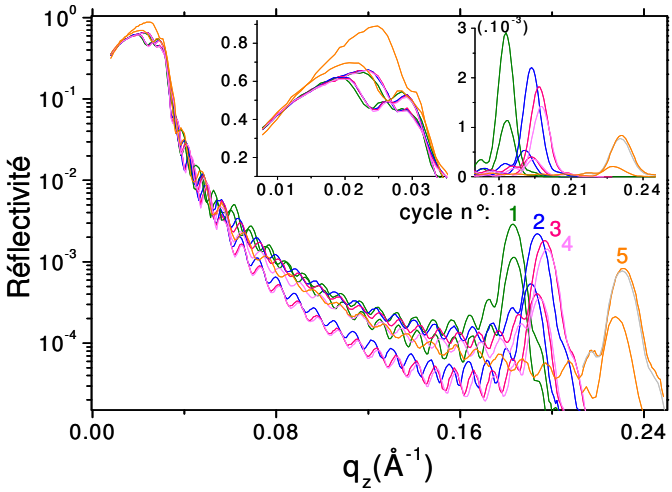

FIG. 5.7 – Courbes de réflectivité du film mésoporeux C3D mesurées aux états "haute" et "basse" humidités lors des cinq cycles appliqués.

On observe enfin que le film retrouve exactement la même position de pic de Bragg après ce dernier cycle. Après l'application du 5ème cycle, le film ne semble plus sensible aux contraintes induites par le remplissage et le vidage consécutifs des mésopores.

En appliquant des contraintes de pressions énormes, les premiers cycles d'humidité appliqués, déforment les mésopores, et tendent à les écraser. Après quelques cycles, la structure se stabilise dans un état écrasé de ε=7.4%. Par la suite protégée de l'humidité, la structure continue de s'écraser dans le temps. Cet écrasement qui n'est désormais plus sensible à l'application des cycles d'humidité, est alors attribué à la présence d'eau

condensée dans les micropores et à la surface des mésopores, provoquant là encore, des contraintes de pressions intenses. Pouvant réagir chimiquement dans le temps avec cette énorme surface de silice, l'eau provoque en effet, une fragilisation mécanique de la structure, et donc l'écrasement du film dans le temps.

L'écrasement mécanique du film intervient donc en deux étapes : la tenue mécanique des films est d'abord très dépendante des cycles d'humidité lorsque le film est fraîchement extrait de tensioactifs ; puis, lorsque que le film a atteint un état écrasé de ε=7.4%, l'écrasement n'est plus dépendant de l'application des cycles, mais uniquement du temps.

5.3 Evolution du pic de Bragg et déformation des films

5.3.1 Analyse de l'intensité du pic de Bragg entre les états d'humidité

Comme dans le chapitre précédent, il est possible d'extraire la distribution de taille de pores du film à partir de l'analyse de l'évolution de l'intensité des pics de Bragg. La figure 5.8a représente l'intensité intégrée autour du premier pic de Bragg en fonction de l'humidité relative décroissante au cours des désorptions 1, 4 et 5.

Les distributions de tailles des pores correspondantes, présentées à la figure 5.8b, sont calculées par application de la loi de Kelvin en considérant des pores de formes sphériques et non distordues. Elles donnent de ce fait les rayons moyens des pores ovoïdes.

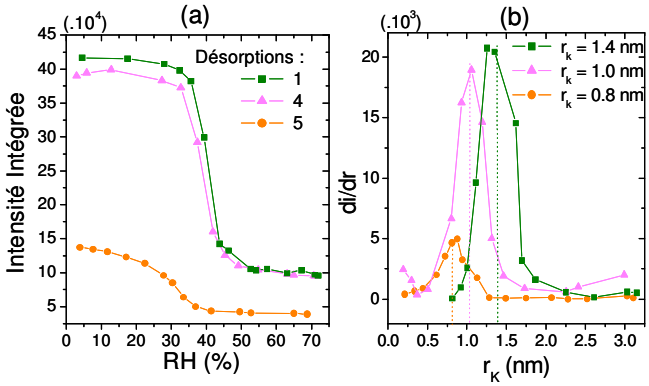

FIG. 5.8 – Intensité intégrée autour du premier pic de Bragg au cours des désorptions 1, 4 et 5 (a). Distributions de tailles de pores déduites par l'application de la loi de Kelvin (b).

Les rayons moyens obtenus pour les désorptions 1, 4 et 5, sont respectivement de 1.4, 1 et 0.8 nm. La décroissance du rayon des pores est en parfait accord avec la décroissance de la distance d (d'une micelle et d'un mur), déduite de la position du pic de Bragg. On remarque par ailleurs, une diminution de l'intensité de ces distributions, confirmant qu'en plus de voir la taille de ses pores diminuer, le film se déstructure. La proportion de pores de mêmes rayons, désorbant simultanément, diminue fortement.

5.3.2 Analyse de la position du pic de Bragg

La position du pic de Bragg en fonction de l'humidité lors de la désorption a été observée plus en détail. Il a en effet, pu être remarqué, en relevant l'intensité du pic lors de la désorption, que sa position avait aussi un comportement significatif. Cette position, directement reliée à la distance d entre les couches de pores dans la direction z, permet d'observer *in situ* les déformations mécaniques subies par la structure au cours du remplissage et de la vidange des pores. La figure 5.9 montre l'évolution du pic de Bragg en fonction de l'humidité au cours de l'adsorption et de la désorption 5.

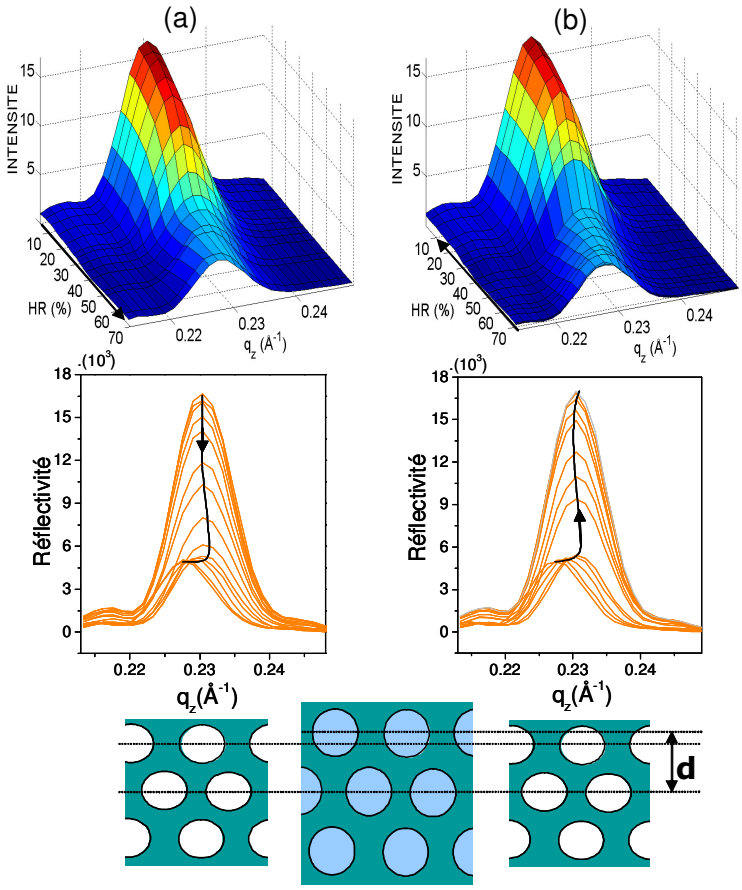

FIG. 5.9 – Evolution du premier pic de Bragg du film C3D au cours de l'adsorption (a) et de la désorption (b) du 5ème cycle. La schématisation du remplissage des pores avec l'évolution correspondante du paramètre d est aussi présentée.

A l'adsorption, le pic de Bragg bouge sensiblement vers les petits q_z, aux fortes humidités succédant la condensation capillaire. L'évolution du pic de Bragg à la désorption, montre que ce phénomène est réversible. Cette modification de la position du pic de Bragg, liée à celle du paramètre d, signifie que la distance entre les couches de micelles, soit encore que la taille d'un pore et d'un mur dans la direction z, augmente après le remplissage en eau liquide.

Pour plus de clarté, le paramètre d est directement représenté en fonction de l'humidité relative pour les désorptions 1, 4 et 5 à la figure 5.10.

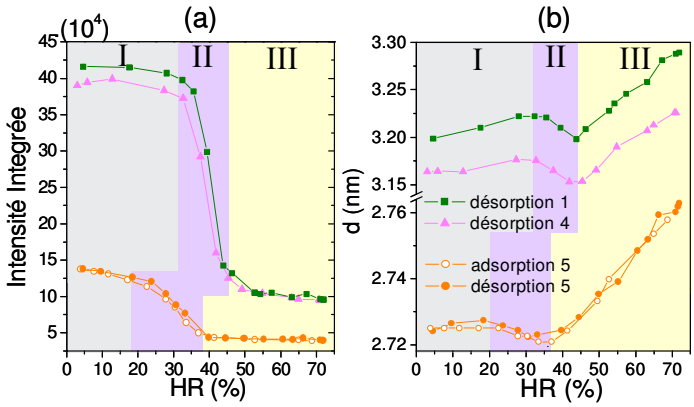

FIG. 5.10 – Evolution de l'intensité intégrée autour du premier pic de Bragg en fonction de l'humidité relative au cours des désorptions 1, 4 et 5 (a). Evolutions correspondantes du paramètre d et distinction des 3 phases de déformation (b).

L'évolution du paramètre d, caractéristique des déformations mécaniques subies par le film dans la direction z, laisse apparaître trois phases au cours de la désorption. La figure 5.10a montre l'intensité intégrée autour du pic de Bragg pour ces trois désorptions. L'évolution de l'intensité intégrée permet, par une forte décroissance, de délimiter les zones d'humidité correspondant à la désorption capillaire, et ainsi d'attribuer les trois phases de déformation.

L'adsorption du cycle 5 est aussi représentée. Elle permet d'observer que les mêmes phases de déformations ont lieu à la désorption et à l'adsorption. Au cours d'une adsorption, on distingue donc :

- La phase I correspondant aux faibles humidités précédant la condensation capillaire. Elle montre une évolution quasi constante du paramètre d.

- La phase II correspondant exactement au domaine de la désorption capillaire. Elle présente une brève diminution du paramètre d.

- La phase III, pour les humidités supérieures. Elle montre une forte augmentation du paramètre d.

Ces trois phases ayant lieu lors du remplissage des pores, bien que ne permettant pas de distinguer les évolutions distinctes des murs et des pores, sont attribuées au phénomènes représentés à la figure 5.11.

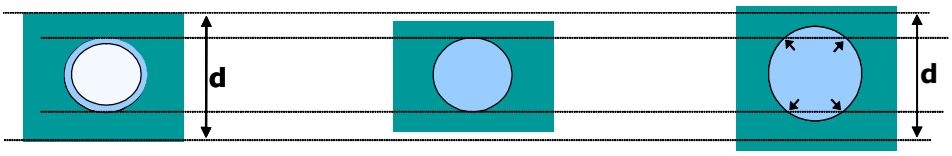

FIG. 5.11 – Schéma du remplissage des pores représentant l'évolution du paramètre d.

La phase I précède le remplissage de la mésoporosité par condensation capillaire. A ces faibles humidités, les micropores sont déjà remplis d'eau condensée, et une couche d'eau d'épaisseur t croit à la surface des mésopores. A ce stade, les deux phases, liquide et vapeur, de l'eau sont en présence : la phase liquide applique des pressions capillaires énormes à la microporosité, et la phase gazeuse est de plus en plus comprimée dans les mésopores. Cet état précédant la condensation capillaire tend à dilater la microporosité et le volume d'eau liquide vers la mésoporosité. L'augmentation de pression appliquée à la phase gazeuse dans les mésopores, va alors conduire à la condensation capillaire.

La phase II, correspondant exactement à la condensation capillaire provoque une légère diminution du paramètre d. Ce comportement déjà fréquemment observé dans la littérature [5][6], n'est cependant pas précisément interprété. Cette diminution du paramètre d peut être assimilée à un relâchement des contraintes dans la microporosité ou bien à une diminution du volume occupé par la vapeur dans les mésopores lors de la transition vapeur liquide.

La phase III correspond aux humidités croissantes succédant la condensation capillaire. Cette augmentation d'humidité provoque augmentation significative et progressive du paramètre d. Dans cette étape, à la fois la micro et la mésoporosité sont remplies d'eau liquide et donc contraintes à des pressions capillaires d'autant plus grandes que le rayon des pores est petit, et que l'humidité relative appliquée est grande [5][6]. Ces pressions qui tendent à augmenter en volume la phase liquide, ont pour effet de gonfler le film. L'accroissement du paramètre d est donc ici attribué au gonflement simultané des murs et des pores.

Cette phase d'expansion sera exploitée dans la partie suivante pour remonter à une détermination du module d'Young du film.

5.3.3 Détermination du module d'Young

Les propriétés mécaniques des films minces mésoporeux sont primordiales pour les nombreuses applications envisagées. Le paramètre le fréquemment employé pour définir les propriétés mécaniques d'un matériau est le module d'Young. Celui-ci est défini dans le domaine élastique des déformations d'un matériau, et qualifie sa "rigidité", puisqu'il est d'autant plus grand que le matériau est peu déformé lorsqu'il est soumis à une contrainte.

Très peu de techniques permettent de déterminer le module d'Young de matériaux en couches minces. On recense essentiellement les méthodes de nano-indentation [7], des méthodes basées sur des ondes acoustiques de surface générées par un laser (LSAW) [8], ou sur la diffusion Brillouin de lumière (Brillouin Light Scattering) [9]. Les mesures par nano-indentation sont les plus répandues en laboratoire, mais surestiment systématiquement les modules d'Young des films minces à cause de la présence du substrat.

Les phases de déformations observées lors de l'adsorption et de la désorption d'un gaz par divers matériaux poreux massifs, sont depuis longtemps attribuées à la pression capillaire et exploitées pour la détermination d'un module d'Young [5]. L'application de ces méthodes aux films minces se trouvait cependant confrontée à la difficulté de mesurer précisément les déformations du films, jusqu'à ce que Mogilnikov et Baklanov proposent en 2000, d'appliquer des mesures ellipsométriques. L'évolution de l'épaisseur totale du film était alors mesurée au cours de cycles d'adsorption et de désorption

de Toluène [6]. Cette méthode a été très récemment reprise et appliquée à des films mésoporeux de silice par Boissière et al. [10].

Elle sera appliquée ici, en exploitant pour la première fois les déformations directes des pores et des murs, grâce à la mesure du paramètre d en réflectivité des rayons X. La détermination du module d'Young, est obtenue en considérant que les déformations induites au cours des désorptions et adsorptions sont dues aux pressions capillaires appliquées. En combinant les équations de Kelvin et de Young Laplace, Mogilnikov et Baklanov obtiennent un modèle décrivant l'évolution du film lorsque la pression capillaire applique une contrainte réversible. La zone de déformation exploitée, correspond à la phase III identifiée précédemment. Celle-ci est attribuée à une déformation contenue dans le domaine des déformations élastiques [10].

On rappelle tout d'abord que le module d'Young est défini par le rapport entre la contrainte appliquée σ et la déformation ε :

$$E = \frac{\sigma \text{ (contrainte)}}{\varepsilon \text{ (déformation)}}$$

Les phases III des déformations du paramètre d sont représentées à la figure 5.12, au cours des désorptions 1, 4 et 5.

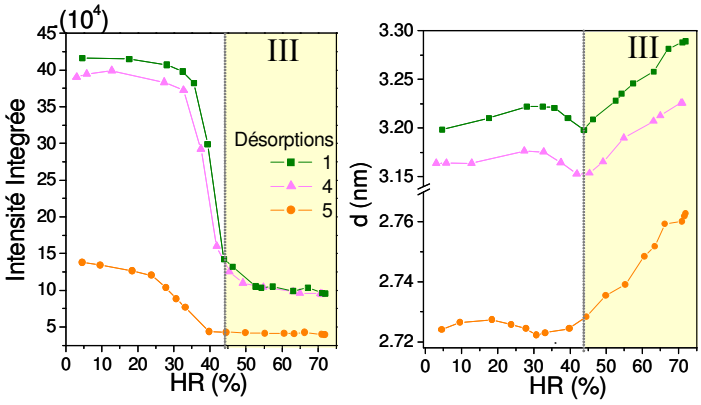

FIG. 5.12 – Indentification de la phase III des déformation du paramètre d.

On considère que la déformation, $\varepsilon = \frac{d_0 - d}{d_0}$, est due à la pression capillaire P_c appliquée dans les pores. Ainsi, le module d'Young exprimé en fonction de ces quantités permet d'écrire une première loi de l'évolution du paramètre d :

$$E = \frac{P_c}{\frac{d_0 - d}{d_0}} \quad \text{d'où} \quad d = d_0(1 - P_c) \tag{5.1}$$

Or, en combinant les équations de Kelvin et de Laplace, il est possible d'exprimer la pression capillaire en fonction de l'humidité relative :

$$\text{Equation de Kelvin} \qquad \ln(HR) = -\frac{2\gamma V_L}{rRT}\cos\theta$$

$$\text{Equation de Laplace} \qquad P_c = \frac{2\gamma\cos\theta}{r}$$

$$P_c = \frac{RT}{V_L} \ln(HR)$$

En insérant cette dernière expression de la pression capillaire dans l'équation 5.1 on obtient une expression de d en fonction de l'humidité relative :

$$d = d_0 - d_0 \frac{RT}{EV_L} \ln(RH) = d_0 - k \ln(RH)$$

Le paramètre d est donc exprimé en fonction du logarithme de l'humidité relative par l'équation d'une droite dont la pente k est directement reliée au module d'Young E des films. Une simple mesure de la pente k et de l'ordonnée à l'origine d_0 de la droite ainsi obtenue, permet donc de déterminer le module d'Young du film en appliquant la relation :

$$E = d_0 \frac{RT}{kV_L}$$

La figure suivante représente les droites obtenues pour la phase III des désorptions 1, 4 et 5. Les modules d'Young obtenus pour ces trois désorptions, sont respectivement égaux à 2.5, 2.8 et 5.6 GPa. On obtient des modules d'Young croissants avec l'écrasement et donc avec la diminution de porosité des films.

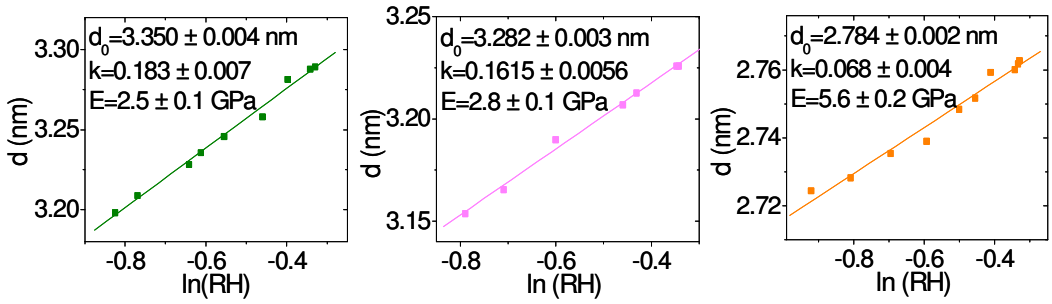

FIG. 5.13 – Evolutions linéaires du paramètre d en fonction du logarithme de l'humidité relative permettant de déterminer les modules d'Young du film C3D.

L'ordre de grandeur de ces valeurs est en bon accord avec les modules d'Young présentés dans la littérature pour ce type de matériau.

Les modules d'Young reportés pour des silices non poreuses et densifiées par des traitements thermiques sont compris entre 70 et 100 GPa, que ce soit pour les matériaux massifs ou en couches minces [11][12]. Des silices non poreuses obtenues par sol gel en couches minces donnent lieu à des modules d'Young de 2 à 10 GPa [13][6]. Les valeurs reportées pour des films de silices mésoporeuses sont comprises entre 1 et 16 GPa [10][14][15]. Bien qu'étant d'un même ordre de grandeur, les valeurs observées dans la littérature sont très disparates puisqu'elles dépendent à la fois de la méthode de mesure, de la géométrie de la structure poreuse, et des protocoles ou traitements chimiques ayant conduit à la formation des matériaux. La suite de cette étude tentera de mettre en évidence l'influence de certains de ces paramètres sur l'ordre de grandeur des modules d'Young.

5.4 Application à d'autres structures et conclusions sur quelques paramètres

Des cycles successifs d'adsorption-désorption d'eau ont été appliqués à d'autres structures, afin de comparer de déformations, l'écrasement ainsi que les modules d'Young de films, dont les tailles et les formes de pores diffèrent.

5.4.1 Cycles en humidité d'une structure 2D hexagonale mésostructurée par du CTAB

Un film structuré en symétrie 2D hexagonale initialement mésostructuré par du CTAB, noté par la suite C2D, a été cyclé. La figure 5.14 montre les courbes de réflectivité mesurées à basse et à haute humidité lors d'un premier cycle, ainsi que les plateaux de réflexion totale et les pics de Bragg correspondant aux états de haute et de basse humidité de trois cycles consécutifs.

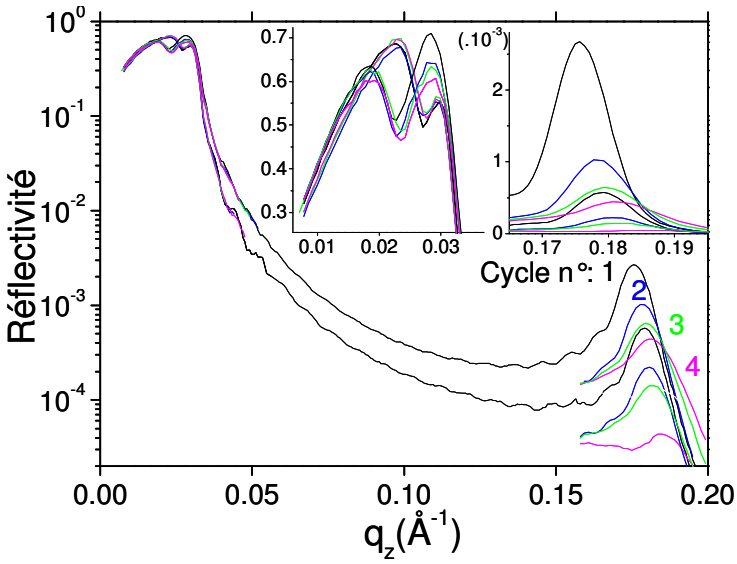

FIG. 5.14 – Courbes de réflectivité du film mésoporeux C2D mesurées aux états de haute et de basse humidité lors des cycles 1, 2, 3 et 4.

On observe que la structure ne se stabilise pas après quelques cycles, comme pour le film précédent. Le pic de Bragg se déplace progressivement et lentement vers les grands q_z, sans retrouver en fin de chaque cycle une position identique à celle de l'état d'humidité précédent. La densité électronique du film, déduite de l'angle critique sur le plateau de réflexion totale, montre qu'au cours de chaque cycle, le film passe d'un état vide à un état rempli d'eau liquide, sans augmenter avec la succession des cycles. Le film s'écrase donc dans la direction z, sans perdre de volume poreux. Ceci peut signifier, soit que les pores diminuent en taille dans la direction z en augmentant dans les directions du plan, soit que les couches de pores et de murs empilées dans la direction z se confondent progressivement.

A l'adsorption du 4ème cycle, le remplissage des pores provoque une forte diminution d'intensité du pic de Bragg irréversible. Après cette étape, il n'est en effet plus possible de retrouver une intensité conséquente au niveau du pic de Bragg en diminuant de nouveau l'humidité relative. De la même manière, l'angle critique reste bloqué à sa valeur correspondant aux hautes humidités lorsque de nouvelles basses humidités sont appliquées. La désorption n'intervient plus avec la diminution d'humidité relative, il est désormais impossible de vidanger les pores.

Ce dernier état rempli d'eau liquide présente un premier pic de Bragg tellement diminué, qu'il est désormais difficile d'observer une structuration en réflectivité. L'annihilation de l'intensité du pic de Bragg signifie que le contraste de densité électronique entre les couches c_1 et c_2, respectivement de pores et de murs, est devenu très faible.

La figure 5.15a montre l'intensité intégrée autour du premier pic de Bragg au cours des désorptions 1, 2 et 3. La figure 5.15b montre les distributions de tailles de pores calculées aux désorptions, en considérant que les mésopores se vident par une interface liquide/vapeur sphérique. La figure 5.15c montre les évolutions du paramètres d correspondants aux cycles 1, 2 et 3.

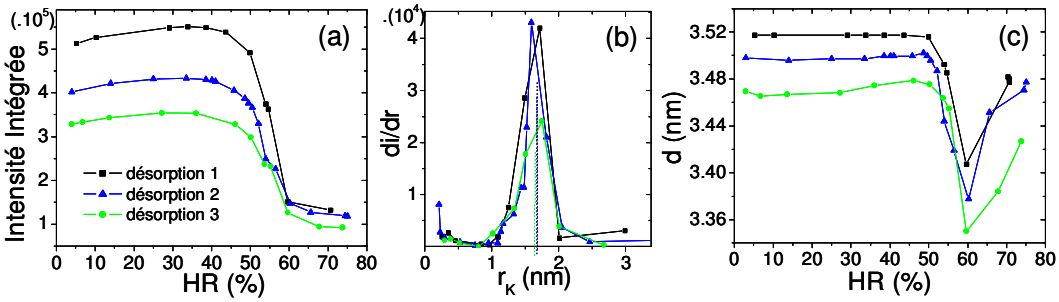

FIG. 5.15 – Evolution de l'intensité intégrée autour du premier pic de Bragg au cours des désorptions 1, 2 et 3 (a). Distributions de tailles de pores déduites (b), et évolutions du paramètre d correspondantes (c).

On observe que l'intensité et la position du pic de Bragg diminuent avec la succession des cycles, sans que le rayon moyen des pores ne soit affecté. La diminution du paramètre d, non confirmée par celle du rayon moyen des pores peut être attribuée à deux hypothèses : soit le rayon des pores diminue dans la direction z et augmente dans les directions du plan, soit les couches de pores et de murs tendent à se confondre.

La diminution du contraste de densité électronique montre aussi que les couches de pores ne sont plus séparées par des couches conséquentes de silice dans la direction z. L'analyse quantitative des courbes de réflectivité de cette structure dans son état initial, permet d'estimer que le diamètre des pores dans la direction z est de l'ordre t_1=3.14 nm, pour un largeur de mur de t_2=0.46 nm. On comprend alors que, compte tenu de cette très faible largeur de murs, la structure s'écrase et tende rapidement vers un état où les couches c_1 et c_2, de micelles et de murs se confondent.

La non désorption du volume poreux au 4ème cycle, peut être interprétée en considérant que le dernier remplissage fragilise la structure, au point de faire coalescer subitement les pores en détruisant la structure. Ce mode d'écrasement, qui briserait la

symétrie dans les directions x et y du plan, est par contre impossible à observer en réflectivité des rayons. Des mesures de diffusion GISAXS seraient donc nécessaires pour conclure sur le mode d'écrasement de ce film.

Les modules d'Young du film au cours de ces trois cycles, ont comme précédemment pu être calculés par l'analyse de la phase III de la désorption. Les droites dont les pentes et les ordonnées à l'origine ont été calculées pour déterminer les modules d'Young sont présentées à la figure 5.16.

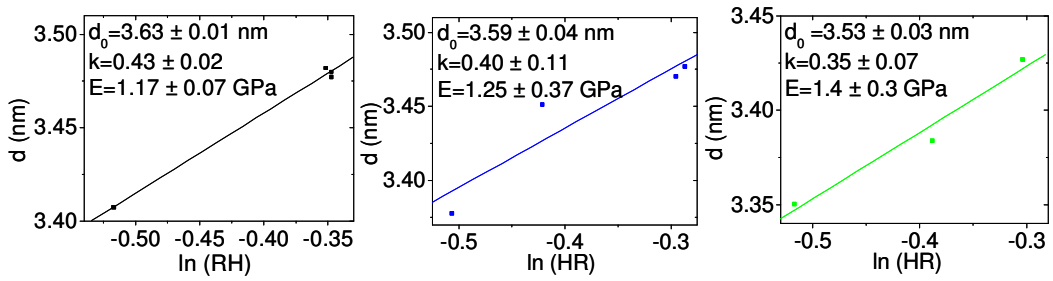

FIG. 5.16 – Evolutions linéaires du paramètre d en fonction du logarithme de l'humidité relative, permettant de déterminer le module d'Young du film C2D.

On obtient des modules d'Young respectivement égaux à 1.17, 1.25 et 1.4 GPa, pour les désorptions 1, 2 et 3. Les valeurs obtenues sont d'un ordre de grandeur cohérent et légèrement inférieur à celles obtenues pour le film structuré en symétrie 3D hexagonale. On comprend que la phase 2D hexagonale du CTAB possédant des murs de très petite taille, est très peu stable mécaniquement comparée à une structure 3D hexagonale pour laquelle des murs plus épais, entourent les pores dans toutes les directions. Comme précédemment, on observe que le module d'Young augmente légèrement avec la succession des cycles.

5.4.2 Cycles en humidité d'une structure 2D hexagonale mésostructurée par du P123

L'effet des cycles d'humidité a aussi été observé sur des films de symétrie 2D hexagonale, mésostructurés par le copolymère tribloc P123. Deux types de films obtenus par des protocoles différents ont été testés. En effet, il avait été vu dans le chapitre 2 que pour extraire par lavage le tensioactif P123 sans écraser la structure 2D hexagonale, deux alternatives étaient possibles à partir de notre protocole initial : ou bien le film hybride mésostructuré était vieilli quelques mois avant d'être extrait (permettant ainsi au réseau de silice de finaliser son processus de condensation), ou bien un traitement acide était effectué avant de former les films et permettait d'extraire les surfactants le jour même. Ces deux méthodes conduisaient à des films dont la matrice de silice était suffisamment condensée pour conserver une mésostructure stable après l'extraction par rinçage. Les deux types de films étudiés ici, sont vieillis 6 mois avant d'être extraits. Ils diffèrent donc seulement par l'application du traitement acide en fin de synthèse. Le film non traité et le film traité, appelés respectivement P2Da et P2Db, présentent

donc des états de condensation de la silice probablement différents, et de ce fait des propriétés mécaniques différentes.

La figure 5.17 montre les courbes de réflectivité des états de haute et de basse humidité du film P2Da, non traité à l'acide. On observe qu'après 3 cycles, la structure du film se stabilise dans un état légèrement écrasé. Ce film est donc conservé pendant 10 jours puis cyclé à nouveau. Un 4ème cycle est appliqué, donnant lieu à un pic de Bragg écrasé, mais identique en début et en fin de cycle.

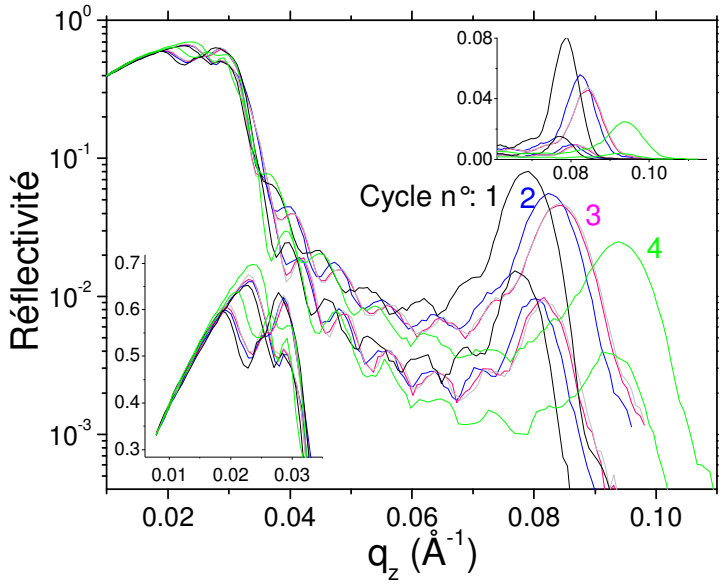

FIG. 5.17 – Courbes de réflectivité du film mésoporeux P2Da mesurées aux états de haute et de basse humidité lors des cycles 1, 2, 3 et 4.

On observe alors, que comme dans le cas du film de symétrie 3D hexagonale étudié plus haut, l'écrasement du film est d'abord très fortement accéléré par les cycles d'humidité, puis l'état de structuration des films devient insensible aux cycles, mais continue de s'écraser dans le temps. Après 10 jours, la position du pic de Bragg très décalée vers les grands q_z, montre que le film s'est écrasé bien que protégé de l'humidité (conservé dans un contenant hermétique, le film n'était plus soumis à des cycles d'humidité).

Comme pour les films précédents, le premier pic de Bragg de la structure a été mesuré à chaque humidité lors des désorptions successives. Les intensités intégrées autour de ce pic sont représentées à la figure 5.18a en fonction de l'humidité décroissante. L'augmentation brutale d'intensité observée vers 80% d'humidité pour les 4 désorptions, signe les vidanges des pores par désorption capillaire.

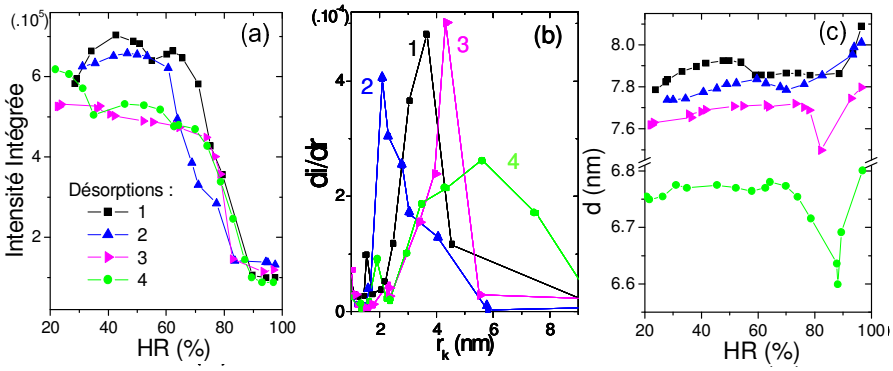

FIG. 5.18 – Evolution de l'intensité intégrée autour du premier pic de Bragg au cours des désorptions 1, 2, 3 et 4 (a). Distributions de tailles de pores déduites (b). Evolutions du paramètre d correspondantes (c).

Les figures 5.18b et 5.18c présentent les distributions de tailles de pores calculées, ainsi que l'évolution du paramètre d au cours de ces 4 désorptions.

On remarque, par la mesure du paramètre d, un écrasement global du film, laissant cependant apparaître plusieurs étapes. La succession des deux premiers cycles entraîne une diminution de la taille des pores, dont le rayon de Kelvin moyen passe de 3.5 à 2.4 nm. Puis le troisième cycle, en stabilisant la structure, entraîne une forte augmentation du rayon moyen à 4.4 nm. Cette dernière valeur du rayon moyen reste cohérente pour ce type de matériau, si l'on considère les résultats obtenus au chapitre 4, concernant des pores ovoïdes de grands et petits demi-axes égaux à 5.1 et 2.15 nm.

Enfin, le quatrième cycle, obtenu 10 jours plus tard, montre que le rayon moyen des pores a encore augmenté jusqu'à 5.5 nm, tout en étant au centre d'une distribution beaucoup plus large. Cette dernière distribution de pores laisse cette fois supposer que certains pores ont coalescé pour atteindre des dimensions aussi importantes.

L'interprétation de ces différentes étapes de l'écrasement du film n'est pas triviale puisqu'elle nécessite de tenir compte à la fois de l'évolution de la position, de l'intensité et de la largeur du pic de Bragg et des distributions de tailles de pores. Pour les deux premières désorptions, on peut considérer que le film s'affaisse simplement et régulièrement dans la direction z. La diminution du paramètre d est alors concomitente avec la diminution du rayon moyen des pores observée par les distributions.

L'augmentation de la taille du rayon des pores qui intervient au troisième cycle, n'est cependant pas confirmée par une augmentation du paramètre d. Les tailles des pores sont donc augmentées dans les directions x et y du plan du film. Cette augmentation de rayon est probablement due à une destruction de la grande microporosité des murs, proche de la surface de ces mésopores, au fil des remplissages et des vidanges. La présence d'une grande microporosité est, en effet, reconnue dans le cas des films mésostructurés par des copolymères triblocs. Elle est attribuée à l'insertion de bras hydrophiles de ce type de surfactant dans les murs [16][17]. Cette microporosité, plus accentuée à proximité des mésopores, rend donc leur surface très rugueuse et mécaniquement fragile.

Enfin, le quatrième cycle montre que la structure s'est encore fortement écrasée. Cet

écrasement est accompagné d'une grande augmentation des rayons de Kelvin, désormais compris entre 3 et 9 nm, et d'une large diminution du paramètre d. Les murs de silice, microporeux et fragilisés, sont encore amoindris (dans la direction z) au profit du rayon moyen des pores. Une fraction des pores formant la structure, a donc probablement coalescé expliquant ainsi l'énorme augmentation du rayon de Kelvin.

La distribution de taille très élargie, ainsi que la forte diminution d'intensité du pic de Bragg, montre que des pores de tailles très différentes, participent désormais à la structuration du film. Enfin, ce dernier cycle montre aussi que l'angle critique du film a augmenté (encart de la figure 5.17). Une fraction des pores s'est donc de plus écrasée, provoquant la diminution d'intensité du pic de Bragg et du volume poreux.

Les modules d'Young du film P2Da ont comme précédemment été calculés par l'analyse des déformations du paramètre d au cours des désorptions. Les phases III des quatre désorptions ont été restreintes aux zones d'humidité succédant strictement la désorption capillaire. Les droites dont les pentes et les ordonnées à l'origine ont été calculées pour déterminer les modules d'Young sont présentées à la figure 5.19.

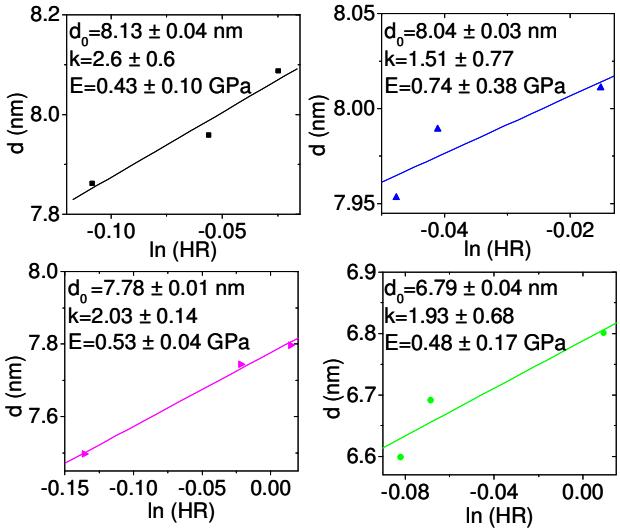

FIG. 5.19 – Evolutions linéaires du paramètre d en fonction du logarithme de l'humidité relative, permettant de déterminer les modules d'Young du film P2Da.

Des modules d'Young de 0.4, 0.7, 0.5 et 0.48 GPa sont obtenus pour les cycles 1, 2, 3 et 4. Le module élastique du film augmente au deuxième cycle, avec l'écrasement du film et avec la diminution de son volume poreux. Puis avec l'augmentation du rayon moyen des pores, le module d'Young diminue logiquement au cours des deux derniers cycles. L'ordre de grandeur global du module d'Young obtenu, est plus faible que ceux obtenus pour les films initialement structurés avec le CTAB. Ces faibles valeurs sont attribuées aux fortes microporosités des films mésostructurés par des copolymères triblocs [18]. Les grandes microporosités des murs limitent en effet les réactions de condensation de la silice, et conduisent à des films d'autant moins rigides.

Ces films, dont les pores s'agrandissent et coalescent par l'application de cycles d'humidité successifs, présentent des modules d'Young de plus en plus faibles, en bon

accord avec des murs de silice de plus en plus fragilisés par la présence de l'eau. Pour ce type de film, il serait aussi intéressant d'observer l'écrasement de la structure en GISAXS, de manière à vérifier que la structuration dans le plan est perturbée lors de la coalescence des pores.

La figure 5.20 montre les courbes de réflectivité des états de haute et de basse humidité du film P2Db, traité à l'acide. Comme précédemment, trois cycles ont été appliqués consécutivement avant que la structure ne se stabilise dans un état d'écrasement.

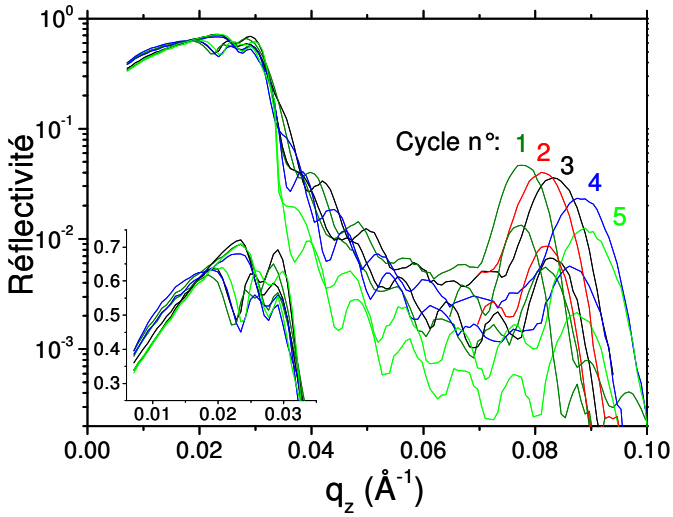

FIG. 5.20 – Courbes de réflectivité du film mésoporeux P2Db mesurées aux états de haute et de basse humidité lors des cycles 1, 2, 3, 4 et 5.

Le film a donc été conservé dans un contenant hermétique 10 jours avant d'être cyclé à nouveau. Un quatrième cycle laissant la structure stable a pu être effectué. Le film peu écrasé et stable, est alors de nouveau conservé, puis recyclé une cinquième fois, 5 jours plus tard. Les figures 5.21a et 5.21b présentent les évolutions de l'intensité intégrée autour du premier pic de Bragg et les distributions de taille de pores déduites au cours des cinq désorptions effectuées.

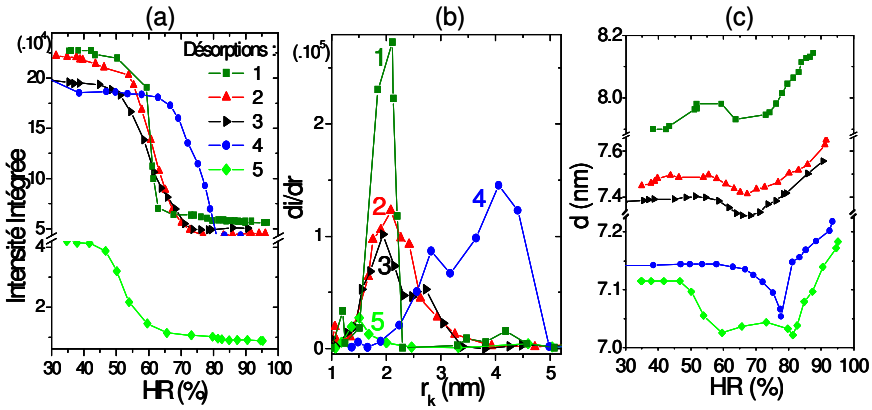

FIG. 5.21 – Evolution de l'intensité intégrée autour du premier pic de Bragg au cours des désorptions 1 à 5 (a). Distributions de tailles de pores déduites (b). Evolutions du paramètre d correspondantes (c).

On observe qu'au cours des trois premiers cycles permettant à la structure de se stabiliser, les distributions de taille de pores obtenues sont consécutivement centrées autour de 1.9, 2.1 et 2.2 nm, tout en diminuant en intensité et en gagnant en largeur. Ces trois premiers cycles correspondent dans le même temps à une diminution régulière du paramètre d et à une densité électronique constante du film. On déduit donc qu'au cours de cette première étape, le film s'écrase légèrement dans la direction z, et qu'en détruisant leur surface microporeuse de silice, les pores augmentent très légèrement en taille moyenne dans les direction x et y du plan du film. Les pores participant à la structure du film sont aussi de plus en plus polydisperses, ce qui implique que les distributions de taille de pores s'élargissent, et que l'intensité du pic de Bragg diminue.

Le 4ème cycle appliqué 10 jours plus tard, montre que, pendant ce temps, le film a continué de s'écraser. Le paramètre d ainsi que l'intensité du pic de Bragg ont fortement diminué. Par ailleurs, cette dernière adsorption-désorption montre, comme cela avait été observé précédemment pour le film P2Da, une forte augmentation de la distribution de taille de pores, désormais comprise entre 2.5 et 4.5 nm. Cette augmentation peut être attribuée à la coalescence de certains pores dans les directions x et y.

Cet état d'écrasement étant stabilisé, le film est conservé de nouveau, puis recyclé 5 jours plus tard. Cette fois, le rayon moyen des pores chute à 1.5 nm. Le film P2Db ne parvient pas à désorber à 80% d'humidité. Un léger décrochement du paramètre d, ainsi que de l'intensité intégrée, semble montrer qu'une désorption est amorcée vers 80% d'humidité. Cependant le film s'effondre sur lui même et seule une faible proportion de pores de rayon moyen égal à 1.5 nm, désorbe vers 50% d'humidité. L'augmentation de l'angle critique, signifiant une augmentation de la densité électronique du film, prouve que dans le même temps le film a perdu de volume poreux.

Les modules d'Young du film P2Db ont comme précédemment pu être calculés par l'analyse des déformations du paramètre d au cours des désorptions. Les phases III des cinq désorptions sont délimitées par les d'humidités succédant strictement les désorptions capillaires. Les droites dont les pentes et les ordonnées à l'origine ont été

calculées pour déterminer les modules d'Young sont présentées à la figure 5.22.

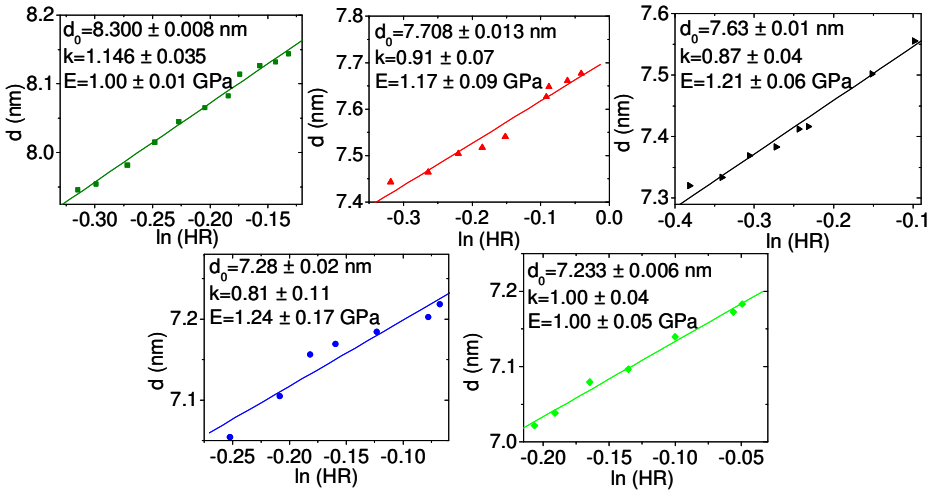

FIG. 5.22 – Evolutions linéaires du paramètre d en fonction du logarithme de l'humidité permettant de déterminer le module d'Young du film P2Db.

Les trois premiers cycles correspondant à une structure et à une distribution de tailles de pores stables, permettent d'obtenir des modules d'Young égaux à 1, 1.17 et 1.2 GPa. Pendant cette première étape de l'écrasement du film, le module d'Young augmente légèrement. Les valeurs obtenues au 4ème et au 5ème cycle, sont de 1.24 et de 1 GPa. Le quatrième cycle correspondant à une forte distribution de taille de pores, présente un module d'Young proche des précédents. Pour la 5ème désorption, la détermination du module d'Young a été effectuée en utilisant seulement les valeurs du paramètre d précédant 80% d'humidité. On observe en effet que pour cette désorption, la phase III présente deux types d'évolution du paramètre d, avant et après le décrochement à 80% d'humidité, semblant signer l'effondrement du film. La valeur de 1 GPa obtenue ici, est déterminée avant que le film ne s'effondre. Elle correspond donc à un état très poreux du film.

Les comportements mécaniques des deux films, P2Da et P2Db, initialement mésostructurés par le pluronic P123 en symétrie 2D hexagonale ont donc été suivis parallèlement par l'application de cycles d'adsorption-désorption d'eau dans les pores. On rappelle que ces deux films diffèrent uniquement par l'application d'un traitement acide en fin de synthèse pour accélérer le processus de condensation de la silice.

Globalement, on observe que le film non traité (P2Da) s'écrase plus rapidement et plus fortement dans la direction z que le film traité (P2Db). Au 4ème cycle, les films P2Da et P2Db ont été soumis aux mêmes contraintes, et sont respectivement écrasé de 16 et de 11%.

Il est difficile de conclure quant aux différentes propriétés mécaniques de ces deux films. Cependant, on peut supposer que le film P2Db, traité à l'acide, possède des murs de silice mieux condensés, alors plus difficiles à briser lors des cycles successifs d'adsorption désorption d'eau. Les valeurs globalement plus élevées de module d'Young obtenues pour le film traité, confirment cette hypothèse. En étant mieux condensés, les

murs de silice du film P2Db, permettent des déformations élastiques moins importantes, et conduisent à des modules d'Young plus élevés.

5.4.3 Conclusions sur quelques paramètres

En testant plusieurs types de films minces de silice mésoporeuse, il a pu être observé que l'écrasement des structures, est dans un premier temps accéléré par l'application de cycles consécutifs d'adsorption et de désorption d'eau. Ces cycles ont de surcroît permis de distinguer différents modes d'écrasements et de déformations des structures mésoporeuses, tout en permettant à chaque fois de remonter à une détermination du module d'Young. La diversité des observations faites et des résultats obtenus dans cette étude, implique qu'il est difficile de tirer des règles générales et précises sur les paramètres influençant ces comportements mécaniques. Quelques tendances peuvent tout de même être tirées de ces observations.

Influence du type de surfactant structurant

Des comportements mécaniques similaires ont tout d'abord pu être observés pour les films initialement mésotructurés par le même surfactant. Les films mésostructurés par le CTAB en symétrie 3D et 2D hexagonale possèdent des pores de tailles comparables. Dans les deux cas, les films s'écrasent progressivement dans la direction z, en observant une diminution du rayon moyen de leurs pores. En revanche, les films mésostructurés par le pluronic P123 en symétrie 2D hexagonale s'écrasent en élargissant considérablement le rayon moyen de leurs pores après quelques cycles. Les cloisons de silice entre les pores semblent donc progressivement détruites par les cycles d'humidité.

Ce comportement de coalescence des pores est alors attribué à la forte microporosité des murs de silice pour les films mésostructurés par des copolymères triblocs. L'insertion de bras hydrophiles de ces surfactant dans la matrice de silice au cours de la structuration gène la complète condensation des murs de silice. Elle implique de ce fait, de fortes microporosités et de moins bonnes propriétés mécaniques.

On obtient, en effet, des valeurs de module d'Young plus faibles pour les films initialement mésostructurés par le P123 que pour les films structurés par le CTAB. Cette tendance est confirmée par Boissière et al.. Ils obtiennent par des mesures en ellipsométrie, sur des films calcinés, structurées en symétries cubiques par du Pluronic F127 et du CTAB, des modules d'Young respectivement égaux à 1.5 et 4.5 GPa. Comparativement on trouvait dans notre cas des modules d'Young de l'ordre de 1 et de 3 GPa, pour les films structurés par le P123 et le CTAB, non calcinés mais extraits par lavage.

Influence du type de structure poreuse

Il est difficile de conclure sur les structures les plus stables mécaniquement d'après nos résultats. Cependant les cycles effectués sur les structures 3D et 2D hexagonales initialement formées avec le même tensioactif, le CTAB, semblent montrer que le module d'Young de la structure 3D hexagonale, est plus grand. Pour ces deux structures de porosité et de tailles de pores similaires, la principale différence vient donc de la forme des pores. L'empilement compact de pores ovoïdes semble donc plus stable mécaniquement que celui de pores cylindriques.

La littérature reporte plusieurs études sur l'influence de la porosité sur le module d'Young des films mésoporeux [13][6]. La diminution de la porosité d'un matériau est corrélée à une augmentation du module d'Young. Ce comportement est en effet observé dans notre étude, pour les films dont l'écrasement implique une diminution du volume poreux.

Par ailleurs, la loi suivante reliant le module d'Young du film, au module d'Young des murs de silice E_{murs} et à la porosité P, confirme cette tendance [19].

$$E = E_{murs}(1 - P)^n$$

Cette équation montre en effet que le module d'Young d'un matériau est d'autant plus grand que sa porosité est faible.

L'indice n, lié au type de pores formant la structure, prend les valeurs 2.5 et 2.2 pour les structures 3D et 2D hexagonales [15]. Cette équation traduit qu'à porosité égale, et pour des murs de silice de même module d'Young, un film de structure 3D hexagonale possède un module d'Young plus grand qu'un film de structure 2D hexagonale.

Enfin, la connectivité des pores et les défauts de structures jouent aussi un rôle essentiel dans les variations de module d'Young. Il a par exemple été quantifié que 30% de murs manquant revenant à 30% de porosité ouverte supplémentaire impliquait une réduction de 60% du module élastique [15].

Influence des conditions de synthèse

Il est évident qu'en jouant sur l'état de condensation de la matrice de silice, les différentes conditions de synthèse, et le différents traitements appliqués, joueront un rôle sur les propriétés mécaniques des films.

Dans cette étude l'influence d'un traitement acide en fin de synthèse de films mésostructurés en symétrie 2D hexagonale par le P123, a été testé. Ce traitement acide, supposé accélérer le processus de condensation de la silice, permettait de conserver des structures mécaniquement stable après l'extraction des surfactants par rinçage à l'éthanol, alors que les films non traités devaient être vieillis 6 mois pour une extraction efficace. Les deux films étudiés ici, ayant tous les deux été vieillis avant l'extraction, ne diffèrent que par l'application du traitement acide.

Il a été observé que le film traité s'écrase moins rapidement et moins fortement dans la direction z, que le film non traité.

Ces observations montrent que les murs du film traité sont mieux condensés et donc plus résistants, ce qui est aussi confirmé par des valeurs plus élevées de ses modules d'Young.

Chemin et al. ont par ailleurs reporté très récemment une étude sur l'influence des traitements thermiques et des processus d'extraction des surfactants sur les propriétés mécaniques de films mésoporeux [14]. Ils mesurent par nano-indentation les modules d'Young de films non traités, séchés à 175°C et calcinés. Pour un film mésostructuré par du CTAB en symétrie 3D hexagonale, ils mesurent des modules d'Young respectivement égaux à 10, 12 et 16 GPa. Cette méthode de mesure présentent l'avantage d'être applicable aux films non extraits de surfactants, mais surestime les valeurs obtenues. On observe cependant que les traitements thermiques favorisant la condensation des réseaux de silice provoquent une forte augmentation du module d'Young.

Les propriétés mécaniques de films minces mésoporeux ont été étudiées par l'application de cycles d'adsorption désorption d'eau. Les premiers cycles appliqués consécutivement, reproduisent de manière accélérée, l'écrasement mécanique des films observé dans le temps. Cette étude confirme ainsi qu'en appliquant de grandes contraintes de pressions dans les pores, l'humidité relative, naturellement présente à l'ambiante, est l'une des causes de la fragilité mécanique des films. En plus de provoquer des cycles d'adsorption d'eau dans les pores, elle impose la présence de pressions capillaires considérables conduisant à la destruction progressive des structures mésoporeuses.

L'application des cycles a non seulement permis d'observer les comportements de déformation et d'écrasement de plusieurs structures, mais aussi d'appliquer une méthode de détermination de leur module d'Young. Les différents comportements observés et les valeurs de modules d'Young obtenues, ont permis d'évaluer un certains nombres de paramètres influençant les propriétés mécaniques des films minces mésoporeux.

Il en résulte que tous les paramètres, ou traitements conduisant à des matrices de silice mieux condensées conduisent à des modules d'Young plus élevés, et donc à des structures de meilleure stabilité mécanique.

Puisque la présence systématique de l'humidité relative dans les conditions ambiantes accélère le processus d'écrasement des structures, il apparaît essentiel de conserver les films extraits de surfactants dans des atmosphères protégées en humidité, voire sous vide partiel. Un autre alternative pour protéger les structures de l'influence de l'humidité sur leur écrasement, est encore de rendre hydrophobe les surfaces mésoporeuses, ce qui sera testé dans le chapitre suivant, portant sur la fonctionnalisation des films mésoporeux.

Bibliographie

[1] A. Gibaud, S. Dourdain, O. Gang, B.M. Ocko, Phys. Rev. B, 70 (2004) 161403.

[2] S. Dourdain, A. Rezaire, A. Mehdi, B.M.Ocko, A. Gibaud, Physica B, 357 (2005) 180.

[3] S. Besson, T. Gascoin, C. Ricolleau, C. Jacquiod, J.P. Boilot, J. Mat. Chem., 13 (2003) 404.

[4] S. Dourdain, A. Gibaud, Appl. Phys. Lett., 87 (2005) 223105.

[5] K.H. Hiller, J. Appl.Phys., 35, 5 (1963) 1622.

[6] K.P. Mogilnikov, M.R. Baklanov, Electrochem. Sol. State Let., 5 (12) (2002) F29.

[7] J.L. Hay, G.M. Pharr, Instrumented indentation testing, in H. Kuhn, D. Medlin, (Eds.), ASM Handbook, MechanicalTesting and Evaluation, 8, ASM International 2000, 232.

[8] C. Flannery, C. Murray, Thin Solid Films, 338 (2001) 1.

[9] C.M. Flannery, M.R. Baklanov, Proceeding of the International Interconnect Technology Conference, p.233, IEEE, 2002.

[10] C. Boissière, D. Grosso, S. Lepoutre, L. Nicole, A.B. Bruneau, C. Sanchez, Langmuir, 21 (2005) 12362.

[11] M.F. Ashby, D.R.H. Jones, Materiaux, Propriétés et applications, Ed. Dunod, Bordas, Paris (1991) 27.

[12] M.T. Kim, Thin Solid Films, 283 (1996) 12.

[13] C. Murray, C. Flannery, I.Streiter, S.E. Shulz, M.R. Baklanov, K.P., Moglanikov, C.Himcinschi, M. Friedrich, D.R.T. Zahn, T. Gessner, Microelec.Eng. 60 (2002) 133.

[14] N. Chemin, M. Klotz, V. Rouessac, A. Ayral, E. Barthel, Thin Solid Films, 495 (2006) 210.

[15] R.E. Williford, X.S. Li, R.S. Addleman, G.E Fryxell, S. Baskaran, J.C. Birnbaum, C. Coyle, T.S. Zemanian, C. Wang, A.R. Courtney, Micro. Meso. Mat., 85 (2005) 260.

[16] M.Imperor Clerc, P. Davidson, A. Davidson, J. Am. Chem. Soc., 122 (2000) 11925.

[17] C.G.Göltner-Spickermann, Cur. Op.Col. Interface Sc., 7 (2002) 173.

[18] C.G. Göltner, B. Smarsly, B. Burton, M. Antonietti, Chem. Mater. 13 (2001) 1617.

[19] L.J. Gibson, M.F. Ashby, Cellular Solids : Structure and properties, Cambridge Univ. Press, Cambridge, UK, 1997.

Chapitre 6

Fonctionnalisation des films mésoporeux

Les matériaux mésoporeux dont les propriétés sont liées à la dimension de leurs pores et à leurs très grandes surfaces spécifiques, offrent un éventail d'applications encore plus large si ils sont fonctionnalisés. La fonctionnalisation de ces matériaux consiste à insérer des groupements chimiques dans les murs ou bien à la surface des pores. Elle peut permettre, non seulement d'apporter une fonctionnalité spécifique aux matériaux, mais aussi d'améliorer leur tenue mécanique et leur résistance au vieillissement. Les groupements fonctionnels peuvent être organiques ou inorganiques : on recense par exemple l'ajout de fonctions hydrophobes ou hydrophiles, de ligands spécifiques, de métaux de transition ou encore de nanoparticules. Ce travail, effectué en collaboration avec le laboratoire de Chimie Moléculaire et Organisation du Solide de Montpellier, a porté sur la fonctionnalisation de la surface des mésopores. Deux méthodes de fonctionnalisation peuvent être utilisées : les groupements sont insérés par synthèse directe ou par greffage post-synthétique [1][2].

Ces deux types de fonctionnalisation ont été testés sur des films mésostructurés par le pluronic P123 en symétrie 2D hexagonale. A chaque étape des voies de fonctionnalisation, des mesures GISAXS et de réflectivité des rayons X ont été effectuées pour vérifier la conservation de la structure. Des analyses par spectrométrie Raman ont aussi été menées, afin de vérifier la présence des fonctions chimiques insérées. Dans un premier temps, des groupements cyanopropyles et phosphonates sont insérés par synthèse directe. Ces groupements ont été choisis parce qu'ils peuvent, une fois insérés, être respectivement transformés en acide carboxylique [3] et phosphonique [4], et ainsi permettre l'insertion de divers métaux de transition [5], ou de nanoparticules métalliques [6]. Les transformations des groupements fonctionnels sont effectuées par des traitements post synthétiques, qui seront traités dans une deuxième partie. Appliqués pour la première fois sur des films minces, ces processus de fonctionnalisation sont effectués dans le but d'insérer des clusters de Manganèse dans les mésopores. Enfin, des traitements post-synthétiques ont été testés pour rendre hydrophobe la surface mésoporeuse de films initialement non fonctionnalisés. L'influence de ces traitements sur les propriétés mécaniques a alors été observée.

6.1 Fonctionnalisation par synthèse directe

6.1.1 Principe de la méthode

La fonctionnalisation par synthèse directe d'abord obtenue sur des poudres mésoporeuses [7][8], est appliquée pour la première fois aux films minces en 2003 par le groupe de Brinker [9][10], en utilisant la méthode d'auto-assemblage induit par évaporation [11]. Cette approche, qui consiste à faire porter les fonctions par des co-précurseurs de silice dans la solution de départ, présente l'avantage de former et de fonctionnaliser des films en une seule étape. La fonctionnalisation par synthèse directe consiste donc en la co-hydrolyse-polycondensation du précurseur tétraéthoxysilane (TEOS) et d'un coprécurseur fonctionnalisé, organo triéthoxysilane (R-$(CH_2)_3$-$Si(OEt)_3$), en présence des tensioactifs.

$$\text{nx R–}(CH_2)_3\text{–Si(OEt)}_3 \quad + \quad \text{n Si(OEt)}_4 \longrightarrow (\text{R-Si O}_{1.5})_{nx}(\text{Si O}_2)_n \tag{6.1}$$

Le coprécurseur est porteur de la fonctionnalité par l'intermédiaire d'une chaîne carbonée qui interagit avec les chaînes hydrophobes du tensioactif [12]. Il est donc attiré par les micelles et rejeté en surface de la silice.

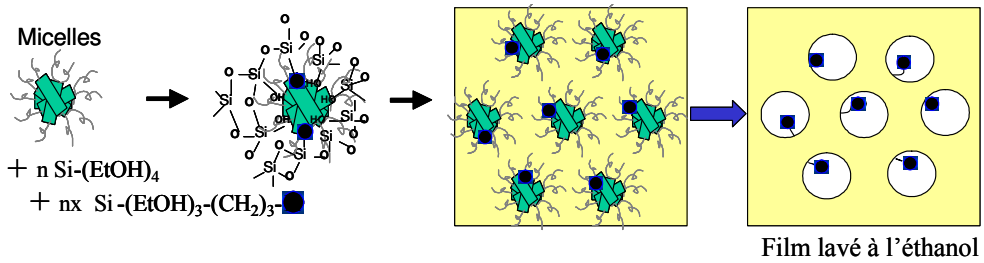

FIG. 6.1 – Représentation schématique de la fonctionnalisation par synthèse directe.

Dans l'équation 6.1, la lettre x représente le pourcentage de précurseurs de silice ($Si(OEt)_4$) substitués par des co-précurseurs fonctionnalisés (R-$(CH_2)_3$-$Si(OEt)_3$) dans les solutions de synthèse utilisées pour tirer les films. Cette méthode présente, en effet, l'avantage de contrôler la concentration de groupements fonctionnels insérés et d'obtenir une répartition des groupements fonctionnels régulière dans les pores [13][14].

Si les groupements fonctionnels sont organiques, ou s'ils sont accrochés à la surface de la silice par l'intermédiaire de groupements organiques, alors la méthode de fonctionnalisation par synthèse directe confirme l'intérêt d'extraire les tensioactifs structurants par lavage à l'éthanol. Ce traitement doux permet, en effet, d'extraire les tensioactifs tout en conservant les fonctions insérées, contrairement à une extraction par calcination qui les détruirait.

La présence de groupements fonctionnels au moment de la synthèse des films peut par ailleurs perturber les mécanismes d'auto-assemblage et donc la structuration des films [15][16]. La vérification de la structure bidimensionnelle des films en GISAXS, et de l'éventuelle modification de ses paramètres dans la direction perpendiculaire au substrat en réflectivité X, est donc indispensable. Dans la suite, des groupements cyanopropyles et phosphonates sont insérés séparément, puis simultanément, dans différentes

proportions. L'influence de ces groupements fonctionnels sur la structure sera observée, puis leur présence et leurs proportions respectives seront analysées grâce à des mesures par spectrométrie Raman.

6.1.2 Insertion de groupements cyanopropyles

L'objet de ce travail est tout d'abord d'étudier les modifications de structure engendrées par le processus de fonctionnalisation et de vérifier que les fonctions sont efficacement insérées. Dans un premier temps, les pores d'un film de silice mésostructuré par du P123 en symétrie 2D hexagonale, sont fonctionnalisés par des groupements cyanopropyles. Au moment de la synthèse du matériau mésoporeux, 10% des précurseurs de la silice (Si-$(EtO)_4$) sont substitués par des co précurseurs de silice portant le groupement cyanopropyle ($(EtO)_3$-Si-$(CH_2)_3$-C≡N).

Analyse structurale

La structure d'un film fonctionnalisé est observée en GISAXS et en réflectivité des rayons X et comparée à celle d'un même film non fonctionnalisé. La figure 6.2 montre les résultats obtenus.

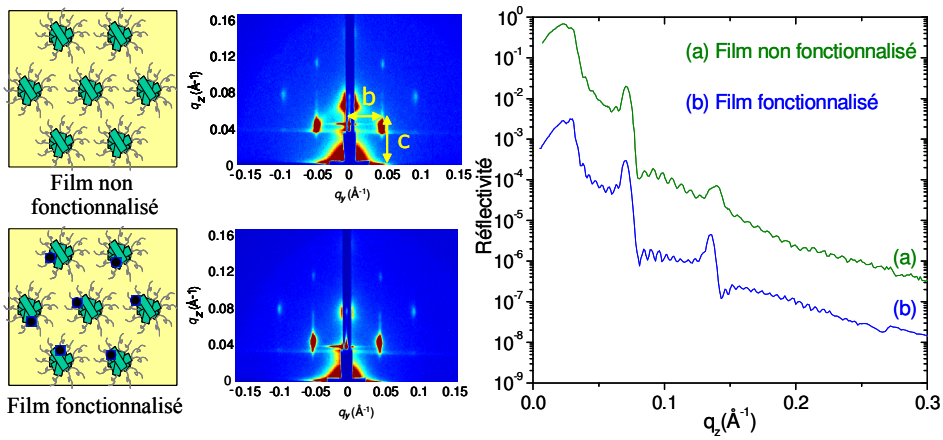

FIG. 6.2 – Clichés GISAXS et courbes de réflectivités des rayons X mesurés sur des films non fonctionnalisé et fonctionnalisé par des groupements cyanopropyles, mésostructurés par du pluronic P123 en symétrie 2D hexagonale.

Les clichés GISAXS permettent de vérifier que le film fonctionnalisé présente une structure de symétrie 2D hexagonale, similaire à celle du film non fonctionnalisé. Les paramètres, b et c de cette structure ne semblent pas être modifiés par la fontionnalisation des pores par des groupements cyanoprolyles. Les courbes de réflectivité de ces deux films, montrent clairement que la structure selon z (perpendiculaire au substrat), et le paramètre c des deux films sont semblables. On observe cependant un léger décalage des pics de Bragg vers les faibles q_z pour le film fonctionnalisé, signant une augmentation de paramètre dans l'espace réel. Pour les deux films, des franges de Kiessig caractéristiques d'une épaisseur totale de l'ordre de 80 nm, sont observées. La

fonctionnalisation dans cette proportion du film hybride mésostructuré par ce groupement n'altère donc pas de manière significative, la structure du film. Il reste cependant à vérifier que le procédé de fonctionnalisation a été efficace.

Analyse par spectrométrie Raman

L'analyse des films par spectrométrie Raman a permis d'identifier les fréquences de vibration caractéristiques des groupements fonctionnels présents. On rappelle, en effet, que les raies Stokes du signal Raman sont analysées. Celles-ci correspondent à l'excitation des modes de vibration dits actifs, des groupements et des liaisons chimiques sondés. Le rayonnement Stokes alors émis est constitué de raies dont les fréquences sont caractéristiques de chacun de ces modes. Outre leur position fréquentielle, l'intensité des raies est analysée puisqu'elle est proportionnelle à la quantité de matière détectée dans la zone sondée. Par conséquent, la spectrométrie Raman permet d'identifier et d'analyser semi-quantitativement la présence des fonctionnalités chimiques insérées.

Les mesures Raman ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre Raman multicanal T64000 Jobin-Yvon dans la configuration simple monochromateur. Le rayonnement incident, de longueur d'onde égale à 514.5 nm, est généré par un laser à Argon Kripton, réglé à une puissance de 50 mW. Un filtre Notch et un réseau de 600 traits par mm ont été utilisés pour respectivement atténuer la raie Rayleigh et disperser le rayonnement Raman diffusé sur une caméra CCD. Les mesures ont été effectuées avec un microscope confocal, équipé d'un objectif *100 (d'ouverture numérique 0.95), qui permet d'obtenir une sélection spatiale inférieure à 1 μm^3.

Expérimentalement, les mesures Raman ont été réalisées sur des portions de films grattées. Le volume ainsi sondé était supérieur à 1 μm^3, alors que l'épaisseur des films est seulement de l'ordre de 0.1 μm. Cette configuration a permis en diminuant les temps de comptage, de sonder un volume optimal et identique pour chaque échantillon, permettant ainsi des analyses semi quantitatives. Par ailleurs, contrairement à une mesure directe sur des couches minces, les mesures sur films grattés permettent de plus de s'affranchir du signal du substrat ; les films étant déposés sur du silicium, on évite ainsi d'observer une raie très intense à 520 cm^{-1}.

Pour identifier les modes de vibration correspondant à la présence du groupement cyanopropyle, les fréquences de vibration actives en Raman ont été calculées par une méthode ab initio basée sur un modèle simple (rhf/3-21g), en utilisant le programme Gaussian [17]. Ces "spectres" calculés ont alors été utilisés pour faciliter l'identification des différentes raies observées sur les spectres expérimentaux. La figure 6.3 présente le résultat du calcul sous la forme d'un histogramme ainsi que le spectre Raman mesuré sur une solution de cyanopropyles triéthoxysilanes.

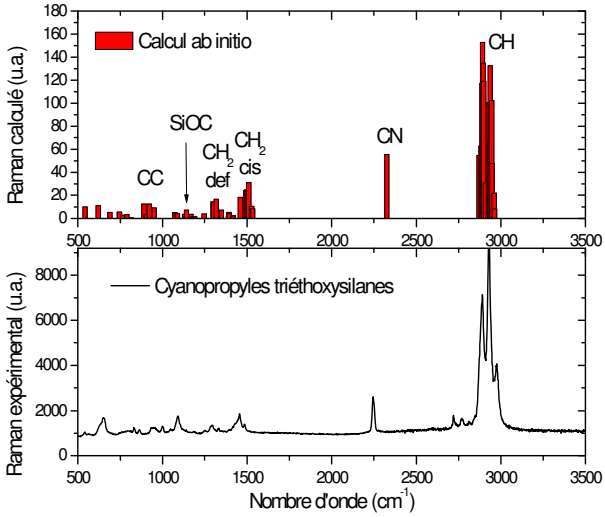

FIG. 6.3 – (a) Histogramme présentant la position et l'intensité calculées des raies Raman associées aux modes de vibration des groupements cyanopropyles triéthoxysilanes. (b) Spectre Raman obtenu sur une solution de cyanopropyles triéthoxysilanes.

La raie très intense, observée autour de 2200-2300 cm^{-1} est attribuée à la fréquence de vibration d'élongation du groupement C≡N. La figure 6.4 montre les spectres Raman mesurés à partir du film mésophasé fonctionnalisé et du film mésophasé non fonctionnalisé.

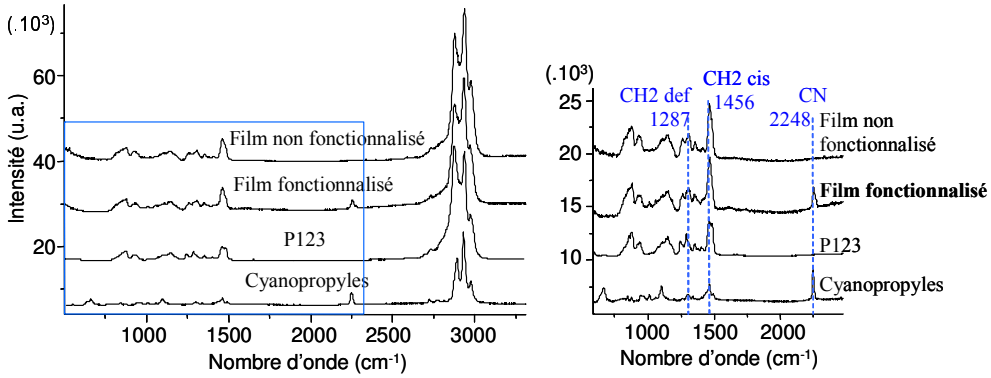

FIG. 6.4 – Spectres Raman mesurés sur un film mésophasé non fonctionnalisé, un film mésophasé fonctionnalisé, du P123 et une solution de cyanopropyles triéthoxysilanes.

Le spectre du film fonctionnalisé présente des raies qui ont pu être attribuées aux modes de vibration des groupements cyanopropyles ; les bandes observées aux fréquences 1287, 1456, et 2248 cm^{-1}, sont respectivement attribuées aux vibrations de déformation des groupements CH_2, et aux vibrations d'élongation du groupement C≡N.

Les spectres mesurés sur le P123 et la solution de cyanopropyles triéthoxysilanes, nous ont permis d'identifier sans ambiguïté les contributions de ces éléments sur le

spectre du film mésophasé. On remarque par ailleurs, que les signaux Raman entre 2700 et 3200 cm^{-1}, attribués aux vibrations d'élongation des groupements CH_2 des chaînes alkyles, peuvent être attribués à la fois à la présence du P123 et des molécules de cyanopropyles triéthoxysilanes dans le film. En revanche, la présence de la raie isolée à 2248 cm^{-1}, démontre très clairement la présence des fonctions cyanopropyles dans le film fonctionnalisé.

6.1.3 Insertion de groupements phosphonates

Les fonctions destinées à être greffées à la surface des pores sont désormais des propyldiéthylphosphonates, abusivement appelées phosphonates dans la suite. Au moment de la synthèse du matériau hybride mésostructuré, 10% des précurseurs de la silice Si-$(EtO)_4$, sont substitués dans la solution de TEOS initiale, par des co-précurseurs de silice portant le groupement phosphonate : $(EtO)_3$-Si-$(CH_2)_3$-PO$(OEt)_2$.

Analyse structurale

La structure d'un film hybride fonctionnalisé est observée en GISAXS et en réflectivité X et comparée à celle d'un même film non fonctionnalisé. La figure 6.5 montre les résultats obtenus.

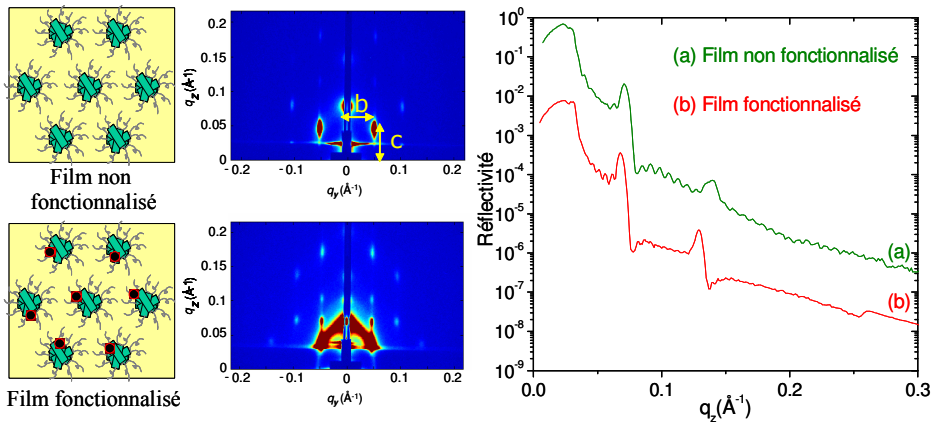

FIG. 6.5 – Clichés GISAXS et courbes de réflectivités des rayons X mesurés sur des films non fonctionnalisé et fonctionnalisé par des groupements phosphonates, et mésostructurés par du pluronic P123 en symétrie 2D hexagonale.

Comme lors de l'introduction des groupements cyanopropyles, les clichés GISAXS et les courbes de réflectivité montrent que les films fonctionnalisés par des groupements phosphonates sont bien structurés en symétrie 2D hexagonale, et de paramètres proches. Comme précédemment, un léger décalage des pics de Bragg vers les faibles valeurs de q_z est observé pour le film fonctionnalisé.

Analyse vibrationnelle

Les spectres Raman du groupement phosphonato propyl triéthoxysilane, calculé et expérimental, sont présentés à la figure 6.6. Les principales raies peuvent alors être attribuées aux modes de vibration des différents groupements.

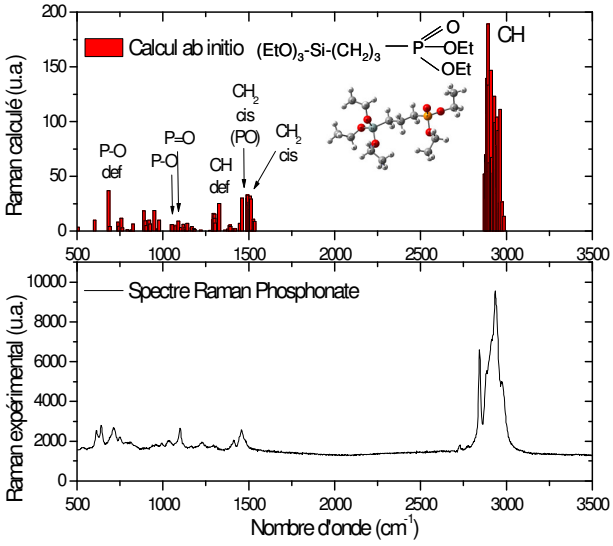

FIG. 6.6 – (a) Histogramme présentant la position et l'intensité calculées des raies Raman associées aux modes de vibration des groupements phosphonato propyl triéthoxysilanes. (b) Spectre Raman obtenu sur une solution de phosphonato propyl triéthoxysilanes.

On observe alors que plusieurs raies peuvent être attribuées à la présence de groupements phosphonates. Il reste à identifier lesquelles sont distinctes des raies dues à la présence du P123 et de la silice dans les films. La figure 6.7 montre les spectres Raman mesurés d'un film hybride non fonctionnalisé, du film fonctionnalisé à 10%, des solutions de phosphonates triéthoxysilanes et du P123.

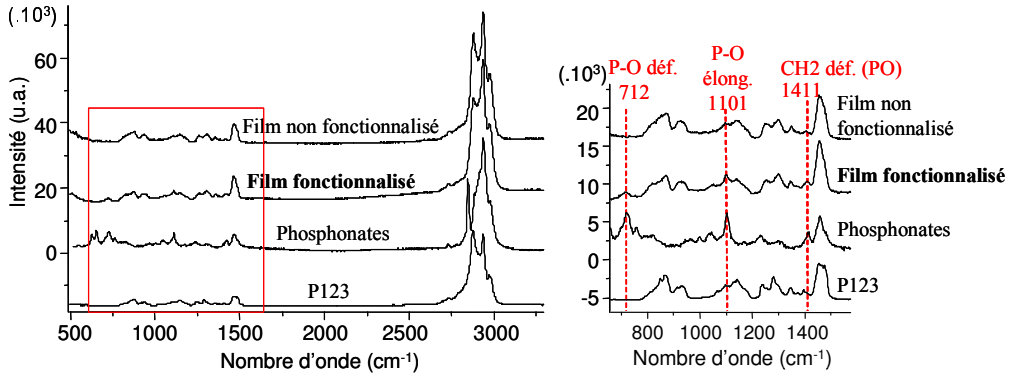

FIG. 6.7 – Spectres Raman mesurés sur un film mésophasé non fonctionnalisé, un film mésophasé fonctionnalisé, sur une solution de phosphonates triéthosysilanes et sur du P123.

Le spectre du film fonctionnalisé présente, des raies qui ont pu être attribuées aux modes de vibration des groupements phosphonates ; les bandes observées aux fréquences 712, 1101 et 1411 cm^{-1}, sont présentes sur les spectres du film fonctionnalisé et de la solution de phosphonates triéthoxysilanes, et simultanément absentes du spectre du film non fonctionnalisé. Le spectre calculé permet d'attribuer respectivement ces raies aux modes de vibration de déformation et d'élongation des liaisons P-O, et au mode de vibration de déformation des chaînes alkyles des liaisons P-O.

L'identification de ces raies sur les spectres Raman permet donc de prouver la présence des groupements phosphonates dans le film fonctionnalisé.

6.1.4 Bi-fonctionnels : Insertion de groupements phosphonates et cyanopropyles

La formation de films bifonctionnels, comportant à la fois des fonctions cyanopropyles et phosphonates a aussi été testée [18]. En plus, des avantages inhérents à la forme en films minces de ces matériaux, l'insertion de deux groupements fonctionnels différents, permet d'étendre et de diversifier encore les nombreuses applications possibles. De tels systèmes ont intrigué les chimistes dès 1999. En effet, très peu de temps après avoir initié les premières fonctionnalisations par synthèse directe [7][8], Mann et Macquarrie testent la formation de matériaux bi-fonctionnels [19][20]. Ces travaux puis d'autres plus récents [21][22], sont couramment effectués sur des matériaux en poudre, jusqu'aux premières bi-fonctionnalisations sur films minces en 2004 [23]. Dans ce cas, la formation de films minces bi-fonctionnalisés était basée sur une préparation en deux étapes : une première fonction était insérée par synthèse directe, puis un greffage post synthétique permettait d'introduire la deuxième fonction. Ici, la méthode de fonctionnalisation par synthèse directe est appliquée pour insérer simultanément les deux fonctions. Elle permet non seulement une insertion en une seule étape, mais aussi de contrôler les proportions des deux fonctions insérées.

Les deux espèces de co précurseurs portant les fonctions cyanopropyles et phosphonates ont donc été insérées simultanément en solution dans plusieurs proportions. En

tout, 10% des précurseurs de la silice ont été remplacés par des co précurseurs fonctionnalisés. Les deux types de fonctions se partagent ces 10% dans 5 proportions donnant lieu à cinq films. Dans la notation CN_xP_{1-x}, la fraction x des fonctions correspond aux groupements cyanopropyles, et $(1-x)$ aux groupements phosphonates. Les proportions x =1, 0.75, 0.5, 0.25 et 0 ont été étudiées.

Dans cette partie, les films fonctionnalisés ont été de plus extraits de surfactants par des lavages de 2 heures dans des bains d'éthanol à 80°C. La structure des films et l'efficacité de la fonctionnalisation seront observées ici sur des films minces mésoporeux, extraits de surfactants.

Analyse structurale

La figure 6.8 montre les clichés GISAXS mesurés pour x=1, 0.5 et 0 avant et après lavage des films à l'éthanol. On observe que les clichés correspondant aux différentes proportions de fonctionnalisation sont similaires et présentent les réflexions de Bragg caractéristiques de la symétrie 2D hexagonale attendue. L'extraction des surfactants, est confirmée par une forte augmentation de l'intensité des pics de Bragg, due à une augmentation du contraste de densité électronique entre la matrice de silice et les pores désormais vides de surfactant. Les clichés GISAXS correspondant présentent plusieurs ordre de diffraction.

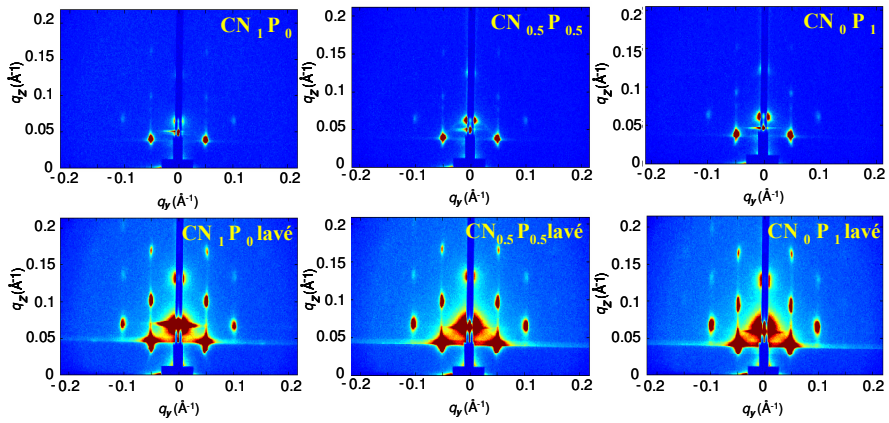

FIG. 6.8 – Clichés GISAXS des films bi-fonctionnalisés pour x=1, 0.5 et 0, mesurés avant et après extractions des tensioactifs.

Les courbes de réflectivité des films avant et après lavage sont présentées à la figure 6.9. L'extraction des tensioactifs est ici, non seulement signée par une augmentation de l'intensité des pics de Bragg, mais aussi par une diminution de l'angle critique des films sur le plateau de réflexion totale, liée à une diminution de leur densité électronique. Comme pour les mesures GISAXS, les courbes de réflectivités obtenues pour les différentes proportions de fonctions introduites sont similaires.

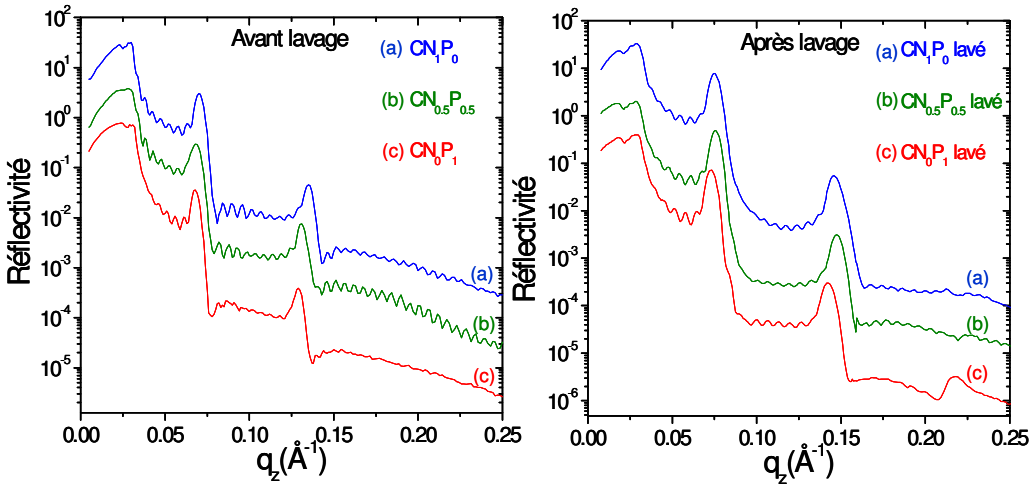

FIG. 6.9 – Courbes de réflectivité des films bi-fonctionnalisés pour x=1, 0.5 et 0, mesurées avant et après extraction des tensioactifs.

Tous les films présentent des pics de Bragg caractéristiques de la symétrie 2D hexagonale formée par le P123. Cependant, un léger décalage de la position des pics de Bragg vers les faibles q_z (correspondant à de plus grands paramètres d) peut être observé pour les plus grandes concentrations de phosphonates. Cette observation est en bon accord avec le fait que le groupement phosphonate est plus encombrant que le groupement cyanopropyle, entraînant ainsi une légère augmentation de paramètre. Une estimation des paramètres d avant l'extraction donne 9.28, 9.60, 9.78, 9.73 et 9.72 nm pour x=1, 0.75, 0.5, 0.25 et 0. Ces valeurs sont aussi légèrement supérieures à la valeur d=8.5 nm, généralement obtenue sur un film de silice mésostructuré par du P123 non fonctionnalisé [24]. On rappelle que de faibles variations de paramètres des matériaux mésostructurés, peuvent aussi être attribuées à de simples variations d'humidité [25]. Néanmoins, les conditions expérimentales étant ici identiques, la tendance observée est assez claire : l'insertion de groupements fonctionnels provoque une légère augmentation de paramètre d liée à l'encombrement des fonctions insérées.

Les clichés GISAXS ainsi que les courbes de réflectivité permettent de vérifier que les films sont de symétrie 2D hexagonale et de paramètres proches. La bi-fonctionnalisation par des groupements cyanopropyles et phosphonates a donc pu être effectuée dans cinq proportions sans altérer la mésostructure formée.

Analyse vibrationnelle :

L'efficacité de la bi-fonctionnalisation des films doit désormais être vérifiée par une analyse par micro-spectrométrie Raman. Cette technique avait précédemment permis de confirmer l'extraction des tensioactifs par rinçage à l'éthanol, dans notre analyse de la porosité des films minces mésostructurés par du P123 [24]. La présence des fonctions cyanopropyles et phosphonates individellement introduites a aussi été prouvée précédemment. Ici, une analyse Raman est effectuée pour vérifier que les fonctions sont toujours présentes après l'extraction des tensioactifs et que la synthèse directe permet

d'insérer simultanément ces fonctions dans des proportions contrôlées. Les spectres Raman des films bi-fonctionnalisés extraits de tensioactifs sont présentés à la figure 6.10, pour x=1, 0.75, 0.5, 0.25 et 0.

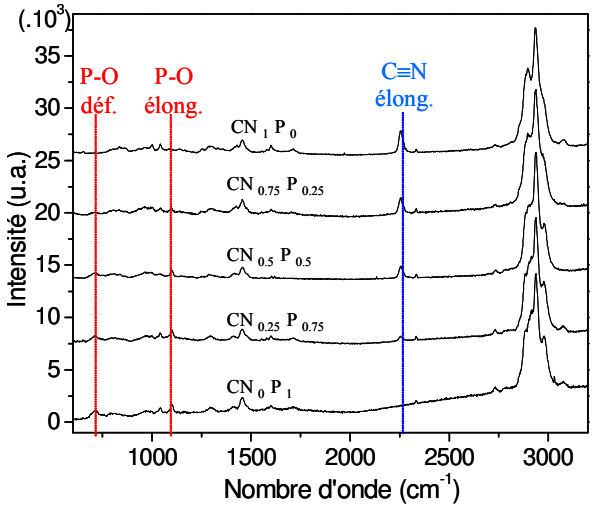

FIG. 6.10 – Spectres Raman mesurés sur les films bi- fonctionnalisés, extraits de tensioactifs, pour x=1, 0.75, 0.5, 0.25 et 0.

Les lignes pointillées montrent les positions des raies précédemment attribuées aux modes de vibrations de déformation des liaisons P-O, et d'élongation des liaisons P-O et C≡N, respectivement aux fréquences 712, 1101 et 2248 cm^{-1}. Le spectres des films CN_1P_0, $CN_{0.75}P_{0.25}$ et $CN_{0.5}P_{0.5}$ correspondant aux plus grandes concentrations de groupements cyanopropyles, présentent effectivement, une raie vers 2248 cm^{-1}, attribuée au mode d'élongation des liaisons C≡N, dont l'intensité diminue progressivement avec la concentration de ces groupements. Dans le même temps, pour les concentrations croissantes de groupements phosphonates, deux pics de plus faible intensité apparaissent progressivement à 712 et 1101 cm^{-1} sur les spectres des films $CN_{0.5}P_{0.5}$, $CN_{0.25}P_{0.75}$ et CN_0P_1. L'augmentation en intensité de ces deux raies, attribuées à la déformation des liaisons P-O et aux modes d'élongations des liaisons P-O, est donc corrélée à l'augmentation de la concentration en groupements phosphonates dans les films.

La figure 6.11 montre clairement l'évolution linéaire de l'intensité intégrée autour de ces raies en fonction des concentrations en groupements fonctionnalisant introduits.

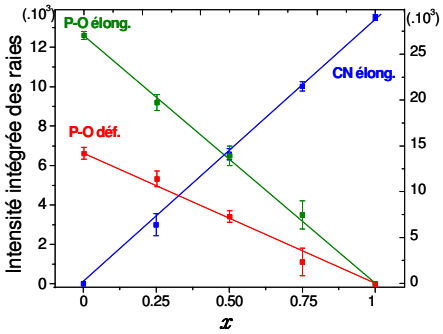

FIG. 6.11 – Intensité intégrée autour des raies attribuées aux modes de vibration de déformation des liaisons P-O, et aux modes de vibrations d'élongation des liaisons C≡N et des liaisons P-O, en fonction des concentrations en groupements fonctionnalisant.

Une telle évolution confirme que les fonctions insérées dans les films mésophasés, sont non seulement toujours présentes après l'extraction des tensioactifs par lavage, mais aussi que les proportions insérées en solutions sont respectées dans les films mésoporeux. La bi-fonctionnalisation de films minces par synthèse directe permet donc de former les films et d'insérer différents groupements fonctionnels en une seule étape. Contrairement à une éventuelle fonctionnalisation post synthétique, elle permet de contrôler les proportions de toutes les fonctions introduites.

6.2 Fontionnalisation post synthétique

6.2.1 Principe

La méthode de greffage post synthétique est pour la première fois utilisée pour modifier les surfaces de silice mésoporeuse en 1999 [26][27]. Elle consiste à faire réagir directement des fonctions adaptées, avec les silanols de la surface de silice, en plaçant les films en solution à reflux. Les groupements silanols réagissent avec les fonctions pour former une couche de groupements fonctionnels, liée de manière covalente à la surface de silice [28]. Comme cela a été remarqué précédemment cette méthode nécessite des synthèses en plusieurs étapes et ne permet pas de contrôler précisément les concentrations des fonctions introduites. Cependant elle est toujours très largement appliquée, pour des applications aussi diverses que variées : on recense dans la littérature l'insertion de complexes de cuivres ou de manganèse pour des applications de catalyses hétérogènes [29][30], l'encapsulation de complexes d'aluminium photoluminescents [31], l'immobilisation d'enzymes [32], ou encore la conservation et le relargage de médicaments tel que l'ibuprofène [33]. Elle présente en effet l'avantage de ne pas modifier la structure mésoporeuse au moment de sa synthèse, mais surtout de permettre un accès simple et rapide à une grande variété de fonctionnalités. De plus, cette voie de fonctionnalisation post synthétique ouvre encore de nombreuses possibilités si elle est utilisée pour modifier chimiquement et à volonté, des fonctions déjà introduites ou greffées.

La fonctionnalisation par greffage intervient donc sur des matériaux déjà formés et extraits de surfactants. Cette voie post synthétique, sera appliquée dans un premier

temps pour modifier chimiquement les fonctions cyanopropyles et phosphonates précédemment introduites par synthèse directe, en acides carboxylique et phosphonique. Ces voies de fonctionnalisation déjà étudiées sur des poudres mésoporeuses [12], sont appliquées ici aux films minces dans le but d'insérer des clusters de Manganèse. Ensuite, la surface mésoporeuse de films non fonctionnalisés, sera modifiée par un traitement hydrophobe, visant à observer les nouvelles propriétés mécaniques de tels matériaux.

6.2.2 Insertion de clusters de $(Mn)_{12}$

Deux voies de fonctionnalisation sont ici testées pour permettre d'insérer des clusters de manganèse dans les mésopores. Celles-ci consistent à utiliser les fonctions cyanopropyles et phosphonates des films fonctionnalisés par synthèse directe puis à les modifier chimiquement pour permettre ensuite le greffage de clusters de manganèse. On souhaite greffer à la surface des pores des clusters de 12 manganèses, de formule chimique [34] :

$$Mn_{12}O_{12}(CH_3CH_2CO_2)_{16}(H_2O)_3 \tag{6.2}$$

Ces clusters, connus pour présenter des propriétés magnétiques inhabituelles [35], permettraient ici d'apporter des propriétés magnétiques à des films de silice mésoporeuse [36].

Par les groupements cyanopropyles

La première voie de fonctionnalisation repose sur l'utilisation des films fonctionnalisés par synthèse directe avec 10% de groupements cyanopropyles.

Les films extraits de tensioactifs par lavage à l'éthanol (CN_1P_0 lavé désormais noté CN lavé), sont mis à reflux dans une solution d'acide sulfurique, afin de transformer les fonctions cyanopropyles ($(CH_2)_3CN$) en fonctions acides carboxyliques ($(CH_2)_3COOH$). Ces fonctions, notées COOH, permettront alors d'accrocher des clusters de manganèse, par un bain des films dans une solution de clusters dissous dans du dichlorométhane. La figure 6.12 schématise les étapes de fonctionnalisation conduisant à l'insertion de clusters de manganèse dans les pores.

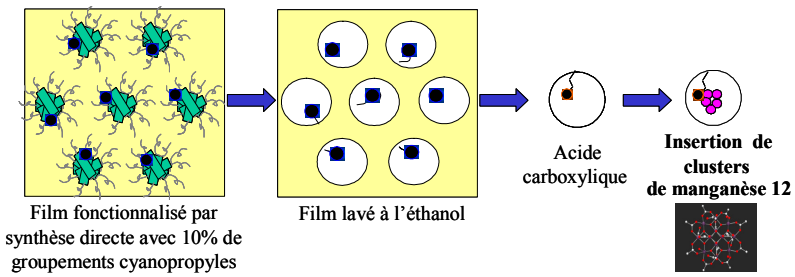

FIG. 6.12 – Représentation schématique des étapes de fonctionnalisation, basées sur la modification de fonctions cyanopropyles jusqu'à l'insertion de clusters de Manganèse.

Protocole 1

Dans ce premier protocole testé, les films sont vidés de tensioactifs par des bains de 2 heures dans de l'éthanol à 80°C. Les groupements cyanopropyles sont ensuite modifiés en acide carboxylique en plaçant les films dans une solution d'acide sulfurique diluée à 50% pendant 6 heures à 120°C. Enfin, les films sont trempés pendant 15 minutes dans une solution de 650 mg de clusters de manganèse dissout dans 60 mL de dichlorométhane (CH_2Cl_2).

L'influence de chacune de ces étapes de fonctionnalisation sur la mésostructure des films est comme précédemment observée par des mesures GISAXS et de réflectivité des rayons X. Puis, l'efficacité chimique de ces différentes étapes est suivie par micro spectrométrie Raman.

Influence de la fonctionnalisation sur la structure des films Les premiers clichés GISAXS, effectués en mars 2003 au synchrotron de Brookhaven, sont présentés à la figure 6.13. On distingue les clichés correspondant au film fonctionnalisé non lavé (CN), au film extrait de surfactants (CN lavé), au film trempé dans l'acide sulfurique (COOH), et au film traité pour greffer les clusters de manganèse (Mn).

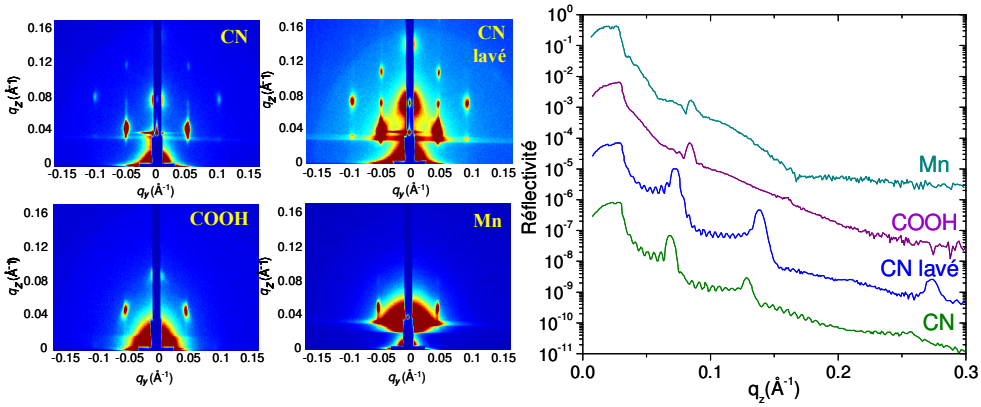

FIG. 6.13 – Clichés GISAXS et courbes de réflectivité des films correspondant à chaque étape du processus de fonctionnalisation : CN, CN lavé, COOH et Mn.

Après extraction des tensioactifs, la structure 2D hexagonale possède des paramètres structuraux similaires, et le cliché est comme précédemment beaucoup plus contrasté. La transformation de la fonction en acide carboxylique entraîne cependant une déstructuration du film, avec la disparition du deuxième ordre de diffraction, encore accentuée par le traitement d'insertion des clusters de manganèse.

Ces mêmes films ont été étudiés par réflectivité des rayons X. Les courbes de réflectivité présentées à la figure 6.13 confirment les informations obtenues par les clichés GISAXS. La vidange des pores est caractérisée par des pics de Bragg plus intenses et permet d'obtenir une structure mésoporeuse bien organisée en symétrie 2D hexagonale. Par contre, le traitement dans l'acide sulfurique, ici de 6h à 120°C détruit la structure. Les pics de Bragg sont fortement diminués en intensité et décalés vers les grands q_z, ce qui semble montrer que le film se déstructure en s'écrasant sur lui-même après la

transformation des fonctions cyano en acides carboxyliques. La dernière étape vouée à insérer des clusters de manganèse dans les pores ne fait qu'accentuer cet écrasement.

Avant même de tester si les modifications chimiques ont efficacement été effectuées, d'autres traitements plus doux ont été appliqués, l'intérêt étant de conserver des films bien structurés tout au long du processus de fonctionnalisation.

Protocole 2 a) Traitements pour la transformation des fonctions cyanopropyles en acides carboxyliques :

Ce deuxième protocole a d'abord consisté à trouver un traitement plus doux mais efficace permettant la transformation les fonctions cyanopropyles en acides carboxyliques, sans détruire la structure mésoporeuse. Trois traitements ont donc été testés :

- Traitement COOH1 : le film est trempé 1 heure dans une solution d'acide sulfurique à 50% à température ambiante.

- Traitement COOH2 : le film est trempé 1 heure dans une solution d'acide sulfurique à 50% à T=100°C.

- Traitement COOH3 : le film est trempé 3 heures dans une solution d'acide sulfurique à 50% à T=100°C.

Influence des traitements sur la structure des films Les clichés GISAXS correspondants aux films ayant subit ces traitements ont été mesurés en mars 2004 au synchrotron de Brookhaven. Ces clichés GISAXS, ainsi que les courbes de réflectivité sont présentés à la figure 6.14.

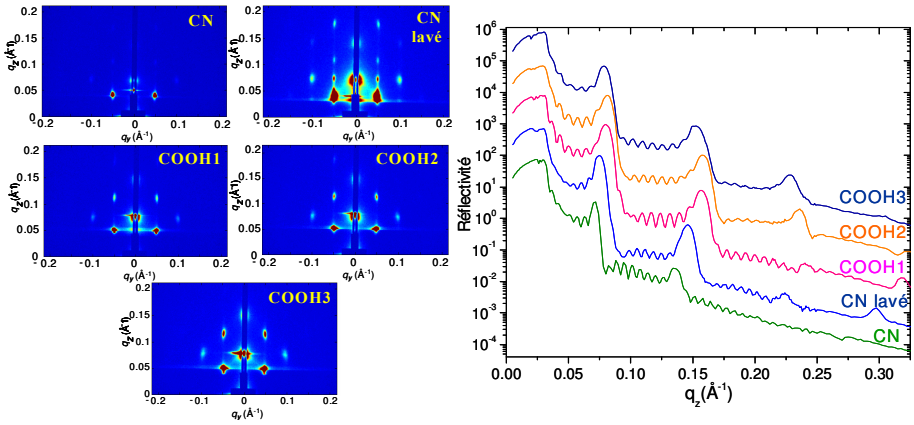

FIG. 6.14 – Clichés GISAXS et courbes de réflectivité des films ayant reçu les traitements COOH1, COOH2 et COOH3.

Les clichés GISAXS obtenus montrent cette fois que la structure 2D hexagonale est observée pour tous les films. Ces nouveaux traitements dans l'acide sulfurique n'ont donc pas détruit la structure. Les courbes de réflectivité de ces films confirment qu'ils sont très bien structurés, et que ce traitement ne provoque plus l'écrasement du film. Avant d'insérer les clusters, des analyses Raman ont été menées de manière à vérifier que ces traitements ont effectivement permis de transformer les fonctions cyano en fonctions acides carboxyliques.

Analyse vibrationnelle : Suivi des transformations chimiques La spectrométrie Raman avait permis de vérifier lors de l'étude sur les bi-fonctionnels, que pour le film CN_1P_0, désormais noté CN, les groupements cyanopropyles étaient toujours présents dans les films après l'extraction des tensioactifs par lavage à l'éthanol. Les spectres des films fonctionnalisés avant (CN) et après le lavage (CN lavé) sont présentés conjointement à la figure 6.15.

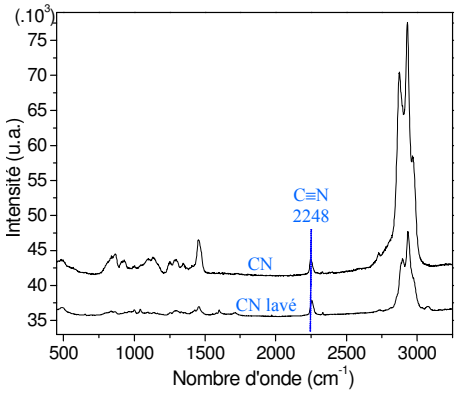

FIG. 6.15 – Spectres Raman des films CN et CN lavé, avant et après lavage à l'éthanol.

On observe que la raie Raman, à 2248 cm^{-1}, caractéristique de la présence des fonctions cyanopropyles dans les films est présente sur les deux spectres. De plus, l'extraction des surfactants est comme attendue marquée par une nette diminution de l'intensité des raies attribuées aux vibrations de déformation des chaînes alkyles du P123, vers 2800-3100 cm^{-1}, et à 1446 cm^{-1}.

La figure 6.16 présente le spectre calculé du groupement $(EtO)_3$-Si-$(CH_2)_3$-COOH, ainsi que les spectres expérimentaux du film CN lavé, et des films ayant reçu les trois traitements COOH1, COOH2 et COOH3.

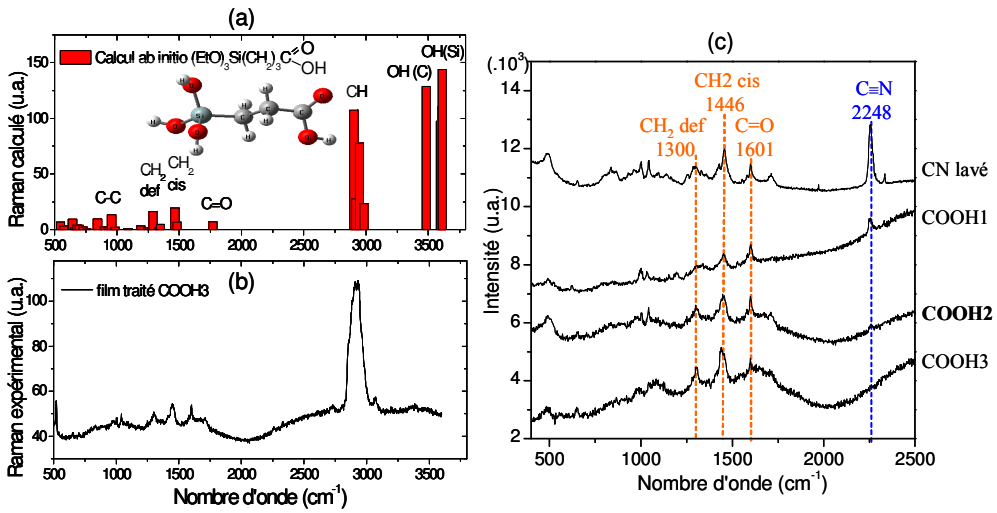

FIG. 6.16 – (a) Spectre Raman calculé des groupements acides carboxyliques. (b) Spectre mesuré du film traité COOH3. (c) Spectres mesurés des films avant et après les traitements : CN lavé, COOH 1, 2 et 3.

Parmi les raies calculées, trois raies caractéristiques de la fonctions -$(CH_2)_3$-COOH ont pu être identifiées sur les spectres expérimentaux : les bandes observées aux fréquences 1300, 1446, et 1601 cm^{-1}, sont respectivement attribuées à deux modes de vibration de déformation des groupements CH_2, et au mode d'élongation des liaisons C=O. Sur les spectres expérimentaux correspondant aux trois traitements visant à transformer les groupements cyanopropyles, on s'attend alors à observer à la fois l'apparition de ces raies, et la disparition de la raie attribuée au mode d'élongation de la liaison C≡N à 2248 cm^{-1}, caractéristique de la modification des groupements cyanopropyles.

Le premier traitement, donnant lieu au spectre COOH1, semble ne pas suffire à transformer toutes les fonctions cyanopropyles du film. Une partie est transformée en acide puisque le spectre présente une raie à 1601 cm^{-1}, attribuée à la vibration des liaisons C=O. Sur ce même spectre, la raie caractéristique de la présence des fonctions cyanopropyles à 2248 cm^{-1}, est seulement diminuée.

Le deuxième et le troisième traitement permettent de modifier efficacement les fonctions cyanopropyles en acides carboxyliques, puisque la raie caractéristique des liaisons cyanopropyles a cette fois complètement disparue au profit d'une augmentation d'intensité des raies caractéristiques de la présence des fonctions COOH. Le traitement COOH2, correspondant à un bain dans l'acide sulfurique pendant 1 heure à 100°C semble donc suffire, pour une modification chimique, complète et efficace des groupements cyanopropyles.

Protocole 2 b) Insertion des clusters de Manganèse :

Il reste alors à utiliser ces fonctions acides carboxyliques pour insérer les clusters de Manganèse. Les films sont trempés 2 heures dans les solutions de clusters dissous dans du dichlorométhane à température ambiante. Pour cette dernière étape, les clichés

GISAXS n'ont pas pu être mesurés. Cependant, les courbes de réflectivité correspondant à toutes les étapes du processus de fonctionnalisation, présentées à la figure 6.17, montrent que la structure des films ayant subis le traitement est très proche de celles mesurées avant traitement. On peut donc conclure que toutes les étapes du processus de fonctionnalisation permettent de conserver la structure 2D hexagonale des films.

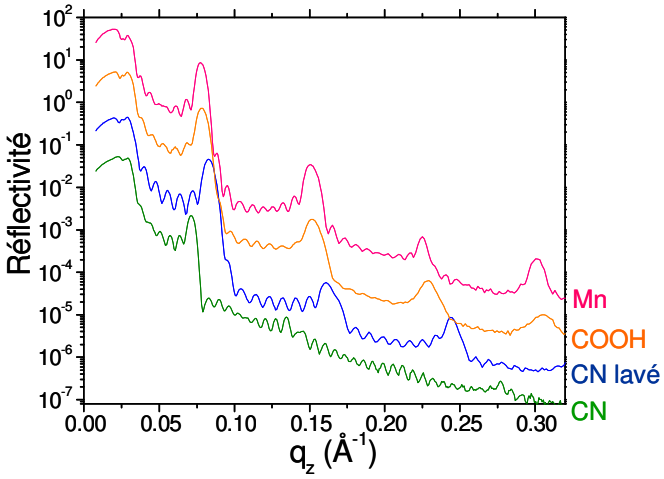

FIG. 6.17 – Courbes de réflectivité des films CN, CN lavé, COOH et Mn.

Il n'a jusqu'à présent, malheureusement pas été possible de confirmer ou d'infirmer l'insertion des clusters de Manganèse dans les films.

Des analyses préliminaires ont été effectuées par micro-spectrométrie Raman sur des clusters de manganèse sous forme de poudre. A cause de l'absorbance dans le visible de ces matériaux, nous n'avons pas réussi à observer leur signature vibrationnelle pour une longueur d'onde incidente λ=514.5. nm. Le protocole d'analyse a donc été modifié afin d'atténuer énergétiquement le rayonnement incident. Un rayonnement incident, de longueur d'onde égale à 647 nm, avec une puissance de 2 mW a été appliqué. Un filtre de densité optique a été placé pour atténuer d'un facteur 10 la puissance du rayonnement. Malgré des temps d'analyse longs, cette configuration n'a pas permis d'obtenir de signal interprétable. Des études, réalisées directement sur les films minces dans les mêmes conditions, n'ont pas non plus permis de détecter les signaux Raman reportés dans la littérature pour ces clusters [37]. Ces derniers avaient alors été obtenus en appliquant un rayonnement de longueur d'onde de 785 nm, moins énergétique que celui à notre disposition.

Afin de mettre en évidence la présence de clusters dans les films, nous avons réalisé des mesures en spectrométrie infrarouge. Le signal du manganèse sous forme de poudre est présenté à la figure 6.18.

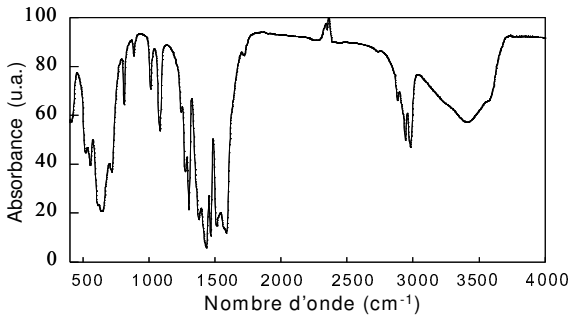

FIG. 6.18 – Sprectre infrarouge mesuré sur des clusters de manganèse sous forme de poudre.

Les essais réalisés sur films minces n'ont pas permis d'observer de signal caractéristique de la présence des clusters dans les films. L'absence de signal peut cependant être attribuée au trop faible volume total de clusters présents dans le film (alors dans la limite de la sensibilité de cette technique), ou bien à l'absence de clusters.

Enfin, la courbe de réflectivité du film Mn, présente à la figure 6.17 ne révèle pas de modification significative avant et après l'ajout théorique des clusters de Manganèse dans les pores. L'angle critique de réflexion totale des films est constant après le traitement, et aucune variation de l'intensité des pics de Bragg ne semble montrer une modification du contraste de densité électronique interprétable. Là encore, le manque de signature de la présence de clusters sur les courbes peut être attribué à une faible proportion de clusters insérés dans les films, ou bien à leur absence.

Toutes ces techniques de caractérisation n'ont pas permis de démontrer la présence effective des clusters. Elles ne permettent pas non plus de conclure définitivement quant à l'efficacité du traitement chimique appliqué. Des mesures Raman complémentaires, basées sur l'application d'un laser de plus grande longueur d'onde, sont donc envisagées.

Par les groupements phosphonates

La deuxième voie de fonctionnalisation repose sur l'utilisation des films fonctionnalisés par synthèse directe par 10% de groupements phosphonates.

Les films extraits de tensioactifs par lavage à l'éthanol (CN_0P_1 lavé désormais noté PO lavé), sont traités pour transformer dans un premier temps les fonctions phosphonate ($(CH_2)_3PO(OEt)_2$) en ester silylé ($(CH_2)_3PO(Si(CH_3)_3)_2$). Puis, ces nouvelles fonctions sont à leur tour tranformées en fonctions acide phosphonique ($(CH_2)_3PO(OH)_2$), capables de greffer des clusters de manganèse. La figure 6.19 schématise les étapes de fonctionnalisation conduisant à l'insertion de clusters de manganèse dans les pores.

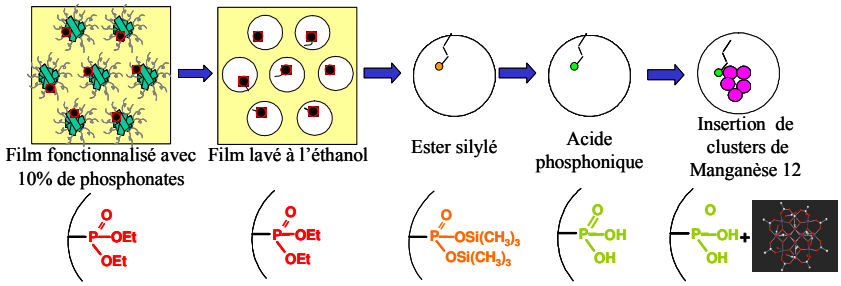

FIG. 6.19 – Représentation schématique des étapes de fonctionnalisation basées sur la modification de fonctions phosphonates jusqu'à l'insertion de clusters de Manganèse.

Protocole Les films, initialement fonctionnalisés avec 10% de phosphonates sont vidés de tensioactifs par des bains de 2 heures dans de l'éthanol à 80°C. Les groupements phosphonates sont ensuite modifiés chimiquement en esters silylés en plaçant les films dans une solution de 5 mL de $BrSiMe_3$ dilués dans 90 mL de dichlorométhane pendant 12 heures à température ambiante. Ces fonctions esters silylés sont ensuite transformées en acides phosphoniques par hydrolyse en trempant les films deux heures dans de l'eau distillée à température ambiante. Enfin, l'insertion des clusters de Manganèse est comme précédemment effectuée en trempant pendant 2 heures les films dans des solutions contenant 650 mg de clusters dissous dans 60 mL de dichlorométhane.

L'influence de chacune de ces étapes de fonctionnalisation sur la mésostructure des films est, comme précédemment observée par des mesures GISAXS et de réflectivité des rayons X. Puis l'efficacité chimique de ces différentes étapes est suivie par micro spectrométrie Raman.

Influence de la fonctionnalisation sur la structure des films Les clichés GISAXS, effectués en mars 2004 au synchrotron de Brookhaven, ainsi que les courbes de réflectivité pour chaque étape du processus de fonctionnalisation sont présentés à la figure 6.20. On distingue les mesures correspondant au film fonctionnalisé non lavé (PO), au film extrait de surfactants (PO lavé), au film traité pour modifier les phosphonates en ester silylé ($Si(CH_3)_3$), au film trempé dans de l'eau distillée pour former les fonctions acide phosphoniques (POOH), et au film traité pour greffer les clusters de manganèse (Mn).

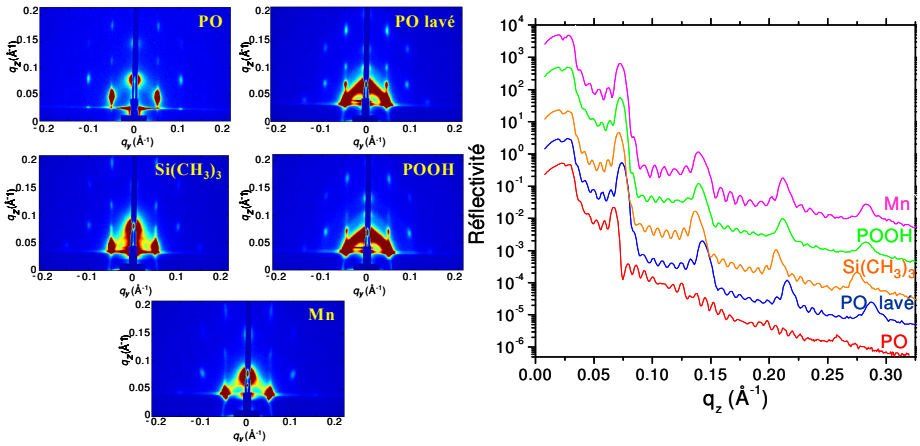

FIG. 6.20 – Clichés GISAXS et courbes de réflectivité des films PO, PO lavé, $Si(CH_3)_3$, POOH et Mn.

Les films correspondant aux cinq étapes de la fonctionnalisation sont très bien structurés puisque leurs cinq clichés GISAXS présentent une symétrie 2D hexagonale avec plusieurs ordres de diffraction. Les courbes de réflectivité montrent aussi que les films sont bien structurés en symétrie 2D hexagonale à chaque étape du processus de fonctionnalisation. Les paramètres structuraux n'évoluent quasiment pas, après l'extraction des surfactants.

Analyse vibrationnelle : Suivi des transformations chimiques La spectrométrie Raman est utilisée pour vérifier que les différentes modifications chimiques sont effectuées au cours de la fonctionnalisation. Les raies caractéristiques de la présence des fonctions phosphonates avaient précédemment été identifiées sur le spectre Raman du film fonctionnalisé par synthèse directe.

La figure 6.21 montre que le spectre du film lavé (PO lavé) présente toujours ces raies. L'extraction des tensioactifs est elle, caractérisée par la diminution des raies attribuées aux vibrations des groupements CH_2 du P123, à 1448 cm^{-1}, et vers 2900-3200 cm^{-1}. Ces observations prouvent donc que le lavage à l'éthanol permet l'extraction des tensioactifs sans extraire les fonctions phosphonates.

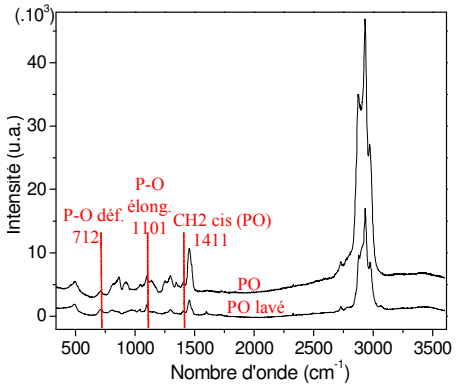

FIG. 6.21 – Spectres Raman des films PO et PO lavé, avant et après lavage à l'éthanol.

L'étape suivante est la transformation des fonctions phosphonates en esters silylés. Les fréquences de vibration actives en Raman de l'ester silylé ont été calculées, puis identifiées sur les spectres. La figure 6.22 montre le spectre calculé d'une molécule d'ester silylé, et les spectres expérimentaux mesurés sur les films PO lavé et $Si(CH_3)_3$, respectivement avant et après le traitement.

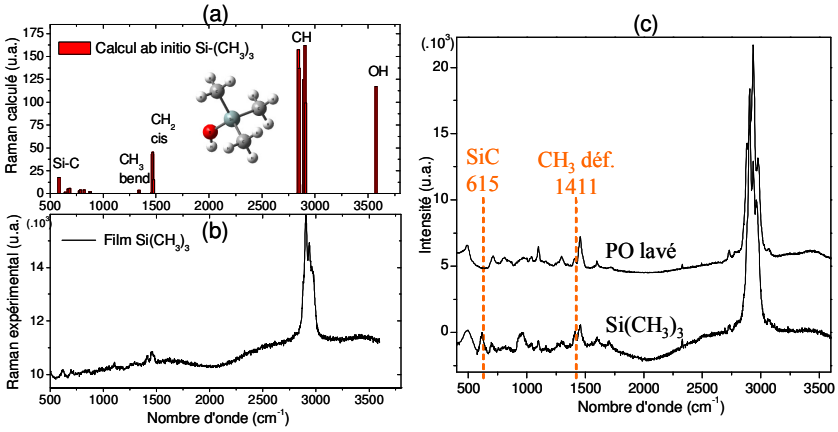

FIG. 6.22 – (a) Spectre Raman calculé d'une molécule d'ester silylé. (b) Spectre mesuré du film $Si(CH_3)_3$. (c) Spectres mesurés des films PO lavé et $Si(CH_3)_3$, avant et après traitement.

Par identification des raies calculées, les raies observées aux fréquences 615 et 1441 cm^{-1} sur le spectre mesuré du film $Si(CH_3)_3$, sont attribuées respectivement aux modes de vibration d'élongation des liaisons Si-C et de déformation des liaisons CH_3 des fonctions esters silylés. L'apparition de ces raies sur le spectre de ce film, prouve donc que le traitement appliqué a efficacement permis de transformer les fonctions phosphonates présentes dans les mésopores en fonctions ester silylés.

Les fonctions esters silylés sont ensuite transformées en acides phosphoniques, par un simple bain des films dans de l'eau distillée. Le spectre calculé de l'acide phosphonique,

et les spectres mesurés avant et après ce traitement, sont présentés à la figure 6.23.

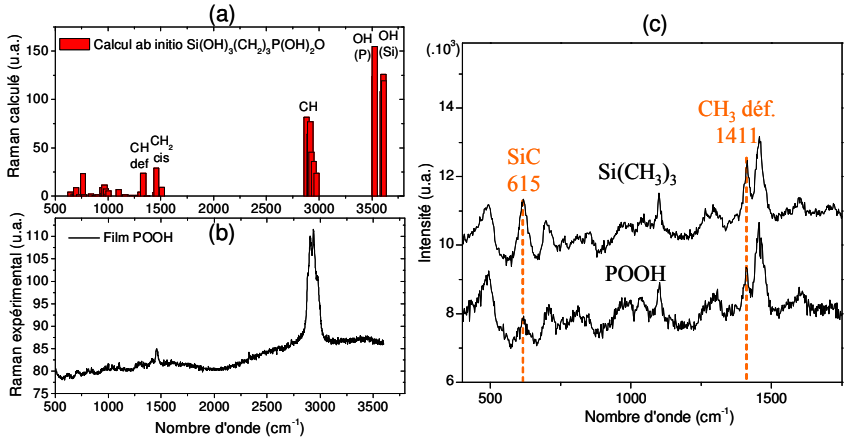

FIG. 6.23 – (a) Spectre Raman calculé d'un groupement acide phosphonique. (b) Spectre mesuré du film POOH. (c) Spectres Raman mesurés des films $Si(CH_3)_3$ et POOH.

Les fréquences de vibrations calculées pour cette fonction ne permettent pas d'identifier une raie qui soit uniquement caractéristique de la présence d'acide phosphonique dans les films. En effet, les fonctions POOH ne possèdent pas de liaison ni d'atome qui ne soit déjà présent sur les fonctions précédentes. Leur présence dans les films est tout de même démontrée par la disparition des raies attribuées exclusivement aux vibrations de l'ester silylé, montrant que la modification chimique a eu lieu.

L'efficacité de la dernière étape, visant à accrocher des clusters aux fonctions acides phosphoniques, n'a comme précédemment, pas pu être prouvée.

La sprectrométrie Raman a permis de confirmer l'efficacité des traitements chimiques permettant de modifier des groupes fonctionnels insérés par synthèse directe, jusqu'à l'insertion de clusters de manganèse.

Cette étude a permis de mettre en évidence non seulement la fonctionnalisation de films minces mésoporeux, mais aussi la possibilité de modifier chimiquement les fonctions à la surface des pores, tout en conservant la structure des films mésoporeux. Dans la suite, une fonctionnalisation post synthétique sera appliquée sur des films non fonctionnalisés initialement par synthèse directe. Elle visera à modifier chimiquement la surface hydrophile des mésopores.

6.2.3 Silanisation des pores

Intérêt

La fonctionnalisation post synthétique, ou par greffage, peut aussi être appliquée pour stabiliser la structure des films mésoporeux. Il a en effet été remarqué qu'après extraction des tensioactifs par lavage à l'éthanol, les films ont une faible tenu mécanique dans le temps.

L'hypothèse faite pour expliquer ce phénomène est basée sur la présence de l'eau dans les réseaux micro et mésoporeux, due et soumise aux phénomènes de capillarité. Les conditions ambiantes d'humidité impliquent en effet l'intrusion et l'extrusion incessantes d'eau condensée dans les pores [38]. Ces phénomènes étant régis par la pression de Laplace, donnent lieu à des contraintes de pression d'autant plus grandes que le rayon des pores est petit.

La présence de micropores dans les murs de silice est par ailleurs reconnue comme l'une des principales causes des mauvaises propriétés mécaniques des matériaux. Non seulement les silices microporeuses sont mal condensées mais, constamment remplies d'eau dans nos conditions ambiantes d'humidité, elles sont aussi le siège d'incessants mouvements d'eau, accompagnés de contraintes de pression faramineuses. Ces lourdes contraintes de pression dues à la présence d'eau en contact avec une énorme surface de silice, sont donc très probablement à l'origine de sa progressive corrosion et de la destruction des mésostructures.

La surface des pores, tapissée de groupements Si-OH très hydrophiles, rend les films d'autant plus sensibles aux conditions ambiantes d'humidité. La modification chimique des surfaces mésoporeuse par des traitements hydrophobes a donc été envisagée. Ce type de traitement, en modifiant l'affinité de l'eau pour la surface mésoporeuse va conduire à des angles de contact et à des tensions de surface de l'eau sur la silice des mésopores, différentes. La pression de Laplace et l'équation de Kelvin, basées sur ces paramètres vont donc conduire à des phénomènes de condensation capillaire modifiés. Pour des pores de rayon similaire, la condensation capillaire aura lieu à des pressions et donc à des humidités relatives plus grandes [39], limitant ainsi le nombre d'adsorption et de désorption d'eau ayant lieu avec les fluctuations d'humidités ambiantes.

Ce type de traitement en protégeant les mésopores, protège aussi des flux d'eau, la microporosité ouverte sur les mésopores. L'isotherme d'adsorption de type V attribuée aux matériaux mésoporeux hydrophobes par l'IUPAC (figure 6.24) montre en effet que le remplissage de la microporosité aux faibles humidités, visible sur les isothermes de types IV pour les mésoporeux hydrophiles, n'a pas lieu pour les matériaux hydrophobes.

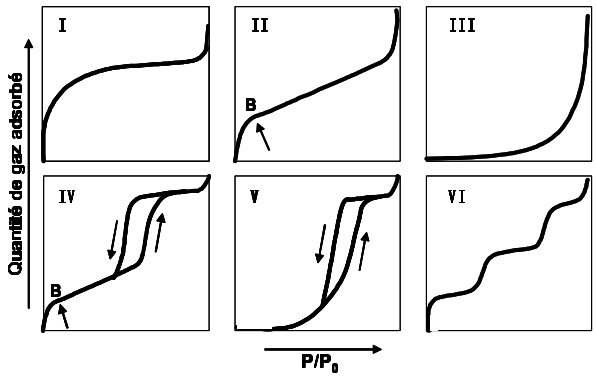

FIG. 6.24 – Classification IUPAC des isothermes de physisorption.

Ces traitements hydrophobes devraient donc en protégeant les mésopores des cycles d'humidité, et en rendant inaccessibles les micropores ouverts sur les mésopores, atté-

nuer les fluctuations de contraintes conduisant à l'écrasement des films. Ces traitements devraient en limitant les phénomènes d'adsorption d'eau, permettre aux films d'être plus stables mécaniquement dans le temps.

Traitements

Pour tester l'influence de l'intrusion d'eau dans ces matériaux, sur leur tenue mécanique, la paroi des pores a été rendue hydrophobe par silanisation. Trois traitements basés sur l'utilisation d'agents de silanisation différents ont été appliqués aux films extraits de tensioactifs.

Traitement 1 : Les films sont trempés une nuit dans des solutions contenant 40 mL de toluène et 5 mL de bromotriméthylsilane à 100°C. Les silanols de la surface de silice sont ainsi modifiés en fonctions triméthylsiloxanes hydrophobes en dégageant de l'acide bromohydrique selon l'équation suivante :

$$Si - OH + BrSi(CH_3)_3 -> Si - O - Si(CH_3)_3 + HBr$$

Traitement 2 : Les films sont trempés une nuit dans des solutions contenant 40 mL de toluène et 5 mL d'hexaméthyldisilasane (HMDS) à 100°C. Les silanols de la surface de silice sont aussi modifiés en fonctions triméthylsiloxanes en dégageant cette fois de l'amine triméthylsilane selon l'équation suivante :

$$Si - OH + HN - (Si(CH_3)_3)_2 -> Si - O - Si(CH_3)_3 + Si(CH_3)_3NH_2$$

Traitement 3 : Les films sont trempés une nuit dans des solutions contenant 40 mL de toluène et 1 mL de triméthoxypropylesilanes à 100°C. Les silanols de la surface de silice sont alors modifiés en fonctions biméthoxypropylesilanes en dégageant du méthanol selon l'équation suivante :

$$Si{-}OH{+}CH_3CH_2CH_2Si(OCH_3)_3 -> Si{-}O{-}Si(OCH_3)_2{-}CH_2CH_2CH_3{+}CH_3OH$$

L'influence de ces traitements sur la structure des films est étudiée par l'analyse des courbes de réflectivité.

Influence de la fonctionnalisation sur la structure

Les courbes de réflectivité des rayons X sont présentées à la figure 6.25, pour les films non lavé, lavé non traité, ainsi que pour les films lavés et ayant subi les traitements 1, 2 et 3.

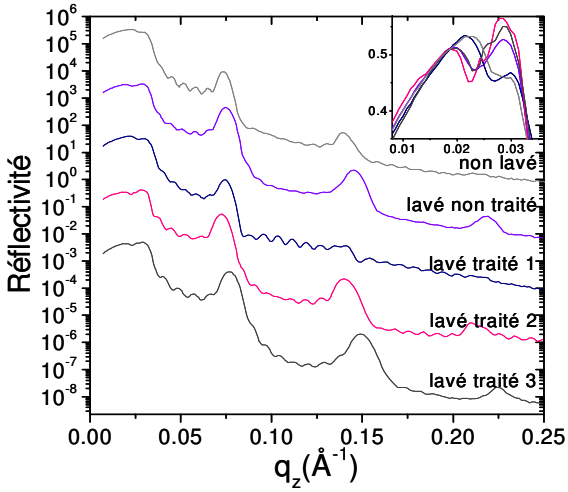

FIG. 6.25 – Courbes de réflectivité mesurées avant lavage, après lavage puis après les traitements 1, 2 et 3.

On observe que le lavage provoque, comme attendu une augmentation de l'intensité des pics de Bragg, et une diminution de l'angle critique de réflexion total, marquant l'extraction des tensioactifs. Les courbes correspondant aux films ayant subit les traitements de silanisation montrent que ces traitements n'ont pas altéré la structure 2D hexagonale des films. Les pics de Bragg, qui ne sont pas décalés, montrent que l'organisation des films traités présente la même périodicité.

On observe cependant que le film correspondant au premier traitement, présente des pics de Bragg moins intenses et un angle critique de réflexion totale augmenté. Ces observations montrent que le contraste de densité électronique entre la silice et les pores a diminué, et que dans le même temps la densité électronique moyenne du film a augmenté. Le traitement 1 semble donc avoir rempli en partie les mésopores. La présence de nouvelles molécules à l'intérieur des mésopores est alors attribuée au greffage des fonctions triméthylsiloxanes en surface. Le volume des mésopores n'est cependant pas complètement rempli, il est seulement diminué. Ces fonctions recouvrant la surface des mésopores, sont plus denses électroniquement que des molécules de tensioactifs. Ainsi en tapissant la surface mésoporeuse, elles provoquent une augmentation de densité électronique comparable à celle, due à un remplissage complet des mésopores en tensioactifs.

Ce phénomène est plus marqué avec le traitement 1, bien que les traitements 1 et 2 conduisent à la formation de la même fonction (Si-O-Si-$(CH_3)_3$) à la surface de la silice. Cependant, l'agent silanisant du traitement 1 est beaucoup plus réactif que le HMDS appliqué pour le traitement 2. Le traitement 1, provoque donc le greffage d'une plus grande proportion de fonctions (Si-O-Si-$(CH_3)_3$) dans les mésopores.

Le greffage de fonctions hydrophobes à la surface des mésopores ne modifie donc quasiment pas la structure initiale des films.

Influence de la silanisation sur la tenue mécanique des films

La structure de ces films silanisés a été suivie dans le temps afin d'observer l'influence de ces traitements hydrophobes sur la tenue mécanique des films. Les courbes de réflectivité des rayons X des trois films traités, ainsi que celle d'un film non traité, mesurées 1 mois et 2 mois et demi après l'extraction des tensioactifs, suivie de l'application des traitements, sont présentées à la figure 6.26.

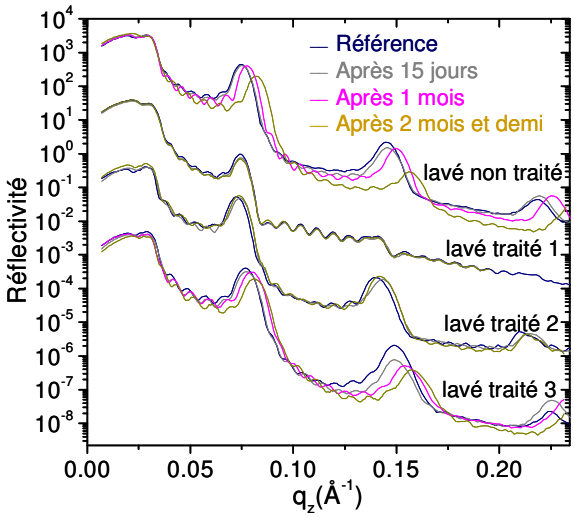

FIG. 6.26 – Evolution des courbes de réflectivité des films ayant subi les traitements 1, 2 et 3 pour plusieurs vieillissements des films.

Les courbes de réflectivité à plusieurs étapes du vieillissement des films après l'extraction des tensioactifs, montrent que le film non traité comme attendu, s'écrase au cours du temps. Deux mois et demi après l'extraction des tensioactifs le paramètre c de la structure est passé de 17 à 15.3 nm.

Les courbes des films traités sont aussi représentées en fonction du temps. On constate que seuls, les deux premiers traitements permettent de conserver une structure parfaitement stable après deux mois et demi de vieillissement, alors que le traitement 3 conduit à un écrasement similaire à celui des films non traités. Dans ce dernier cas on peut considérer, ou bien que le traitement n'a pas été efficace, ou bien que les fonctions insérées n'ont pas permis de rendre suffisamment hydrophobes la surface des pores.

Ces observations confirment donc que l'humidité relative joue un rôle dans l'écrasement des structures mésoporeuses dans le temps.

Le traitement 2, basé sur l'application de l'agent silanisant HDMS est, dans notre cas, considéré comme étant le plus efficace, puisqu'il permet de conserver des structures stables dans le temps tout en lassant libre un plus grand volume poreux.

Influence de la silanisation sur l'adsorption de l'eau dans les pores

Si les films silanisés sont plus stables mécaniquement dans le temps, il est aussi intéressant d'observer comment ils se comportent lorsqu'ils sont soumis à des cycles

d'humidité. Il a été montré que les cycles d'adsorption-désorption d'eau dus à l'humidité relative ambiante jouent un rôle important dans la détructuration progressive des films. Appliquer ces cycles sur des films silanisés, devraient donc permettre de vérifier qu'ils sont plus stables mécaniquement, parce qu'ils sont protégés de l'adsorption d'eau dans les pores.

Pour bien observer l'influence du traitement hydrophobe sur l'adsorption de l'eau, un film initialement mésostructuré en symétrie 3D hexagonale par du CTAB, présentant des pores de petite taille a été utilisé. En effet, ce film dont le rayon des pores est de l'ordre de 1 nm, devrait, si il était hydrophile, subir une condensation capillaire dès 40% d'humidité. Cette taille de pores permettra ainsi d'observer plus largement si la condensation capillaire a été repoussée aux grandes humidités par un traitement hydrophobe. La surface des mésopores est silanisée par application du traitement 2, utilisant l'agent HDMS. La figure 6.27 montre les plateaux de réflexion totale obtenus aux petits angles des courbes de réflectivité des rayons X, pour des humidités relatives croissantes, pour un film non silanisé (a) et pour un film silanisé (c). Ces plateaux permettent de déterminer la densité électronique des films, dont l'évolution avec l'humidité est représentée aux figures 6.27b et 6.27d pour les deux films.

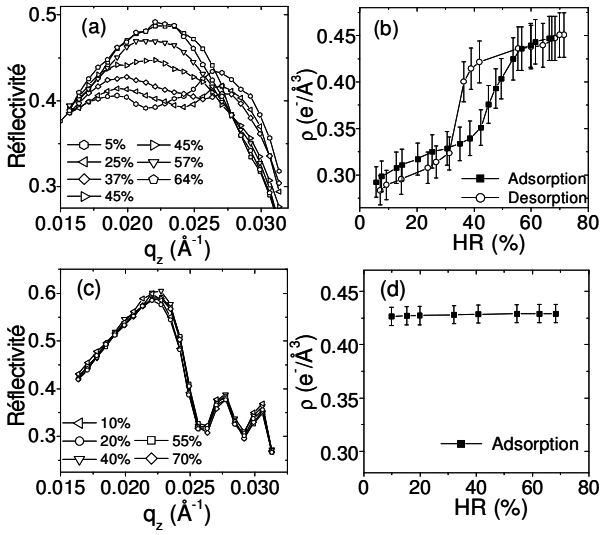

FIG. 6.27 – Plateaux de réflexion totale mesurés pour des humidités croissantes pour un film non traité (a) et pour un film silanisé (c). Densités électroniques déduites de ces plateaux ((b) et (c)).

On observe que contrairement à ce qui avait été observé pour le film non silanisé, le plateau de réflexion totale, et donc la densité électronique du film silanisé, sont insensibles aux variations d'humidité. La condensation capillaire qui avait lieu vers 40% d'humidité avant traitement silanisant, est désormais complètement absente jusqu'à 70%.

Il est par ailleurs intéressant de remarquer que la densité électronique du film silanisé est stabilisée à une valeur supérieure à celle du film non silanisé et vide d'eau. Le film silanisé est donc en moyenne plus dense électroniquement que le film non silanisé. Cette

augmentation de densité électronique, comme précédemment attribuée à la présence des fonctions silanes à la surface des mésopores ne signifie pas que le film n'est plus poreux. Le volume mésoporeux passe ici de 46 à 27% après silanisation, ce qui correspond à une diminution moyenne de l'ordre de 16% du rayon des pores, si ils sont considérés sphériques. Ces pores devraient donc, si ils étaient hydrophiles, se remplir d'eau pour des humidités inférieures à 40%. Or on observe qu'à 70% d'humidité, la condensation capillaire n'a toujours pas eu lieu.

Ces expériences confirment qu'en augmentant l'angle de contact et la tension de surface des mésopores, le traitement hydrophobe protège les mésopores de la condensation capillaire de l'eau dans les mésopores aux humidités ambiantes et confère ainsi une meilleure stabilité mécanique aux films.

La fonctionnalisation des films minces mésoporeux a pu être mise en évidence. Les deux voies de fonctionnalisation testées, par synthèse directe et par greffage post synthétique ont pu être appliquées avec succès.

La fonctionnalisation par synthèse directe a permis d'insérer des fonctions cyanopropyles et phosphonates. Il a pu être prouvé que ces fonctions ne modifient les mésostructures que par une très faible augmentation des paramètres structuraux, cohérente avec l'encombrement des groupements. Il a par ailleurs été formé pour la première fois des films minces bi-fonctionnalisé en une seule étape. La spectrométrie Raman a alors non seulement permis de vérifier la présence des fonctions avant et après extraction des tensioactifs, mais aussi de suivre les différentes proportions de ces deux fonctions insérées simultanément. Il ressort de cette étude que la fonctionnalisation par synthèse directe permet d'insérer en une seule étape, deux fonctions différentes, dans des proportions contrôlées.

La fonctionnalisation post synthétique a par la suite été appliquée afin de transformer chimiquement des fonctions cyanopropyles et phosphonates initialement insérées par synthèse directe. Ces fonctions réactives ont été modifiées en fonctions acides carboxyliques et phosphoniques, capables de greffer des clusters de Manganèse 12. Ces voies de fonctionnalisation initiées sur des poudres mésoporeuses [12], ont été appliquées pour la première fois à des films minces. Les techniques GISAXS et de réflectivité de rayons X ont permis de valider des protocoles permettant de conserver des films bien mésostructurés, tout au long des processus de fonctionnalisation. La spectrométrie Raman a aussi permis de vérifier l'efficacité des transformations chimiques à chaque étape. L'insertion des clusters de manganèse dans les pores de films minces n'a cependant, à ce jour, pas été confirmée.

Enfin un greffage post synthétique a été effectué dans le but de rendre hydrophobes les surfaces mésoporeuses des films minces. L'écrasement des films avait en effet été attribué à l'insertion d'eau dans les pores, due à l'humidité ambiante. Des traitements silanisant ont montré leur efficacité en permettant de stabiliser les structures mésoporeuses dans le temps. Il a de plus été observé qu'un film traité, présentant de petits pores (pourtant aisément remplis d'eau dès les faibles humidités ambiantes), n'est plus le siège de condensation capillaire, même au delà de 70% d'humidité. Le traitement hydrophobe des surfaces mésoporeuses a donc permis d'obtenir une meilleure tenue mécanique des films, en les protégeant des cycles d'adsorption d'eau dans les conditions d'humidités ambiantes.

La fonctionnalisation des films minces de silice mésoporeuse peut donc être réalisée de manière contrôlée. Elle peut permettre, non seulement d'apporter des fonctionnalités spécifiques et réactives aux matériaux, mais aussi d'améliorer leur tenue mécanique et leur résistance au vieillissement.

Bibliographie

[1] A. Stein, B.J. Melde, R.C. Schroden, Adv. Mater., 12 (2000) 1403.

[2] A.Sayari, S. Hamoudi, Chem. Mater. 13 (2001) 3151.

[3] C. Yang, B. Zibrowius, F. Schüth, Chem. Commun., (2003) 1772.

[4] R.J.P. Corriu, L. Datas, Y. Guari, A. Mehdi, C. Reyé, C. Thieuleux, Chem. Commun., (2001) 763.

[5] B. Folch, J. Larianova, Y. Guari, C. Guerin, A. Mehdi, C. Reyé, J. Mater. Chem., 14 (2004) 2703.

[6] Y. Guari, K. Soulantica, K. Philippot, C. Thieuleux, A. Mehdi, C. Reyé, B. Chaudet, R.J.P. Corriu, New J. Chem., 7 (2003) 1029.

[7] S.L. Burkett, S.D. Sims, S. Mann, Chem. Commun., (1996) 1367.

[8] D.J. Macquarrie, Chem. Commun., (1996) 1961.

[9] N. Liu, R.A. Assink, B. Smarsly, and C.J. Brinker, Chem. Commun., (2003) 370.

[10] N. Liu, R.A. Assink, an C.J. Brinker, Chem. Commun. (2003) 1146.

[11] C.J. Brinker, Y. Lu, A. Sellinger, H. Fan, Adv. Mater. 11 (1999) 579.

[12] C. Thieuleux, Elaboration de matériaux hybrides mésostructurés en présence de tensioactifs non ioniques, contôle de la chimie dans les pores, Thèse de doctorat, Montpellier II, (2002).

[13] R.J.P. Corriu, C. Hoarau, A. Mehdi, C. Reyé, Chem. Commun., (2000) 71.

[14] R.J.P. Corriu, F. Embert, Y. Guari, A. Mehdi, C. Reyé, Chem. Commun., (2001) 1116.

[15] A. Gibaud, J.F. Bardeau, M. Dutreilh-Colas, M. Bellour, V.V. Balasubramanian, A. Robert, A. Mehdi, C. Reyé, R.J.P. Corriu, J. Mater. Chem., 14 (2004) 1854.

[16] F. Cagnol, D.Grosso, C. Sanchez, Chem. Commun., (2004) 1742.

[17] Gaussian 03, Revision B.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D.

Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.

[18] A. Mehdi, S. Dourdain, J.F. Bardeau, C. Reyé, R.J.P. Corriu, A. Gibaud, J. Nanosc. Nanotech., 6 (2006) 377.

[19] S.R. Hall, C.E. Fowler, B. Lebeau, S. Mann, Chem. Commun., (1999) 201.

[20] D.J. Maquarrie, Green Chemistry, (1999) 115.

[21] W.H. Zhang, X.B. Lu, J.H. Xiu, Z.L. Hua, L.X. Zhang, M. Robertson, Adv. Funct. Mater.14 (2004) 544.

[22] A.S. Maria Chong, X.S. Zhao, A.T. Kustedjo, S.Z. Qiao, Micr. Meso. Mat., 72 (2004) 33.

[23] G.J.A. Soller Illia, P.C. Angelome, P. Bozzano, Chem. Commun., (2004) 2854.

[24] S. Dourdain, J.F. Bardeau, M. Colas, A. Mehdi, B.M. Ocko, A. Gibaud, Appl. Phys. Lett., 86 (2005) 113108.

[25] S. Dourdain, A. Rezaire, A. Mehdi, B.M.Ocko, A. Gibaud, Physica B, 357 (2005) 180.

[26] K. Moller, T. Bein, Chem. Mater., 10 (1998) 2950.

[27] J.H. Clark, D.J. Maquarrie, Chem. Commun., (1998) 1367.

[28] X.S. Zhao, G.Q. Lu, A.J Wittaker, G.J. Miller, H.Y. Zu, J. Phys. B, 101 (1997) 6525.

[29] S. Zheng, L. Gao, J. Guo, J. Sol. St. Chem., 152 (2000) 447.

[30] Corma, A. Martinez, V. Martinez-Soria, J.B. Monton, J. Catal., 153 (1995) 25.

[31] N. Li, X. Li, W. Wang, W. Geng, S. Qiu, Mat. Chem. Phys., (2006) in Press.

[32] H.H.P. Yiu, P.A. Wright, N.P. Botting, J. Mol. Catal. B : Enzym., 15 (2001) 81.

[33] Y.F Zhu, J.L. Shi, Y.S. Li, H.R. Chen, W.H. Shen, X.P. Dong, Micr. Mes.Mat., 85 (2005) 75.

[34] H.J. Heppley, H.L. Tsai, N. de Vries, K. Folting, G. Christou, D.N. Hendrickson, J. Am. Chem. Soc., 117 (1995) 301.

[35] D. Gatteschi, R. Sessoli, Angew.Chem. Int. Ed., 42 (2003) 268.

[36] R. Corriu, A. Mehdi, C. Reyé, J Organometal. Chem., 689 (2004) 4437.

[37] J.M. North, L.J. van de Burgt, N.S. Dalal, Sol. St. Commun., 123 (2002) 75.

[38] S. Dourdain, A. Gibaud, Appl. Phys. Lett., 87 (2005) 223105.

[39] B. Lefevre, A. Saugey, J.L. Barrat, L.Bocquet, E. Charlaix, P.F. Gobin, G. Viguier, J. Chem. Phys., 120, 10 (2004) 4927.

Conclusions et Perspectives

Elaboration de films minces mésoporeux

Ce travail de thèse a consisté dans un premier temps à synthétiser et caractériser des films minces hybrides mésostructurés. Ces films de silice ont été formés par trempage, et ont été mésostructurés par deux types de surfactants : un copolymère tribloc appelé Pluronic P123, et un tensioactif cationique, le bromure d'hexadécyltriméthylammonium (CTAB). Au cours de l'élaboration, l'influence de divers paramètres a pu être étudiée par réflectivité des rayons X et par Diffusion GISAXS en incidence rasante. Un grand nombre de paramètres interactifs lors de l'élaboration de ces matériaux sont en effet à prendre en compte, tels que les concentrations des précurseurs en solution, le pH, la température et l'humidité relative. Ils gouvernent les cinétiques de condensation de la silice, de l'auto-assemblage des surfactants, et de ce fait, la structuration des films, induite par l'évaporation des solvants lors de leur dépôt.

En particulier, des études *in situ* ont permis de mettre en évidence le rôle prédominant de l'humidité relative, non seulement dans les mécanismes de structuration, mais aussi dans les fluctuations des paramètres structuraux et de leur teneur en eau, après la formation des films.

Les films minces mésoporeux sont finalement obtenus par évacuation des tensioactifs structurants. Des protocoles d'extraction par rinçage des tensioactifs structurants ont donc été établis pour dégager efficacement les structures mésoporeuses sans les écraser.

Au cours de ce travail d'élaboration, la formation de films très fins a été privilégiée. Les faibles épaisseurs permettront d'observer des franges de Kiessig sur les courbes de réflectivité, favorisant ainsi une analyse quantitative précise des courbes et donc des paramètres structuraux. Cette analyse non seulement nécessaire à la détermination des tailles des pores et des murs, a permis de remonter à une méthode de détermination de la porosité et de la surface spécifique offerte par ces films minces.

Porosité des couches minces

Puisque la plupart des applications des matériaux mésoporeux sont basées sur leur porosité, les structures poreuses nécessitent d'être précisément caractérisées. Pour les films minces, constitués d'une très faible quantité de matière, la détermination de la porosité et de la surface spécifique n'est pas triviale. En effet, les techniques classiques

basées sur la mesure volumétrique d'un gaz adsorbé dans le volume poreux sont difficilement applicables.

La réflectivité des rayons X, en étant sensible au contraste de densité électronique dans la direction perpendiculaire au plan du film, a permis d'analyser quantitativement la structure poreuse dans cette direction, et donc de remonter à la porosité des films. Ces résultats, combinés avec les mesures GISAXS ont de plus permis de déterminer la surface spécifique, la taille, mais aussi d'estimer la distorsion des pores.

Il a par ailleurs, pu être observé que l'humidité relative est encore très influente sur les films minces dont la structure organique a été extraite. L'échelle nanométrique des pores, implique que les phénomènes physiques deviennent considérablement dépendants des phénomènes de surface. Les pores sont alors gouvernés par les phénomènes de capillarité, et l'intrusion d'eau dans les pores peut se produire dans les conditions d'humidité relative ambiantes. Pour comprendre et maîtriser ce problème, des études d'adsorption et de désorption d'eau en cyclant l'humidité relative ont été effectuées. L'intrusion d'eau liquide dans les structures poreuses a pu être suivie *in situ* par réflectivité des rayons X et en GISAXS. Ces techniques ont permis non seulement d'observer le mouillage d'une structure poreuse à l'échelle nanométrique, mais aussi de remonter à un autre mode de détermination de la porosité et de la surface spécifique des films minces.

Il serait désormais intéressant de compléter cette étude concernant l'analyse de la structure poreuse des films minces, par des mesures GISAXS. Les clichés GISAXS analysés plus précisément en terme de contraste de densité électronique devraient, permettre de remonter à une autre méthode de mesure de la porosité des films. Enfin, l'analyse en détail de ces clichés de diffusion, devrait aussi permettre, par l'intermédiaire du facteur de forme des pores, d'extraire des informations concernant la distorsion des pores, ou encore sur leur déformation bidimensionnelle pendant les cycles.

Tenue mécanique des films mésoporeux

Les cycles d'adsorption d'eau dans les pores ont, en outre, permis d'observer *in situ* une déformation mécanique des structures. Appliqués de manière successive, ces cycles conduisent à l'écrasement des films. Les modes de déformations de différentes mésostructures, initialement formées par différents tensioactifs ont ainsi pu être observés. Ces déformations observées dans la direction z, par réflectivité des rayons X nécessiteraient cependant des mesures complémentaires en GISAXS pour caractériser les mécanismes d'écrasement des mésostructures dans toutes les directions.

En ayant constamment lieu dans les conditions ambiantes d'humidités, les cycles d'adsorption désorption d'eau sont donc responsables de la fragilité mécanique des structures. La réflectivité des rayons X a par ailleurs permis de mesurer les déformations induites par l'adsorption de l'eau. Celles ci ont pu être exploitées pour remonter à une méthode de détermination du module d'Young des films. Ce paramètre couramment utilisé pour définir les propriétés mécaniques des matériaux a ainsi pu être relié à différentes conditions de synthèse des films mésoporeux.

Des mesures complémentaires basées sur l'application d'un laser femto-seconde ont, à ce jour, été initiées. Elles devraient permettre de confirmer les mesures de module

d'Young obtenues, mais aussi d'atteindre ce paramètre pour des films non extraits de tensioactifs. Des mesures par diffusion Brillouin sont aussi envisagées. Elles permettraient de valider et de comparer les différentes techniques.

Fonctionnalisation des structures mésoporeuses

Dans une dernière partie, la fonctionnalisation des surfaces mésoporeuses a été étudiée. Pour imaginer de nouvelles applications à ces matériaux, il est en effet, souvent envisagé de greffer des groupements chimiques fonctionnels à la surface des pores. Des proportions contrôlées de groupements cyanopropyles et phosphonates ont été introduits par synthèse directe, puis modifiés chimiquement pour permettre l'insertion de clusters de manganèse dans les pores. La conservation des structures après chaque traitement chimique a pu être vérifiée par réflectivité des rayons X et en GISAXS. Une étude par micro-spectrométrie Raman a, de plus, été menée pour analyser chimiquement et semi-quantitativement la présence des différents groupements fonctionnels dans les pores. La spectrométrie Raman a permis, dans un premier temps, de suivre quantitativement les différentes proportions d'une double fonctionnalité introduite. Puis, elle a été appliquée pour vérifier l'efficacité des différentes étapes des modifications chimiques conduisant à l'insertion de clusters de manganèse. La présence des clusters dans les films n'a malheureusement pas pu être vérifiée. Des expériences complémentaires, basées sur l'utilisation d'un spectromètre Raman utilisant un rayonnement de plus faible énergie, pourraient être envisagées afin de démontrer la présence de ces clusters, et leur effet sur de nouvelles propriétés magnétiques des films minces.

Enfin, une fonctionnalisation post synthétique, par greffage a été testée. Ce traitement hydrophobe de la surface mésoporeuse, est apparu comme un moyen d'éviter l'intrusion d'eau dans les mésopores et ainsi d'améliorer les propriétés mécaniques des films, en conduisant à des mésostructures plus stables dans le temps.

Le rôle prédominant des phénomènes de surface, dû aux dimensions nanométriques des réseaux poreux, est principalement marqué par la grande influence de l'humidité relative. Favorisée par d'énormes surfaces d'échanges, l'humidité relative intervient dans les mécanismes de formation et de vieillissement des films mésoporeux.

Abstract

This work dealt with the synthesis and characterization of mesoporous silica thin films. The synthesis uses the surfactant self-assembly route in order to template a silica gel. Hybrid thin films presenting a high degree of organization at the nanometer scale are obtained. Then the surfactant removal leads to materials of organized and tailored porosities and of large surface areas.

Different synthesis parameters have been investigated. In situ measurements carried out by X ray Reflectivity (XR) and Grazing Incidence Small Angle X-ray Scattering (GISAXS) have evidenced the major role played by the relative humidity. Some surfactant removal methods by ethanol rinsing have also been tested, with the intent to empty the mesopores without collapsing the mesostructured films.

Based on the complete analysis of the reflectivity curves, a new method to determine the porosity of thin films has been developed. In combination with GISAXS experiments the pore and wall sizes, the surface area of the films and their pore distortion were obtained.

The mesopores have a perfect size to promote the capillary condensation of water at ambient relative humidity. As the electron density contrast decreases strongly when water infiltrates the mesopores, the XR and GISAXS techniques have permitted to monitor by different ways the adsorption and the desorption of water in the porous network. The pore size distribution and porosity were estimated from the analysis of isotherms. Looking at the direct film structure deformation during the humidity cycles, some mechanical properties have also been investigated yielding the quantitative determination of the Young Modulus.

Finally, this thesis was concluded by the study of the mesoporous films functionalisation. Different kinds of chemical functions have been grafted at the surface of mesopore with the aim to modify their hydrophilicity or their chemical reactivity.

Keywords Thin film, mesoporous materials, porosity, relative humidity, capillary condensation, mechanical property, functionalisation, X ray reflectivity, GISAXS.

Résumé

Ce travail de thèse a porté sur la synthèse et la caractérisation de films minces de silice mésoporeuse. La synthèse de ces matériaux est basée sur l'auto-organisation de tensio-actifs qui permettent de structurer à l'échelle nanométrique un squelette, constitué ici d'un gel de silice.

Les paramètres pertinents influençant la structuration des films minces ont été appréhendés. En particulier, des études in situ par réflectivité des rayons X et par Diffusion en incidence rasante des rayons X (Grazing Incidence Small Angle X-ray Scattering, GISAXS), ont permis de mettre en évidence le rôle prédominant de l'humidité relative. Des protocoles d'extraction par rinçage à l'éthanol ont été établis pour dégager efficacement les structures mésoporeuses sans les écraser.

Une méthode d'analyse de la porosité des films minces a ensuite été développée. Cette méthode est basée sur l'analyse quantitative des courbes de réflectivité par la méthode matricielle. Complémentée par l'analyse des clichés GISAXS, elle nous a permis de déterminer sur couche mince non seulement la porosité, la taille des pores et des murs mais aussi la surface spécifique et la distorsion des pores.

Les pores de ces films mésoporeux ont une dimension idéale pour y parfaire l'étude de la condensation capillaire de l'eau. Quand l'eau pénètre dans les pores, le contraste de densité électronique décroît fortement. Ainsi, les techniques de diffusion des rayons X (réflectivité et GISAXS) permettent de suivre les isothermes de condensation et de désorption de l'eau dans les pores. La distribution de taille des pores peut alors être obtenue. Les isothermes d'adsorption d'eau ont permis également d'estimer la porosité, mais aussi d'appréhender par le biais de l'équation de Laplace, les propriétés mécaniques des films en accédant à leur module d'Young.

Finalement nous avons conclu cette thèse par l'étude de la fonctionnalisation des films par divers groupements fonctionnels localisés à la surface des mésopores, dans l'optique de modifier leur hydrophilicité ou leur réactivité chimique.

Mots-clefs Couche mince, matériaux mésoporeux, porosité, humidité relative, condensation capillaire, propriétés mécaniques, fonctionnalisation, réflectivité des rayons X, GISAXS.