



**HAL**  
open science

# Cristaux photoniques colloïdaux d'architecture contrôlée

Pascal Massé

► **To cite this version:**

Pascal Massé. Cristaux photoniques colloïdaux d'architecture contrôlée. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2007. Français. NNT: . tel-00265897

**HAL Id: tel-00265897**

**<https://theses.hal.science/tel-00265897>**

Submitted on 20 Mar 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.

N° d'ordre : 3379

# THÈSE

présentée à

**l'Université BORDEAUX I**

École Doctorale des Sciences Chimiques

par **Pascal MASSÉ**

pour obtenir le grade de

**DOCTEUR**

SPÉCIALITÉ : Physico-Chimie de la Matière Condensée

\*\*\*\*\*

*Cristaux photoniques colloïdaux  
d'architecture contrôlée*

\*\*\*\*\*

Soutenue le : 15 juin 2007

Devant la commission d'examen formée de :

Mr. Koen Clays, professeur Université Leuven

**Rapporteurs**

Mr. Jean-Luc Rehspringer, chargé de recherches CNRS

Mr. Alexander Kuhn, professeur Université Bordeaux I

**Président**

Mme. Agnès Maitre, professeur Université Paris VI

**Examineurs**

Mr. Philippe Richetti, directeur de recherches CNRS

Mr. Serge Ravaine, professeur Université Bordeaux I



# Remerciements

*Cette thèse s'est déroulée au Centre de Recherche Paul Pascal. Je tiens à remercier chaleureusement :*

*Messieurs Philippe Barois et Philippe Richetti pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire.*

*M. Alexander Kuhn pour avoir accepté de présider mon jury de thèse, messieurs Koen Clays et Jean-Luc Rehspringer pour s'être chargés de la tâche de rapporteurs et Mme Agnès Maitre pour avoir participé à mon jury.*

*M. Serge Ravaine pour m'avoir encadré depuis le stage de DEA, pour m'avoir fait découvrir en profondeur le monde de la recherche, le tout en me laissant une grande autonomie. Merci pour ta confiance, ton optimisme et ta disponibilité sans faille. C'était un plaisir de travailler avec toi dans une ambiance bon enfant (je ne suis pas prêt d'oublier tous les congrès passés dans des lieux magiques ou encore les conversations – bilans de la semaine des vendredis soirs... agrémentées d'accents de pays divers !!!)*

*Mme Béatrice Agricole. Je n'oublierai jamais la première fois où je suis rentré dans la salle LB avant le stage de DEA. Et devinez ce qu'il s'est passé?!?... Merci pour toutes les manip LB sur l'ATEMETA (que je n'aurais pas pu utiliser seul finalement !! je plaisante bien sûr !) et les manip en infrarouge, pour tes petites phrases piquantes qui me font tant rire, pour m'avoir réappris l'orthographe (!!!), pour ton soutien durant toutes ces années, et plus largement, merci pour ton amitié. Sans toi, cette thèse ne serait pas ce qu'elle est aujourd'hui.*

*Mme Elisabeth Sellier, M. Michel Martineau et le personnel du CREMEM pour la caractérisation en microscopie électronique de mes billes et de mes cristaux. J'ai dénombré 41 séances de MET et 122 séances de MEB au cours de cette thèse (c'est dire si cette caractérisation a été cruciale pour mener à bien ce travail !!!), ponctuées par des métallisations capricieuses ou des discussions mémorables sur des échantillons à la qualité plus que douteuse ! Ce fut un réel plaisir de passer ces moments dans le noir en votre compagnie !*

*Les membres du SERCOMI, vers qui nous nous sommes tournés lorsque le CREMEM déménageait, pour leur accueil et leur gentillesse.*

*Mme Géraldine Guida et M. Jean-Jacques Bonnefois pour leur collaboration dans la modélisation des propriétés optiques de mes cristaux.*

*Stéphane Reçulusa qui m'a transmis le relais pour jouer aux billes et une partie de son savoir. Merci pour ta disponibilité qui n'a d'égale que ta générosité; Adeline Perro avec qui j'ai partagé les mêmes bureaux, les mêmes salles de manips et les mêmes congrès pendant trois ans. A mon tour de te remercier pour ton écoute, ton soutien, ton amitié. Là aussi c'était un bonheur de travailler avec toi; Jean-François Dechezelles à qui je passe à mon tour le relais ! Merçi et bon courage bien kûr !!!*

*Les stagiaires de passage dans notre groupe plus ou moins longtemps, Marie Bonnet, Jérôme Lhoste, David Nguyen, Juliette Buysse, Estelle Molières, Julien Rosselgong. Merci pour votre boulot et votre enthousiasme !*

*La team rocket, « Will » Neri et Mbolo (désolé, je suis toujours incapable d'écrire ton nom !!!), pour vos trucs et astuces diaboliques de chimiste et pour la bonne humeur que vous insufflez dans la salle de chimie.*

*Nadine Laffargue et Véronique Schmitt. Oh fatch !!! Merci du fond du cœur pour votre enthousiasme et votre soutien de tous les instants (où en serais-je sans vous ???) et pour les moments « réjouiiiiissants » passés ensemble au labo, en dehors et ceux à venir !!! Marie France Achard, merci d'avoir relu mon manuscrit et merci pour tous tes conseils précieux; Claude Coulon pour des conseils avisés dans la physique du solide; Grégory Pouclét, merci pour m'avoir initié à la transformée de Fourier... bon je ne suis pas sur d'avoir tout saisi encore, mais on progresse ! La dream team du service info, Anne, Sandrine, Philippe, Jean-Luc, toujours disponible pour résoudre les petits pépins informatiques du quotidien.*

*Les amis thésards, Florence Thivilliers (le « rat de bibliothèque » vous souhaite plein de bonheur à toi et Vincent !!!), Nelly Brielles (comment va le p'tit n'veu ?), Pauline Grondin (la gentillesse même), Marie Edith Meyre (ouais Marie !!!!!), Sébastien Chevalier (brake, brake it down !!!), Ahmed Mdahari; les anciens thésards sportifs, Alex Desforges, Stéphane Arditty, Stéphane Badaire, Vincent Labrot, Sébastien Dardel, et les « magnétiques », Lollita Lecren, Xavier Legoff; les post-docs, Isabelle Schmidt, Nicolas Sanson, Pierre Rognon, Guillaume Toquer, Gaël Plantard; les inclassables, Rénal (Intégratif) Backov, Etienne Harté (le jeu de mot a enfin un nom !), Stéphane Gineste, Eric Laurichesse (la gentillesse même, mais au masculin cette fois !), Ahmed Bentaleb (le « all black » de la réparation en tout genre); et plus largement tous les membres passés et présents au CRPP pour la convivialité qu'ils ont et qu'ils apportent au laboratoire.*

*Les membres du bureau de l'ADOC, Cathel, Sandrine, Pauline, Ben, Adrien, Manu, Thibault, Rémy, Ludo, Fabien, Nicolas, et les anciens Sam, Florent, Nicolas, Aurélie, Pascal, pour tous les bons moments passés derrière le bar et le barbecue du foyer de CPB, et lors des réunions dans ce formidable local (est-il complètement aménagé d'ailleurs ???).*

*Les sportifs en tout genre, avec les joggeurs fous du LCPO, les basketteurs du lundi et du tournoi de l'ADOC, les peloteurs du mercredi.*

*L'équipe de l'ICMCB anciennement nommée X team, Lydia, Nicolas, Mathieu, Anne et les chefs Marie-Hélène, Etienne, pour les nombreux moments agréables passés dans divers centres de vacanc... lieu congrès !!*

*Les amis de toujours, Fabrice Meunier (Harlem Globe Trotter dans l'âme et spécialiste du « tas »), Gérard Lelong (Toujours 50000 pour un spectro !?!), Stéphane Sanglar (Bonsoir c'est Amanda !!), Florent Carn (au final, c'est quoi le cri du faisan des Landes ?), Yann Thivolle Morand (et ces nains, alors ???), Suzanne Cany (de la chimie-phy' à la kinésithérapie en passant par les lasers, ou l'histoire d'une trajectoire rectiligne !), Sandy Moisan (LA globe trotteuse officielle !!) pour tant de rires partagés sur les bancs de la fac et surtout à la plage !!!*

*Les amis de toujours - suite - avec Corinne (je manage, je manage !!), Yo (c'est du couscous boulette !!!) et Mat' (wakooo style !), Haude (to be or not to be ???) et Keul (arrenké !!!), Domi (je suis infirmière, yesssssss !!!!!!!) et Jérôme (j'suis pas inquiet...), Maïté (🙄), Régis (mais non, la polo roule !) et leur p'tite Zoé (et cette clé de 12, elle est prête ?) pour votre amitié et pour tout !!! (spéciale dédicace aussi au Superbus, qui a bien illuminé nos vacances ces trois dernières années !!! Bon ok, peut-être pas l'année dernière !)*

*La famille Marrot pour votre accueil et votre générosité. Merci aussi à Guss, Nounou chien (et son torchon !!!)... Gribouille, hamster Caroline du nord. Ouf, la maison va exploser !!!*

*La famille. Merci pour votre soutien et pour être venu à ma soutenance. Je n'oublierai jamais ce moment. J'espère vous avoir convaincu que je n'ai pas fait que jouer aux billés pendant cette thèse !!*

*Aux parents, pour votre écoute, votre soutien et tout ce que vous me donnez depuis tant d'années.*

*Enfin Elodie pour tout ce que tu m'as apporté, tout ce que tu m'apportes et tout ce que nous allons partager.*

*Et pour ne pas finir « à l'arrache » ces remerciements :*

# **Youkiii !!!**



# Sommaire

<b>Avant-Propos</b>	1
---------------------	---

## Chapitre 1 : Introduction

1. Les cristaux photoniques	5
1.1. Définition	5
1.2. Caractéristiques	5
1.3. Notion de bande interdite photonique	7
1.4. Défauts	10
1.5. Applications	10
1.6. Méthodes d'élaboration	12
1.6.1. Lithographie	12
1.6.2. Holographie	14
2. Les cristaux photoniques colloïdaux	14
2.1. Les colloïdes	14
2.2. Les principales méthodes d'élaboration de cristaux photoniques colloïdaux	17
2.2.1. Sédimentation	17
2.2.2. Electrophorèse	18
2.2.3. Cristallisation via des répulsions électrostatiques	19
2.2.4. Confinement dans une microcellule	19
2.2.5. « Spin-coating »	19
2.2.6. Evaporation verticale contrôlée	20
2.2.7. La technique de Langmuir-Blodgett	22
2.3. Cristaux photoniques colloïdaux à base de particules de composition différente	23
2.4. Cristaux photoniques colloïdaux à base de particules de forme anisotrope	24



2.5. Contrôle de l'orientation et de la symétrie des cristaux photoniques colloïdaux	26
2.6. Les opales inverses	28
3. Conclusion	33
Références	34

## Chapitre 2 : Elaboration et caractérisation de cristaux photoniques colloïdaux à base de précurseurs minéraux et organiques

1. Synthèse de particules de silice par voie sol-gel	41
1.1. Le procédé sol-gel	41
1.2. Silice colloïdale	42
1.3. Synthèse de type « Stöber »	44
1.4. Synthèse par addition continue de TEOS	45
1.5. Synthèse «ensemencée»	47
1.6. Fonctionnalisation des particules de silice	49
2. Synthèse de particules de polystyrène	50
2.1. La polymérisation en émulsion sans tensioactif	50
2.2. Méthode	51
3. Particules « cœur@écorce » de polyuréthane@polydiméthylsiloxane	52
4. Elaboration de cristaux photoniques colloïdaux de particules de silice grâce à la technique de Langmuir-Blodgett	53
4.1. Présentation de la technique	53
4.2. Organisation des particules à l'interface air-liquide	56
4.2.1. Fonctionnalisation des particules de silice	56
4.2.2. Le dispositif expérimental	57
4.2.3. Préparation de la solution d'épandage	57
4.2.4. Réalisation du film bidimensionnel de particules	58

4.3.	Elaboration de cristaux colloïdaux	59
4.4.	Propriétés optiques des cristaux colloïdaux	62
4.4.1.	Loi de Bragg	63
4.4.2.	Influence de la vitesse de transfert sur la qualité des propriétés optiques	65
4.4.3.	Evolution des propriétés optiques en fonction de l'angle d'incidence	66
4.4.4.	Evolution des propriétés optiques en fonction du nombre de couches	69
4.4.5.	Franges de Fabry-Pérot	70
5.	Elaboration de cristaux photoniques colloïdaux de particules de polystyrène élaborés par évaporation verticale contrôlée	72
5.1.	Méthode	72
5.2.	Caractérisation des matériaux	73
6.	Elaboration de cristaux photoniques colloïdaux de particules de polyuréthane@polydiméthylsiloxane élaborés par évaporation verticale contrôlée	76
6.1.	Méthode	76
6.2.	Caractérisation des matériaux	76
7.	Conclusion	79
	Références	80

## Chapitre 3 : Elaboration d'hétérostructures

1.	Partie expérimentale	83
2.	Résultats expérimentaux	85
3.	Influence de l'ordre d'empilement	87
4.	Dépôt alterné de couches de particules de tailles différentes	92
5.	Conclusion	94
	Références	95

# Chapitre 4 : Insertion contrôlée de défauts planaires

1. Introduction	97
1.1. Défauts ponctuels	97
1.2. Défauts linéaires	98
1.3. Défauts planaires	100
2. Défauts planaires de même nature chimique	102
2.1. Influence de l'épaisseur de la couche de défauts	102
2.2. Influence de la position de la couche de défauts	107
2.3. Influence du nombre de couches de défauts	113
3. Défauts planaires de natures chimiques différentes	118
3.1. Insertion de couches moléculaires d'acide biphénolique	118
3.2. Insertion d'une couche de particules de silice au sein d'un cristal colloïdal de particules de polystyrène	120
3.3. Insertion de couches de particules de polystyrène au sein d'un cristal colloïdal de particules de silice	122
3.4. Insertion d'une couche de particules de polyuréthane@ polydiméthylsiloxane au sein d'un cristal colloïdal de particules de silice	124
4. Conclusion	127
Références	128

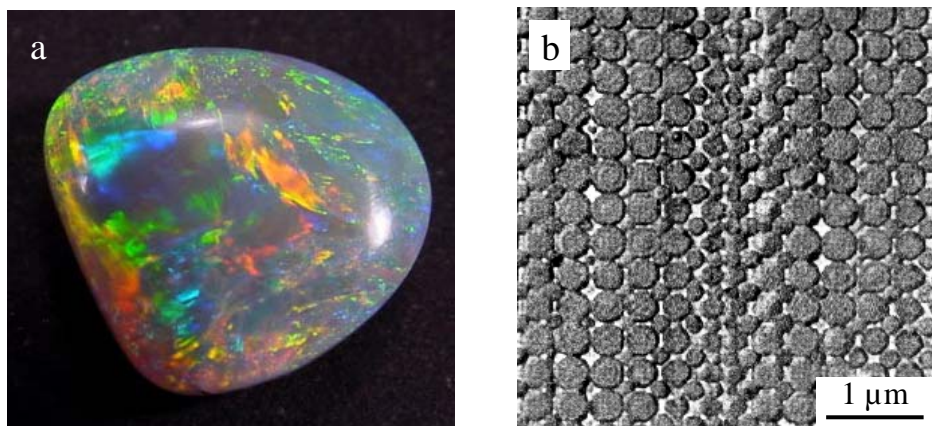
**Conclusion et perspectives** . . . . . 131

**Annexes** . . . . . 139

**Publications.** . . . . . 149

# Avant-propos

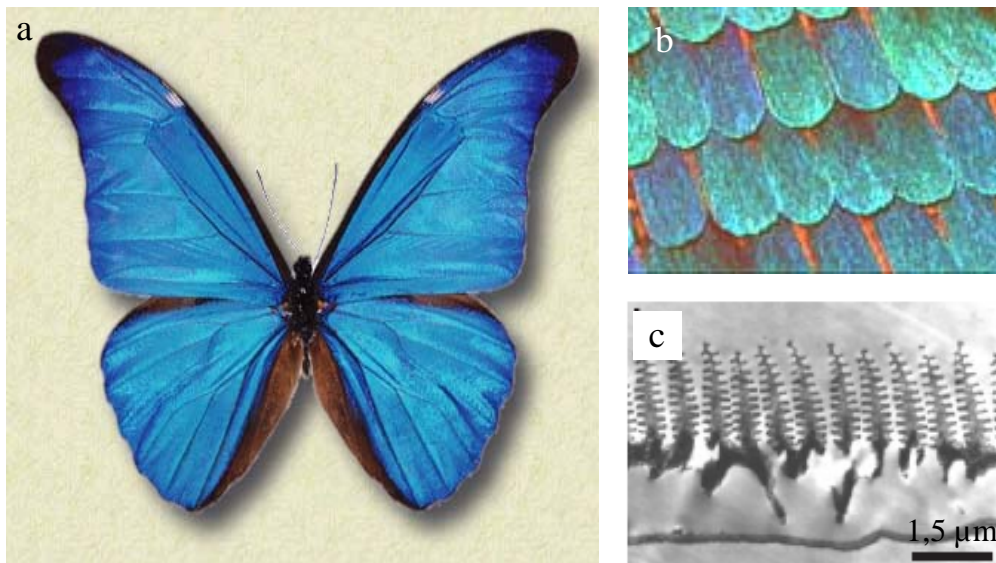
La nature dispose de nombreux moyens pour produire des effets optiques impressionnants. Il est intuitif d'attribuer les couleurs du monde animal, végétal, minéral à l'absorption sélective de la lumière due à la présence de pigments. Ainsi, en absorbant la lumière rouge et bleue, la chlorophylle donne leur couleur verte aux végétaux. En revanche, certaines couleurs ne peuvent pas être expliquées simplement par un phénomène d'absorption de la lumière. Pour s'en convaincre, prenons le cas des opales. Ces pierres semi-précieuses sont particulièrement recherchées en raison des vives irisations qu'elles dégagent quand elles sont éclairées par un faisceau de lumière blanche (**Figure 1a**). Comme l'illustre la **Figure 1b**, elles consistent en un arrangement régulier de sphères monodisperses de silice hydratées, de taille comprise entre 150 et 400 nm. La périodicité du réseau étant de l'ordre de la longueur d'onde de la lumière visible, il apparaît des interférences entre la microstructure de l'opale et la lumière, entraînant la diffraction de cette dernière. Les irisations sont donc dues à la microstructure des pierres.



**Figure 1.** Photographie<sup>1</sup> (a) et cliché de microscopie électronique à balayage<sup>2</sup> (b) d'une opale naturelle.

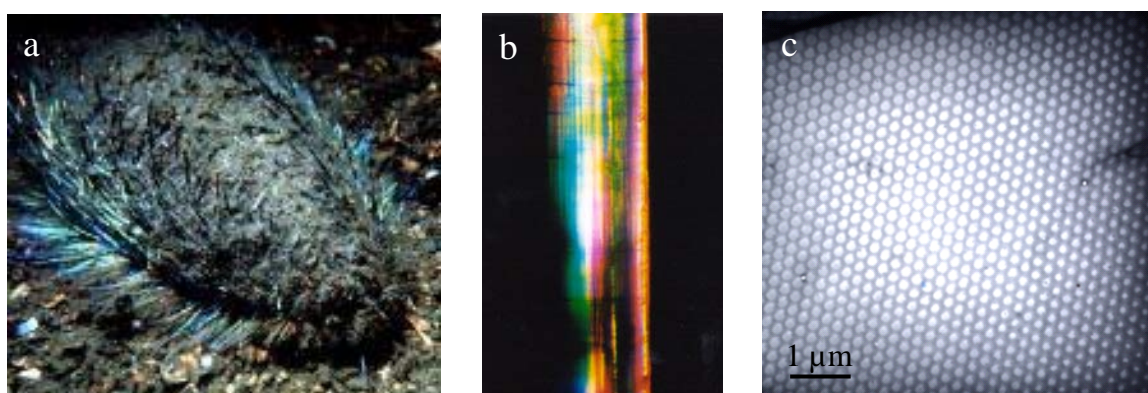
La couleur joue un rôle important dans la régulation thermique ou la communication chez les papillons. Les **Figures 2a, 2b** montrent que les ailes des lépidoptères de la famille des *Morpho rhetenor* sont constituées d'écailles caractérisées par des irisations bleues

intenses. Cette couleur n'est pas due à la présence de pigments mais provient de la réflexion de la lumière par le réseau de fines lamelles qui recouvrent la surface des stries des écailles (Figure 2c).



**Figure 2.** Photographies d'un papillon de la famille des *Morpho rhetenor*<sup>3</sup> (a) et des écailles constituant les ailes<sup>4</sup> (b). Coupe d'une écaille observée en microscopie électronique à transmission<sup>5</sup> (c).

Un dernier exemple d'ingénierie photonique par les organismes vivants est la souris de mer *Aphrodita*. Cet animal est partiellement recouvert d'épines irisées (Figures 3a, 3b), elles-mêmes constituées par un arrangement périodique de cylindres creux (Figures 3c). Chaque cylindre ayant un diamètre de l'ordre de la longueur d'onde de la lumière visible, cette dernière est diffractée par le réseau organisé de cylindres.



**Figure 3.** Photographies d'une souris de mer *Aphrodita*<sup>6</sup> (a) et d'une de ses épines<sup>6</sup> (b). Coupe d'une épine observée en microscopie électronique à transmission<sup>7</sup> (c).

Ces trois illustrations mettent en évidence l'habileté de la nature à développer des structures périodiques permettant de contrôler la propagation de la lumière. Ces structures sont des exemples naturels de matériaux appelés cristaux photoniques.

Depuis une vingtaine d'années, les cristaux photoniques suscitent un intérêt grandissant dans la communauté scientifique. Ces structures sont constituées par un arrangement régulier de matériaux diélectriques, dont la périodicité est de l'ordre de la longueur d'onde de la lumière.<sup>8</sup> Bien que composées de matériaux transparents, de telles structures sont uniques car, du fait de leur périodicité, elles peuvent interdire la propagation de la lumière dans une certaine gamme de longueur d'onde. La lumière est alors diffractée et on parle de bande interdite photonique. Les cristaux photoniques offrent ainsi la perspective de réaliser des dispositifs photoniques capables de stocker, filtrer et guider la lumière et, de ce fait, ouvrent des applications dans de nombreux domaines, comme l'imagerie, l'information ou la communication.

Dans cette thèse, nous allons plus particulièrement nous intéresser à l'élaboration et la caractérisation optique d'une classe de ces matériaux, les cristaux photoniques colloïdaux, c'est-à-dire des cristaux photoniques élaborés par l'assemblage de particules colloïdales.

Le premier chapitre est consacré à une présentation générale des cristaux photoniques et à un état de l'art des recherches concernant les cristaux photoniques colloïdaux.

Nous présenterons dans le chapitre 2 les voies de synthèse de particules colloïdales minérales et organiques et les différents modes d'élaboration de cristaux photoniques colloïdaux à partir de ces objets. L'analyse structurale des matériaux et l'étude de leurs propriétés optiques seront également détaillées.

Nous aborderons dans le chapitre 3 l'élaboration de cristaux photoniques colloïdaux d'architecture plus complexe, appelés hétérostructures et constitués par la juxtaposition de deux cristaux photoniques composés de particules colloïdales de tailles différentes. Une étude systématique de la relation structure - propriétés optiques des matériaux sera présentée.

Le quatrième chapitre est dédié à l'insertion de défauts planaires au sein de cristaux photoniques colloïdaux. L'influence de l'épaisseur, de la position, du nombre et de la nature chimique des défauts planaires sur les propriétés optiques des matériaux résultant sera analysée.

## Références

1. <http://www.opales-mineraux.com>
2. Sanders, J.V. Close-Packed Structures of Spheres of Two Different Sizes, I. Observations on Natural Opal *Phil. Mag. A*, **1980**, 42, 705.
3. <http://www.nano.ecs.soton.ac.uk/activities/silopto/nature/>
4. <http://www.br-online.de/wissen-bildung/thema/nano/farbstoffe.xml?theme=prin>
5. Vukusic, P.; Sambles, J. R.; Lawrence, C. R.; Wootton, R. J. Quantified Interference and Diffraction in Single Morpho Butterfly Scales *Proc. R. Soc. Lond. B* **1999**, 266, 1403.
6. <http://news.bbc.co.uk/1/low/sci/tech/1099278.stm>
7. Parker, A. R.; McPhedran, R.; McKenzie, D. R.; Botten, L. C.; Nicorovici, N. A. P. Aphrodite's Iridescence *Nature* **2001**, 409, 36.
8. Prasad, P. N. Nanophotonics *Wiley & Sons*, Hoboken, New Jersey, **2004**.

## **Chapitre 1**

# **Introduction**





Ce premier chapitre est dédié à une introduction au domaine des cristaux photoniques en général, et aux cristaux photoniques colloïdaux en particulier. Nous présentons un état de l'art des études visant à élaborer ces derniers matériaux et à diversifier leurs architectures.

## 1. Les cristaux photoniques

### 1.1. Définition

Un cristal photonique (CP) est un matériau diélectrique où l'indice de réfraction est périodiquement modulé.<sup>1</sup> Il s'agit d'un cristal car le matériau est constitué par un arrangement périodique de briques élémentaires diélectriques d'indice de réfraction  $n_1$  dans une matrice d'indice de réfraction  $n_2$ . Le terme photonique est ajouté car, la périodicité étant de l'ordre de la longueur d'onde de la lumière, un CP permet de moduler la propagation des photons. Le concept de cristal photonique a été proposé en 1987 par E. Yablonovitch<sup>2</sup> et S. John.<sup>3</sup>

### 1.2. Caractéristiques

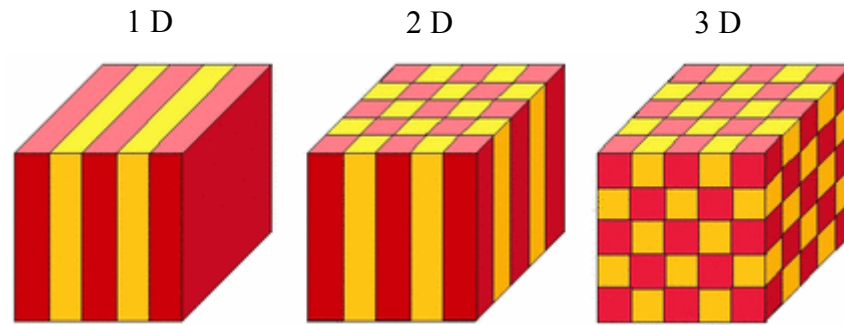
Un CP est caractérisé par plusieurs paramètres :

- La dimensionnalité

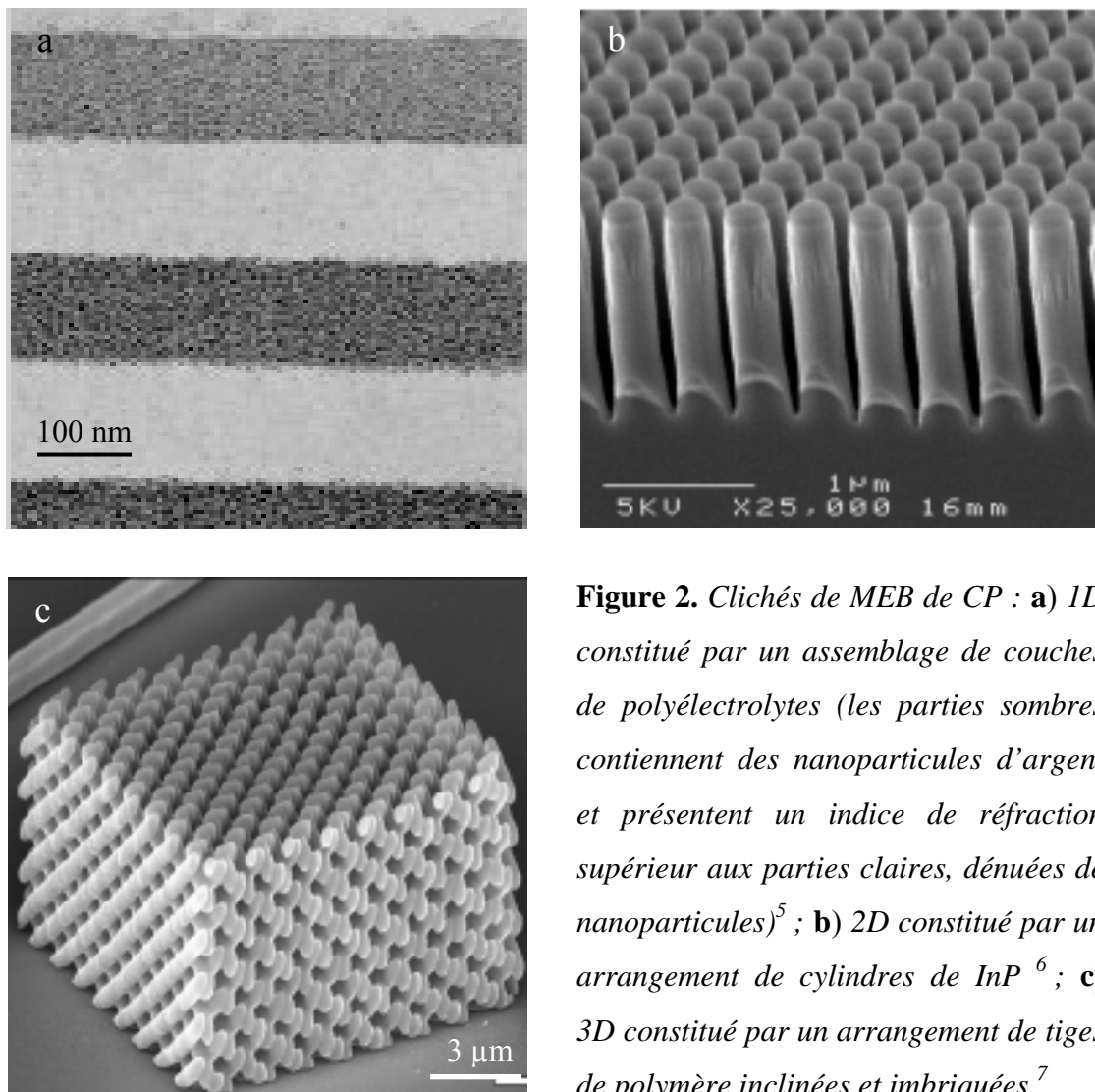
Celle-ci est déterminée par la périodicité de l'indice de réfraction. Comme le montre la **Figure 1**, la périodicité d'un CP peut s'étendre à une, deux ou trois dimensions (1, 2, 3D).<sup>4</sup> La **Figure 2** montre des clichés de microscopie électronique à balayage (MEB) de différents CP artificiels. Un exemple de CP 1D est un empilement alterné selon un axe de couches d'indices de réfraction différents. Un CP 2D peut être réalisé par un réseau périodique de cylindres de même indice de réfraction dans une matrice d'indice de réfraction différent. Enfin l'arrangement de tiges inclinées et imbriquées forme un CP où l'indice de réfraction varie périodiquement selon les trois directions de l'espace.

- La symétrie

La position des briques d'un CP détermine la symétrie du réseau. Par exemple, pour un CP 3D de particules sphériques une symétrie cubique, hexagonale compacte (hc) ou cubique à face centrée (cfc) peut être obtenue.



**Figure 1.** Représentations schématiques de CP où l'indice de réfraction varie périodiquement suivant une, deux ou trois dimensions.<sup>4</sup> Les zones rouges et jaunes représentent des régions d'indices de réfraction différents.



**Figure 2.** Clichés de MEB de CP : **a)** 1D constitué par un assemblage de couches de polyélectrolytes (les parties sombres contiennent des nanoparticules d'argent et présentent un indice de réfraction supérieur aux parties claires, dénuées de nanoparticules)<sup>5</sup> ; **b)** 2D constitué par un arrangement de cylindres de InP<sup>6</sup> ; **c)** 3D constitué par un arrangement de tiges de polymère inclinées et imbriquées.<sup>7</sup>

- La topologie

La topologie rend compte de l'architecture, de la compacité du matériau. Un réseau d'une symétrie donnée peut présenter des topologies différentes (cas de briques constitutives interpénétrées, en contact ou isolées).

- Le paramètre du réseau

C'est la distance fondamentale entre deux briques constitutives. Il détermine la région spectrale où le CP interagit avec l'onde électromagnétique.

- L'indice de réfraction effectif

Il s'écrit simplement en fonction des indices de réfraction des deux matériaux composant le cristal, pondérés par les volumes respectifs occupés :  $n_{eff} = \sqrt{\Phi.n_1^2 + (1-\Phi).n_2^2}$ , où  $\Phi$  est la fraction volumique en briques élémentaires.

- Le contraste d'indice de réfraction

Ce paramètre est défini comme le rapport  $n_1/n_2$  entre les indices de réfraction des briques et de la matrice. Il offre une idée générale de la force de diffusion des deux matériaux composants du CP.

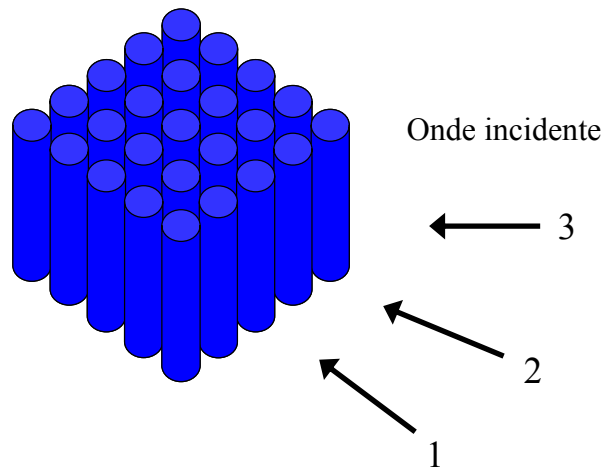
### 1.3. Notion de bande interdite photonique

Une analogie entre le comportement des électrons dans un cristal semi-conducteur et le comportement des photons dans un CP peut être établie. Dans un semi-conducteur, la variation périodique du potentiel d'interaction entre électrons et atomes fait que les électrons n'ont accès qu'à certains niveaux d'énergie, des bandes d'énergie permises, séparées entre elles par des bandes d'énergies interdites. Ce concept de bandes permises et interdites peut être étendu au comportement des photons dans un CP. A cause de la variation périodique de l'indice de réfraction dans un CP, l'énergie des photons est quantifiée en bandes permises et en bandes interdites, appelées aussi gaps.

Les bandes permises et interdites d'un CP se regroupent dans un diagramme de bandes photoniques, qui est une représentation des fréquences possibles pour l'onde électromagnétique au sein du CP en fonction de son vecteur d'onde (sa direction de propagation au sein du cristal). Afin d'expliquer le concept de diagramme de bandes

photoniques, prenons le cas d'un CP 2D constitué par un réseau de cylindres dans une symétrie cubique (**Figure 3**).

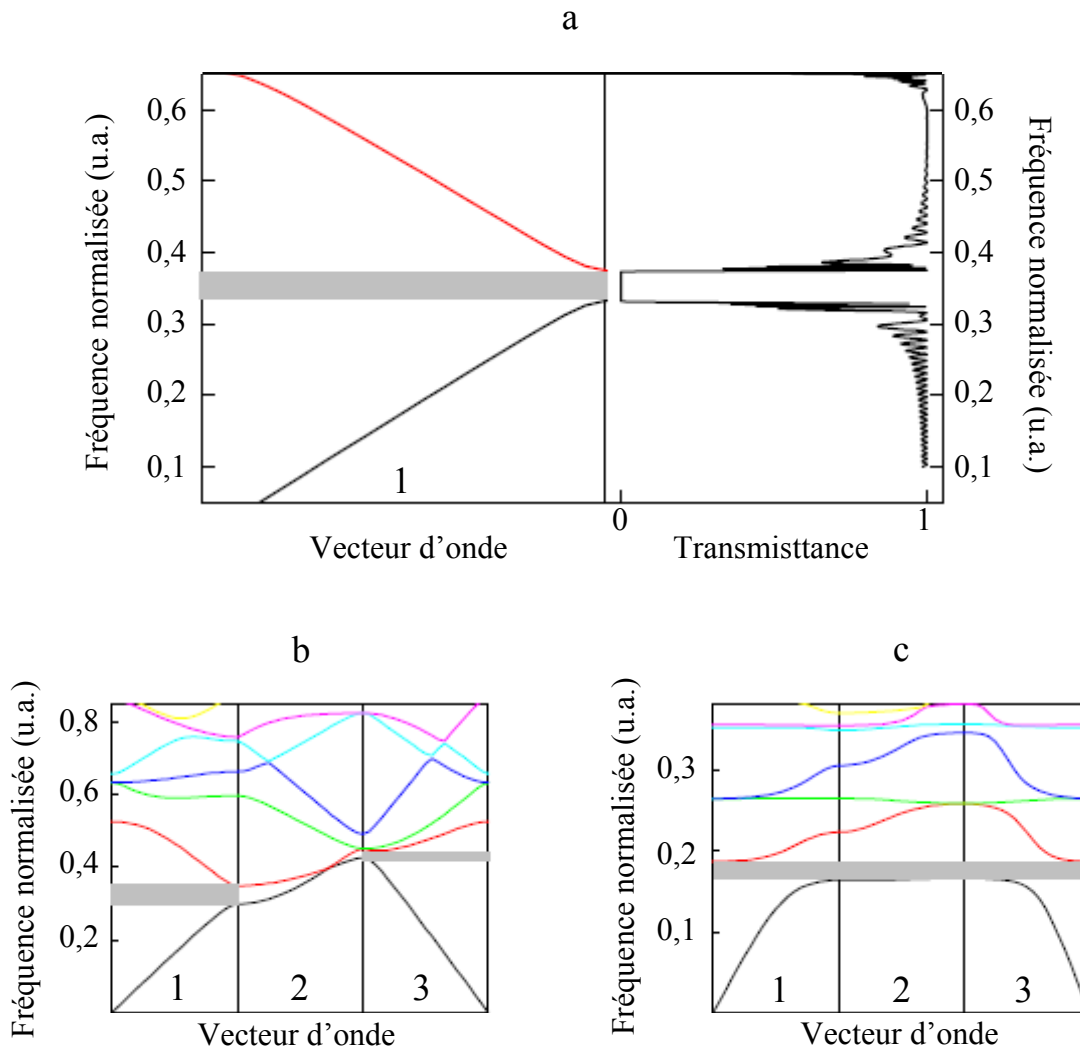
**Figure 3.** Schéma d'un CP 2D constitué par un réseau de cylindres dans une symétrie cubique et des différentes directions de propagation de l'onde incidente considérées dans les figures suivantes.



La partie gauche de la **Figure 4a** montre le diagramme de bandes du CP pour une certaine direction de propagation de la lumière (référéncée 1 par commodité et représentée sur la **Figure 3**).<sup>8</sup> Nous pouvons distinguer deux bandes permises (courbe noire et rouge). L'onde électromagnétique pourra se propager dans le CP comme dans un milieu diélectrique homogène, si son énergie est contenue dans ces bandes permises. Ces deux bandes permises sont séparées par une bande interdite (région grise) où aucune fréquence n'est autorisée. Si l'énergie de l'onde incidente est comprise dans cette bande interdite, alors l'onde est alors diffusée de manière cohérente aux interfaces entre les régions d'indices de réfraction différents du CP. On dit qu'elle est diffractée par le CP. Ce phénomène, qui satisfait la condition de diffraction de Bragg, est à l'origine des irisations des opales naturelles.

Expérimentalement, une bande interdite est mise en évidence en mesurant la réponse du matériau soumis à un faisceau lumineux, en transmission ou en réflexion. Cette dernière est caractérisée par l'apparition d'un minimum de la transmission, respectivement un maximum de la réflexion, comme le montre la partie droite de la **Figure 4a**.

Dans le cas d'un CP caractérisé par un contraste d'indice faible, la position spectrale d'une bande interdite dépend de la direction de propagation de l'onde incidente. Pour s'en convaincre, la **Figure 4b** montre le diagramme de bande du même CP mais pour trois directions de propagation de l'onde incidente différentes (référéncées par 1, 2, 3). La bande interdite précédemment observée pour la direction 1 se déplace vers des fréquences plus grandes dans le cas de la direction 2, alors qu'une seconde bande interdite apparaît pour une gamme de fréquences différentes dans le cas où l'onde incidente pénètre dans le CP dans la direction 3.



**Figure 4.** a) Comparaison du diagramme de bandes du CP caractérisé par un contraste d'indice de réfraction égal à 1,5 (calculé par la méthode de l'approximation d'onde scalaire<sup>9</sup>) avec sa réponse optique en transmission calculée par la méthode des matrices de transfert,<sup>10</sup> pour la direction de propagation 1. Diagrammes de bandes du même CP de contraste d'indice de réfraction égal à 2 (b) et 6 (c) pour trois directions de propagation de l'onde incidente différentes.

En revanche, dans le cas d'un CP présentant une symétrie cristalline adaptée, un contraste d'indice de réfraction suffisamment élevé et constitué de briques élémentaires de forme appropriée, les bandes interdites peuvent devenir assez larges et se recouvrir pour une certaine gamme de fréquence (**Figure 4c**). La propagation de la lumière est de la sorte interdite dans le matériau pour ces fréquences, selon toutes les directions de l'espace. On

parle alors de bande interdite photonique complète. Pour cette gamme d'énergie, la densité d'état photonique est nulle dans le matériau. Il se comporte comme un miroir parfait.

#### **1.4. Défauts**

Toujours par analogie avec les cristaux semi-conducteurs, les fonctionnalités des CP peuvent être exaltées en insérant volontairement et de façon contrôlée des défauts au sein de leur structure. On parle alors de défauts extrinsèques, en opposition avec des défauts non intentionnels, intrinsèques aux CP, comme des imperfections dans la structure apparaissant lors de leur fabrication. Ces derniers étant présents dans les matériaux de façon aléatoire, ils entraînent une dégradation des propriétés optiques et sont donc nuisibles aux applications finales. La création d'un défaut extrinsèque est causée par la rupture de la périodicité de l'indice de réfraction. Ceci est réalisé en modifiant la taille d'un certain nombre de briques élémentaires, en les remplaçant par des objets d'indice de réfraction différent, ou même en les supprimant. On peut ainsi obtenir des points, des lignes ou des plans de défauts dans le matériau.

Comme pour les semi-conducteurs, où des niveaux d'énergie apparaissent dans le gap lors de l'insertion d'impuretés (atomes autres que ceux du cristal), les défauts extrinsèques au sein de CP créent des niveaux d'énergies permis, nommés modes de défauts, pour des fréquences particulières dans la bande interdite.<sup>11</sup> Dans le cas où une brique d'un CP est remplacée par une entité plus volumineuse ou d'indice supérieur, le mode se comporte comme un mode donneur dans un semi-conducteur. Lorsque la symétrie est brisée en ôtant une partie du matériau ou en remplaçant une partie de celui-ci par un matériau d'indice de réfraction plus faible, il s'agit d'un mode accepteur.

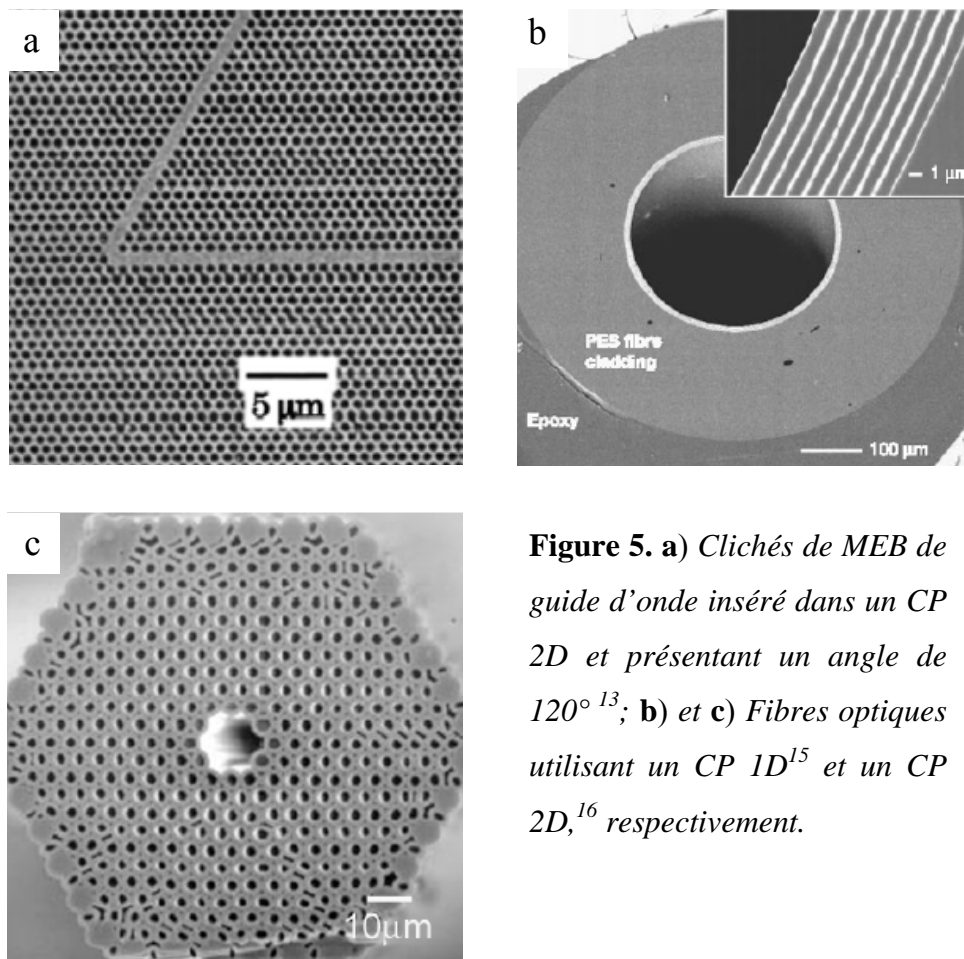
En d'autres mots, un défaut extrinsèque crée une microcavité dans la structure cristalline qui peut piéger l'énergie d'une onde électromagnétique.

#### **1.5. Applications**

La capacité des CP à manipuler, confiner et contrôler la lumière dans les trois directions de l'espace suscite de nombreuses applications. Celles-ci se situent principalement dans les domaines de l'informatique et de la communication, avec la fabrication de dispositifs reproduisant les principes opérationnels des différents composants d'un circuit intégré, en utilisant les photons comme porteur d'information à la place des électrons. La lumière a en

effet plusieurs avantages par rapport aux électrons. Elle peut voyager dans un matériau diélectrique plus rapidement qu'un électron dans un fil métallique ; elle peut porter une grande quantité d'information par seconde ; les interactions entre photons et matériau diélectrique sont moins importantes que celles entre électrons et matériau métallique, ce qui réduit les pertes d'énergie.

Les CP ont été proposés pour contrôler l'émission spontanée de la lumière.<sup>2</sup> Considérons qu'une entité photosensible, enfouie dans un CP, soit excitée. La transition électronique vers un niveau d'énergie plus bas ne pourra pas se faire aisément, si la fréquence du photon émis est contenue dans la bande interdite photonique complète. Le temps de vie de l'état excité pourra alors être augmenté et la vitesse d'émission spontanée modifiée.



**Figure 5.** a) Clichés de MEB de guide d'onde inséré dans un CP 2D et présentant un angle de  $120^\circ$ <sup>13</sup>; b) et c) Fibres optiques utilisant un CP 1D<sup>15</sup> et un CP 2D,<sup>16</sup> respectivement.

Le design contrôlé de défauts au sein de CP est d'un intérêt de tout premier plan. Reprenons le cas d'une entité photosensible excitée, qui, cette fois, est enfouie dans une microcavité. Si la fréquence de l'émission est identique à celle du mode de défaut de la cavité, l'émission peut être exaltée, et l'obtention d'un laser à bas seuil peut être envisagée.<sup>1</sup> Ce concept n'a pas encore été réalisé dans un système 3D, principalement à cause de limitations



imposées par les techniques de fabrication. En revanche, un effet laser à bas seuil a déjà été démontré au sein de cavités présentes dans un CP 2D.<sup>12</sup>

De manière analogue, un défaut linéaire ou planaire peut guider les photons à travers le système. Si la fréquence d'une onde électromagnétique est contenue dans la bande interdite photonique complète, l'onde sera confinée et transmise le long du défaut, dans la mesure où sa propagation est interdite dans le reste du matériau. Contrairement aux fibres optiques utilisant la réflexion interne totale pour véhiculer la lumière, un guide d'onde basé sur un CP permet le guidage de la lumière selon une courbure abrupte ( $90^\circ$ ,  $120^\circ$ ), sans perte de transmission. De cette façon, des CP 2D<sup>13</sup> (**Figure 5a**) et 3D<sup>14</sup> (**Figure 6b**) incorporant des guides d'ondes ont été créés. Des fibres optiques, constituées d'un CP enrobant le cœur de la structure, sont déjà commercialisées<sup>15,16</sup> (**Figure 5b,c**). La lumière y est confinée dans le cœur, sa propagation hors de ce domaine étant interdite par le CP.

## 1.6. Méthodes d'élaboration

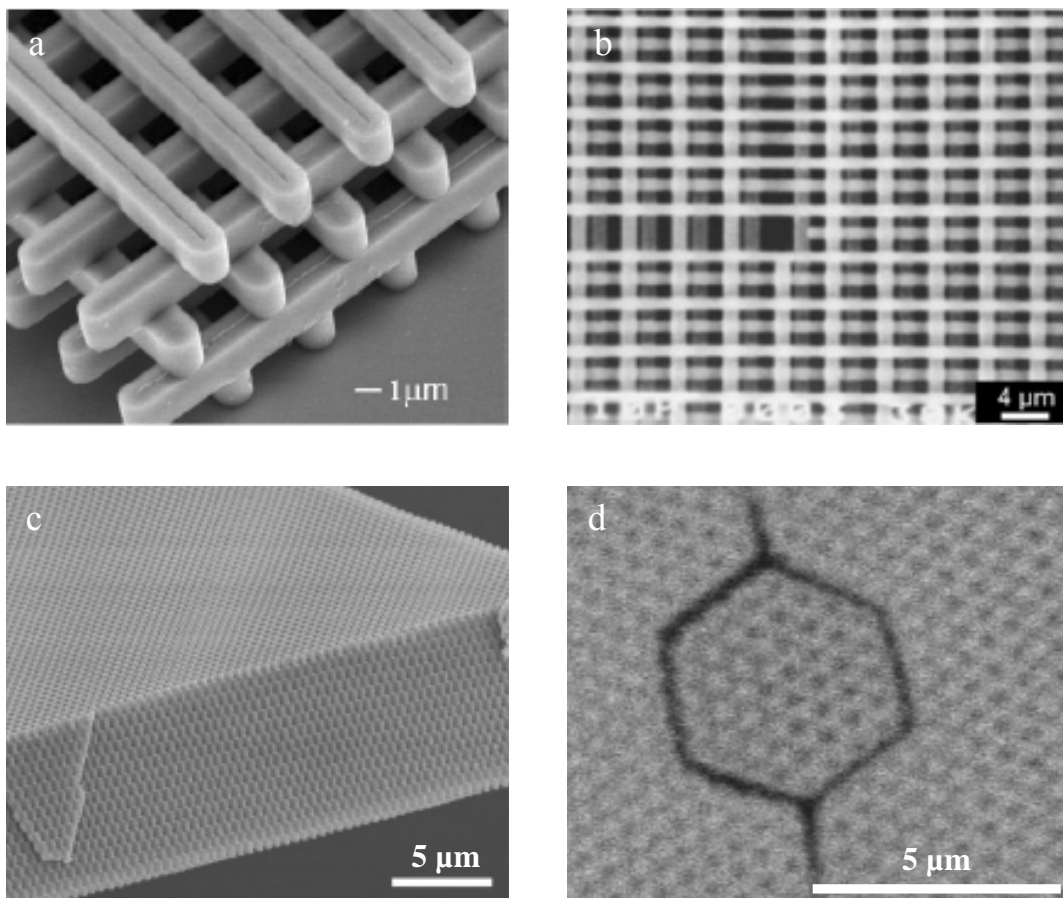
Les applications discutées précédemment nécessitent des CP opérationnels dans la gamme du visible et du proche infrarouge du spectre électromagnétique, c'est-à-dire des matériaux présentant une modulation spatiale de l'indice de réfraction comprise entre une centaine de nanomètres et quelques micromètres. De nombreuses méthodes d'élaboration ont été développées afin d'élaborer de tels cristaux, chacune utilisant des matériaux peu absorbants dans cette gamme de longueur d'onde. On distingue deux grandes catégories : (i) les méthodes dites « top-down », en référence à la nomenclature anglo-saxonne, qui sont basées sur l'utilisation de la lithographie ou de l'holographie afin de sculpter une structure périodique dans un monolithe ; (ii) les méthodes « bottom-up » qui consistent à assembler des objets colloïdaux pour former le matériau périodique final.

### 1.6.1. Lithographie

Les techniques lithographiques sont fréquemment utilisées dans le domaine de la microélectronique pour fabriquer des composants électroniques. Une couche de résine photo- ou électro-sensible est déposée sur un matériau d'indice de réfraction élevé, généralement un semi-conducteur (Si, GaAs). La procédure débute par l'enregistrement d'un réseau 2D dans le matériau suivant un procédé de photolithographie ou de lithographie électronique. Dans les zones irradiées, la résine est fragilisée par le rayonnement et éliminée par un solvant ; alors

que dans les zones non traitées, elle demeure intacte et protège le substrat. Le motif dessiné dans la résine est transféré dans le semi-conducteur sous-jacent, par une étape de gravure. On utilise généralement des ions qui viennent frapper la surface et creusent la matière jusqu'à une profondeur voulue. Afin de former un CP 3D, des couches de semi-conducteurs ainsi structurées sont empilées les unes sur les autres. La **Figure 6a** montre un exemple de CP élaboré par photolithographie.<sup>17</sup> Dans cette structure, dite en « tas de bois », chaque couche est formée par des bâtonnets parallèles et orientés à 90° par rapport à ceux de la couche sous-jacente, de sorte que les points de contact forment une structure diamant. Cette méthode offre aussi la possibilité de réaliser des défauts intentionnels, par exemple, en supprimant des bâtonnets lors de l'élaboration<sup>14</sup> (**Figure 6b**).

Les méthodes lithographiques permettent l'élaboration de CP 3D d'architecture hautement contrôlée, mais limitée à quelques couches. Le procédé est de plus particulièrement onéreux et les nombreuses étapes de fabrication nécessitent un temps considérable.



**Figure 6.** Clichés de MEB de CP élaborés par : a) et b) photolithographie<sup>17,14</sup> ; c) et d) holographie.<sup>19</sup>

## 1.6.2. Holographie

Le principe de l'holographie<sup>18</sup> consiste à enregistrer l'hologramme créé par l'interférence entre plusieurs faisceaux lumineux cohérents dans une résine photosensible. Afin de créer une structure 3D, 4 sources lumineuses sont requises. La partie de la résine non exposée est dissoute, révélant une structure 3D dont la périodicité et la symétrie sont parfaitement contrôlées par des paramètres expérimentaux comme l'intensité des lasers. La **Figure 6c** montre un exemple de CP 3D élaboré suivant cette méthode avec la résine photosensible SU8.<sup>19</sup>

Cette méthode présente de nombreux avantages. Le temps d'élaboration est très court (quelques minutes), de nombreuses symétries sont accessibles, le procédé est relativement bon marché et adapté pour une production à grande échelle. Enfin, l'addition de défauts optiquement actifs dans la résine avant l'exposition aux lasers est réalisable<sup>19</sup> (**Figure 6d**).

Une alternative aux techniques précédentes pour fabriquer des CP 3D dont la périodicité du réseau est ajustable de la dizaine de nanomètres à quelques micromètres consiste à utiliser des précurseurs colloïdaux comme briques élémentaires et à les organiser. Cette stratégie constitue le fil directeur de ce travail de thèse. Nous allons donc présenter en détails à la fois les précurseurs colloïdaux et les différentes méthodes permettant de les assembler en structures périodiques 3D, appelées cristaux photoniques colloïdaux (CPC).

## 2. Les cristaux photoniques colloïdaux

### 2.1. Les colloïdes

Le mot colloïde trouve son origine dans le mot grecque κολλα, qui désigne une substance de type gélatineux et collant.<sup>20</sup> Son utilisation vient de Thomas Graham qui l'employa pour qualifier des substances qui ne diffusent pas à travers une membrane semi-perméable (elles « collent à la membrane »). De nos jours, un colloïde désigne un système où une substance, divisée en particules de taille colloïdale, est dispersée dans une phase continue.

Une particule colloïdale est un objet composé d'un nombre important d'atomes ou de molécules, dont au moins une des dimensions caractéristiques est comprise entre quelques

nanomètres et plusieurs micromètres. Du fait de leur taille, les particules colloïdales sont soumises au mouvement Brownien.

Les particules colloïdales peuvent être de nature solide, liquide ou gazeuse, et suspendues dans un milieu qui peut être lui aussi solide, liquide ou gazeux. Les combinaisons entre les types de milieux dispersants et de particules colloïdales donnent lieu à différents systèmes colloïdaux, ou colloïdes, dont quelques exemples sont classés dans le **Tableau 1**.

Type de particules	Milieu dispersant	Nom	Exemples
solide	liquide	Suspension / sol	peinture, encre
liquide	liquide	émulsion	crème cosmétique
gaz	liquide	mousse	crème fouettée
solide / liquide	gaz	aérosol	désodorisant

**Tableau 1.** Classification des systèmes colloïdaux.

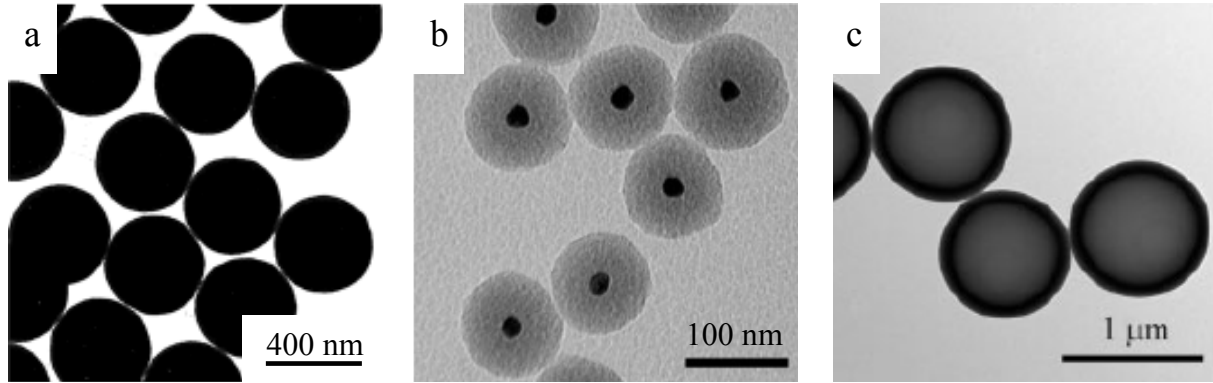
Comme le montre ce tableau, les colloïdes sont abondamment présents dans la vie de tous les jours. Ils trouvent de nombreuses applications dans l'industrie alimentaire, les cosmétiques, les peintures, ... Ils sont également au centre de nombreux travaux de recherche dans les domaines de la chimie, la biologie, la science des matériaux, la physique, l'optique et la dynamique des fluides.

Les propriétés des particules colloïdales dépendent directement de leur taille, de leur morphologie, de leur composition chimique et leur état de surface. De nombreux efforts sont donc menés depuis plusieurs décennies pour synthétiser des particules colloïdales solides uniformes en taille, forme, composition et propriétés de surface, afin de générer des propriétés particulières ou nouvelles.

En particulier, les particules colloïdales sphériques représentent la catégorie de systèmes monodisperses la plus répandue et de ce fait, la plus étudiée. Induite par la minimisation de l'énergie de surface, la sphère est la forme la plus simple qu'une particule colloïdale peut développer lors des phénomènes de nucléation et de croissance.

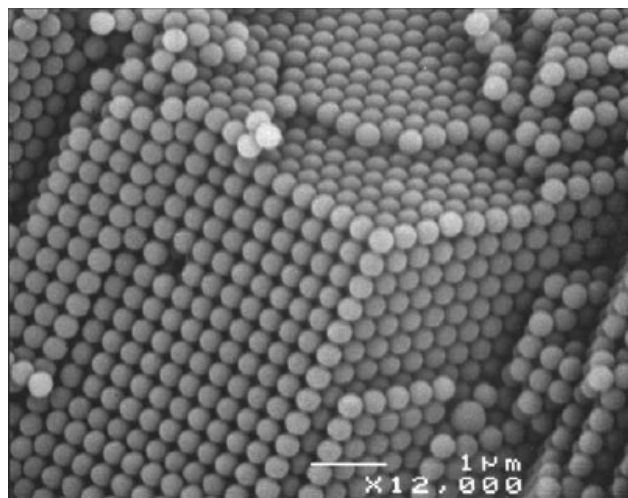
De nombreuses méthodes par voie chimique ont été développées pour synthétiser des entités sphériques monodisperses de différentes natures dans une gamme de taille comprise entre quelques nanomètres et quelques micromètres. On retrouve ainsi des particules inorganiques, le cas le plus étudié étant celui de la silice<sup>21</sup> ( $\text{SiO}_2$ ) et des particules organiques, comme par exemple les latex de polymère (polystyrène<sup>22</sup> (PS), polyméthacrylate de méthyle<sup>23</sup>

(PMMA),...). Des particules plus complexes de type cœur@écorce ( $\text{Au@SiO}_2$ <sup>24</sup>,  $\text{PS@TiO}_2$ <sup>25</sup>), ou bien encore des particules creuses obtenues après élimination sélective des cœurs de particules cœur@écorce ont également été synthétisées. La **Figure 7** regroupe des clichés de microscopie électronique à transmission (MET) de quelques exemples de particules rapportés dans la littérature.



**Figure 7.** Clichés de MET de : **a)** particules homogènes de silice<sup>26</sup> ; **b)** particules cœur@écorce de  $\text{Au@SiO}_2$ <sup>24</sup> ; **c)** particules creuses de silice.<sup>27</sup>

L'une des propriétés remarquables des particules colloïdales sphériques monodisperses est leur capacité à former sous certaines conditions des réseaux ordonnés.<sup>26</sup> Ce phénomène est nommé auto-assemblage et les structures périodiques résultantes sont appelées cristaux colloïdaux. La **Figure 8** montre une vue de MEB d'un cristal colloïdal de particules de PS.<sup>28</sup> De tels matériaux sont la réplique des opales naturelles. C'est pourquoi ils portent aussi le nom d'opales artificielles.



**Figure 8.** Vue de MEB d'un cristal colloïdal de particules de PS.<sup>28</sup>

Ces matériaux présentent une variation périodique de l'indice optique. Ils sont le siège d'interférences constructives entre la lumière incidente et l'arrangement périodique des particules, ce qui se traduit par l'apparition d'irrisation. Ceci venant s'ajouter à la possibilité d'ajuster la périodicité du réseau de la dizaine de nanomètres à quelques micromètres en changeant la taille des particules, l'auto-assemblage de particules colloïdales a suscité depuis une dizaine d'années un intérêt croissant pour élaborer des cristaux photoniques. Nous allons maintenant détailler les méthodes permettant d'accéder à ces matériaux.

## **2.2. Les principales méthodes d'élaboration de cristaux photoniques colloïdaux**

Les CPC possèdent de nombreux défauts intrinsèques, positionnés au hasard dans les matériaux. Les défauts typiques incluent des sphères vacantes, des lignes de dislocations, des défauts d'empilement, des orientations cristallines différentes au sein d'un même matériau ou encore des fissures. Des études ont montré que la présence importante de défauts intrinsèques altère de manière dramatique la périodicité structurale et, par ce biais, les performances optiques des matériaux (élargissement et diminution de l'intensité de la première bande interdite, destruction des gaps d'ordre supérieur).<sup>29-31</sup> Si ces défauts sont principalement liés à la polydispersité des particules colloïdales (la variation de la taille des particules doit être inférieure ou égale à 6 % pour permettre de former des matériaux de bonne qualité),<sup>31</sup> leur densité dépend aussi des conditions d'élaboration. Ainsi de nombreuses stratégies permettant de contrôler l'assemblage de particules colloïdales monodisperses au sein de CP ont été développées dans le but de trouver un compromis entre, d'un côté, organisation cristalline de bonne qualité et minimisation du nombre de défauts intrinsèques, rapidité et facilité de fabrication de l'autre.

### **2.2.1. Sédimentation**

Une suspension aqueuse diluée de particules (typiquement à 1% massique) est laissée au repos.<sup>32</sup> Selon leur densité, leur taille et conformément à la relation de Stokes, les particules sédimentent du fait de la gravité et s'agencent spontanément en un empilement cfc, qui est le plus stable thermodynamiquement.<sup>33</sup> Le surnageant est alors éliminé par évaporation. A ce stade les sphères ne sont pas au contact les unes des autres, mais séparées

par des ponts de molécules de solvant. L'opale est alors traitée thermiquement afin d'éliminer l'eau.

Ce procédé conduit à des matériaux présentant une structure cfc compacte et possédant une bonne résistance mécanique.<sup>34</sup> En revanche, il est particulièrement lent (quelques semaines) et l'état de surface des cristaux n'est pas du tout contrôlé. De plus le succès de cette méthode dépend de la taille des particules employées et de la différence de leur densité avec celle du solvant. En effet, si les particules sont trop petites ou leur densité relative trop faible, la sédimentation ne peut pas se produire. Inversement, si les particules sont trop grosses ou leur densité relative trop importante, leur vitesse de sédimentation sera plus grande que la vitesse de cristallisation et un sédiment désorganisé sera alors obtenu. Des particules de silice dont la taille est comprise entre 300 nm et 550 nm ont généralement été employées.

### 2.2.2. Electrophorèse

Cette technique a été proposée par Holgado et al.<sup>35</sup> comme étant une solution aux problèmes rencontrés lors de l'utilisation de la méthode de sédimentation afin d'organiser des particules de silice de toutes tailles. Le principe consiste à placer une suspension de particules chargées entre deux électrodes et à appliquer un champ électrique entre celles-ci. La polarité est choisie de façon que l'électrode inférieure soit de charge opposée à celle des colloïdes. Dans cette configuration, la vitesse de sédimentation des particules s'écrit comme la somme de deux composantes, l'une purement gravitationnelle (Stokes) et l'autre proportionnelle au champ appliqué E :

$$v = \frac{D^2 \cdot (\rho_{\text{particule}} - \rho_{\text{solvant}}) \cdot g}{18 \cdot \eta} + u \cdot E$$

où D est le diamètre des particules,  $\rho$  la masse volumique, g l'accélération de la pesanteur,  $\eta$  la viscosité du solvant et u la mobilité des particules. En contrôlant l'intensité du champ électrique, il est donc possible d'accélérer ou de diminuer la vitesse de sédimentation des particules. Les auteurs ont ainsi élaboré des cristaux colloïdaux constitués de particules de silice de 200 nm et de 870 nm. Néanmoins, le temps nécessaire reste de l'ordre de deux semaines et aucune preuve d'un contrôle précis de l'état de surface et de l'épaisseur des matériaux n'est donnée.

### 2.2.3. Cristallisation via des interactions électrostatiques répulsives

Cette technique consiste à utiliser des sphères colloïdales interagissant via des répulsions à longue distance (typiquement des particules porteuses de charges en surface). Les particules en suspension adoptent différentes phases cristallines afin de minimiser la répulsion électrostatique totale.<sup>36</sup> Des structures cfc ont été observées quand la longueur de Debye est faible et des structures cubiques centrées (cc) quand la longueur de Debye est plus grande. Dans les deux cas, les sphères peuvent être séparées par une distance supérieure à leur diamètre, en raison des répulsions électrostatiques entre objets. Cette technique a été notamment exploitée afin d'organiser des particules monodisperses de silice, de PS, de PMMA, toutes chargées en surface par l'intermédiaire de différents groupes fonctionnels (groupe sulfate par exemple).<sup>37,38</sup>

### 2.2.4. Confinement dans une microcellule

Mis au point par Park et al.,<sup>39,40</sup> le dispositif expérimental de cette méthode consiste à placer un cadre en résine entre deux lames de verres, le tout étant maintenu avec des pinces. Des micro-canaux pouvant retenir les particules et laisser passer le solvant sont gravés par photolithographie sur un côté de l'encadrement. Une ouverture sur la lame de verre supérieure permet l'injection d'une suspension colloïdale. Les forces capillaires et la pression due à un flux d'azote concentrent les particules sur le côté de l'encadrement présentant les micro-canaux. Une « agitation mécanique » (via l'utilisation d'un bain à ultra-sons) est requise pour favoriser l'organisation des particules.

Cette méthode permet d'obtenir des CPC présentant une structure cfc avec des particules dont le diamètre varie de 50 nm à 1  $\mu\text{m}$ . Le nombre de couches des cristaux peut être modulé en faisant varier l'épaisseur de la cellule.

### 2.2.5. « Spin-coating »

Cette méthode a été récemment développée par Mihi et al.<sup>41,42</sup> Une goutte d'une suspension de sphères colloïdales dispersées dans un mélange de solvants volatils est déposée sur une lame de verre hydrophile. Le substrat est mis en rotation afin d'organiser les particules en une structure cfc par cisaillement.

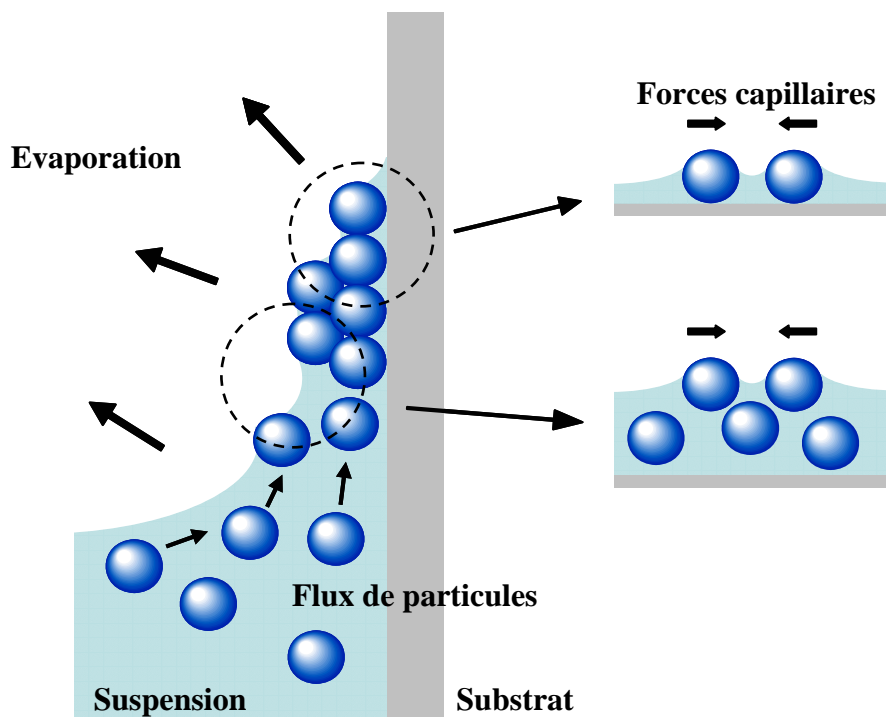


Cette méthode est particulièrement intéressante car le délai d'obtention des matériaux est très court (quelques minutes). L'épaisseur des matériaux peut être contrôlée en jouant sur la concentration des particules dans la suspension ou sur la vitesse de rotation. En revanche l'épaisseur des matériaux n'est pas uniforme sur toute la surface du substrat.

Une autre caractéristique de cette méthode réside dans le contrôle de l'orientation cristallographique des cristaux. Suivant la composition du mélange de solvants, les auteurs ont obtenu des matériaux dont la famille de plans (111) ou (100) était parallèle au substrat.

### 2.2.6. Evaporation verticale contrôlée

Cette méthode a été développée par Jiang et al.<sup>43</sup> en 1999. Inspirée des résultats de Dimitrov et al.<sup>44</sup> concernant la formation de monocouche de particules, elle est devenue la méthode la plus utilisée pour obtenir des structures cristallines à partir de particules de silice ou de polymère.



**Figure 9.** Représentation schématique de la formation d'un cristal colloïdal par évaporation verticale contrôlée.

Le montage expérimental est simple et requiert seulement un récipient contenant la solution colloïdale dans lequel est immergé verticalement un substrat plan. La **Figure 9** représente le mécanisme de formation des cristaux colloïdaux. Un ménisque est formé entre la

solution et le substrat, dû au mouillage du solvant. L'évaporation de ce dernier crée un flux constant de particules vers le ménisque, où elles s'organisent en un réseau compact à la surface du substrat sous l'effet de forces capillaires. Au fur et à mesure que le solvant s'évapore, le ménisque « parcourt » la surface du substrat. Un cristal cfc de particules est ainsi déposé le long du substrat, les plans de la famille (111) étant parallèles à la surface de ce dernier.

Cette méthode présente de nombreux avantages. Comme l'ont montré Jiang et al.<sup>43</sup> pour des suspensions de particules de silice dans de l'éthanol, les matériaux obtenus présentent une très bonne qualité cristalline et ceci sur de très grands domaines. L'épaisseur des matériaux est déterminée par la concentration de la suspension et le diamètre des particules, et est relativement homogène, avec une déviation de l'ordre de 10%, suivant les zones du cristal observées.

Les délais d'élaboration restent quand même importants (quelques jours). Cette méthode est également mal adaptée pour assembler des particules de silice de diamètre supérieur à 500 nm. En effet, pour qu'elle soit optimale, la vitesse d'évaporation du solvant doit être plus rapide que celle de la sédimentation des particules, afin que celles-ci soient toujours présentes à proximité du ménisque.

Les résultats de Jiang et al.<sup>43</sup> ont par la suite été complétés par de nombreuses études visant à améliorer le procédé ou à mettre en évidence l'influence de nombreux paramètres sur la formation des cristaux colloïdaux.

Afin d'organiser des particules de silice de diamètre supérieur à 500 nm, Vlasov et al.<sup>45</sup> ont soumis une suspension de billes colloïdales dans de l'éthanol à un gradient de température (de 80 °C au fond à 65 °C en haut du récipient). Il en résulte un flux convectif au sein de la suspension qui minimise la sédimentation des particules et fournit un apport continu de particules vers le ménisque. Les auteurs ont pu ainsi fabriquer des cristaux colloïdaux de très grande qualité avec des particules de 855 nm. De leur côté, Wong et al.<sup>46</sup> ont créé un flux convectif dans une suspension de particules de silice en chauffant uniformément cette dernière à une température constante, très proche du point d'ébullition du solvant. Ils ont pu élaborer des matériaux avec des particules de silice allant de 400 nm jusqu'à 1 µm de diamètre. La qualité et l'homogénéité des matériaux sont parfaites sur des domaines de 100 × 100 sphères. De plus, le solvant s'évaporant très rapidement, les temps de fabrication sont considérablement réduits (quelques heures).

Im et al.<sup>47</sup> ont récemment montré que l'angle d'immersion du substrat dans la suspension colloïdale avait également une influence notable. A température ambiante et à

concentration constante, ils ont modifié la forme du ménisque en faisant varier l'angle d'immersion, ce qui s'est répercuté sur l'épaisseur des cristaux obtenus.

Nous pouvons aussi citer Mclachlan et al.<sup>48</sup> qui ont étudié précisément l'influence de la température ambiante et du taux d'humidité, pour des suspensions aqueuses de sphères de polystyrène de diamètre inférieur à 400 nm. Les auteurs ont ainsi montré que la qualité cristalline de leurs matériaux était améliorée en augmentant la température jusqu'à une valeur optimale de 65 °C, tout en maintenant un taux d'humidité bas.

L'ensemble de ces études montre que l'élaboration de cristaux photoniques colloïdaux par évaporation contrôlée est un processus complexe, où un grand nombre de paramètres incluant le choix du substrat, la nature et la taille des particules, la nature du solvant, la température, le taux d'humidité doivent être considérés simultanément afin d'obtenir des matériaux organisés, dont l'épaisseur soit la plus homogène possible. La compréhension du mécanisme d'élaboration des matériaux suivant cette méthode suscite toujours l'intérêt de nombreux groupes.<sup>49</sup>

### **2.2.7. La technique de Langmuir-Blodgett**

La technique de Langmuir-Blodgett est traditionnellement employée pour étudier le comportement de molécules amphiphiles à l'interface liquide-gaz. Bardosova et al.,<sup>50</sup> van Duffel et al.<sup>51</sup> et Szekeres et al.<sup>52,53</sup> l'ont utilisé pour organiser des particules colloïdales à l'interface air-eau et former un film bidimensionnel compact. Le transfert répété de ce film sur un substrat solide permet d'obtenir un CPC 3D. La majeure partie des matériaux présentés dans ce mémoire ayant été élaborés suivant cette technique, nous allons la détailler dans le chapitre 2.

Les méthodes d'élaboration des CPC ont été mises au point en utilisant des particules sphériques de silice ou de polymère, car ces entités peuvent être aisément préparées de façon monodisperse et en grande quantité. Les cristaux obtenus présentent dans presque tous les cas (hormis dans le cas particulier du « spin coating ») une structure cfc compacte, avec les plans (111) orientés parallèlement au substrat. Or, comme nous l'avons vu précédemment, l'ouverture d'une bande interdite complète dans le diagramme de bandes d'un CP nécessite une symétrie cristalline appropriée, un contraste d'indice de réfraction suffisamment élevé et des briques élémentaires de forme adéquate. Des études de modélisation ont montré qu'un

arrangement cfc de particules sphériques dans une matrice d'air ne permet pas de générer un gap omnidirectionnel,<sup>54</sup> ceci étant lié, d'une part, à une dégénérescence des états photoniques dans des directions différentes en relation avec la symétrie sphérique des particules, et, d'autre part, au trop faible contraste d'indice de ces structures.

Ainsi, dans le but de fabriquer des matériaux présentant une bande interdite complète et, plus largement, dans le souhait de contrôler élégamment la structure de bandes photoniques des matériaux, de nombreux travaux ont été menés afin de complexifier et diversifier les architectures des matériaux.

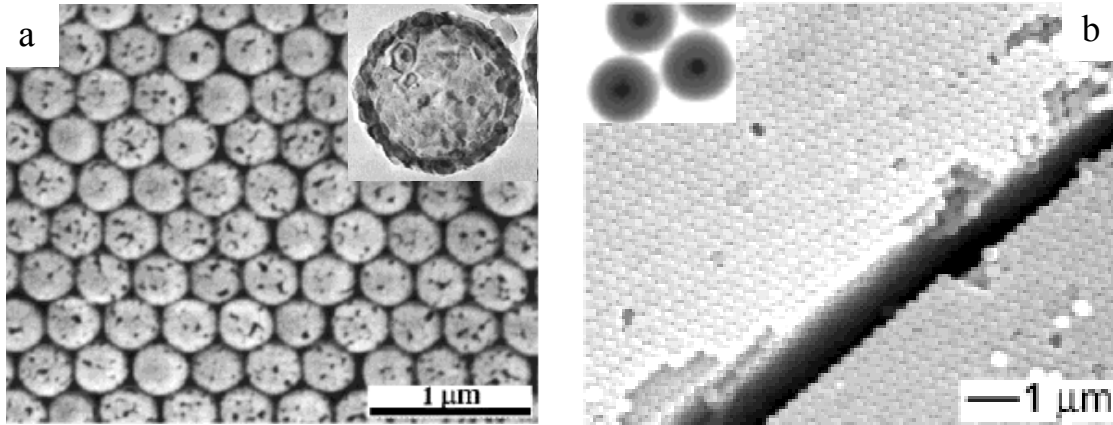
### 2.3. Cristaux photoniques colloïdaux à base de particules de composition différente

Des particules sphériques monodisperses de différents semi-conducteurs ( $\text{TiO}_2$ ,<sup>55</sup> Se,<sup>56</sup> ZnS<sup>57</sup>) ont été organisées au sein de cristaux colloïdaux par évaporation verticale et par confinement dans une microcellule. Ces matériaux sont de bons candidats pour l'élaboration de CP car ils sont caractérisés par des indices de réfraction élevés (respectivement 2,6 ; 2,5 ; 2,4) et par une faible adsorption dans le visible et le proche IR. Ainsi, les auteurs ont enregistré une augmentation de la largeur des bandes interdites des cristaux.

Les particules colloïdales de type cœur@écorce présentent un intérêt de tout premier plan. Les nombreuses combinaisons entre les compositions chimiques du cœur et de l'écorce, ainsi que la modification de l'épaisseur de l'écorce par rapport au diamètre du cœur, ou vice-versa, permettent, via un changement d'indice de réfraction, de manipuler in fine les propriétés optiques des cristaux résultants. Ainsi, ont été reportés les assemblages de particules de type PS@SiO<sub>2</sub>,<sup>58</sup> PS@TiO<sub>2</sub>,<sup>25</sup> ZnS@SiO<sub>2</sub> et vice-versa.<sup>59</sup> L'élimination sélective du cœur des particules constitutives a permis d'élaborer des CPC de particules creuses (**Figure 10a**).

De leur côté, Jiang et al.<sup>60</sup> se sont inspirés de la méthode de la cire perdue (procédé de moulage utilisé pour la réalisation de sculptures en verre ou métal) pour accéder à des cristaux colloïdaux constitués de particules sphériques monodisperses dont la synthèse par voie chimique n'est pas aisée ou encore impossible à ce jour. Leur approche consiste à former, dans un premier temps, une opale inverse de polymère à partir d'un cristal de particules de silice. Une opale inverse est une réplique « en négatif » d'un cristal colloïdal (la définition et l'élaboration d'une opale inverse sont discutées dans le paragraphe 2.6 de ce chapitre). Une fois les sphères de silice éliminées, le matériau polymère macroporeux est alors infiltré avec

un précurseur liquide. Après « solidification » de ce dernier et élimination du réseau polymère, un cristal colloïdal dont la structure est identique à celle de l'opale initiale est obtenu. Des assemblages de particules creuses de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , CdS ou encore AgCl ont ainsi été réalisés.



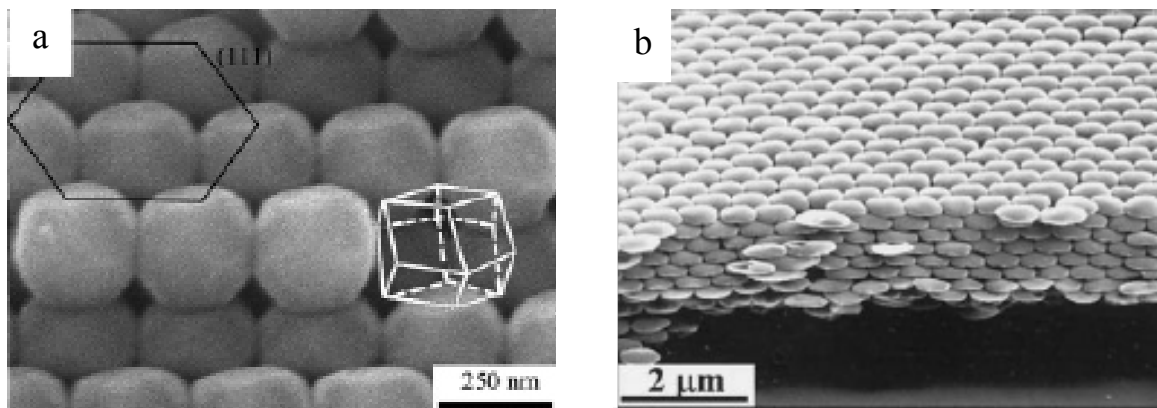
**Figure 10.** Clichés MEB de cristaux colloïdaux de particules creuses de  $\text{TiO}_2$ <sup>25</sup> (a) et de particules  $\text{Au}@\text{SiO}_2$ <sup>62</sup> (b).

Des travaux se sont par ailleurs focalisés sur l'assemblage de particules métallodiélectriques dans le but d'associer les propriétés d'un métal noble à celles des CP. Des sphères colloïdales constituées d'un cœur en or recouvert d'une couche de silice ( $\text{Au}@\text{SiO}_2$ <sup>61,62</sup>) (**Figure 10b**), ou d'un cœur de silice entouré d'une écorce en or, elle même recouverte d'une couche de silice ( $\text{SiO}_2@\text{Au}@\text{SiO}_2$ <sup>63,64</sup>), ou encore d'un cœur de PS recouvert par des couches de polyélectrolytes contenant des nanoparticules d'or<sup>65</sup> ont été assemblées au sein de structures cristallines 3D. Les résultats obtenus montrent que les propriétés photoniques des matériaux composites sont issues d'un couplage entre la résonance plasmon des particules d'or (ou des couches d'or) et la diffraction de la lumière par les CPC.

#### 2.4. Cristaux photoniques colloïdaux à base de particules de forme anisotrope

Les particules de forme anisotrope peuvent permettre de lever la dégénérescence des états photoniques en relation avec la symétrie sphérique des particules, et ouvrir ainsi des bandes interdites complètes.<sup>66</sup> Même si de nombreuses méthodes chimiques ont été proposées pour préparer des particules colloïdales non sphériques,<sup>67</sup> les méthodes actuelles d'élaboration des CPC ne permettent pas d'organiser ces particules de façon contrôlée. Les particules

anisotropes tendent à former des structures désordonnées, principalement à cause du manque d'ordre orientationnel.<sup>68</sup> En conséquence des procédures alternatives ont été développées. Elles consistent à organiser des particules colloïdales sphériques en un cristal qui, dans un second temps, subit un traitement adapté de manière à déformer les particules, tout en conservant la qualité cristalline de l'arrangement initial. Ainsi, Velikov et al.<sup>69</sup> ont irradié des CP de sphères de silice ou de ZnS@SiO<sub>2</sub> à l'aide d'un faisceau d'ions, provoquant l'allongement des particules, qui adoptent une forme ovoïdale.



**Figure 11.** Vues en MEB de cristaux colloïdaux de particules polyédriques de PS<sup>70</sup> (a) et de particules ovoïdales creuses de TiO<sub>2</sub><sup>60</sup> (b).

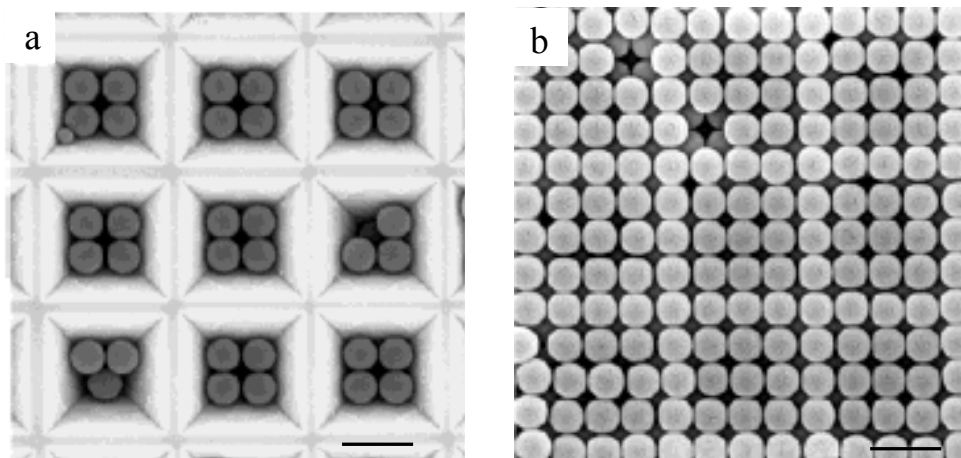
D'autres voies ont consisté à utiliser la capacité d'un matériau polymère à se déformer sous l'action d'une contrainte mécanique, à une température proche ou supérieure à sa température de transition vitreuse (T<sub>g</sub>). Sun et al.<sup>70</sup> ont ainsi pressé un cristal de particules de PS confiné entre deux substrats, à une température légèrement inférieure à la T<sub>g</sub> des briques polymériques. Durant le processus, les sphères se transforment en polyèdres réguliers, sans fusionner les unes avec les autres (**Figure 11a**). Lu et al.<sup>68</sup> ont étiré à chaud une opale de particules de PS préalablement infiltrée par un élastomère. La direction d'allongement des particules est ici perpendiculaire au plan de la famille (111). La forme ovoïdale des sphères peut être contrôlée par l'intensité de l'élongation et conservée dans la matrice en refroidissant le film sous contrainte. De la même façon, Jiang et al.<sup>60</sup> ont étiré une opale inverse de polymère afin de déformer les pores sphériques de l'édifice. Les auteurs ont ensuite généré des particules creuses et ovoïdales de TiO<sub>2</sub> en utilisant les pores comme moules. La **Figure 11b** montre le cristal colloïdal obtenu après dissolution de la matrice polymère.

Dans l'ensemble de ces études, les auteurs ont montré que les changements de la forme des particules et de la structure du réseau induisent un déplacement de la bande interdite du réseau initial de sphères colloïdales.

## 2.5. Contrôle de l'orientation et de la symétrie des cristaux photoniques colloïdaux

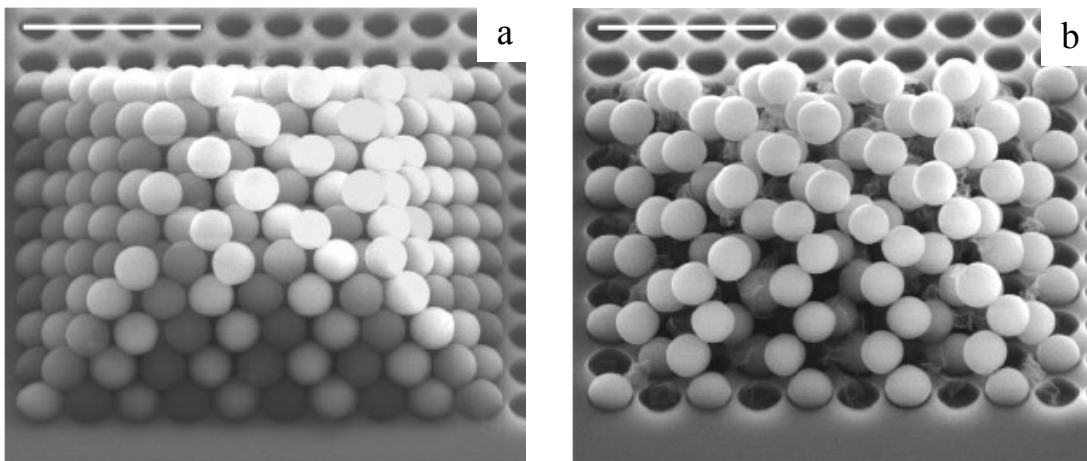
Dans la littérature, deux voies ont été suivies pour élaborer des CPCs selon des directions de cristallisation différentes et avec des symétries différentes : la croissance épitaxiale et l'élaboration de cristaux binaires.

La première a été introduite par van Blaaderen et al.<sup>71</sup> en 1997 pour élaborer des cristaux colloïdaux caractérisés par un réseau cfc croissant selon la direction (100). Dans le cas classique d'une croissance selon la direction (111), une fois que la première couche de sphères est déposée, les sphères de la couche suivante peuvent occuper deux dispositions différentes mais de stabilité identique relativement à la première couche. En revanche, si l'échantillon croît selon la direction (100), les objets colloïdaux de la deuxième couche ne pourront trouver qu'une seule conformation stable. Par conséquent, la première couche déterminera les positions des sphères pour toutes les prochaines couches. On parle alors de croissance épitaxiale. Expérimentalement, un réseau régulier de trous, dont la profondeur équivaut à la moitié du diamètre d'une particule, a été créé par lithographie dans un substrat. En sédimentant, les premières particules tombent dans les trous et sont forcées à s'organiser au sein d'un plan (100).



**Figure 12.** Vues en MEB de deux étapes de la croissance selon la direction (100) d'un cristal de particules, sur un réseau de pyramides inverses à base carrée : **a)** 2 couches ; **b)** 5 couches<sup>72</sup> (la barre d'échelle équivaut à 1  $\mu\text{m}$  dans les deux cas).

Par la suite, Yin et al.<sup>72</sup> se sont aussi intéressés au contrôle de l'orientation cristallographique des cristaux colloïdaux, en modifiant la méthode d'élaboration de CPCs par confinement dans une microcellule. La lame de verre inférieure du dispositif est remplacée par un substrat en silicium sur lequel est gravé un réseau de pyramides inverses à base carrée. La distance entre les sommets des pyramides voisines est un multiple du diamètre des sphères. Dans chaque pyramide, le cristal croît selon la direction cristallographique (100). De cette façon le réseau de pyramides se comporte comme un gabarit contrôlant les positions des premières couches de sphères. Un cristal colloïdal présentant des plans cristallographiques (100) parallèles à la surface du substrat est ensuite obtenu par croissance épitaxiale (**Figure 12**).

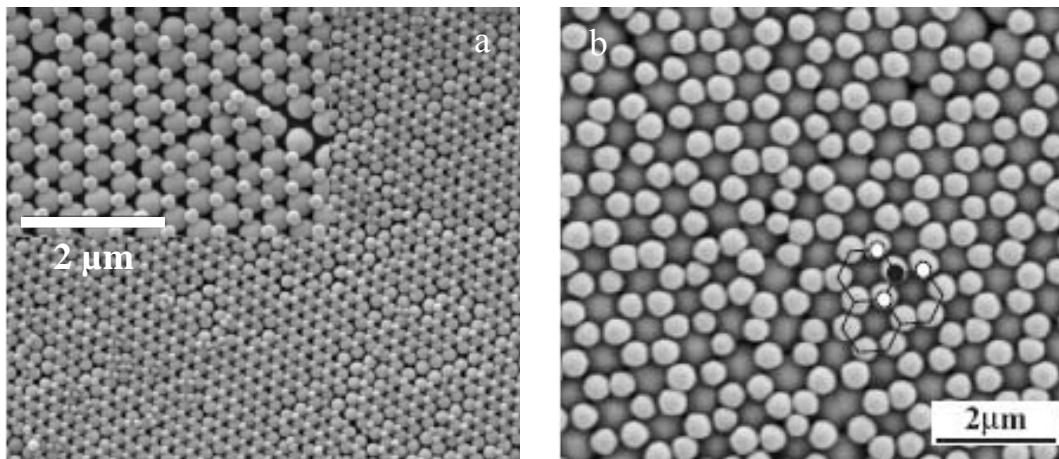


**Figure 13.** Vues de MEB d'une structure de 6 couches fabriquée selon la direction (100)<sup>74</sup> : **a)** réseau cc composé de 165 particules de PS et 177 particules de silice ; **b)** Le même échantillon après élimination du sous réseau de particules de PS. Les particules de silice sont arrangées en une structure diamant. La barre d'échelle représente 5  $\mu\text{m}$  dans les deux cas.

Ho et al.<sup>73</sup> ont montré théoriquement que des sphères diélectriques arrangées au sein d'une structure diamant pouvaient présenter une bande interdite photonique complète entre la deuxième et la troisième bande du diagramme de bandes, pour un contraste d'indice supérieur ou égal à 2. Construire un réseau diamant par auto-assemblage de colloïdes n'est pas une chose aisée, compte tenu du fait que la compacité d'un tel réseau est faible alors que les méthodes colloïdales ne tendent à produire que des structures compactes. Pour remédier à ce problème, l'utilisation d'un nano-robot a été proposée.<sup>74</sup> La méthode s'appuie sur le fait que deux structures diamant interpénétrées engendrent un réseau cc. En réalisant un réseau cc avec deux sous-réseaux de sphères de natures différentes, dont l'un peut être aisément éliminé



sans affecter le second, une structure diamant peut être obtenue. Expérimentalement, les auteurs ont utilisé un substrat contenant un réseau de trous. Des sphères micrométriques de silice et de PS ont été placées dans les trous et les unes par rapport aux autres grâce à un nano-robot, le tout étant observé in situ par MEB. Après élimination des sphères de PS, les auteurs ont obtenu une structure diamant composée de 6 couches de billes de silice (**Figure 13**).



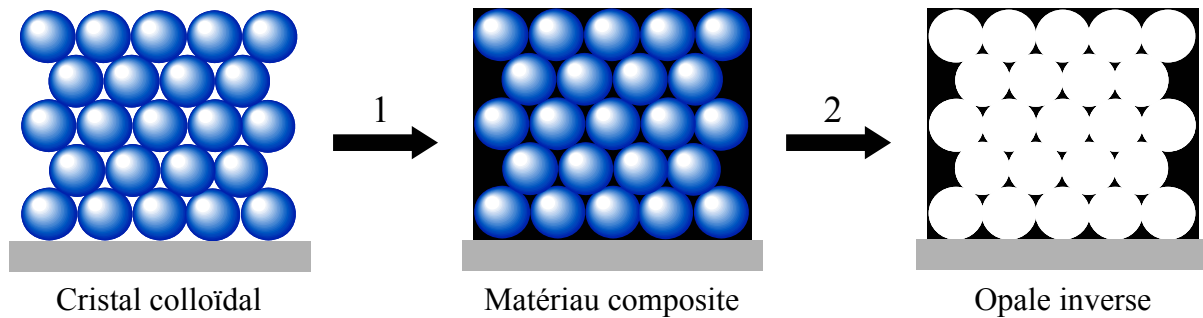
**Figure 14.** Clichés de MEB de cristaux colloïdaux binaires de structure : a)  $LS^{76}$  ; b)  $LS_2^{77}$ .

Les cristaux binaires sont constitués par des sphères colloïdales de deux tailles différentes. Un exemple naturel de ce type de matériaux correspond à certains types d'opales brésiliennes, qui consistent en des structures  $LS_2$  (suivant la terminologie anglaise, L pour « large particles » et S pour « small particles ») (analogue atomique :  $AlB_2$ ) et  $LS_{13}$  (analogue atomique :  $NaZn_{13}$ ).<sup>75</sup> Les voies d'élaboration de ce type de matériaux sont basées sur deux approches : soit les cristaux sont formés couche après couche à partir des suspensions de colloïdes,<sup>76-79</sup> soit ils sont formés par déposition simultanée de sphères de tailles différentes, lors de l'évaporation d'un mélange binaire.<sup>80,81</sup> Dans chaque cas, le contrôle précis du diamètre des particules et de la concentration des suspensions a permis d'accéder à des structures de stoechiométrie contrôlée, dont certains exemples sont illustrés sur la **Figure 14**.

## 2.6. Les opales inverses

Une opale inverse est une réplique « en négatif » d'un cristal colloïdal. Un schéma général de la procédure pour obtenir un tel édifice est illustré sur la **Figure 15**. Les pores interstitiels entre les particules formant un cristal colloïdal sont remplis avec un matériau de nature différente, suivant différents procédés (chimie sol-gel, déposition en phase vapeur,...).

Après élimination du squelette du cristal colloïdal, une structure périodique poreuse est obtenue, la taille des pores étant voisine du diamètre des particules colloïdales utilisées. Les pores sont interconnectés étant donné que les sphères colloïdales étaient en contact, ce qui permet le transport de matière pendant l'élimination de ces dernières.



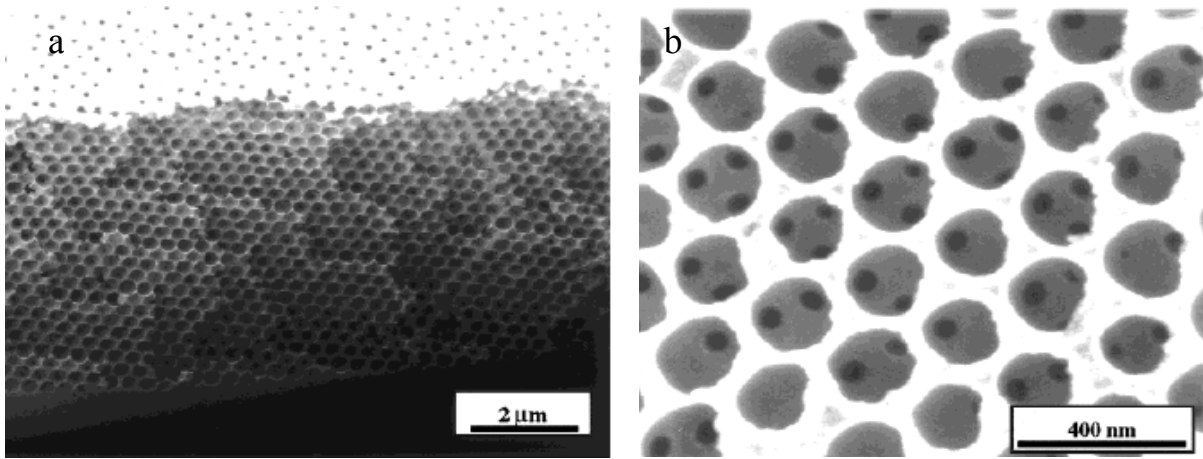
**Figure 15.** Schéma général de l'élaboration d'opales inverses mettant en évidence les étapes d'infiltration du cristal colloïdal (1) et d'élimination de ce dernier (2).

De nombreuses applications prometteuses ont été suggérées pour les opales inverses,<sup>82</sup> notamment dans les domaines de la catalyse, compte tenu de leur rapport surface sur volume relativement élevé. La large gamme de taille de pores accessible est un atout en vue d'une utilisation comme membranes pour la séparation ou la filtration. La possibilité de fabriquer des édifices composés d'isolants, de semi-conducteurs et de métaux pourrait permettre en outre le développement de nouvelles batteries, de senseurs électrochimiques ou de matériaux photoniques.

Cette grande variété d'applications explique qu'une gamme impressionnante d'opales inverses basées sur différents matériaux, allant des polymères, des oxydes métalliques, des métaux, des semi-conducteurs, des isolants, jusqu'aux matériaux à base de carbone, a été élaborée suivant diverses méthodes. Dans ce paragraphe, nous allons présenter quelques variétés d'opales inverses, en nous focalisant sur quelques résultats significatifs dans le domaine des cristaux photoniques. Le lecteur pourra trouver une bibliographie plus exhaustive concernant les opales inverses dans deux articles de revues écrits par Stein<sup>82</sup> et Lopez.<sup>83</sup>

Des matériaux polymères (PS,<sup>84</sup> PMMA,<sup>85</sup> poly(aniline),<sup>85</sup> polyuréthane<sup>86</sup>) ont été synthétisés dans le réseau de pores interstitiels d'une opale de silice par imprégnation du monomère, suivi par un traitement thermique ou une exposition à un rayonnement UV afin

d'initier la polymérisation (**Figure 16**). Ces matériaux sont intéressants car ils permettent une analyse directe des effets des changements de la topologie et du contraste d'indice de réfraction, rencontrés à chaque étape de l'élaboration des matériaux, sur leurs propriétés optiques.<sup>84</sup>



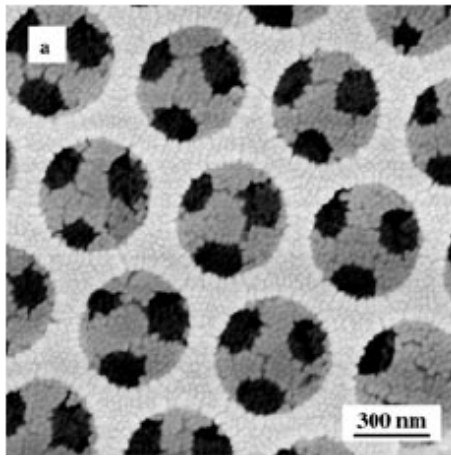
**Figure 16.** a) *Vue de côté en MEB d'une opale inverse de PMMA<sup>85</sup> après élimination des sphères colloïdales ; b) Vue à plus fort grandissement, montrant le réseau de pores interconnectés.*

De nombreuses opales inverses d'oxydes métalliques ( $\text{TiO}_2$ ,<sup>87</sup>  $\text{SiO}_2$ ,<sup>88</sup>  $\text{ZrO}_2$ ,<sup>89</sup>  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,<sup>89</sup> etc.) ont été élaborées par l'hydrolyse de l'alkoxyde métallique correspondant, qui est infiltré dans les interstices d'un cristal colloïdal par capillarité. Les alkoxydes doivent être dilués dans un alcool afin de diminuer leur viscosité. Après condensation, le processus d'infiltration est répété plusieurs fois afin d'augmenter le degrés de remplissage des pores. A noter que la calcination des matériaux préparés peut être accompagnée d'une croissance excessive de grains, qui peut altérer la structure périodique des pores.

Une approche alternative consiste à utiliser des nanoparticules de silice et de titane, qui sont ajoutées à une suspension de particules de PS monodisperses. Le mélange est lentement séché afin de produire un matériau composite en une étape. En contrôlant la fraction volumique en nanoparticules minérales dans la suspension, il est possible d'ajuster continûment la position du pic de diffraction de l'opale inverse.<sup>90</sup>

Cette approche de co-cristallisation a aussi été employée pour élaborer des opales inverses à base de points quantiques de CdSe,<sup>91</sup> de nanoparticules d'or<sup>92</sup> et de particules de type  $\text{Au@SiO}_2$  (**Figure 17**).<sup>93</sup> Dans ce dernier cas, les auteurs ont mis en évidence que les propriétés optiques (position et intensité des bandes interdites) des opales inverses composites

étaient contrôlables en modifiant la morphologie des particules (diamètre du cœur et épaisseur de l'écorce).



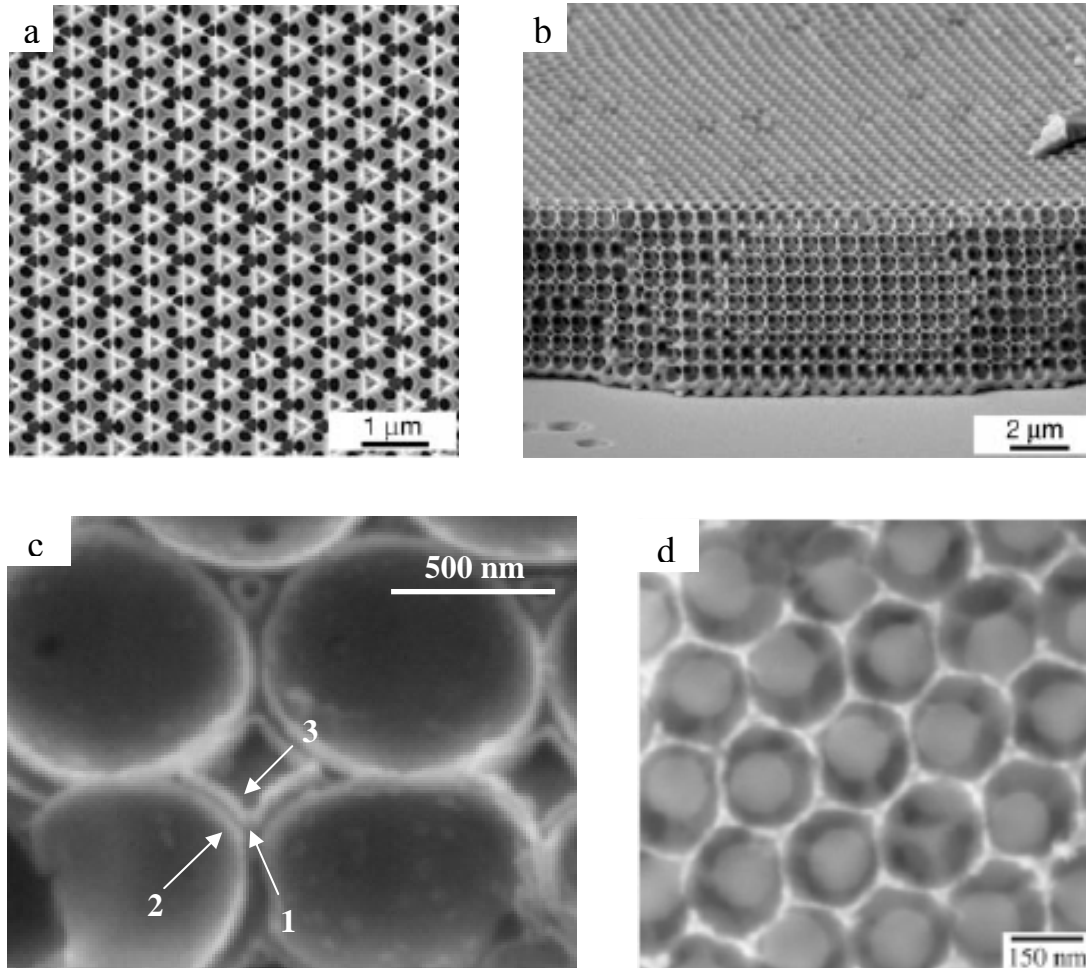
**Figure 17.** Cliché de MEB d'une opale inverse dont les parois sont constituées par des particules Au@SiO<sub>2</sub> (diamètre du cœur en or : 15 nm ; épaisseur de l'écorce en silice : 8 nm).<sup>93</sup>

Il a été montré théoriquement que des opales inverses constituées par un réseau 3D cfc de sphères d'air dans un matériau ayant un contraste d'indice de réfraction égal ou supérieur à 2,80 pouvaient présenter un gap omnidirectionnel.<sup>94</sup> De nombreux matériaux semi-conducteurs ont ainsi été employés du fait de leurs propriétés optiques (indice de réfraction élevé) et électroniques.<sup>83</sup>

L'élaboration d'opales inverses à base de silicium et de germanium a suscité un engouement tout particulier, en raison de leur indice de réfraction élevé (3,80 et 4,10 respectivement) et de leur transparence. Blanco et al.<sup>95</sup> et Vlasov et al.<sup>45</sup> ont synthétisé des opales inverses en silicium par déposition chimique en phase vapeur du précurseur Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub> au sein d'une opale de silice. La réaction produit une écorce de silicium amorphe autour des sphères, qui peut être cristallisée par traitement thermique (**Figure 18a,b**). La mesure de la réponse optique de ces édifices dans deux directions cristallines différentes a confirmé les prévisions théoriques en mettant en évidence la présence d'une bande interdite complète pour une longueur d'onde de 1,3μm. Une opale inverse en germanium, répondant à toutes les exigences pour présenter un gap omnidirectionnel dans le proche IR, a également été élaborée par déposition en phase vapeur du précurseur GeH<sub>4</sub>.<sup>96</sup>

Cette méthode de déposition chimique en phase vapeur, au demeurant très intéressante car elle autorise un contrôle extrêmement précis du taux d'infiltration de l'opale et donc de la topologie finale du matériau, a également permis la fabrication d'opales inverses avec d'autres matériaux semi-conducteurs (ZnO,<sup>97</sup> InP<sup>98</sup>). L'obtention d'opales inverses de silicium et de germanium structurées en multicouches a également été rapportée.<sup>99</sup> Le contrôle de l'épaisseur de chaque couche de semi-conducteur, de la séquence de déposition des

couches et de leur oxydation sélective ouvre la porte à toutes les possibilités concernant la structuration de la topologie et la modulation des propriétés optiques des opales inverses (**Figure 18c**).<sup>100</sup>



**Figure 18.** a) et b) Vue de dessus et de côté en MEB d'une opale inverse en silicium, présentant une bande interdite complète à  $1,3 \mu\text{m}^{45}$  ; c) Exemple de structuration d'une opale inverse comprenant une couche d'air (flèche 1) entourée de deux couches de silicium (flèches 2 et 3)<sup>100</sup> ; d) Vue d'une double opale inverse, constituée d'une opale inverse de  $\text{TiO}_2$  contenant une sphère de silice de 60 nm dans chaque pore.<sup>101</sup>

Ruhl et al.<sup>101</sup> ont récemment présenté la première étape d'une nouvelle voie pour modifier de façon réversible les propriétés photoniques d'opales inverses. En infiltrant un cristal colloïdal de particules de type cœur@écorce  $\text{SiO}_2\text{@PMMA}$  avec du  $\text{TiO}_2$  et en éliminant l'écorce de PMMA, les auteurs ont obtenu une opale inverse double, constituée par une opale inverse de  $\text{TiO}_2$  contenant une sphère de silice dans chaque pore (**Figure 18d**). Les propriétés optiques normalement observées pour une opale inverse de  $\text{TiO}_2$  sont fortement

perturbées par le fait que les sphères de silice soient distribuées au hasard dans les pores. Les auteurs ont de plus montré théoriquement que le déplacement collectif des sphères dans une même direction pouvait permettre de contrôler les propriétés optiques de l'édifice. Un tel déplacement est envisagé via l'utilisation de sphères colloïdales adressables par un champ électrique ou magnétique. De ce fait, si le matériau constituant l'opale inverse a un indice de réfraction suffisant pour ouvrir une bande interdite photonique complète, il semble possible de l'ouvrir et de la fermer sous l'action d'un stimulus externe.

### **3. Conclusion**

Les propriétés des CP à manipuler, confiner et contrôler la lumière dans les trois directions de l'espace expliquent que ce domaine soit en plein essor depuis quelques années. Parmi les méthodes d'élaboration mises en place, l'auto-assemblage de particules colloïdales est une méthode rapide, peu onéreuse et très utilisée pour obtenir en large quantité des CP 3D. De nombreuses études ont été menées afin d'améliorer la qualité des CPC et de diversifier leurs architectures en utilisant des particules colloïdales de nature différente ou de forme anisotrope, en contrôlant l'orientation cristalline ou la symétrie des édifices, ou encore en élaborant des opales inverses de topologie contrôlée. Deux autres voies permettant de diversifier les architectures des CPC et d'accéder à des propriétés optiques originales consistent à élaborer des hétérostructures ou à insérer des défauts intentionnels dans les édifices. Ces deux points vont respectivement être traités dans les chapitres 3 et 4 de ce manuscrit. L'obtention de tels matériaux nécessite des particules colloïdales monodisperses en taille et en forme et des méthodes d'élaboration adaptées et reproductibles. La synthèse de sphères colloïdales minérales ou organiques et les stratégies d'élaboration de CPC à partir de ces objets vont ainsi être présentées dans le prochain chapitre.

## Références

1. Prasad, P. N. Nanophotonics Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, **2004**.
2. Yablonovitch, E. Inhibited Spontaneous Emission in Solid-State Physics and Electronics *Phys. Rev. Lett.* **1987**, 58, 2059.
3. John, S. Strong Localization of Photons in Certain Disordered Dielectric Superlattices *Phys. Rev. Lett.* **1987**, 58, 2486.
4. Johnson, S. G.; Joannopoulos, J. D. Introduction to Photonic Crystals: Bloch's Theorem, Band Diagrams, and Gaps (But no Defects) *IAP Courses* **2003**, <http://ab-initio.mit.edu/photons/tutorial/>
5. Wang, T. C.; Cohen, R. E.; Rubner, M. F. Metallodielectric Photonic Structures Based on Polyelectrolyte Multilayers *Adv. Mater.* **2002**, 14, 1534.
6. Kok, A.A.M.; van Heesch, C. M.; Geluk, E.J.; Sander-Jochem, M.J.H.; van der Tol, J.J.G.M.; Oei, Y.S.; Smit, M.K. Two-Dimensional photonic crystals on InP Rods *proc. IEEE/LEOS* **2005**, 273.
7. Deubel, M.; Wegener, M.; Kaso, A.; John, S. Direct Laser Writing and Characterization of "Slanted Pore" Photonic Crystals *Appl. Phys. Lett.* **2004**, 85, 1895.
8. Garcia-Santamaria, F. *PhD Thesis, Universidad Autónoma de Madrid*, **2003**.
9. Shung, K. W.-K.; Tsai, Y. C. Surface Effects and Band Measurements in Photonic Crystals *Phys. Rev. B* **1993**, 48, 11265.
10. Pendry, J. B.; Mackinnon, A. Calculation of Photon Dispersion-Relations *Phys. Rev. Lett.* **1992**, 69, 2772.
11. Yablonovitch, E.; Gmitter, T. J.; Meade, R. D.; Rappe, A. M.; Brommer, K. D.; Joannopoulos, J. D. Donor and Acceptor Modes in Photonic Band Structure *Phys. Rev. Lett.* **1991**, 67, 3380.
12. Painter, O.; Lee, R. K.; Scherer, A.; Yariv, A.; O'Brien, J. D.; Dapkus, P. D.; Kim, I. Two-Dimensional Photonic Band-Gap Defect Mode Laser *Science* **1999**, 284, 1819.
13. Tokushima, M.; Kosaka, H.; Tomita, A.; Yamada, H. Lightwave Propagation Through a 120 Degrees Sharply Bent Single-Line Defect Photonic Crystal Waveguide *Appl. Phys. Lett.* **2000**, 76, 952.
14. Noda, S.; Tomoda, K.; Yamamoto, N.; Chutinan, A. Full Three-Dimensional Photonic Bandgap Crystals at Near-Infrared Wavelengths *Science* **2000**, 289, 604.
15. Temulkuran, B.; Hart, S. D.; Benoit, G.; Joannopoulos, J. D.; Fink, Y. Wavelength-Scalable Hollow Optical Fibers with Large Photonic Bandgaps for CO<sub>2</sub> Laser Transmission *Nature* **2002**, 420, 650.
16. Russell, P. Photonic Crystal Fibers *Science* **2003**, 299, 358.
17. Lin, S. Y.; Fleming, J. G.; Hetherington, G. L.; Smith, B. K.; Biswas, R.; Ho, K. M.; Siglas, M. M.; Zubrycki, W.; Kurtz, S. R.; Bur, J. A Three-Dimensional Photonic Crystals Operating at Infrared Wavelengths *Nature* **1998**, 394, 251.
18. Berger, V.; GauthierLafaye, O.; Costard, E. Photonic Band Gaps and Holography *J. Appl. Phys.* **1997**, 82, 60.
19. Scrimgeour, J.; Sharp, D. N.; Blandford, C. F.; Roche, O. M.; Denning, R. G.; Tuberfield, A. J. Three-Dimensional Optical Lithography for Photonic Microstructures *Adv. Mater.* **2006**, 12, 1557.
20. Hunter, R. J. Foundations of Colloid Science Vol I Clarendon Press, Oxford, **1986**.
21. Stöber, W.; Fink, A.; Bohn, E. Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range *J. Colloid Interface Sci.* **1968**, 26, 62.

22. Goodwin, J. W.; Ottewill, R. H.; Pelton, R. Studies on the Preparation and Characterization of Monodisperse Polystyrene Lattices. V.: The Preparation of Cationic Lattices *Colloid Polym. Sci.* **1979**, 257, 61.
23. Egen, M.; Zentel, R. Tuning the Properties of Photonic Films from Polymer Beads by Chemistry *Chem. Mater.* **2002**, 14, 2176.
24. Wang, D.; Salgueirino-Maceira, V.; Liz-Marzan, L. M.; Caruso, F. Gold-Silica Inverse Opals by Colloidal Crystal Templating *Adv. Mater.* **2002**, 14, 908.
25. Imhof, A. Preparation and Characterization of Titania-Coated Polystyrene Spheres and Hollow Titania Shells *Langmuir* **2001**, 17, 3579.
26. Xia, Y.; Gates, B.; Yin, Y.; Lu, Y. Monodispersed Colloidal Spheres: Old Materials with New Applications *Adv. Mater.* **2000**, 12, 693.
27. Zoldesi, C. I.; Imhof, A. Synthesis of Monodisperse Colloidal Spheres, Capsules, and Microballons by Emulsion Templating *Adv. Mater.* **2005**, 17, 924.
28. Liz-Marzan, L. M.; Kamat, P. V. Nanoscale Materials *Kluwer Academic*, Boston, **2003**.
29. Vlasov, Y. A.; Astratov, V. N.; Baryshev, A. V.; Kaplyanskii, A. A.; Karimov, O. Z.; Limonov, M. F. Manifestation of Intrinsic Defects in Optical Properties of Self-Organized Opal Photonic Crystals *Phys. Rev. E* **2000**, 61, 5784.
30. Yannopoulos, V.; Stephanou, N.; Modinos, A. Effect of Stacking Faults on the Optical Properties of Inverted Opals *Phys. Rev. Lett.* **2001**, 86, 4811.
31. Rengarajan, R.; Mittleman, D.; Rich, C.; Colvin, V. Effect of Disorder on the Optical Properties of Colloidal Crystals *Phys. Rev. E* **2005**, 71, 016615.
32. Mayoral, R.; Requena, J.; Moya, J. S.; Lopez, C.; Cintas, A.; Miguez, H.; Meseguer, F.; Vazquez, L.; Holgado, M.; Blanco, A. 3D Long Range Ordering of Submicrometric SiO<sub>2</sub> Sintered Superstructures *Adv. Mater.* **1997**, 9, 257.
33. Woodcock, L. V. Entropy Difference Between the Face-Centered-Cubic and the Hexagonal Close-Packed Crystal Structures *Nature* **1997**, 385, 141.
34. Miguez, H.; Meseguer, F.; Lopez, C.; Mifsud, A.; Vazquez, L. Evidence of FCC Crystallization of SiO<sub>2</sub> Nanospheres *Langmuir* **1997**, 13, 6009.
35. Holgado, M.; Garcia-Santamaria, F.; Blanco, A.; Ibisate, M.; Cintas, A.; Miguez, H.; Serna, C. J.; Molpeceres, C.; Requena, J.; Mifsud, A.; Meseguer, F.; Lopez, C. Electrophoretic Deposition to Control Artificial Opal Growth *Langmuir* **1999**, 15, 4701.
36. Monovoukas, Y.; Gast, A. P. The Experimental Phase-Diagram of Charged Colloidal Suspensions *J. Colloid Interface Sci.* **1989**, 128, 533.
37. Liu, L.; Li, P.; Asher, S. A. Fortuitously Superimposed Lattice Plane Secondary Diffraction from Crystalline Colloidal Arrays *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 2729.
38. Asher, S. A.; Holtz, J.; Liu, L.; Wu, Z. Self-Assembly Motif Creating Submicron Periodic Materials. Polymerized Crystalline Colloidal Arrays *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 4997.
39. Park, S. H.; Qin, D.; Xia, Y. Crystallization of Mesoscale Particles over Large Areas *Adv. Mater.* **1998**, 10, 1028.



40. Park, S. H.; Xia, Y. Assembly of Mesoscale Particles over Large Areas and its Application in Fabricating Tunable Optical Filters *Langmuir* **1999**, 15, 266.
41. Mihi, A.; Ocana, M.; Miguez, H. Oriented Colloidal-Thin Films by Spin-Coating Microspheres Dispersed in Volatile Media *Adv. Mater.* **2006**, 18, 2244.
42. Mihi, A.; Lozano, G.; Pozas, R.; Ocana, M.; Miguez, H. Full Processing of Colloidal Photonic Crystals by Spin-Coating *Proc. of SPIE* **2006**, 6182, 61820F-1.
43. Jiang, P.; Bertone, J. F.; Hwang, K. S.; Colvin, V. L. Single-Crystal Colloidal Multilayers of Controlled Thickness *Chem. Mater.* **1999**, 11, 2132.
44. Dimitrov, A. S.; Nagayama, K. Continuous Convective Assembling of Fine Particles into Two-Dimensional Arrays on Solid Substrates *Langmuir* **1996**, 12, 1303.
45. Vlasov, Y. A.; Bo, X. Z.; Sturm, J. C.; Norris, D. J. On-Chip Natural Assembly of Silicon Photonic Bandgap Crystals *Nature* **2001**, 414, 289.
46. Wong, S.; Kitaev, V.; Ozin, G. A. Colloidal Crystal Films: Advances in Universality and Perfection *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 15589.
47. Im, S. H.; Kim, M. H.; Park, O. O. Thickness Control of Colloidal Crystals with a Substrate Dipped at a Tilted Angle into a Colloidal Suspension *Chem. Mater.* **2003**, 15, 1797.
48. McLachlan, M. A.; Johnson, N. P.; De La Rue, R. M.; McComb, D. W. Thin Film Photonic Crystals: Synthesis and Characterisation *J. Mater. Chem.* **2004**, 14, 144.
49. Norris, D. J.; Arlinghaus, E. G.; Meng, L.; Heiny, R.; Scriven, L. E. Opaline Photonic Crystals: How Does Self-Assembly Work ? *Adv. Mater.* **2004**, 16, 1393.
50. Bardosova, M.; Hodge, P.; Pach, L.; Pemble, M. E.; Smatko, V.; Tredgold, R. H.; Withehead, D. Synthetic Opals Made of Langmuir-Blodgett Method *Thin Solid Films* **2003**, 437, 276.
51. van Duffel, B.; Ras, R. H. A.; De Schryver, F. C.; Schoonheydt, R. A. Langmuir-Blodgett Deposition and Optical Diffraction of Two-Dimensional Opal *J. Mater. Chem.* **2001**, 11, 3333.
52. Szekeres, M.; Kamalin, O.; Schoonheydt, M. A.; Wostyn, K.; Clays, K.; Persoons, A.; Dékány, I. Ordering and Optical Properties of Monolayers and Multilayers of Silica Spheres Deposited by the Langmuir-Blodgett Method *J. Mater. Chem.* **2002**, 12, 3268.
53. Szekeres, M.; Kamalin, O.; Grobet, P. G.; Schoonheydt, M. A.; Wostyn, K.; Clays, K.; Persoons, A.; Dékány, I. Two-Dimensional Ordering of Stöber Silica Particles at the Air-Water Interface *Colloids Surf. A* **2003**, 227, 77.
54. Xia, Y.; Gates, B.; Li, Z. Y. Self-Assembly Approaches to Three-Dimensional Photonic Crystals *Adv. Mater.* **2001**, 13, 409.
55. Jiang, X.; Herricks, T.; Xia, Y. Monodispersed Spherical Colloids of Titania: Synthesis, Characterization, and Crystallization *Adv. Mater.* **2003**, 15, 1205.
56. Jeong, U. J.; Xia, Y. Synthesis and Crystallization of Monodisperse Spherical Colloids of Amorphous Selenium *Adv. Mater.* **2005**, 17, 102.
57. Velikov, K. P. *PhD thesis Universiteit Utrecht*, **2002**.
58. Lu, Y.; McLellan, J.; Xia, Y. Synthesis and Crystallization of Hybrid Spherical Colloids Composed of Polystyrene Cores and Silica Shells *Langmuir* **2004**, 20, 3464.

59. Velikov, K. P.; Moroz, A.; van Blaaderen, A. Photonic Crystals of Core-Shell Colloidal Particles *Appl. Phys. Lett.* **2002**, 80, 49.
60. Jiang, P.; Bertone, J.; Colvin, V. L. A Lost-Wax Approach Monodisperse Colloids and Their Crystals *Science* **2001**, 291, 453.
61. Garcia-Santamaria, F.; Salgueirino-Maceira, V.; Lopez, C.; Liz-Marzan, L. M. Synthetic Opals Based on Silica-Coated Gold Nanoparticles *Langmuir* **2002**, 18, 4519.
62. Lu, Y.; Yin, Y.; Li, Z.; Xia, Y. Synthesis and Self-Assembly of Au@SiO<sub>2</sub> Core-Shell Colloids *Nanoletters* **2002**, 2, 785.
63. Graf, C.; van Blaaderen, A. Metallodielectric Colloidal Core-Shell Particles for Photonic Applications *Langmuir* **2002**, 18, 524.
64. Mazurenko, D. A.; Moroz, A. Graf, C.; van Blaaderen, A.; Dijkhuis, J. I. Three-Dimensional Silica-Gold Core-Shell Photonic Crystal: Linear Reflection and Ultrafast Non-Linear Optical Properties *Proc. of SPIE* **2004**, 5450, 569.
65. Liang, Z.; Susha, A. S.; Caruso, F. Metallodielectric Opals of Layer-by-Layer Processed Coated Colloids *Adv. Mater.* **2002**, 14, 1160.
66. Lu, Y.; Yin, Y.; Li, Z. Y.; Xia, Y. Colloidal Crystals Made of Polystyrene Spheroids: Fabrication and Structural/Optical Characterization *Adv. Mater.* **2001**, 13, 415.
67. Matijevic, E. Preparation and Properties of Uniform Size Colloids *Chem. Mater.* **1993**, 5, 412.
68. Lu, Y.; Yin, Y.; Xia, Y. Colloidal Crystals Made of Polystyrene Spheroids: Fabrication and Structural/Optical Characterization *Langmuir* **2002**, 18, 7722.
69. Velikov, K. P.; Dillen, T.; van Polman, A.; van Blaaderen, A. Photonic Crystals of Shape-Anisotropic Colloidal Crystals *Appl. Phys. Lett.* **2002**, 81, 838.
70. Sun, Z. Q.; Chen, X.; Zhang, J. H.; Chen, M.; Zhang, K.; Yan, X.; Wang, Y. F.; Yu, W. Z.; Yang, B. Nonspherical Colloidal Crystals Fabricated by the Thermal Pressing of Colloidal Crystal Chips *Langmuir* **2005**, 21, 8987.
71. van Blaaderen, A.; Ruel, R.; Wiltzius, P. Template-Directed Colloidal Crystallisation *Nature* **1997**, 385, 321.
72. Yin, Y.; Li, Z. Y.; Xia, Y. Template-Directed Growth of (100)-Oriented Colloidal Crystals *Langmuir* **2003**, 19, 622.
73. Ho, K. M.; Chan, C. T.; Soukoulis, C. M. Existence of a Photonic Gap in Periodic Dielectric Structures *Phys. Rev. Lett.* **1990**, 65, 3152.
74. Garcia-Santamaria, F.; Miyazaki, H. T.; Urquia, A.; Ibasate, M.; Belmonte, M.; Shinya, N.; Meseguer, F.; Lopez, C. Nanorobotic Manipulation of Microspheres for On-Chip Diamond Architectures *Adv. Mater.* **2002**, 14, 1144.
75. Sanders, J. V.; Murray, M. J. Ordered Arrangements of Spheres of Two Different Sizes in Opal *Nature* **1978**, 275, 201.
76. Velikov, K. P.; Christova, C. G.; Dullens, R. P. A.; van Blaaderen, A. Layer-by-Layer Growth of Binary Colloidal Crystals *Science* **2002**, 296, 106.
77. Wang, W.; Möhwald, H. Rapid Fabrication of Binary Colloidal Crystals by Stepwise Spin-Coating *Adv. Mater.* **2004**, 16, 244.

78. Kim, M. H.; Im, S. H.; Park, O. O. Fabrication and Structural Analysis of Binary Colloidal Crystals with Two-Dimensional Superlattices *Adv. Mater.* **2005**, 17, 2501.
79. Zhou, Z.; Yan, Q.; Li, Q.; Zhao, X. S. Fabrication of Binary Colloidal Crystals and Non-Close-Packed Structures by a Sequential Self-Assembly Method *Langmuir* **2007**, 23, 1473.
80. Kitaev, V.; Ozin, G. A. Self-Assembled Surface Patterns of Binary Colloidal Crystals *Adv. Mater.* **2003**, 15, 75.
81. Cong, H.; Cao, W. Array Patterns of Binary Colloidal Crystals *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 1695.
82. Stein, A. Sphere Templating Methods for Periodic Porous Solids *Microporous Mesoporous Mater.* **2001**, 44, 227.
83. Lopez, C. Materials Aspects of Photonic Crystals *Adv. Mater.* **2003**, 15, 1679.
84. Miguez, H.; Meseguer, F.; Lopez-Tejiera, C.; Sanchez-Dehesa, J. Synthesis and Photonic Bandgap Characterization of Polymer Inverse Opals *Adv. Mater.* **2001**, 13, 393.
85. Jiang, P.; Hwang, K. S.; Mittleman, D.M.; Bertone, J. F.; Colvin, V. L. Template Directed Preparation of Macroporous Polymers with Oriented and Crystalline Arrays of Voids *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 11630.
86. Park, S. H.; Xia, Y. Fabrication of Three-Dimensional Macroporous Membranes with Assemblies of Microspheres as Templates *Chem. Mater.* **1998**, 10, 1745.
87. Wijnhoven, J. E. G. J.; Vos, W. L. Preparation of Photonic Crystals Made of Air Spheres in Titania *Science* **1998**, 281, 802.
88. Velev, O. D.; Jede, T. A.; Lobo, R. F.; Lenhoff, A. M. Porous Silica via Colloidal Crystallization *Nature* **1997**, 389, 447.
89. Holland, B. T.; Blanford, C. F.; Stein, A. Synthesis of Macroporous Minerals With Highly Ordered Three-Dimensional Arrays of Spherical Voids *Science* **1998**, 281, 538.
90. Gu, Z.; Kubo, S.; Qian, W.; Einaga, Y.; Tryk, D. A.; Fujishima, A.; Sato, O. Varying the Optical Stop Band of a Tree-Dimensional Photonic Crystal by Refractive Index Control *Langmuir* **2001**, 17, 6751.
91. Vlasov, Y. A.; Yao, N.; Norris, D. J. Synthesis of Photonic Crystals for Optical Wavelengths from Semiconductor Quantum Dots *Adv. Mater.* **1999**, 11, 165.
92. Tessier, P. M.; Velev, O. D.; Kalambur, A. T.; Lenhoff, A. M.; Rabolt, J. F.; Kaler, E. W. Structured Metallic Films for Optical and Spectroscopic Applications via Colloidal Crystal Templating *Adv. Mater.* **2001**, 13, 396.
93. Wang, D.; Li, J.; Chan, C. T.; Salgueirino-Maceira, V.; Liz-Marzan, L. M.; Romanov, S.; Caruso, F. Optical Properties of Nanoparticule-Based Metallodielectric Inverse Opals *Small* **2005**, 1, 122.
94. Bush, K.; John, S. Photonic Band Gap Formation in Certain Self-Organizing Systems *Phys. Rev. E* **1998**, 58, 3896.
95. Blanco, A.; Chomski, E.; Grabtchak, S.; Ibsate, M.; John, S.; Leonard, S. W.; Lopez, C.; Meseguer, F.; Miguez, H.; Mondia, J. P.; Ozin, G. A.; Toader, O.; van Driel, H. M. Large-Scale Synthesis of a Silicon Photonis Crystal with a Complete Three-Dimensional Bandgap near 1.5 Micrometres *Nature* **2000**, 405, 437.

96. Miguez, H.; Chomski, E.; Garcia-Santamaria, F.; Ibisate, M.; John, S.; Lopez, C.; Meseguer, F.; Mondia, J. P.; Ozin, G. A.; Toader, O.; van Driel, H. M. Photonic Bandgap Engineering in Germanium Inverse Opals by Chemical Vapor Deposition *Adv. Mater.* **2001**, 13, 1634.
97. Juarez, B. H.; Garcia, P. D.; Golmayo, D.; Blanco, A.; Lopez, C. ZnO Inverse Opals by Chemical Vapour Deposition *Adv. Mater.* **2005**, 17, 2765.
98. Yates, H. M.; Pemble, M. E.; Palacios-Lidon, E.; Garcia-Santamaria, F.; Rodriguez, I.; Meseguer, F.; Lopez, C. Modification of the Natural Photonic Bandgap of Synthetic Opals via Infilling with Crystalline InP *Adv. Funct. Mater.* **2005**, 15, 411.
99. Garcia-Santamaria, F.; Ibisate, M.; Rodriguez, I.; Meseguer, F.; Lopez, C. Photonic Band Engineering in Opals by Growth of Si/Ge Multilayer Shells *Adv. Mater.* **2003**, 15, 788.
100. Blanco, A.; Lopez, C. Silicon Onion-Layer Nanostructures Arranged in Three Dimensions *Adv. Mater.* **2006**, 18, 1593.
101. Ruhl, T.; Spahn, P.; Hermann, C.; Jamois, C.; Hess, O. Double-Inverse-Opal Photonic Crystals: The Route to Photonic Bandgap Switching *Adv. Funct. Mater.* **2006**, 16, 885.



## **Chapitre 2**

# **Elaboration et caractérisation de cristaux photoniques colloïdaux à base de précurseurs minéraux et organiques**



Dans ce chapitre nous allons détailler les différentes synthèses des particules colloïdales et les méthodes employées pour les organiser au sein de CPC 3D. Les propriétés optiques des matériaux résultants seront analysées.

## 1. Synthèse de particules de silice par voie sol-gel

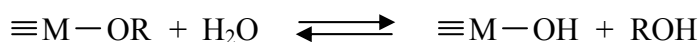
### 1.1. Le procédé sol-gel

Le procédé sol-gel<sup>1</sup> permet d'obtenir en solution des réseaux d'oxydes à partir d'un précurseur à l'état moléculaire, un monomère, suivant un processus analogue à celui qu'utilisent les chimistes pour fabriquer un matériau polymère. C'est une forme de chimie douce, les synthèses se déroulant à température ambiante et sous pression atmosphérique.

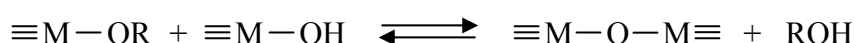
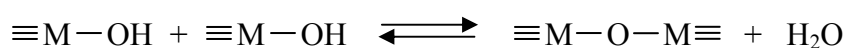
Cette voie de synthèse doit son origine à J. J. Ebelmen qui, au milieu du XIX<sup>ème</sup> siècle, réalisa un gel de silice (SiO<sub>2</sub>) par l'action d'une atmosphère humide sur un éther silicique.<sup>2</sup> Le procédé sol-gel connaîtra un essor considérable tout au long du XX<sup>ème</sup> siècle, tant au niveau de la compréhension des mécanismes<sup>3</sup> que dans la réalisation de matériaux nouveaux (à base de silicium, de titane, d'aluminium, de zirconium...) ou bio-inspirés.<sup>4</sup>

Les précurseurs moléculaires généralement mis en œuvre sont des alkoxydes métalliques M(OR)<sub>4</sub>, où M désigne un atome métallique et R un groupe alkyle (C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>). La réaction de conversion de ces monomères en un réseau macromoléculaire procède en deux étapes. D'abord, l'hydrolyse totale ou partielle des précurseurs, puis la polycondensation des intermédiaires hydrolysés pour former des oligomères, puis des macrochaînes. Ces réactions sont représentées schématiquement ci-dessous :

- hydrolyse



- condensation



Dans les premiers instants du processus d'hydrolyse-condensation, les petits oligomères formés se comportent comme des objets individuels de dimension inférieure à 10



nm, qui ont leur propre mode de croissance. Ils sont en suspension dans un milieu liquide et le système est alors appelé « sol ». Puis, au cours de la croissance, ces objets atteignent une taille critique pour laquelle ils se retrouvent quasiment au contact de leurs plus proches voisins, cette situation correspondant au « point de gel ». Au-delà de cette limite, les réactions de polycondensation peuvent se produire entre deux objets initialement distincts. Comme le phénomène se passe simultanément et de manière isotrope, on obtient un matériau tridimensionnel, gonflé par le solvant et le reste des réactifs, à l'échelle du réacteur : on parle alors de « gel ».

La morphologie et la cinétique de croissance des matériaux formés dépendent de la compétition entre les réactions d'hydrolyse et de condensation, elles mêmes intimement liées aux conditions de synthèse, comme les caractéristiques physico-chimiques des précurseurs (caractère électrophile du métal ou longueur de la chaîne alkyl), la force ionique, le pH ou encore la nature du catalyseur.

## **1.2. Silice colloïdale**

En s'inspirant des travaux de Kolbe et al.,<sup>5</sup> Stöber et al.<sup>6</sup> ont développé en 1968 une méthode pour synthétiser des sphères colloïdales de silice, appelée par la suite méthode « Stöber ». La procédure consiste en l'hydrolyse-condensation d'un précurseur alcoxysilane (le plus souvent le tétraéthoxysilane (TEOS)) dans un mélange d'eau, d'alcool, et catalysée en milieu basique grâce à l'ajout d'ammoniac.

Contrairement au cas d'une catalyse acide qui conduit à l'obtention d'un gel en fin de réaction, des particules de silice individuelles de morphologie sphérique sont formées dans le cas d'une catalyse basique, la stabilité du sol étant assurée par des répulsions électrostatiques entre les objets. En effet, le point isoélectrique de la silice se situant à  $\text{pH} = 2$ ,<sup>3</sup> la surface des particules de silice est chargée négativement en milieu basique.

Plusieurs modèles sur la formation et la croissance des particules ont été suggérés. Bogush et al.<sup>7,8</sup> ont proposé un mécanisme (modèle particule-cluster) dans lequel la taille des objets colloïdaux est contrôlée par l'agrégation de petites particules (cluster) de quelques nanomètres, formées tout au long de la réaction. Matsoukas et al.<sup>9,10</sup> ont quant à eux conclu que la nucléation de particules est le résultat d'une réaction entre deux monomères hydrolysés. De cette façon, les objets grossissent par addition de monomères (modèle

particule-monomère). Le mécanisme exact de la croissance des particules de silice est toujours à ce jour une source de débat.

De nombreux travaux ont étudié l'influence de variables réactionnelles sur la taille finale des objets, comme la nature du solvant (alcool à longueur de chaîne variable),<sup>6</sup> la nature du précurseur (longueur de la chaîne alkyl variable),<sup>6</sup> la température de réaction,<sup>11</sup> ou les concentrations en eau, ammoniac et précurseurs.<sup>7,12</sup> En dépit des contradictions entre les conclusions de ces différents travaux, il est néanmoins établi que des réactions réalisées avec des concentrations en TEOS inférieures à 0,5 M, en eau inférieures à 25 M et en ammoniac comprises entre 0,5 et 3 M, conduisent à des particules de silice sphériques et homogènes, dont le diamètre est compris entre 100 à 700 nm.

Dans le but d'élargir la gamme de taille des particules tout en améliorant leur monodispersité, un procédé par addition continue d'une solution de précurseur<sup>13-15</sup> et un procédé dit « ensemencé »<sup>16</sup> ont été mis au point.

Comme son nom l'indique, le premier procédé consiste à ajouter continûment le précurseur dans le milieu hydroalcoolique. L'avantage principal de cette technique réside dans le fait qu'il est possible d'obtenir des particules homogènes et de diamètre parfaitement défini, dans une large gamme de taille (jusqu'à 2  $\mu\text{m}$ ), en ne faisant varier qu'un paramètre, la vitesse d'addition du précurseur.<sup>13,14</sup>

Le procédé « ensemencé » consiste à utiliser des particules préalablement synthétisées comme germes lors d'une réaction d'hydrolyse-condensation de TEOS. En tenant compte de la concentration en germes, de la surface développée par ces derniers<sup>16</sup> et de la vitesse d'addition du précurseur,<sup>10</sup> il est possible de favoriser la croissance des germes sans formation de nouvelles particules, et ainsi obtenir des particules de grande tailles avec une polydispersité faible.

Notre objectif a été de synthétiser des particules monodisperses de diamètre compris entre 200 nm et 1 $\mu\text{m}$ . Pour cela nous avons utilisé le procédé « Stöber » pour des tailles inférieures à 400 nm. Un procédé par addition continue du précurseur alkoxy silane ainsi qu'un procédé par ensemencement nous ont permis d'accéder à une gamme de tailles supérieures (400 nm – 1 $\mu\text{m}$ ).

Dans toutes les expériences réalisées, nous avons utilisé uniquement le TEOS comme précurseur, de l'éthanol absolu, et une solution aqueuse d'ammoniaque  $\text{NH}_4\text{OH}$ , dont le

pourcentage massique en ammoniac est compris entre 28 et 30 %. Les diamètres des particules synthétisées ont été déterminées par analyse statistique de clichés de MET ou de clichés de MEB quand la taille des particules est supérieure à 500 nm. La préparation des échantillons pour leur observation en microscopie est détaillée à l'**Annexe 1**.

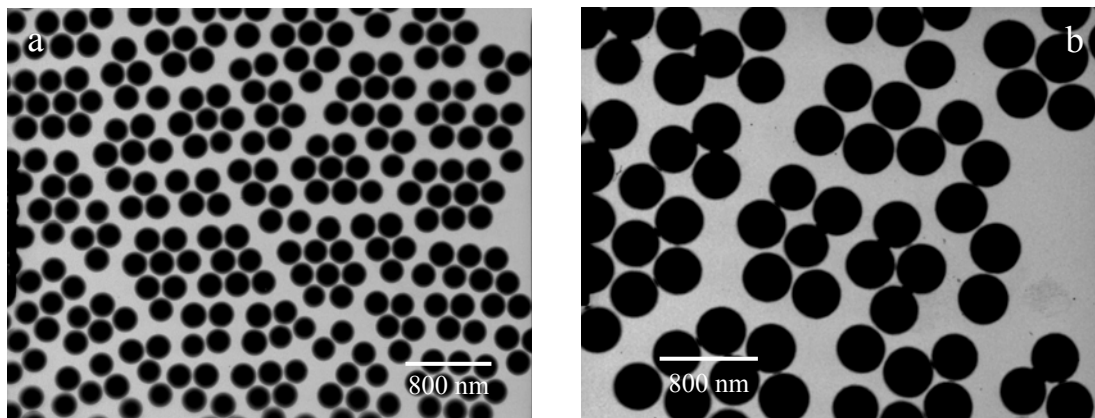
### 1.3. Synthèse de type « Stöber »

Nous avons utilisé des protocoles de type « Stöber » afin de synthétiser des particules de diamètres inférieurs à 400 nm. Il est possible d'ajuster le diamètre des colloïdes en modifiant les quantités des réactifs, tout en restant dans une gamme de concentration conduisant à des objets monodisperses. Le tableau ci-dessous indique le volume total de la solution et les concentrations des réactifs utilisés dans deux expériences standards et reproductibles menant à des objets de 200 nm et de 385 nm.

Diamètre des particules (nm)	Ethanol (M)	NH <sub>4</sub> OH (M)	TEOS (M)	Volume total (mL)
200	15,60	1,62	0,11	550
385	15,16	2,11	0,13	452,5

Expérimentalement, les quantités d'éthanol, d'ammoniac et de TEOS sont introduites dans cet ordre dans un ballon de taille appropriée. Avant d'ajouter le TEOS, le milieu réactionnel est agité vigoureusement pour assurer une bonne homogénéisation. La réaction s'opère sous agitation contrôlée (environ 400 tours.min<sup>-1</sup>), même si nous n'avons constaté aucune influence de ce paramètre sur la taille des particules et à 20 ± 1 °C. Au bout d'une quinzaine de minutes, le milieu réactionnel, initialement incolore et parfaitement transparent, commence à s'opacifier, ce qui traduit la présence d'objets qui diffusent la lumière. Bien que la conversion de TEOS en silice soit une réaction très rapide, le milieu réactionnel est maintenu sous agitation pendant au moins douze heures pour s'assurer que tous les réactifs ont bien été consommés. Une solution blanche et totalement opaque est finalement obtenue.

Les clichés de MET de la **Figure 1** attestent de la monodispersité en taille et en forme des particules obtenues. En effet les valeurs des indices de polydispersité (PDI) déterminés à partir des clichés (cf **Annexe 1**) sont dans les deux cas inférieures à 1,05 qui est la valeur limite pour qu'une solution colloïdale soit considérée comme monodisperse.



**Figure 1.** Clichés de MET de particules de silice de 200 nm (a) et 385 nm (b) de diamètre, synthétisées suivant le procédé « Stöber ». L'indice PDI vaut 1,043 et 1,049, respectivement.

Des groupes ont rapporté la synthèse de particules monodisperses de diamètre allant jusqu'à 700 nm suivant la méthode « Stöber ». <sup>6,13</sup> Cependant, nos essais ont montré que la distribution en taille d'objets de plus de 400 nm, obtenus suivant cette méthode, devenait trop importante pour les utiliser ultérieurement pour l'élaboration de cristaux colloïdaux. Afin de remédier à ce problème, nous nous sommes tournés vers un procédé de synthèse basé sur l'addition continue du précurseur.

#### 1.4. Synthèse par addition continue de TEOS

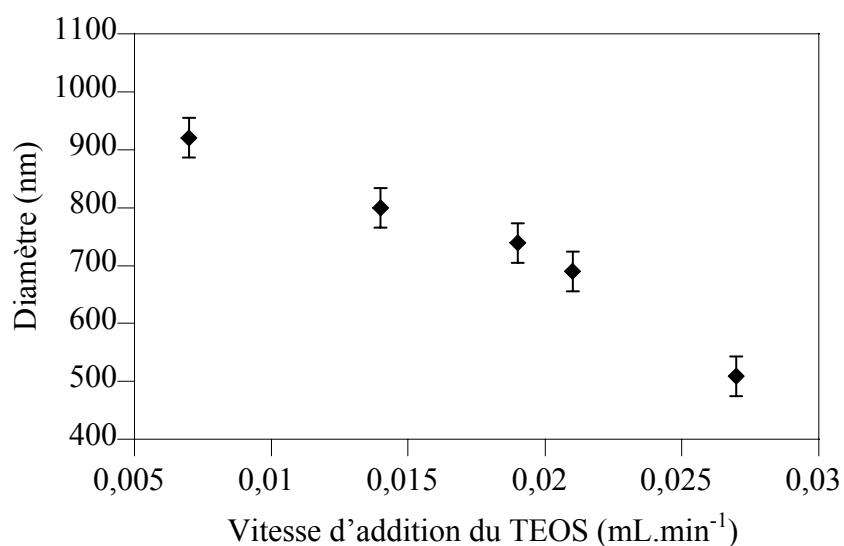
A l'inverse du cas précédent, il s'agit ici d'un procédé semi-continu en réacteur ouvert. Une solution alcoolique de TEOS est ajoutée continûment dans le milieu réactionnel pendant un temps variable grâce à un pousse-seringue électronique. En première approximation, on peut considérer que le nombre  $n_p$  de particules est constant tout au long de la réaction. En effet si la vitesse d'addition de la solution de TEOS est suffisamment faible, la condensation du précurseur ne s'opère qu'à la surface des particules déjà formées. Le phénomène de croissance peut ainsi être favorisé par rapport à la formation de nouveaux nuclei. On peut alors envisager d'obtenir des particules avec une distribution de taille étroite.

Au même titre que le procédé « Stöber », ce procédé fait intervenir de nombreuses variables, chacune ayant une influence sur la taille finale des particules. Pour des conditions de réaction identiques et un volume de TEOS donné, il est établi que la taille des objets formés est d'autant plus importante que la vitesse d'addition du précurseur est lente. <sup>13</sup> En effet, plus cette vitesse est faible, plus on augmente la probabilité de rencontre entre un

monomère et une espèce déjà formée au détriment de la condensation monomère-monomère qui peut conduire à de nouvelles particules. La croissance des objets formés au début de la réaction est favorisée, ce qui est équivalent à limiter la nucléation de nouvelles particules.

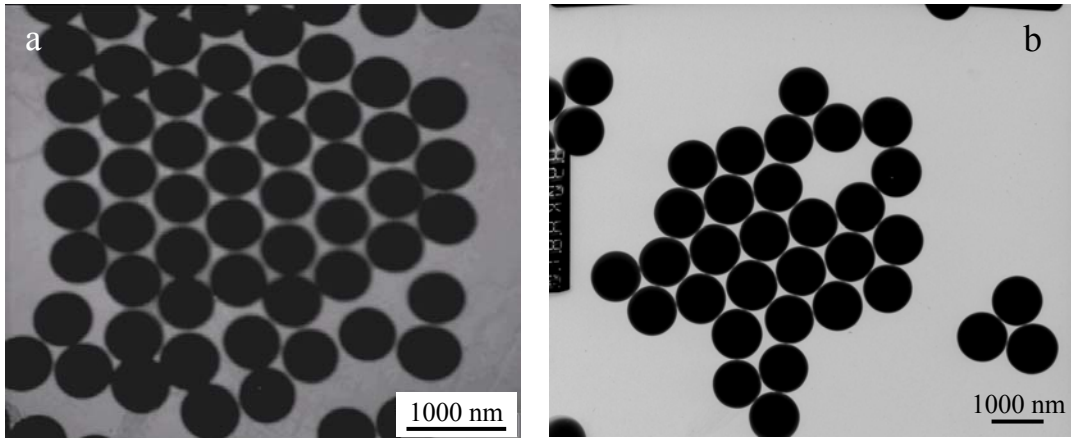
Ballon			Seringue		
Ethanol (M)	NH <sub>4</sub> OH (M)	Volume total (mL)	Ethanol (M)	TEOS (M)	Volume total (mL)
15,59	2,31	220	13,72	0,80	40

La **Figure 2** présente les résultats obtenus lors de l'étude de l'évolution du diamètre final des particules en fonction de la vitesse d'addition du TEOS. Les quantités des réactifs (indiquées dans le tableau ci-dessus) sont identiques pour toutes les synthèses. Nous avons fait varier la vitesse d'addition en TEOS entre 0,007 mL.min<sup>-1</sup> et 0,027 mL.min<sup>-1</sup>.



**Figure 2.** Evolution du diamètre des particules en fonction de la vitesse d'addition du TEOS.

Comme attendu, on note que la taille finale des billes augmente lorsque la vitesse d'addition du TEOS diminue. En faisant varier ce seul paramètre, nous avons obtenu des sphères dans une large gamme de taille comprise entre 510 nm et 920 nm, tout en conservant une morphologie sphérique régulière, comme le montre la **Figure 3**.



**Figure 3.** Clichés de MET de particules de silice de 510 nm (a) et 920 nm (b) de diamètre. L'indice PDI vaut 1,024 et 1,021, respectivement.

Nous avons cependant constaté un certain manque de reproductibilité des expériences, d'autant plus marqué que la taille de particules souhaitée est élevée. Ce phénomène peut être attribué aux fluctuations non contrôlées de certains paramètres expérimentaux (température et titre des solutions d'ammoniaque, par exemple) qui peuvent avoir d'importantes répercussions sur l'étape de nucléation, c'est-à-dire sur le nombre d'objets formés. Cette situation est très handicapante quand l'expérimentateur souhaite obtenir une taille finale très précise. Dans ce cas, l'utilisation d'un procédé dans lequel le nombre d'objets est imposé dès le départ peut s'avérer intéressant.

### 1.5. Synthèse « ensemencée »

Cette technique consiste à utiliser des particules préalablement synthétisées comme germes lors d'une réaction d'hydrolyse-condensation de TEOS. La variation totale de volume qui correspond à la croissance d'un nombre  $n_{germes}$  de particules initiales est donnée par :

$$\Delta V_{SiO_2} = n_{germes} \times (V_f - V_0) = n_{germes} \times \left( \frac{4}{3} \times \pi \times (r_f^3 - r_0^3) \right) \quad (II.a)$$

où  $V_f$ ,  $r_f$ ,  $V_0$  et  $r_0$  sont les valeurs finales et initiales des volumes et des rayons des particules. En considérant que la cinétique de conversion du TEOS en silice est très rapide et que la réaction est totale, nous pouvons écrire la relation suivante entre le volume total de TEOS ajouté et le volume de silice formé :

$$\Delta V_{SiO_2} = \left( \frac{M_{SiO_2}}{M_{TEOS}} \right) \times \left( \frac{\rho_{TEOS}}{\rho_{SiO_2}} \right) \times V_{TEOS} = 0,122 \times V_{TEOS} \quad \text{(II.b)}$$

où M et  $\rho$  désignent les masses molaires et volumiques des composés considérés dont les valeurs numériques seront prises égales à :

$$M_{SiO_2} = 60 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$\rho_{SiO_2} = 2,2.10^6 \text{ g.m}^{-3}$$

$$M_{TEOS} = 208,3 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$\rho_{TEOS} = 0,83.10^6 \text{ g.m}^{-3}$$

En combinant les équations **II.a** et **II.b**, nous obtenons

$$V_{TEOS} = \frac{4 \times \pi}{3 \times 0,122} \times n_{germes} \times (r_f^3 - r_0^3)$$

La précision sur la taille finale dépend donc directement du volume de TEOS à ajouter, du diamètre des germes et plus particulièrement du nombre des germes.

En effet, si le nombre de germes est trop faible, de nouvelles particules peuvent se former en même temps que les germes grossissent. Plus le nombre de germes est faible, plus la surface moyenne qu'ils développent par unité de volume est faible. La probabilité de rencontre entre deux monomères hydrolysés pour former une nouvelle particule peut alors être supérieure à celle de l'hydrolyse-condensation d'un monomère sur la surface inorganique d'un objet déjà existant, ce qui conduit à une seconde nucléation de particules.

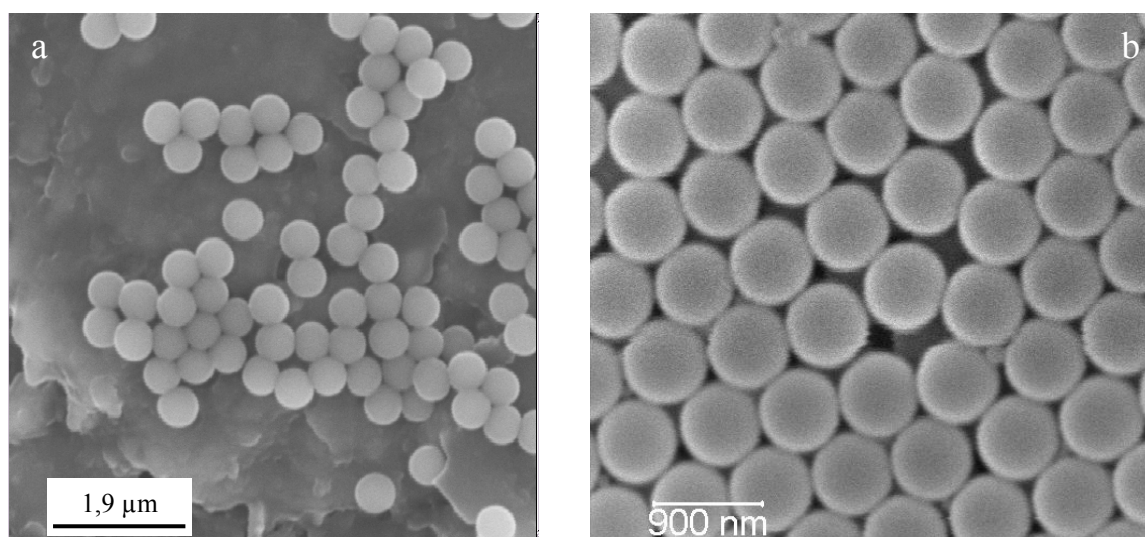
Afin de privilégier leur croissance, nous avons travaillé avec une quantité conséquente de germes. Nous nous sommes placés systématiquement à une surface moyenne développée supérieure à  $500 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ . De plus, nous avons ajouté le TEOS lentement dans le milieu (à une vitesse d'addition  $\alpha_{TEOS} = 0,007 \text{ mL.min}^{-1}$ ), de la même façon que nous l'avons décrit au paragraphe précédent. Ainsi, la concentration instantanée en TEOS est faible, ce qui diminue la probabilité de rencontre entre deux monomères hydrolysés pour former une nouvelle particule. Dans de telles conditions, quelque soit la taille des billes de départ, nous avons observé la croissance des germes sans nucléation secondaire.

Accroître le diamètre de particules peut très vite nécessiter un énorme volume de TEOS, surtout si les particules sont en grand nombre. Nous avons donc utilisé des germes dont la taille est proche du diamètre final pour que les quantités en TEOS à ajouter soient raisonnables et de manière à conserver un nombre de germes conséquent.

A titre d'exemple, dans le tableau ci-dessous nous avons calculé les quantités nécessaires pour synthétiser des particules de 690 nm à partir de particules de 590 nm.

Ballon			Seringue		
Volume total (mL)			Volume total (mL)		
100			25		
Ethanol (M)	NH <sub>4</sub> OH (M)	n <sub>germes</sub>	Ethanol (M)	TEOS (M)	α <sub>TEOS</sub> (mL.min <sup>-1</sup> )
16,29	1,27	9,5.10 <sup>12</sup>	13,72	0,80	0,007

La surface moyenne développée par unité de volume est de 1040 cm<sup>2</sup>. La **Figure 4** nous permet de vérifier qu'aucune population secondaire ne s'est formée au cours de la synthèse. Le diamètre final est bien égal à 690 nm.



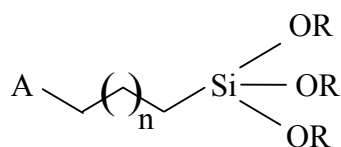
**Figure 4.** Clichés de MEB de particules de silice de 590 nm de diamètre (a) et de 690 nm de diamètre (b), obtenues par grossissement des particules de 590 nm. La barre d'échelle du cliché de gauche représente 1,9 μm. L'indice PDI vaut 1,031 dans les deux cas.

### 1.6. Fonctionnalisation des particules de silice

Comme nous allons le voir plus tard (cf. paragraphe 4), l'élaboration de cristaux colloïdaux par la technique de Langmuir-Blodgett nécessite de modifier la fonctionnalité de surface des particules de silice. Le protocole de fonctionnalisation que nous avons développé



est inspiré de celui décrit par Westcott et al.<sup>17</sup> Nous avons utilisé des molécules de type trialkoxysilane porteuses d'un groupement fonctionnel dont la formule générale est indiquée ci-dessous :



où A est un groupement fonctionnel (de type  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ,  $-\text{SH}$ ...) espacé de l'atome de silicium par une chaîne alkyle de longueur variable et où R est un groupement alkyle à courte chaîne.

L'étape de fonctionnalisation correspond à une hydrolyse totale ou partielle des groupes alkoxy en groupes hydroxyles, ces derniers étant susceptibles de se condenser par la suite à la surface des billes de silice, de sorte que le groupement fonctionnel soit accessible. De manière à saturer la surface des billes avec le groupement fonctionnel, nous avons travaillé avec un excès de trialkoxysilane (15 molécules par  $\text{nm}^2$ ) par rapport à la quantité requise pour former une monocouche à la surface des billes ( $\approx 2$  molécules par  $\text{nm}^2$ ).<sup>18</sup>

Expérimentalement, le volume requis d'agent fonctionnalisant est ajouté dans le milieu de synthèse des particules de silice (éthanol/eau/ammoniac à 90% volumique en éthanol), maintenu sous agitation (350 trs/mn). Au bout de 2 heures le mélange est porté à  $80^\circ\text{C}$  pendant 1 heure afin de promouvoir l'ancrage covalent de l'organosilane à la surface des billes par formation de ponts siloxane.

## 2. Synthèse de particules de polystyrène

### 2.1. La polymérisation en émulsion sans tensioactif

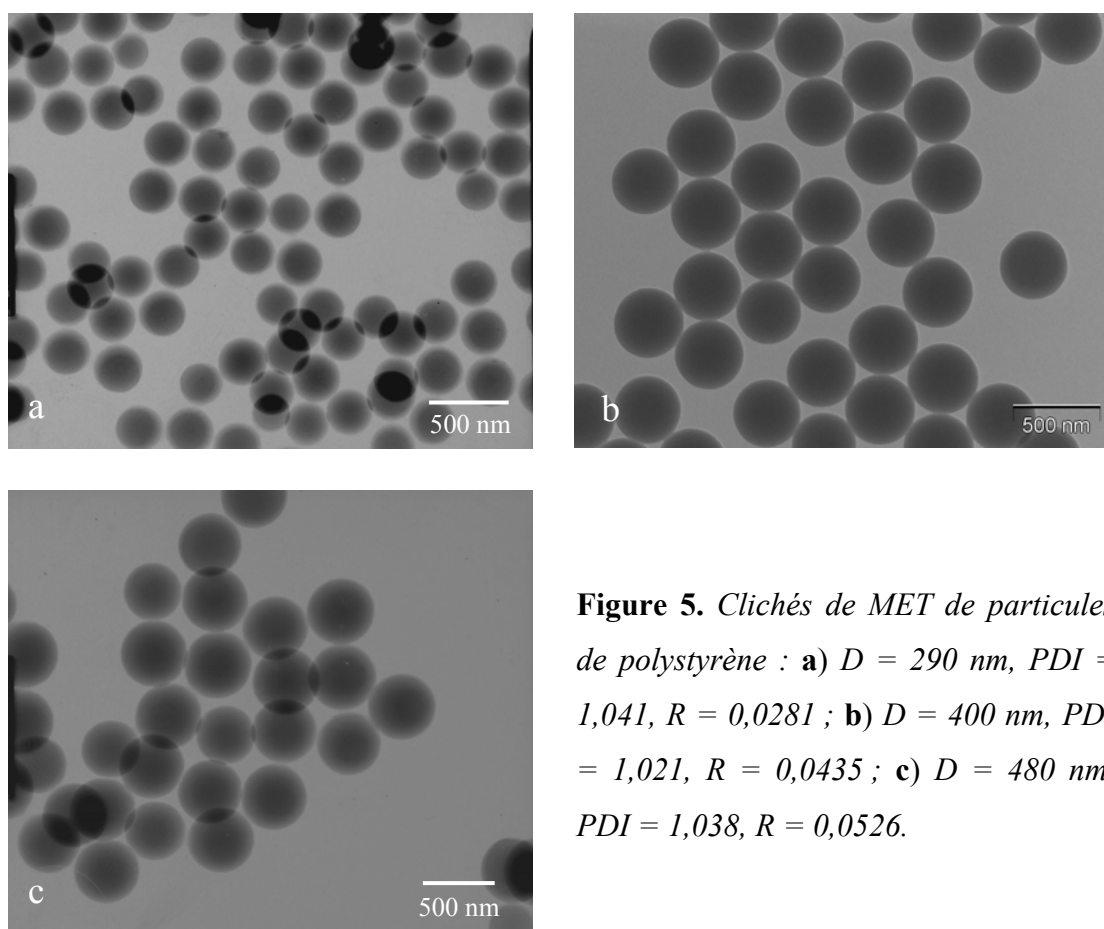
La polymérisation en émulsion sans tensioactif est une méthode fréquemment utilisée pour préparer des colloïdes monodisperses de polymères.<sup>19,20</sup> Un monomère insoluble dans l'eau est dispersé dans une phase aqueuse. L'ajout d'un amorceur, qui est un radical chargé et soluble dans l'eau (des radicaux peroxosulfates et des composés azoïques dans la plupart des cas), initie la polymérisation des traces de monomère dissoutes dans la phase aqueuse et donnent lieu à des oligomères réactifs porteurs d'un radical. Ces entités possèdent à la fois une charge donnée par l'amorceur et une partie hydrophobe. Elles se comportent comme des

molécules tensioactives et forment des micelles quand leur concentration augmente et devient supérieure à une valeur correspondant à leur concentration micellaire critique. Des molécules de monomères sont emprisonnées dans ces micelles et vont réagir avec les oligoradicaux. A ce stade, chaque micelle se comporte comme un microréacteur indépendant de ses semblables et est le siège d'une polymérisation qui va entraîner la formation de particules colloïdales de polymère. En effet, le monomère est présent majoritairement dans la phase aqueuse sous forme de gouttes de quelques micromètres de diamètre obtenues par cisaillement à l'aide d'une agitation magnétique. Les molécules de monomères diffusent au travers de la phase aqueuse depuis ces gouttes « réservoirs » jusque dans les micelles, où elles sont consommées par polymérisation. Les micelles grossissent alors à vitesse constante jusqu'à épuisement total du monomère. Ceci donne lieu à des colloïdes de polymère en grand nombre et très monodisperses en taille.

La taille des objets synthétisés peut être facilement modifiée en jouant sur la durée de la synthèse ou en contrôlant le rapport entre la quantité de monomère et celle de la phase aqueuse. Ceci est possible car le nombre de micelles est déterminé dans les premières étapes de la polymérisation par la solubilité du monomère dans l'eau et par la valeur de la concentration micellaire critique de l'amorceur. Les micelles grossissant jusqu'à ce que le monomère soit totalement polymérisé dans leur cœur, la quantité de monomère disponible détermine ainsi la durée de la croissance des micelles et leur taille finale.

## **2.2. Méthode**

Nous avons synthétisé des particules de polystyrène cationiques suivant une méthode développée par Goodwin et al.<sup>21</sup> et reprise par Imhof.<sup>22</sup> Le monomère dispersé dans la phase aqueuse est le styrène, l'amorceur cationique est le 2,2'-Azobis(isobutyramidine) dihydrochloride alpha (AIBA). Le protocole que nous avons suivi est détaillé à l'**Annexe 2**. Les particules colloïdales synthétisées portent une charge de surface positive qui est due à l'amorceur cationique.<sup>21, 22</sup> Leur taille est contrôlable en jouant sur le rapport (R) entre la quantité de monomère et celle de la phase aqueuse, comme nous l'avons déjà mentionné. Les clichés de MET de particules, obtenues pour différentes valeurs de ce rapport (voir **Figure 5**), montrent qu'elles sont dans tous les cas calibrées en taille et en forme.



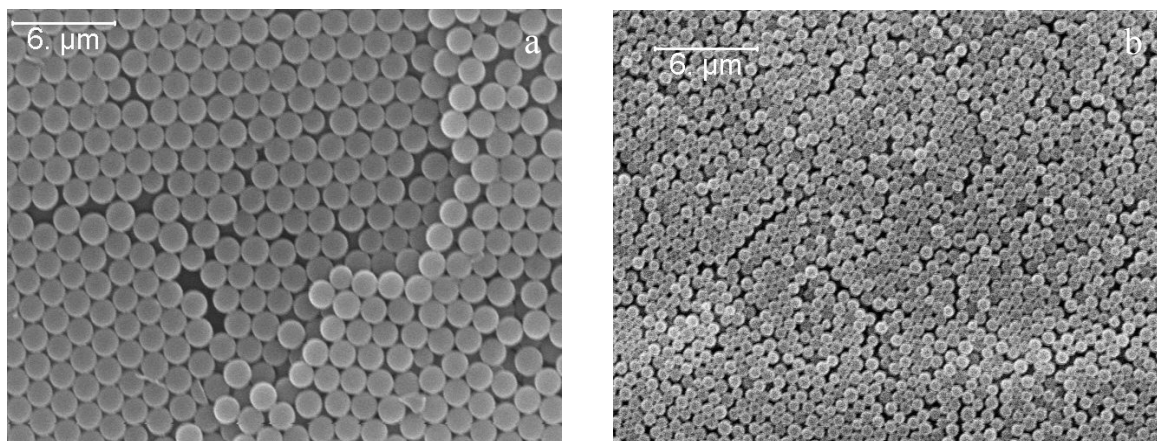
**Figure 5.** Clichés de MET de particules de polystyrène : **a)**  $D = 290 \text{ nm}$ ,  $PDI = 1,041$ ,  $R = 0,0281$  ; **b)**  $D = 400 \text{ nm}$ ,  $PDI = 1,021$ ,  $R = 0,0435$  ; **c)**  $D = 480 \text{ nm}$ ,  $PDI = 1,038$ ,  $R = 0,0526$ .

### 3. Particules « cœur@écorce » de polyuréthane@polydiméthylsiloxane

Le groupe du Pr. Henri Cramail<sup>23-25</sup> au Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques (LCPO) a récemment mis au point la synthèse de particules de polyuréthane (PUR) bien calibrées recouvertes d'une écorce de nature chimique variable, et plus particulièrement, de polydiméthylsiloxane (PDMS). La synthèse de tels objets se fait par polycondensation, à la frontière entre la polymérisation en dispersion et la polymérisation en suspension du fait de la différence de solubilité des monomères et de la gamme de taille des particules obtenues. Le principe de cette polymérisation par étapes est une réaction entre un diol (e.g. éthylène glycol EG) et un diisocyanate (e.g. tolylène-2,4-diisocyanate TDI) en présence d'agents stabilisants réactifs ou surfmers (i.e PDMS  $\omega$  di-OH) et d'un catalyseur (i.e. dibutyltindilaurate DBTDL) dans un milieu dispersant organique (i.e. cyclohexane), à 60°C. Le contrôle du pourcentage massique en stabilisant permet d'obtenir des objets PUR@PDMS calibrés dans deux gammes de taille différentes<sup>26</sup> :

- les « microniques » ( $1,5 \mu\text{m} \leq D \leq 2,8 \mu\text{m}$ ), pour des fractions massiques de stabilisant PDMS  $\omega$  di-OH de 10% et 15% par rapport aux monomères.
- les « submicroniques » ( $0,5 \mu\text{m} \leq D \leq 0,7 \mu\text{m}$ ) pour une fraction massique de stabilisant PDMS  $\omega$  di-OH de 20% par rapport aux monomères.

La **Figure 6** montre des clichés de MEB de particules de PUR@PDMS synthétisées par l'équipe du Pr. Cramail.



**Figure 6.** Clichés de MEB de particules de PUR@PDMS de  $1,56 \mu\text{m}$  (a) et de  $690 \text{ nm}$  (b).

#### 4. Elaboration de cristaux photoniques colloïdaux de particules de silice grâce à la technique de Langmuir-Blodgett

##### 4.1. Présentation de la technique

Les films de Langmuir<sup>27</sup> sont des monocouches de molécules amphiphiles formées à une interface air-liquide, le liquide étant généralement de l'eau. Ces molécules sont constituées de deux parties d'affinités contraires pour l'eau. La première est une partie hydrophobe, généralement une chaîne aliphatique. La seconde est une tête hydrophile, comme des groupements amines, acides carboxyliques ou alcools. Lorsque ces molécules sont déposées à la surface de l'eau, elles se placent spontanément à l'interface, la tête polaire étant orientée vers la sous-phase aqueuse et la chaîne hydrophobe pointant vers l'air.

L'obtention d'un film de Langmuir nécessite deux étapes, l'épandage et la compression. Lors de l'épandage, une solution diluée de molécules amphiphiles dans un solvant approprié est déposée à l'interface air-eau. Après évaporation du solvant, les molécules forment un film peu dense. A l'aide d'une barrière mobile, il est possible de les organiser en diminuant l'aire disponible pour chacune d'elles, jusqu'à l'obtention d'une monocouche organisée. C'est l'étape de compression.

Au cours de cette étape, les caractéristiques du film moléculaire à la surface de l'eau sont obtenues en mesurant l'évolution de la tension superficielle. En effet, la présence d'une monocouche de molécules tensioactives à la surface d'une solution aqueuse de tension superficielle  $\gamma_0$  abaisse celle-ci à une valeur  $\gamma$ . La pression de surface  $\pi$  de la monocouche est alors définie par :

$$\pi = \gamma_0 - \gamma$$

Le tracé de l'évolution de la pression de surface en fonction de l'aire allouée à chaque molécule, à une température fixée, s'appelle une isotherme de compression. L'allure d'une isotherme dépend de la nature de la molécule et de la sous-phase. Son étude permet de décrire l'état de la monocouche à une aire moléculaire donnée. En superposant différentes isothermes, il est possible de remonter au diagramme de phases de la molécule considérée.

La **Figure 7** montre l'isotherme de compression d'un acide gras, l'acide béhénique à 20°C. Aux grandes aires moléculaires (en début de compression) les molécules sont éloignées les unes des autres. Il y a peu d'interactions entre elles. Cette phase est appelée la « phase gaz ».

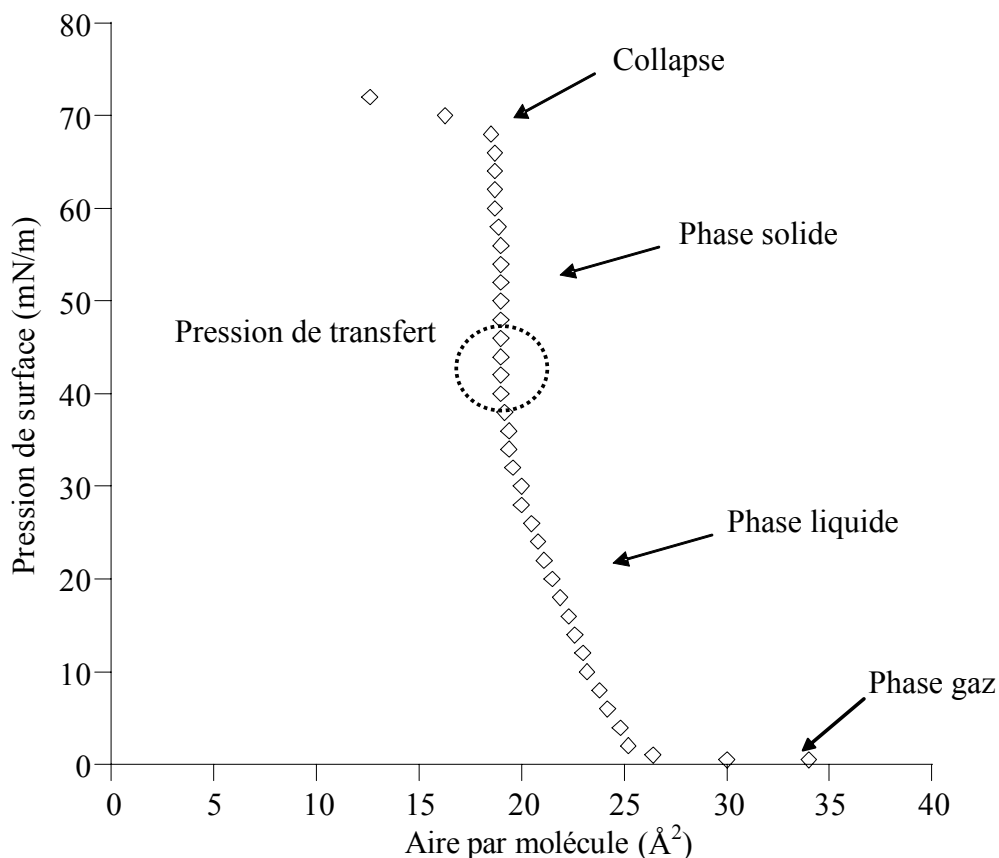
La diminution de l'aire moléculaire s'accompagne d'une augmentation de la pression de surface. Les molécules commencent à s'orienter et des interactions intermoléculaires apparaissent. C'est la « phase liquide ».

Si on continue à comprimer le film moléculaire, il apparaît une rupture de pente, qui marque un nouveau changement de phase. Les molécules sont agencées au sein d'un film bidimensionnel compact. Les interactions moléculaires sont très fortes, ce qui explique la variation rapide de la pression de surface. Cette phase est appelée « phase solide ».

Au-delà d'une aire correspondant à l'aire d'une molécule, la compression engendre la rupture du film bidimensionnel. Ce phénomène est appelé « collapse ».

Collaboratrice d'Irving Langmuir, Katharine Blodgett s'intéressa aux transferts des films monomoléculaires de la surface de l'eau sur un substrat solide.<sup>27</sup> Les dépôts

monocouches ou multicouches ainsi obtenus sont dénommés films de Langmuir-Blodgett. Nous les noterons films LB par la suite.



**Figure 7.** Isotherme de compression de l'acide béhénique à une température de 20°C.

L'élaboration de ces films correspond à des cycles d'immersion du substrat dans la sous-phase et d'émersion hors de celle-ci. Le film de Langmuir a préalablement été comprimé jusqu'à une pression de surface dite de transfert, telle que l'on se trouve dans la phase solide, sans dépasser le point de collapse (voir **Figure 7**). La pression de surface est maintenue constante durant toute la procédure de transfert. Selon les vitesses d'immersion et d'émersion et la nature du substrat, la monocouche est transférée lors de la descente ou de la remontée de celui-ci lors du premier cycle. D'autres monocouches sont ensuite déposées les unes sur les autres à chaque passage du substrat au travers de l'interface air-eau. On obtient de cette façon un matériau multicouche d'architecture parfaitement contrôlée.

## 4.2. Organisation des particules à l'interface air-liquide

### 4.2.1. Fonctionnalisation des particules de silice

Nous avons utilisé la technique LB pour organiser des particules colloïdales de silice. Il convient en premier lieu de noter que la nature des particules est profondément différente de celle des molécules amphiphiles, qui s'orientent spontanément à l'interface. Il est impropre de parler de caractère amphiphile à propos de particules sphériques homogènes. Même si leurs propriétés physico-chimiques peuvent varier localement à l'échelle du nanomètre, nous pouvons considérer qu'elles sont réparties de manière isotrope et homogène sur leur surface ainsi que dans leur cœur. Prédire et comprendre le comportement des particules à l'interface n'est donc pas une chose aisée.

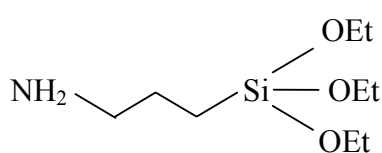
A l'interface air-eau, les particules colloïdales déforment la ligne de contact du fait de leur volume important. Il en résulte des interactions capillaires attractives entre objets. Elles sont aussi soumises à des forces attractives de van der Waals qui se manifestent hors de l'eau. Pour des sphères porteuses de charges, la dissociation des paires d'ions crée une double couche électrique. L'asymétrie de cette dernière, induite par l'interface, donne lieu à des répulsions à longue portée dipôle-dipôle entre objets. Ces forces vont dépendre de la flottabilité des particules.

Les particules de silice que nous avons synthétisées sont hydrophiles du fait de la présence de groupements silanol déprotonés ou non en surface. Placées à l'interface air-eau, elles ne forment pas un film de Langmuir stable car elles plongent dans la sous-phase. Il est donc nécessaire de modifier leur surface par une fonctionnalisation adéquate, afin d'accroître leur hydrophobicité.

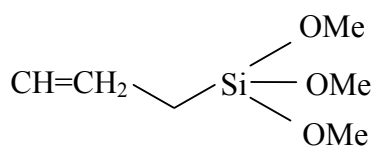
Il existe quelques travaux traitant de l'utilisation de la technique LB afin d'élaborer des cristaux colloïdaux photoniques à partir de particules de silice. Bardosova et al.<sup>28</sup> ont fonctionnalisé des particules de silice à l'aide du 3-(triméthoxysilyl)propyl méthacrylate. Cette fonctionnalisation confère aux particules un caractère hydrophobe et les auteurs ont obtenu, après compression, une monocouche présentant un arrangement satisfaisant. De leur côté, van Duffel et al.<sup>29</sup> et Szekeres et al.<sup>30,31</sup> ont modifié la surface de sphères de silice en adsorbant des molécules tensioactives anioniques ou cationiques, présentant une chaîne carbonée plus ou moins longue. Dans tous les cas, les particules sont chargées en surface et partiellement hydrophobes, ce qui assure une répulsion dipôle dipôle entre les particules et un

mouillage modéré par la sous-phase. Les auteurs ont obtenu des films bidimensionnels de bonne qualité en utilisant du méthanol comme solvant d'épandage.

Nous nous sommes inspirés du travail de thèse de Stéphane Reculosa<sup>14</sup> qui a montré la possibilité d'obtenir des films de silice fonctionnalisée à l'aide de deux organosilanes :



Aminopropyltriéthoxysilane



Allyltriméthoxysilane

Ces deux composés ont en commun une chaîne alkyl à trois carbones, qui confère aux particules une certaine hydrophobicité. Stéphane Reculosa a mis en évidence que pour une chaîne alkyle plus courte, les particules ne sont pas assez hydrophobes et « plongent » dans la sous-phase. A l'opposé, les particules présentant en surface une chaîne alkyle plus longue forment des agrégats irréversibles à l'interface, dus à l'existence d'interactions attractives entre chaînes hydrophobes.

#### 4.2.2. Le dispositif expérimental

La cuve de Langmuir que nous avons principalement utilisée au cours de ce travail est une cuve de modèle ATEMETA fabriquée par le CEA, de volume total d'environ 5 litres. La pression de surface est mesurée par une balance de Wilhelmy et la pression de consigne est fixée à  $0,1 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$  près.

#### 4.2.3. Préparation de la solution d'épandage

Un volume précis de particules est prélevé et dispersé dans de l'éthanol absolu. Ce volume est calculé de manière à recouvrir une certaine aire d'interface par une monocouche de particules.

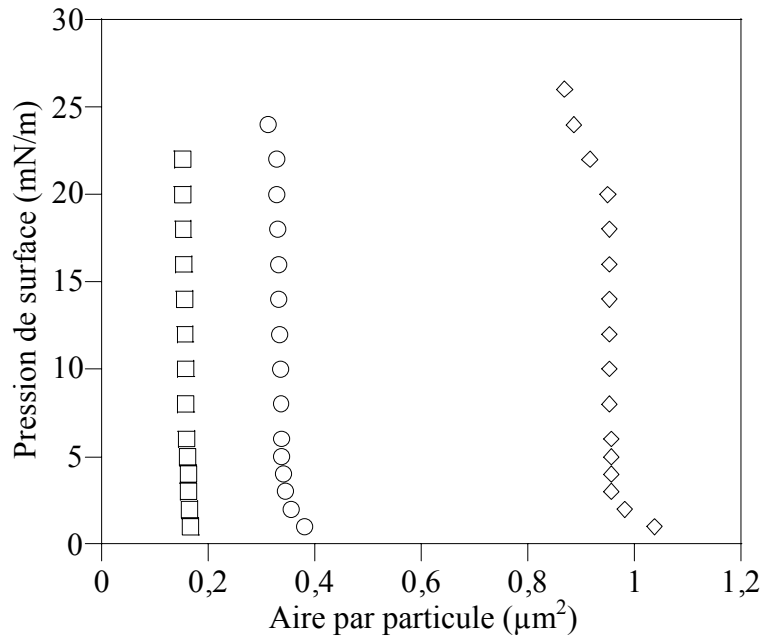
Après plusieurs lavages correspondant à des cycles de centrifugation/dispersion, les particules sont finalement dispersées dans un mélange éthanol/chloroforme (20/80 en volume, pour un volume total de 5 mL), ce mélange servant de solvant d'épandage.



#### 4.2.4. Réalisation du film bidimensionnel de particules

Les particules sont délicatement épandues, goutte à goutte, à l'aide d'une pipette. Une attente d'une dizaine de minutes est requise afin que le solvant d'épandage s'évapore. Les particules sont ensuite comprimées à vitesse constante ( $1\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$ ). L'isotherme de compression est tracée point par point, en faisant varier la consigne en pression de surface par pas de  $1\text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ .

La **Figure 8** regroupe les isothermes de compression enregistrées lors de la compression de particules de silice de diamètres différents. L'allure des isothermes est la même pour tous les films. La pente des courbes est très raide, ce qui traduit une grande rigidité des films. Le collapse a lieu à plus de  $20\text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ , indépendamment de la taille des billes.



**Figure 8.** Isothermes de compression de particules de silice de différents diamètres ( $D$ ) enregistrées à une température de  $20^\circ\text{C}$  et sous atmosphère d'azote. De gauche à droite,  $D = 385\text{ nm}$ ,  $D = 590\text{ nm}$ ,  $D = 980\text{ nm}$ .

Juste avant le collapse, nous pouvons supposer que les particules sont organisées de la façon la plus compacte possible, selon un arrangement hexagonal. L'aire théorique par particule de diamètre  $D$  s'écrit alors :

$$\frac{\sqrt{3}}{2} \times D^2$$

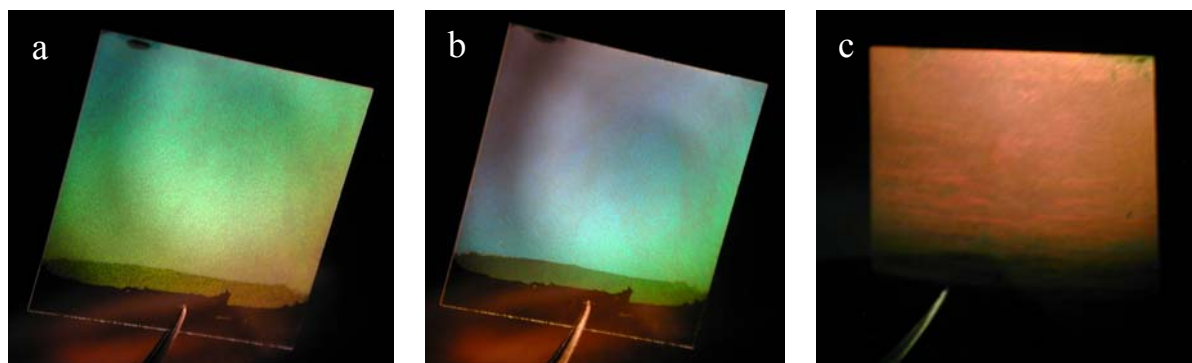
Diamètre des particules (nm)	Aire par particule théorique ( $\mu\text{m}^2$ )	Aire par particule au collapse ( $\mu\text{m}^2$ )
385	0,128	0,150
590	0,302	0,328
690	0,410	0,445
980	0,830	0,950

**Tableau 1.** Valeurs expérimentales et théoriques des aires par particule de différents diamètres.

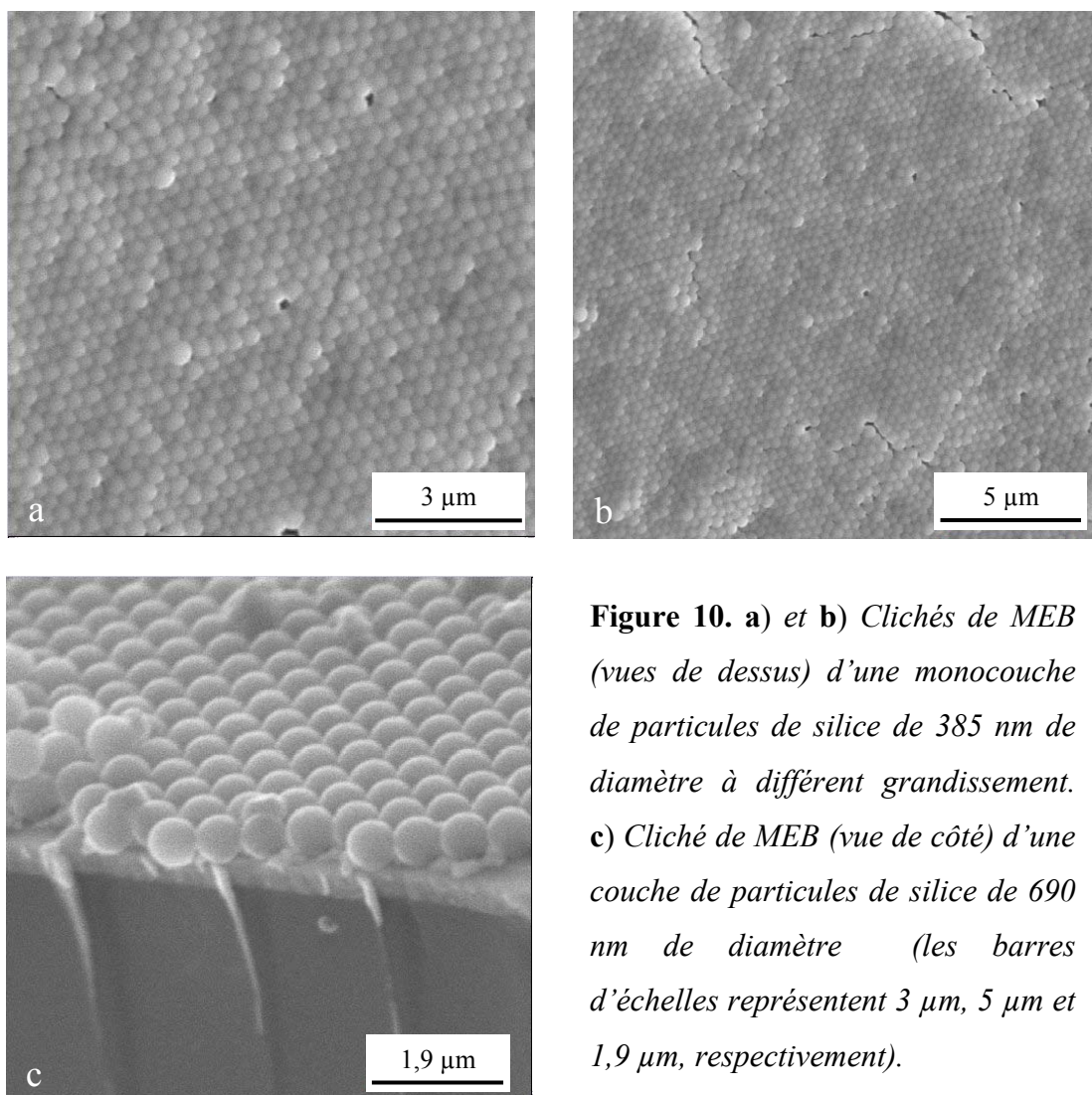
Le **Tableau 1** montre que les valeurs des aires par particule, obtenues à partir des isothermes de compression, sont légèrement supérieures, mais tout de même en bon accord, avec les aires théoriques. Les écarts peuvent être expliqués par la présence de défauts (lacunes, joints de grains) au sein du film bidimensionnel, ou par l'incertitude liée au calcul du nombre de particules épanchées à l'interface. Néanmoins, les valeurs rassemblées dans le **Tableau 1** nous indiquent que les particules de silice forment un film bidimensionnel compact à l'interface gaz/liquide.

### 4.3. Elaboration de cristaux colloïdaux

Attaché à un bras motorisé, le substrat (ici une lamelle de verre) traverse rapidement l'interface et est remonté beaucoup plus lentement hors de la sous phase. Dans ces conditions, le film particulaire est transféré sur le substrat uniquement lors de la remontée. Quand le substrat est replongé dans la sous-phase, le film ne se redépose pas à l'interface, comme cela peut se produire pour une vitesse d'immersion trop lente. La vitesse d'immersion est fixée à  $10 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$  (limite de l'appareil). La vitesse d'émersion est ajustable entre  $0,01$  et  $10 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$ . En cherchant à optimiser simultanément la durée de fabrication et la qualité du film LB, nous avons constaté qu'une vitesse de remontée de  $0,1 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$  était optimale pour l'ensemble des particules testées. Une étude de l'influence de cette vitesse sur les propriétés optiques des matériaux, elles mêmes dépendantes de la qualité du dépôt, sera présentée un peu plus tard dans ce manuscrit. Au cours de la remontée, le film transféré est séché par un courant d'azote.



**Figure 9.** Photographies d'une monocouche de particules de silice de 590 nm à des angles d'incidence différents (a, b) et de particules de 290 nm (c).



**Figure 10.** a) et b) Clichés de MEB (vues de dessus) d'une monocouche de particules de silice de 385 nm de diamètre à différent grandissement. c) Cliché de MEB (vue de côté) d'une couche de particules de silice de 690 nm de diamètre (les barres d'échelles représentent 3 μm, 5 μm et 1,9 μm, respectivement).

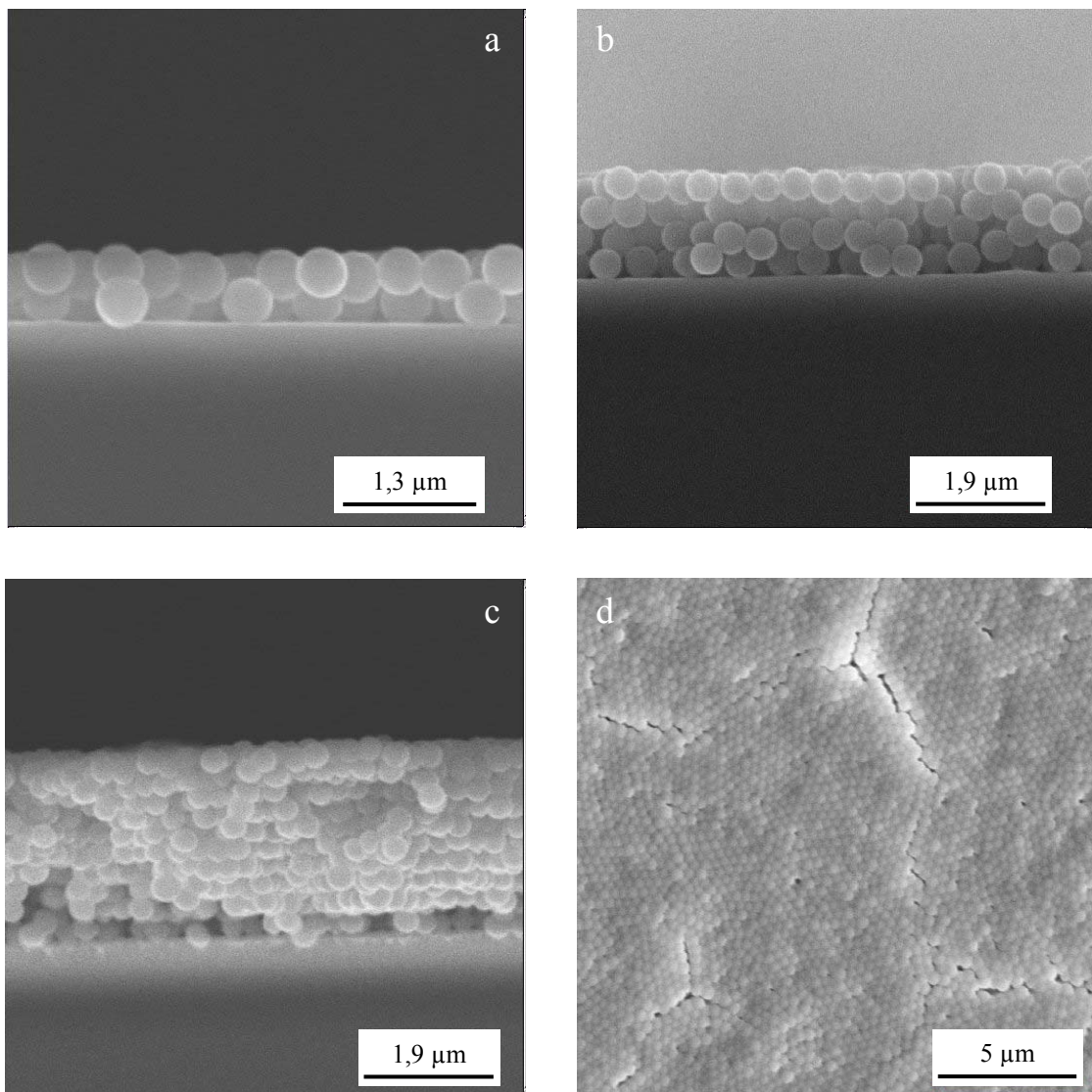
La **Figure 9** montre des clichés de monocouches de particules de diamètres différents, après transfert sur une lamelle de verre. Les monocouches sont homogènes sur toute leur surface. L'iridescence des matériaux est le résultat d'interférences constructives entre la lumière incidente et l'arrangement périodique des particules de silice au sein de la monocouche. La lumière incidente est réfléchi à une longueur d'onde précise, dépendante du diamètre des particules et de l'angle d'incidence, ce qui se traduit macroscopiquement par l'apparition d'une couleur. Ainsi, un film de particules de 590 nm peut prendre, en fonction de l'angle d'incidence, des irrisations dans le vert ou dans le bleu. Un film de particules de 290 nm réfléchit une couleur rouge.

Les clichés de MEB présentés en **Figure 10** confirment que les particules sont organisées sous la forme d'un réseau bidimensionnel hexagonal. Malgré l'existence de défauts de type lacunes ou lignes de dislocations, des domaines parfaitement cristallins d'environ  $150 \mu\text{m}^2$  sont visibles.

En répétant le cycle de transfert, nous avons élaboré des cristaux colloïdaux tridimensionnels, avec des particules de diamètre compris entre 200 nm et  $1 \mu\text{m}$ . Les **Figures 11a, b, c** montrent des vues MEB de côté de cristaux constitués d'un nombre croissant de couches de particules de 290 nm. L'épaisseur des matériaux est homogène et contrôlée à la couche près, le nombre de couches correspondant parfaitement au nombre prédéfini de cycles de transfert. L'empilement des couches donne lieu à des matériaux compacts selon l'axe normal par rapport au substrat. Des défauts d'empilement sont visibles et sont probablement dus au fait que les matériaux sont cassés avant d'être observés, ce qui peut perturber l'organisation. La **Figure 11d** indique que la couche supérieure conserve un arrangement compact satisfaisant. Des fissures partagent des domaines cristallins d'une centaine de  $\mu\text{m}^2$ . Elles peuvent résulter de l'exposition des échantillons à un vide poussé lors de l'observation en MEB.

Les cristaux colloïdaux synthétisés par sédimentation de particules ou évaporation contrôlée d'un solvant ont une structure cfc, avec les plans de la famille (111) parallèles aux substrats.<sup>32</sup> Au sein de chaque couche des matériaux élaborés suivant la technique LB, toutes les particules sont entourées par six particules voisines, comme dans un plan (111) d'une structure cfc. En revanche il est difficile de déterminer à partir des clichés de MEB si l'empilement compact des couches résulte en une structure cfc ou hexagonale compacte. On peut penser que plus probablement une combinaison aléatoire de ces deux types de structures est obtenue. Romanov et al.<sup>33</sup> ont d'ailleurs récemment qualifié les cristaux élaborés par la

technique LB de matériaux (2+1)D pour rendre compte de leur structure particulière résultant de leur élaboration « couche à couche ».



**Figure 11.** *Clichés de MEB (vues de côté) de cristaux colloïdaux constitués de 2 (a), 4 (b), 10 (c) couches de particules de silice de 290 nm et vue de dessus (d) de 10 couches de particules de silice de 290 nm.*

#### 4.4. Propriétés optiques des cristaux colloïdaux

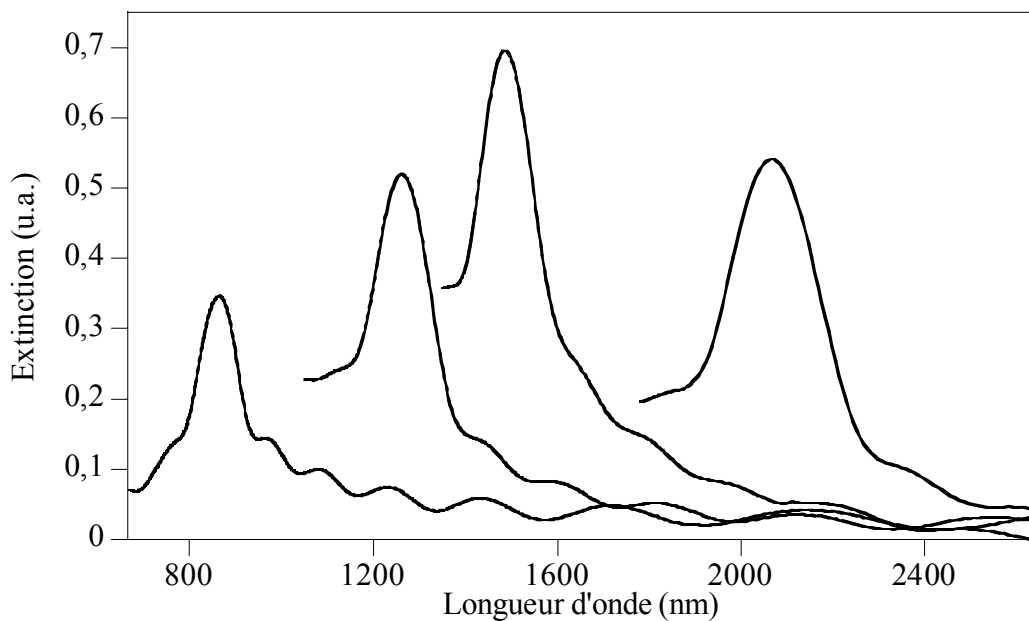
Les propriétés optiques des cristaux colloïdaux ont été mesurées en transmission, par spectroscopie proche infra-rouge (IR). L'appareil utilisé est un spectromètre Nicolet Magna-IR 750.

#### 4.4.1. Loi de Bragg

La **Figure 12** montre des spectres caractéristiques pour des matériaux constitués de 10 couches de particules de diamètres différents. Chaque spectre présente un pic principal, qui peut être assimilé à une bande interdite, dont la position varie avec la taille des particules. Ce pic résulte de la diffraction de la lumière incidente par l'arrangement périodique des particules selon la loi de Bragg, modifiée en tenant compte de la loi de Snell pour la réfraction :

$$m \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} (n_{\text{eff}}^2 - \sin^2 \alpha)^{1/2} \quad (\text{II.1})$$

où  $m$  est l'ordre de diffraction,  $\lambda$  la longueur d'onde du pic de diffraction,  $d_{hkl}$  la distance inter-réticulaire correspondant à la famille de plans  $hkl$ ,  $n_{\text{eff}}$  l'indice effectif du cristal et  $\alpha$  l'angle entre l'onde incidente et la normale à la famille de plans cristallins déterminée par les indices  $hkl$ .



**Figure 12.** Spectres proche IR de cristaux colloïdaux constitués de 10 couches de particules de silice de diamètres différents ; de gauche à droite :  $D = 390 \text{ nm}$ ,  $D = 590 \text{ nm}$ ,  $D = 690 \text{ nm}$  et  $D = 980 \text{ nm}$ .

Dans la configuration utilisée pour la mesure des différents spectres, le rayon incident illumine le substrat en incidence normale et l'absorbance est mesurée dans la même direction, c'est-à-dire  $\alpha = 0^\circ$ . Nous pouvons ainsi détecter le pic de Bragg de premier ordre ( $m=1$ ), correspondant à la diffraction des couches de particules parallèles au substrat. En supposant

que l'on observe la famille de plans (111) d'un réseau cfc, la longueur d'onde de ce pic est donnée par la relation :

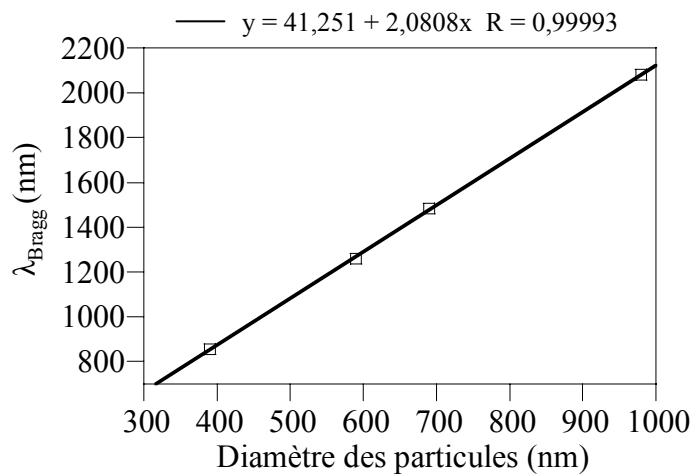
$$\lambda = 2.n_{eff}.d_{111} \quad (II.2)$$

Il est alors possible de recalculer la valeur du diamètre D des particules de silice à l'aide de la relation géométrique suivante :

$$d_{111} = \sqrt{\frac{2}{3}}.D \quad (II.3)$$

et qui après substitution dans la relation II.2 nous donne :

$$\lambda = \sqrt{\frac{2}{3}}.2.n_{eff}.D \quad (II.4)$$



**Figure 13.** Evolution de la longueur d'onde de la bande interdite en fonction du diamètre D des particules pour des cristaux colloïdaux de 10 couches.

La **Figure 13** met en évidence que la position de la bande interdite, déterminée à partir des spectres expérimentaux, varie linéairement en fonction du diamètre des particules. La pente de la courbe de tendance nous permet d'évaluer l'indice effectif des cristaux :  $n_{eff} = 1,27$ .

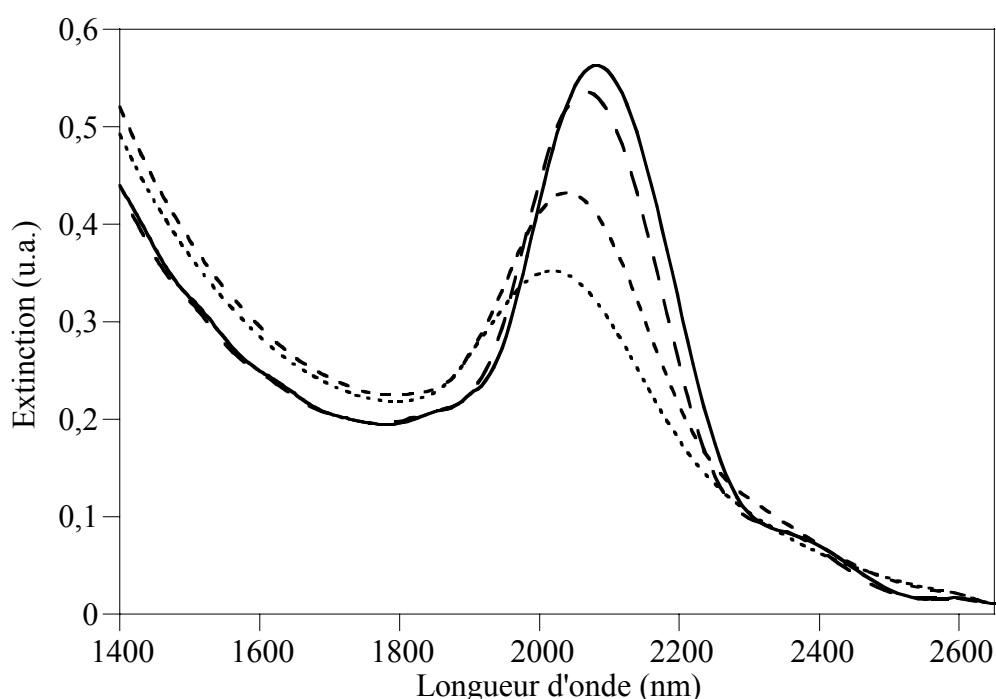
L'indice effectif théorique d'un cristal s'écrit :

$$n_{eff} = \sqrt{\Phi.n_{silice}^2 + (1 - \Phi).n_{air}^2} \quad (II.5)$$

où  $n_{\text{silice}} = 1,43$  est l'indice de réfraction de particules de silice synthétisées selon le procédé Stöber,<sup>34</sup>  $n_{\text{air}} = 1$  l'indice de l'air et  $\Phi$  la fraction volumique en particules. Dans le cas d'un réseau cfc, la compacité maximale est  $\Phi = 0,74$ . L'indice effectif théorique d'un cristal est alors égal à 1,33.

Les valeurs théoriques et expérimentales sont proches. Il est toutefois difficile d'en tirer une information supplémentaire fiable, comme la valeur réelle de  $\Phi$ , étant donné les incertitudes sur la position des pics ainsi que sur les tailles de particules. Qualitativement, ce résultat tend à montrer que les particules de silice sont assemblées selon un empilement compact, avec toutefois des défauts qui tendent à diminuer la compacité.

#### 4.4.2. Influence de la vitesse de transfert sur la qualité des propriétés optiques



**Figure 14.** Spectres proche IR de cristaux colloïdaux constitués de 10 couches de particules de 980 nm de diamètre, transférées à différentes vitesses de remontée :  $1 \text{ cm.min}^{-1}$  ;  $0,5 \text{ cm.min}^{-1}$  ;  $0,1 \text{ cm.min}^{-1}$  ;  $0,05 \text{ cm.min}^{-1}$  (de la ligne en pointillés à la ligne continue).

Nous avons étudié l'influence de la vitesse de remontée du substrat sur les propriétés optiques des cristaux. La **Figure 14** montre les spectres proche IR de cristaux colloïdaux



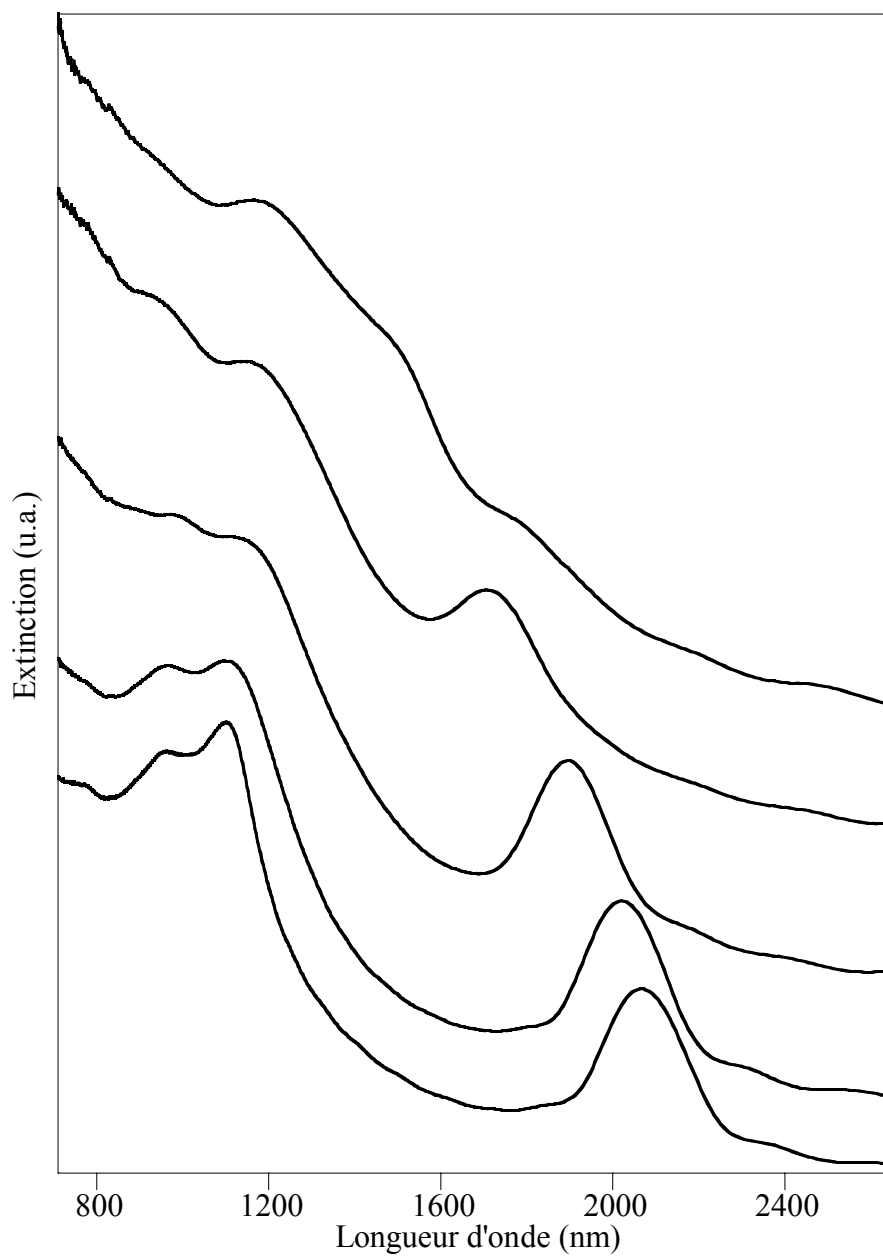
constitués de 10 couches de particules de 980 nm transférées à différentes vitesses de remontée. Une augmentation de cette vitesse s'accompagne d'un déplacement de la bande interdite vers les faibles longueurs d'onde (de 2080 nm à 2020 nm) et d'une diminution progressive de son intensité. Simultanément, une augmentation de l'absorbance à des longueurs d'onde inférieures à la position de la bande interdite est enregistrée. La dégradation de la qualité cristalline des cristaux, lorsque la vitesse d'émersion augmente, peut permettre d'expliquer ces modulations des propriétés optiques. Une augmentation de la densité de défauts entraîne une diminution de l'indice de réfraction des cristaux, et par conséquent, un déplacement de la bande interdite vers les faibles longueurs d'onde. De la même façon, l'augmentation de l'absorbance à des longueurs d'onde inférieures à la position de la bande interdite peut être attribuée à la diffusion incohérente provoquée par un nombre croissant de défauts (ponctuels, lignes de dislocation,...) dans la structure cristalline.<sup>35</sup>

Nous avons observé que les transferts réalisés à une vitesse inférieure à  $0,1 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$  n'apportent pas d'amélioration significative des propriétés optiques. Afin d'optimiser le temps d'élaboration des matériaux, nous avons choisi de travailler à  $0,1 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$ .

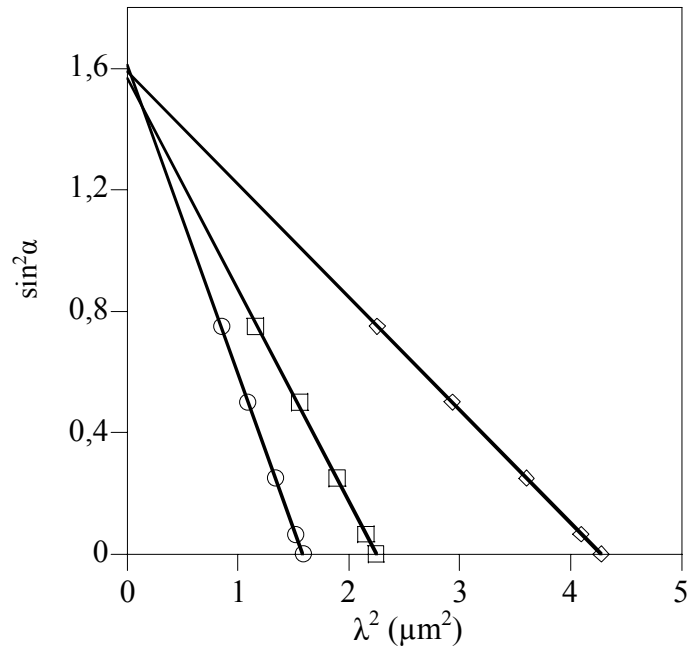
#### **4.4.3. Evolution des propriétés optiques en fonction de l'angle d'incidence**

La **Figure 15** montre les spectres proche IR d'un cristal de 10 couches de particules de 980 nm, enregistrés à des angles d'incidence différents (de  $0^\circ$  à  $60^\circ$ ). En incidence normale, nous retrouvons la bande interdite provenant de la diffraction de la lumière par les plans (111), centrée vers 2080 nm. A des longueurs d'onde inférieures à 1200 nm, le spectre devient plus complexe, avec la présence de multiples pics. Des pics analogues ont été observés pour des cristaux colloïdaux élaborés par évaporation verticale.<sup>36</sup> Leur origine a été étudiée à l'aide de diagrammes de bandes.<sup>37</sup> Ils semblent être le résultat d'interactions entre de nombreuses bandes d'énergies permises et la diffraction de Bragg de second ordre associée aux plans (111). La présence de ces pics indique que les matériaux préparés sont de bonne qualité.

Quand l'angle d'incidence augmente, la position du pic de premier ordre se déplace vers les faibles longueurs d'onde jusqu'à 1500 nm, alors que les pics d'ordre supérieurs « glissent » vers les longueurs d'onde plus grandes. Dans le même temps, les intensités des pics diminuent dramatiquement. Ceci tend à dire que la cohésion entre les couches est moins bonne suivant une direction autre que la normale par rapport au substrat.



**Figure 15.** Spectres proche IR de cristaux colloïdaux constitués de 10 couches de particules de 980 nm enregistrés pour différents angles d'incidence :  $0^\circ$ ,  $15^\circ$ ,  $30^\circ$ ,  $45^\circ$ ,  $60^\circ$  (de bas en haut).



**Figure 16.** Evolution de  $\sin^2 \alpha$  en fonction de  $\lambda^2$  à partir des spectres expérimentaux de 10 couches de particules de 590 nm (cercles), 680 nm (carrés) et 980 nm (losanges).

Sur la **Figure 16**, est reportée l'évolution du carré du sinus de l'angle d'incidence en fonction du carré de la longueur d'onde du pic de Bragg du premier ordre observé sur les spectres de cristaux constitués de 10 couches de particules de différents diamètres. Une variation linéaire est observée en accord avec la relation déduite des équations (II.1) et (II.3) :

$$\sin^2 \alpha = n_{eff}^2 - \left( \frac{3}{8.D^2} \right) . \lambda^2$$

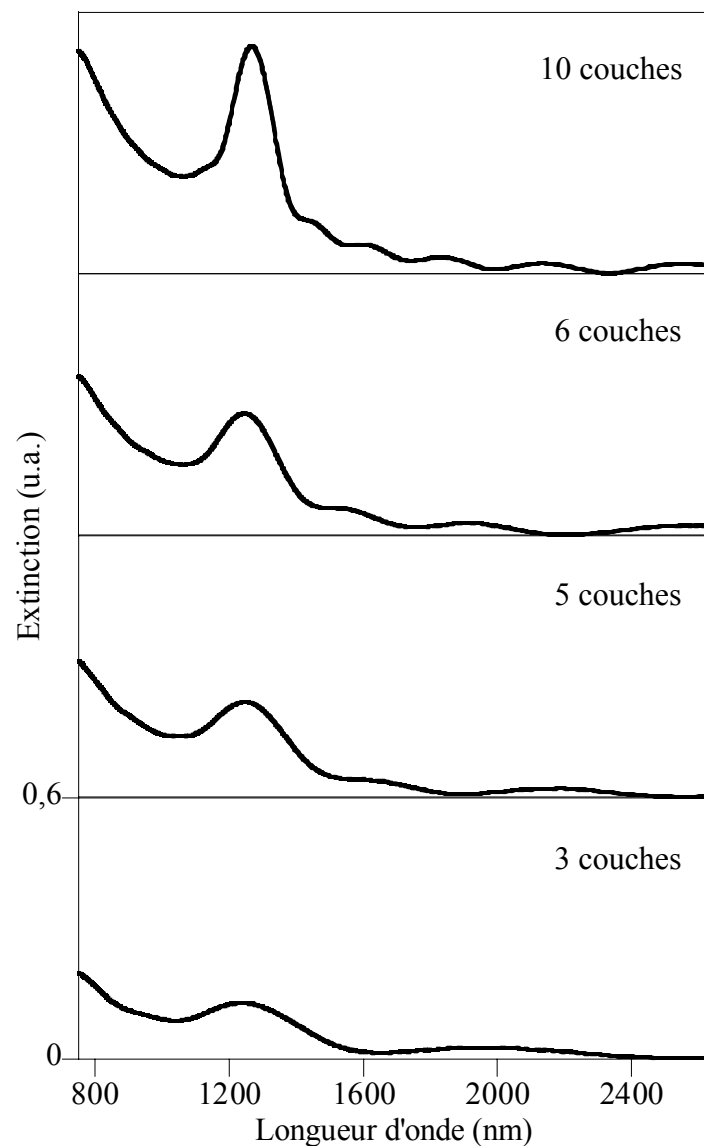
Les valeurs du diamètre des particules et de l'indice effectif des matériaux, obtenues respectivement à partir des pentes des droites et des intersections de celles-ci avec l'axe des ordonnées, sont données dans le **Tableau 2**.

Diamètre des particules (nm) mesuré par microscopie électronique	Diamètre des particules (nm) mesuré à partir de l'étude angulaire.	Indice effectif des matériaux obtenu à partir de l'étude angulaire.
590	603	1,27
680	718	1,25
980	997	1,26

**Tableau 2.** Diamètres des particules et indices effectifs des matériaux obtenus à partir de l'étude angulaire de la **Figure 16**.

Les diamètres des particules sont en bon accord avec ceux mesurés par microscopie électronique. Nous trouvons aussi des indices effectifs très proches voire égaux à celui calculé à partir de l'évolution de la position du pic de Bragg en fonction du diamètre des particules.

#### 4.4.4. Evolution des propriétés optiques en fonction du nombre de couches



**Figure 17.** Spectres proche IR de cristaux colloïdaux constitués d'un nombre croissant de couches (de 3 à 10) de particules de silice de 590 nm. L'axe des ordonnées est gradué de 0 à 0,6 pour chaque graphe.

La technique LB permettant un contrôle de l'épaisseur des cristaux colloïdaux à la couche près, nous avons étudié la réponse optique des matériaux en fonction du nombre de couches transférées. La **Figure 17** met en évidence que, pour un nombre croissant de couches, l'intensité du pic de Bragg augmente, alors que sa largeur diminue. Ce comportement est identique à celui observé pour des opales élaborées par évaporation contrôlée.<sup>38</sup> Pour des longueurs d'onde plus petites que celles du pic de Bragg, l'absorbance due à la diffusion incohérente de la lumière incidente par les défauts au sein de la structure augmente continûment avec le nombre de couches. Ceci indique que le nombre de défauts augmente avec le nombre de couches. Des oscillations périodiques secondaires sont aussi présentes pour des longueurs d'onde plus grandes que celles de la bande interdite. L'écart entre ces oscillations, nommées franges de Fabry-Pérot (FP), diminue quand l'épaisseur du matériau augmente. Etudions plus en détail ces franges.

#### 4.4.5. Franges de Fabry-Pérot

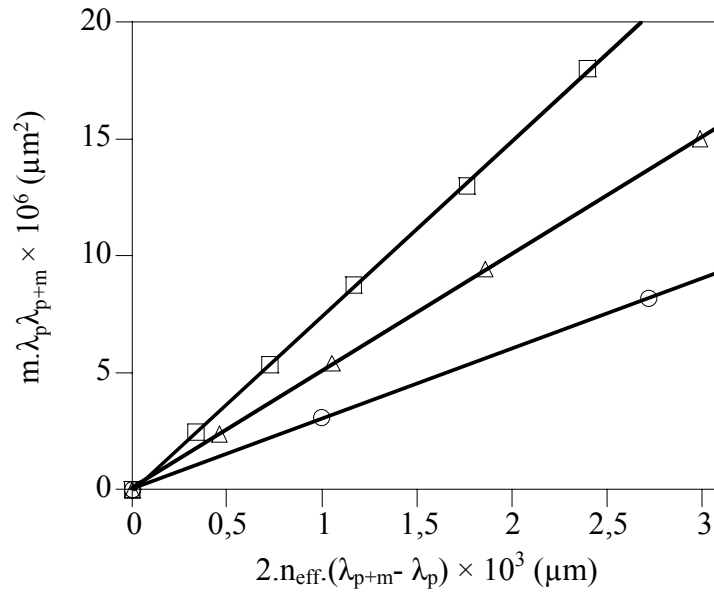
Les franges de Fabry-Pérot (FP) apparaissent dans une région spectrale où la relation de dispersion du cristal est linéaire.<sup>39</sup> Dans cette région, le cristal peut être assimilé à un solide transparent homogène avec un indice de réfraction effectif. Elles résultent des interférences entre des rayons lumineux empruntant des chemins optiques différents, au gré des transmissions et réflexions partielles au niveau des interfaces air-cristal colloïdal et cristal colloïdal-substrat. Ces franges donnent une indication sur la qualité des cristaux, car elles ne sont présentes que pour des cristaux dont l'épaisseur est parfaitement homogène. Leur position en longueur d'onde peut nous permettre de calculer l'épaisseur du cristal colloïdal, comme cela est communément effectué dans les cas de films minces à partir des franges de Kiessig visibles sur un spectre de rayons X.<sup>40</sup>

En effet, pour deux franges de longueurs d'onde  $\lambda_p$  et  $\lambda_{p+m}$ , il est possible d'écrire la relation suivante :

$$m \cdot \lambda_p \cdot \lambda_{p+m} = 2 \cdot n_{\text{eff}} \cdot (\lambda_{p+m} - \lambda_p) \cdot \theta$$

où  $n_{\text{eff}}$  et  $\theta$  sont respectivement l'indice effectif et l'épaisseur du cristal. Le détail du calcul est donné en **Annexe 3**.

Le tracé de  $m \cdot \lambda_p \cdot \lambda_{p+m}$  en fonction de  $2 \cdot n_{\text{eff}} \cdot (\lambda_{p+m} - \lambda_p)$ , présenté sur la **Figure 18** pour des cristaux colloïdaux constitués de 6, 10 et 15 couches de particules de 590 nm donne une droite, dont la pente est égale à l'épaisseur des matériaux.



**Figure 18.** Tracé de  $m.\lambda_p.\lambda_{p+m}$  en fonction de  $2.n_{eff}.\lambda_{p+m}-\lambda_p$  pour des cristaux colloïdaux constitués de 6, 10 et 15 couches de particules de 590 nm.

Les valeurs obtenues sont en bon accord avec les épaisseurs mesurées sur les clichés de MEB et les épaisseurs théoriques\* (**Tableau 3**). Ceci met en évidence une nouvelle fois la bonne cristallinité des matériaux élaborés par la technique LB.

Nombre de couches	Epaisseur (µm)		
	MEB	Théorique	Franges FP
6	3,080	2,999	3,002
10	4,970	4,925	5,010
15	7,400	7,335	7,490

**Tableau 3.** Comparaison des épaisseurs mesurées sur les clichés de MEB, calculées pour une structure compacte et obtenues à partir des franges FP, pour des cristaux colloïdaux de particules de 590 nm.

\* L'épaisseur d'un cristal cfc, constitué de N couches de particules de diamètre D, est égale à  $D.(1 + (\sqrt{2/3} \cdot (N - 1)))$ .

## **5. Elaboration de cristaux photoniques colloïdaux de particules de polystyrène élaborés par évaporation verticale contrôlée**

Nous avons essayé d'organiser les particules de polystyrène synthétisées suivant le protocole décrit précédemment par la technique LB à l'interface air-eau. Le chloroforme étant un bon solvant pour les particules, nous avons utilisé de l'éthanol absolu comme solvant d'épandage. Les particules étant très hydrophobes, elles ont tendance à former un film bidimensionnel extrêmement rigide à l'interface, même pour une pression de surface relativement faible ( $2 \text{ mN.m}^{-1}$ ). Contrairement à la silice, il est impossible de transférer ce film sur un substrat solide.

Nous avons donc utilisé la méthode par évaporation verticale contrôlée afin d'organiser les particules de polystyrène au sein de CPC d'épaisseur contrôlée. Comme nous l'avons dit, la méthode consiste à placer un substrat dans une suspension de particules. Au cours de l'évaporation du solvant, des forces capillaires favorisent l'organisation des sphères colloïdales au niveau du ménisque formé par le liquide sur le substrat. L'épaisseur des cristaux est contrôlée par la fraction volumique de particules dans la solution et la vitesse d'évaporation du solvant.<sup>41</sup>

### **5.1. Méthode**

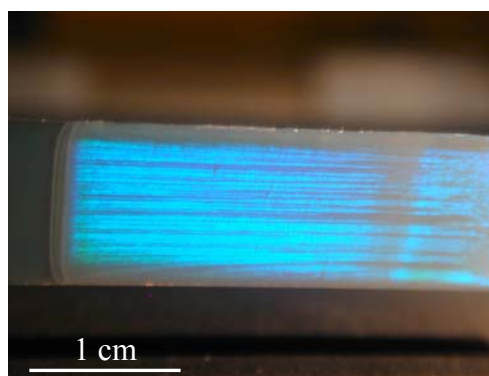
Une lamelle de microscope est insérée verticalement dans une solution de particules (15 mL), contenue dans une fiole Wheaton. Le tout est placé dans une étuve permettant de contrôler la température à  $\pm 1^\circ\text{C}$ . Les fractions volumiques des suspensions sont déterminées en diluant précisément une suspension mère de particules de concentration connue. Nous avons considéré la densité des particules de polystyrène égale à 1,05.<sup>42</sup>

L'influence de plusieurs paramètres sur l'élaboration et sur la qualité des cristaux a été étudiée. En premier lieu, les particules de polystyrène ont été dispersées dans différents solvants : de l'eau ultrapure, de l'éthanol absolu, et des mélanges eau ultrapure - éthanol absolu de différentes compositions. Nos résultats montrent qu'un cristal homogène est obtenu uniquement en utilisant l'éthanol absolu. L'influence de la température a également été analysée. Des températures comprises entre 20 et 50°C permettent d'obtenir des cristaux de bonne qualité, alors que l'arrangement des particules se dégrade pour des températures plus

élevées. Afin de diminuer le temps d'élaboration des matériaux, nous avons travaillé à 50°C. Dans de telles conditions, l'évaporation totale des suspensions colloïdales requiert 3 jours.

## 5.2. Caractérisation des matériaux

La **Figure 19** montre une photographie d'un cristal déposé sur une lamelle. L'uniformité et l'apparence irrisée du matériau sont visibles.

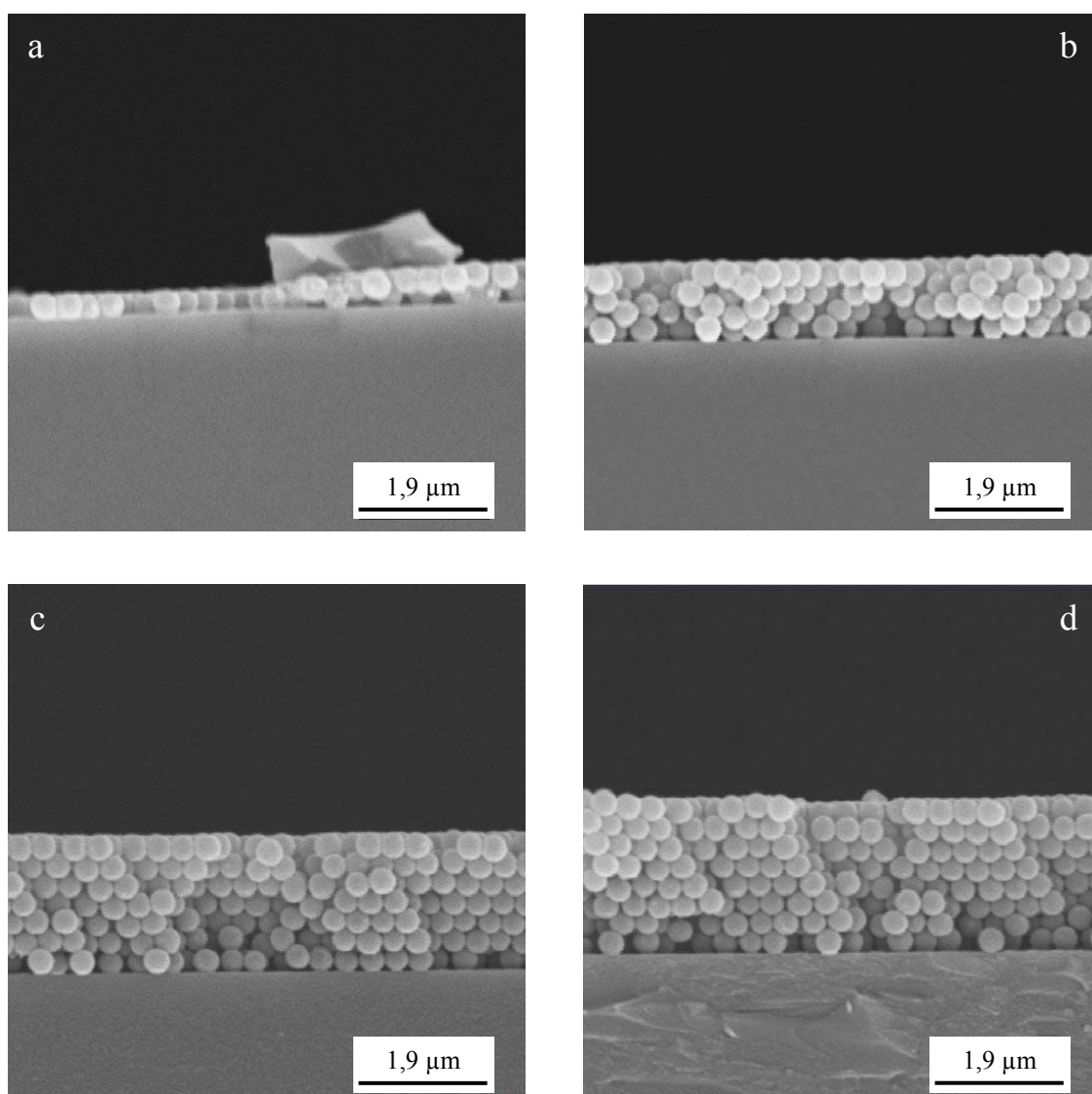


**Figure 19.** Photographie d'un cristal colloïdal constitué de particules de polystyrène de 360 nm de diamètre.

L'homogénéité de l'épaisseur des cristaux a été étudiée en les observant sur la tranche en différents endroits par MEB. La **Figure 20** montre des vues de côté d'un cristal de particules de 390 nm, réalisé à partir d'une solution à 0,3 % volumique de particules. Les clichés mettent en évidence l'arrangement compact des particules au sein d'une structure cfc, les plans de la famille (111) étant parallèles aux substrats. Nous notons également que l'épaisseur des cristaux augmente progressivement du haut vers le bas du dépôt. On passe de 1 couche dans la partie supérieure du dépôt à 8 couches 2,5 cm plus loin. Cette inhomogénéité de l'épaisseur traduit le fait que la concentration de la suspension colloïdale augmente au fur et à mesure de l'évaporation de l'éthanol.

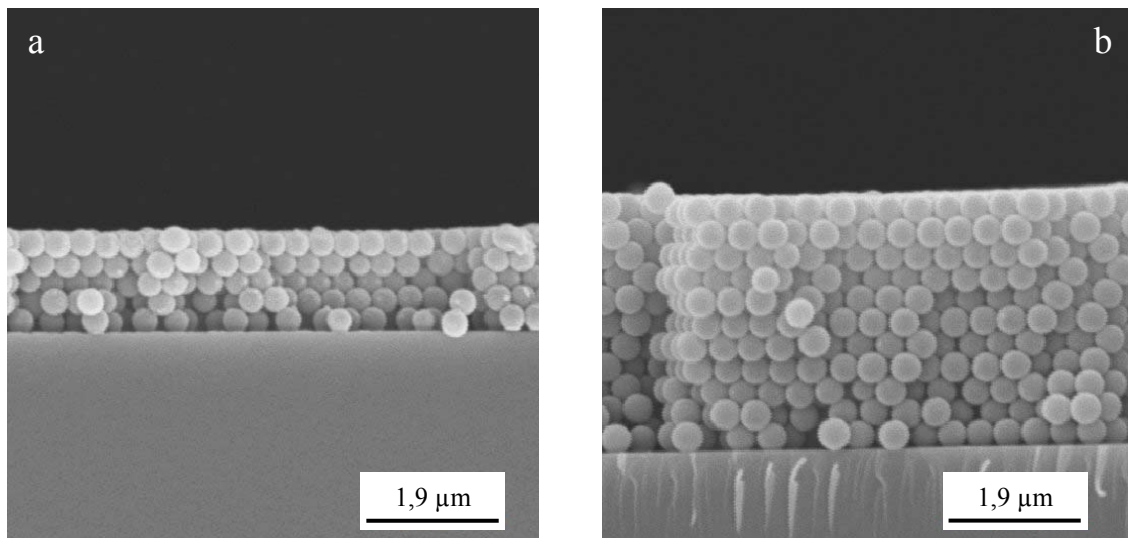
La **Figure 21** montre en outre que, pour des particules de même taille et une même température d'évaporation (i.e. 50°C), l'épaisseur des matériaux à une position donnée du substrat est contrôlée par la fraction volumique de particules dans la solution, comme l'ont montré Jiang et al.<sup>41</sup>



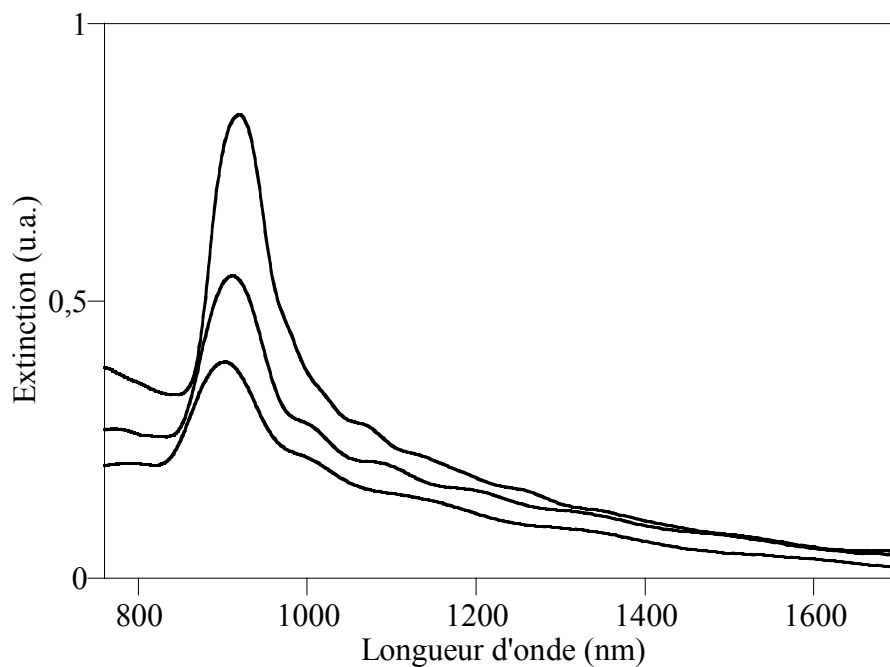


**Figure 20.** Vues de côté par MEB d'un cristal colloïdal constitué de particules de 390 nm, prises à différentes distances du haut du dépôt : **a)** 0,5 mm ; **b)** 9 mm ; **c)** 19 mm ; **d)** 25 mm.

Afin de comparer les différents matériaux entre eux, leurs propriétés optiques ont été analysées à environ 1 cm de leur frontière supérieure. Les spectres de la **Figure 22** ont été enregistrés en incidence normale. Nous retrouvons vers 920 nm la bande interdite due à la diffraction de la lumière par les plans (111). Son intensité augmente avec l'épaisseur des matériaux. La présence de franges de Fabry-Pérot aux plus grandes longueurs d'onde indique que l'épaisseur des matériaux est homogène à l'échelle de la taille du faisceau lumineux du spectromètre, soit 6,5 mm.



**Figure 21.** Vues de côté de MEB de cristaux colloïdaux constitués de particules de polystyrène de 390 nm de diamètre, élaborés à partir de suspensions de fraction volumique égale à 0,33 % (a) et 0,66 % (b). Les zones photographiées sont dans les deux cas distantes de 1 cm du haut du dépôt.



**Figure 22.** Spectres proche IR de cristaux colloïdaux constitués de 8, 12, 18 couches (de bas en haut) de particules de polystyrène de 420 nm.

## 6. Elaboration de cristaux photoniques colloïdaux de particules de polyuréthane@polydiméthylsiloxane élaborés par évaporation verticale contrôlée

### 6.1. Méthode

Les particules de PUR@PDMS ont été organisées au sein de CPC d'épaisseur contrôlée suivant la méthode par évaporation verticale contrôlée.<sup>41</sup> Ces particules ne sont dispersables que dans le cyclohexane. Deux facteurs influençant la qualité des CPC formés doivent alors être pris en compte : la taille des particules (dans le cas des microniques) ainsi que la faible densité du milieu dispersant ( $d_{\text{cyclohexane}} = 0,78$ ) font que les latex préparés ne sont pas stables dans le temps. En effet, la loi de Stokes régissant la vitesse de sédimentation des particules en suspension est proportionnelle à ces facteurs :

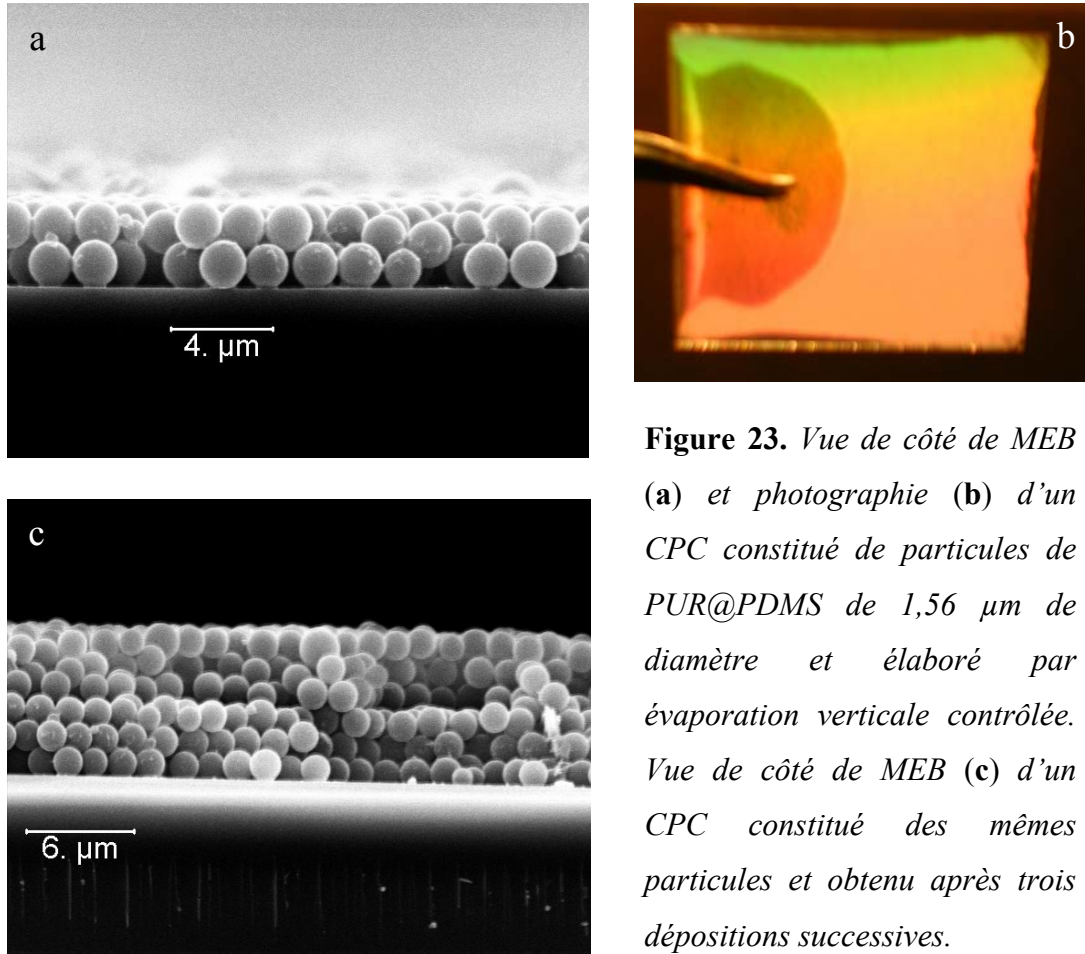
$$v = [D^2 \cdot (\rho_{\text{particule}} - \rho_{\text{solvant}}) \cdot g] / 18\eta$$

où  $D$  est le diamètre des particules,  $\rho$  la masse volumique,  $g$  l'accélération de la pesanteur et  $\eta$  la viscosité du solvant.

Pour obtenir des cristaux homogènes, il est alors nécessaire de diminuer au maximum la concentration massique en polymère et d'élever la température d'évaporation. Pour des objets de  $1,56 \mu\text{m}$  de diamètre, les conditions optimales correspondent à une concentration de la solution à 0,5% massique et à une température de  $70^\circ\text{C}$ . Les latex constitués de particules de  $690 \text{ nm}$  étant plus stables dans le temps, la température d'évaporation optimale est de  $50^\circ\text{C}$ .

### 6.2. Caractérisation des matériaux

Dans ces conditions expérimentales, un dépôt uniforme de deux couches est observé pour le cas des particules de  $1,56 \mu\text{m}$  (**Figure 23a**). La forte iridescence du matériau met en évidence l'organisation homogène des particules (**Figure 23b**). En réitérant l'expérience dans les mêmes conditions, il est possible d'augmenter de façon contrôlée l'épaisseur de l'arrangement cristallin (**Figure 23c**). Dans le cas de sphères de  $690 \text{ nm}$ , un cristal de dix couches est obtenu en une seule étape.



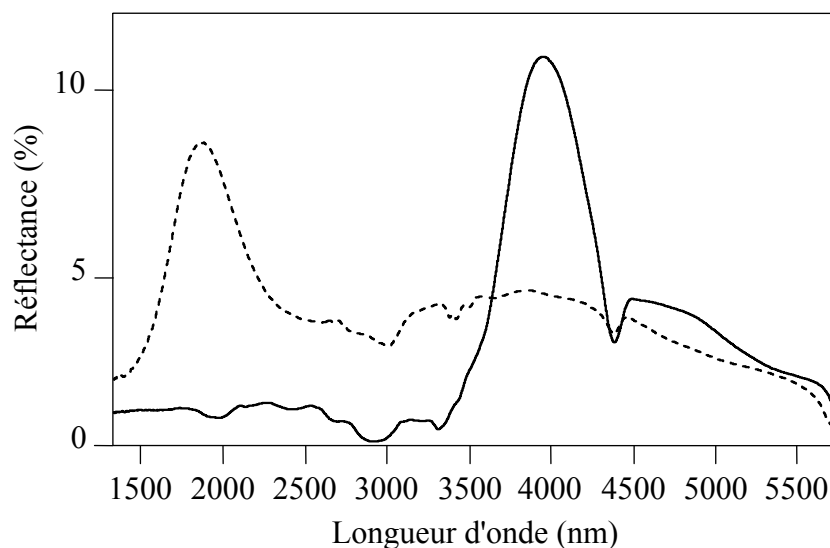
**Figure 23.** *Vue de côté de MEB (a) et photographie (b) d'un CPC constitué de particules de PUR@PDMS de 1,56 µm de diamètre et élaboré par évaporation verticale contrôlée. Vue de côté de MEB (c) d'un CPC constitué des mêmes particules et obtenu après trois dépositions successives.*

Afin d'étudier la réponse optique des CPC élaborés, nous avons enregistré leur spectre IR en réflexion, en collaboration avec Thierry Buffeteau de l'Institut des Sciences Moléculaires (ISM) de l'Université Bordeaux I. La **Figure 24** regroupe les spectres de CPC constitués de particules de 690 nm et 1,56 µm de diamètre. Chaque spectre présente un pic de diffraction de Bragg dont la position varie avec la taille des particules (vers 1850 nm pour celles de 690 nm ; vers 4000 nm pour celles de 1,56 µm). A partir des relations (II.1), (II.3) et (II.5), il est possible d'écrire l'indice de réfraction des particules en fonction de la longueur d'onde du pic de Bragg et de l'angle d'incidence de l'onde :

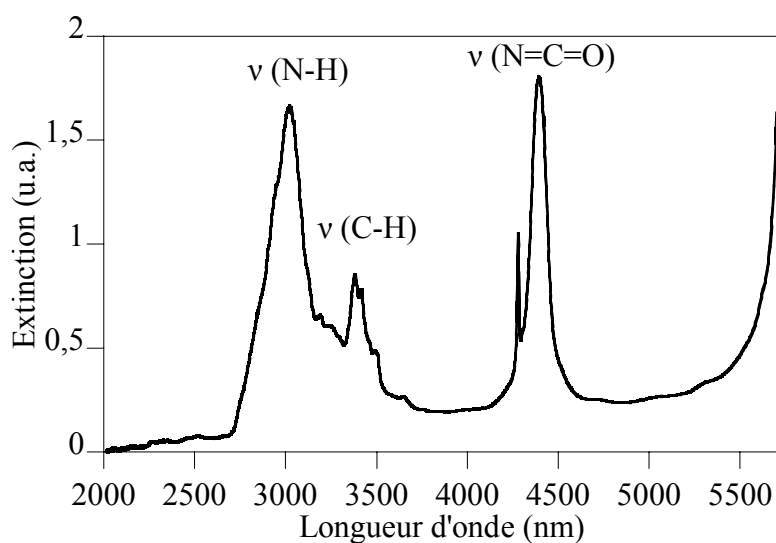
$$n_{PUR@PDMS}^2 = \frac{1}{\Phi} \left( \frac{3\lambda^2}{8D^2} + \sin^2 \alpha - (1 - \Phi)n_{air}^2 \right)$$

En supposant que les particules soient organisées avec une compacité maximale ( $\Phi = 0,74$ ) et en tenant compte de l'angle d'incidence  $\alpha = 10^\circ$ , nous pouvons extraire à partir des positions des pics de Bragg une valeur de l'indice de réfraction des particules voisine de 1,75. Cette valeur semble être élevée pour de telles particules organiques. Nous pouvons expliquer

ce résultat en évoquant les incertitudes sur la compacité des cristaux, sur l'angle d'incidence lors de l'enregistrement des spectres et sur la position exacte des pics de Bragg, due à leur largeur. De plus, les brusques diminutions de la réflectance vers 3000 nm et 4400 nm sont dues aux bandes d'absorption associées aux modes de valence des groupements (N-H) et (N=C=O) des particules de PUR@PDMS, comme on peut le voir sur la **Figure 25**.



**Figure 24.** Spectres proche IR en réflexion (enregistrés sous une incidence de  $10^\circ$  par rapport à la normale) de cristaux colloïdaux constitués de 10 couches de particules de PUR@PDMS de 690 nm (courbe en pointillés) et de 6 couches de particules de PUR@PDMS de 1,56  $\mu\text{m}$  de diamètre (courbe pleine).



**Figure 25.** Spectre IR de particules de PUR@PDMS de 1,56  $\mu\text{m}$  de diamètre broyées à 1% massique dans une pastille de KBr.

## 7. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté les synthèses de particules colloïdales de différentes natures chimiques : silice, PS et PUR@PDMS, en mettant en évidence la monodispersité en taille et en forme des objets obtenus, ceci pour une large gamme de diamètres. Ces sphères colloïdales ont par la suite été organisées au sein de CPC 3D suivant différentes méthodes. La technique LB nous a permis d'élaborer des cristaux colloïdaux 3D constitués de particules de silice préalablement fonctionnalisées et dont l'épaisseur est contrôlée à la couche près. Les particules de PS et de PUR@PDMS ont été organisées au sein de CPC 3D selon la méthode par évaporation verticale contrôlée. Les propriétés optiques des différents matériaux ont été caractérisées par spectroscopie proche IR et IR. Elles mettent en évidence la qualité des différents cristaux photoniques colloïdaux. Nous avons plus particulièrement discuté l'influence de différents paramètres (diamètre des particules, épaisseur des matériaux, angle d'incidence de l'onde) sur les propriétés optiques dans le cas des CPC constitués de particules de silice et élaborés par la technique de LB. Nous allons nous appuyer sur les résultats obtenus lors de l'étude de la réponse optique de matériaux plus complexes que nous allons présenter dans les deux prochains chapitres.

## Références

1. Brinker, C.J.; Scherer, G.W. Sol-Gel Science *Academic Press*, San Diego, **1990**.
2. Ebelmen, J. J. *Ann. Chimie Phys.* **1846**, 16, 129.
3. Iler, R.K. The Chemistry of Silica *Wiley*, New York, **1979**.
4. Carn, F. *Thèse de l'Université Bordeaux I*, **2006**.
5. Kolbe, G. "Das Komplexchemische Verhalten der Kieselsäure", Dissertation, Jena, **1956**.
6. Stöber, W.; Fink, A.; Bohn, E. Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range *J. Colloid Interface Sci.* **1968**, 26, 62.
7. Bogush, G. H.; Zukoski IV, C. F. Uniform Silica Particle Precipitation: An Aggregative Growth Model *J. Colloid Interface Sci.* **1991**, 142, 19.
8. Bogush, G. H.; Zukoski IV, C. F. Studies of the Kinetics of the Precipitation of Uniform Silica Particles through the Hydrolysis and Condensation of Silicon Alkoxides *J. Colloid Interface Sci.* **1991**, 142, 1.
9. Matsoukas, T.; Gulari, E. Dynamics of Growth of Silica Particles from Ammonia-Catalyzed Hydrolysis of Tetra-Ethyl-Orthosilicate *J. Colloid Interface Sci.* **1988**, 124, 252.
10. Matsoukas, T.; Gulari, E. Monomer-Addition Growth with a Slow Initiation Step: a Growth Model for Silica Particles from Alkoxides *J. Colloid Interface Sci.* **1989**, 132, 13.
11. Tan, C. G.; Bowen, B. D.; Epstein, N. Production of Monodisperse Colloidal Silica Spheres: Effect of Temperature *J. Colloid Interface Sci.* **1987**, 118, 290.
12. van Helden, A. K.; Jansen, J. W.; Vrij, A. Preparation and Characterization of Spherical Monodisperse Silica Dispersion in Nonaqueous Solvents *J. Colloid Interface Sci.* **1981**, 81, 354.
13. Nozawa, K.; Gailhanou, H.; Raison, L.; Panizza, P.; Ushiki, H.; Sellier, E.; Delville, J. P.; Delville, M. H. Smart Control of Monodisperse Stöber Silica Particles : Effect of Reactant Addition Rate on Growth Process *Langmuir* **2005**, 21, 1516.
14. Reculosa, S. *Thèse de l'Université de Bordeaux I*, **2004**.
15. Kang, S.; Hong, S. I.; Choe, C. R.; Park, M.; Rim, S.; Kim, J. Preparation and Characterization of Epoxy Composites Filled with Functionalized Nanosilica Particles Obtained via Sol-Gel Process *Polymer*, **2001**, 42, 879.
16. Chen, S.-L.; Dong, P.; Yang, G.-H.; Yang, J.-J. Characteristic Aspects of Formation of New Particles during the Growth of Monosize Silica Seeds *J. Colloid Interface Sci.* **1996**, 180, 237.
17. Wescott, S. L.; Oldenburg, S. J.; Lee, T. R.; Halas, N. J. Formation and Adsorption of Clusters of Gold Nanoparticles onto Functionalized Silica Nanoparticles Surfaces *Langmuir*, **1998**, 14, 5396.
18. Waddell, T. G.; Leyden, D. E.; Debello, M. T. The Nature of Organosilane to Silica-Surface Bonding *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, 103, 5303.
19. Müller, M.; Zentel, R.; Maka, T.; Romanov, S. G.; Sotomayer-Torres, C. M. Dye-Containing Polymer Beads as Photonic Crystals *Chem. Mater.* **2000**, 12, 2508.
20. Egen, M.; Zentel, R. Tuning the Properties of Photonic Films from Polymer Beads by Chemistry *Chem. Mater.* **2002**, 14, 2176.

21. Goodwin, J. W.; Ottewill, R. H.; Pelton, R. Studies on the Preparation and Characterization of Monodisperse Polystyrene Lattices. V.: The Preparation of Cationic Lattices *Colloid Polym. Sci.* **1979**, 257, 61.
22. Imhof, A. Preparation and Characterization of Titania-Coated Polystyrene Spheres and Hollow Titania Shells *Langmuir* **2001**, 17, 3579.
23. Cloutet, E.; Radhakrishnan, B.; Cramail, H. w-OH Polystyrene and w-OH Poly(n-Butyl Acrylate) as Reactive Stabilisers for the Preparation of Uniform Polyurethane Particles in Dispersed Medium *Polym. Int.* **2002**, 51, 978.
24. Chambon, P.; Radhakrishnan, B.; Cloutet, E.; Papon, E.; Cramail, H. Polyaddition Reaction in a Dispersed Medium: Elaboration of New Core-Shell Polyurethane Particles *Macromol. Symp.* **2003**, 199, 47.
25. Chambon, P.; Cloutet, E.; Cramail, H.; Tassaing, T.; Besnard, M. Synthesis of Core-Shell Polyurethane-Polydimethylsiloxane Particles in Cyclohexane and in Supercritical Carbon Dioxide Used as Dispersant Media: a Comparative Investigation *Polymer* **2005**, 46, 1057.
26. Rosselgong, J. *Rapport du Master de Chimie - Parcours Polymères de l'Université Bordeaux I*, **2006**.
27. Roberts, G. Langmuir-Blodgett Films *Plenum Press*, New York, **1990**.
28. Bardosova, M.; Hodge, P.; Pach, L.; Pemble, M. E.; Smatko, V.; Tredgold, R. H.; Withehead, D. Synthetic Opals Made of Langmuir-Blodgett Method *Thin Solid Films* **2003**, 437, 276.
29. van Duffel, B.; Ras, R. H. A.; De Schryver, F. C.; Schoonheydt, R. A. Langmuir-Blodgett Deposition and Optical Diffraction of Two-Dimensional Opal *J. Mater. Chem.* **2001**, 11, 3333.
30. Szekeres, M.; Kamalin, O.; Schoonheydt, M. A.; Wostyn, K.; Clays, K.; Persoons, A.; Dékány, I. Ordering and Optical Properties of Monolayers and Multilayers of Silica Spheres Deposited by the Langmuir-Blodgett Method *J. Mater. Chem.* **2002**, 12, 3268.
31. Szekeres, M.; Kamalin, O.; Grobet, P. G.; Schoonheydt, M. A.; Wostyn, K.; Clays, K.; Persoons, A.; Dékány, I. Two-Dimensional Ordering of Stöber Silica Particles at the Air-Water Interface *Colloids Surf. A* **2003**, 227, 77.
32. Norris, D. J.; Arlinghaus, E. G.; Meng, L.; Heiny, R.; Scriven, L. E. Opaline Photonic Crystals: How Does Self-Assembly Work ? *Adv. Mater.* **2004**, 16, 1393.
33. Romanov, S. G.; Bardosova, M.; Pemble, M.; Sotomayer Torres, C. M. (2+1)-Dimensional Photonic Crystals from Langmuir-Blodgett Colloidal Multilayers *Appl. Phys. Lett.* **2006**, 89, 43105.
34. Garcia-Santamaria, F.; Miguez, H.; Ibisate, M.; Meseguer, F.; Lopez, C. Refractive Index Properties of Calcined Silica Submicrometer Spheres *Langmuir* **2002**, 18, 1942.
35. Vlasov, Y. A.; Astratov, V.N.; Karimov, O. Z.; Kaplyanskii, A.A.; Bogomolov, V. N.; Prokofiev, A. V. Existence of a Photonic Pseudogap for Visible Light in Synthetic Opals *Phys. Rev.B* **1997**, 55, 13357.
36. Wostyn, K.; Zhao, Y.; Brandon, Y.; Clays, K.; Persoons, A.; de Schaetzen, G.; Hellemans, L. Optical Properties and Orientation of Arrays of Polystyrene Spheres Deposited Using Convective Self-Assembly *J. Chem. Phys.* **2003**, 118, 10752.
37. Galisteo-López, J. F.; López, C. High Energy Optical Response of Artificial Opals *Phys. Rev.B* **2004**, 70, 035108.



38. Bertone, J. F.; Jiang, P.; Hwang, K. S.; Mittleman, D. M.; Colvin, V. L. Thickness Dependence of the Optical Properties of Ordered Silica-Air and Air-Polymer Photonic Crystals *Phys.Rev.Lett.* **1999**, 83, 300.
39. Galisteo-López, J. F.; Palacios-Lidón, E.; Castillo-Martínez, E.; López, C. Optical Study of the Pseudogap in the Thickness and Orientation Controlled Artificial Opals *Phys. Rev. B* **2003**, 68, 115109.
40. Shin, K.; Pu, Y.; Rafailovich, M. H.; Sokolov, J.; Seeck, O. H.; Sinha, S. K.; Tolan, M.; Kolb, R. Correlated Surfaces of Free-Standing Polystyrene Thin Films *Macromolecules* **2001**, 34, 5620.
41. Jiang, P.; Bertone, J. F.; Hwang, K. S.; Colvin, V. L. Single-Crystal Colloidal Multilayers of Controlled Thickness *Chem. Mater.* **1999**, 11, 2132.
42. Sharp, D. G.; Beard, J. W. Size and Density of Polystyrene Particles Measured by Ultracentrifugation *J. Biol. Chem.* **1950**, 185, 247.

## **Chapitre 3**

# **Elaboration d'hétérostructures**



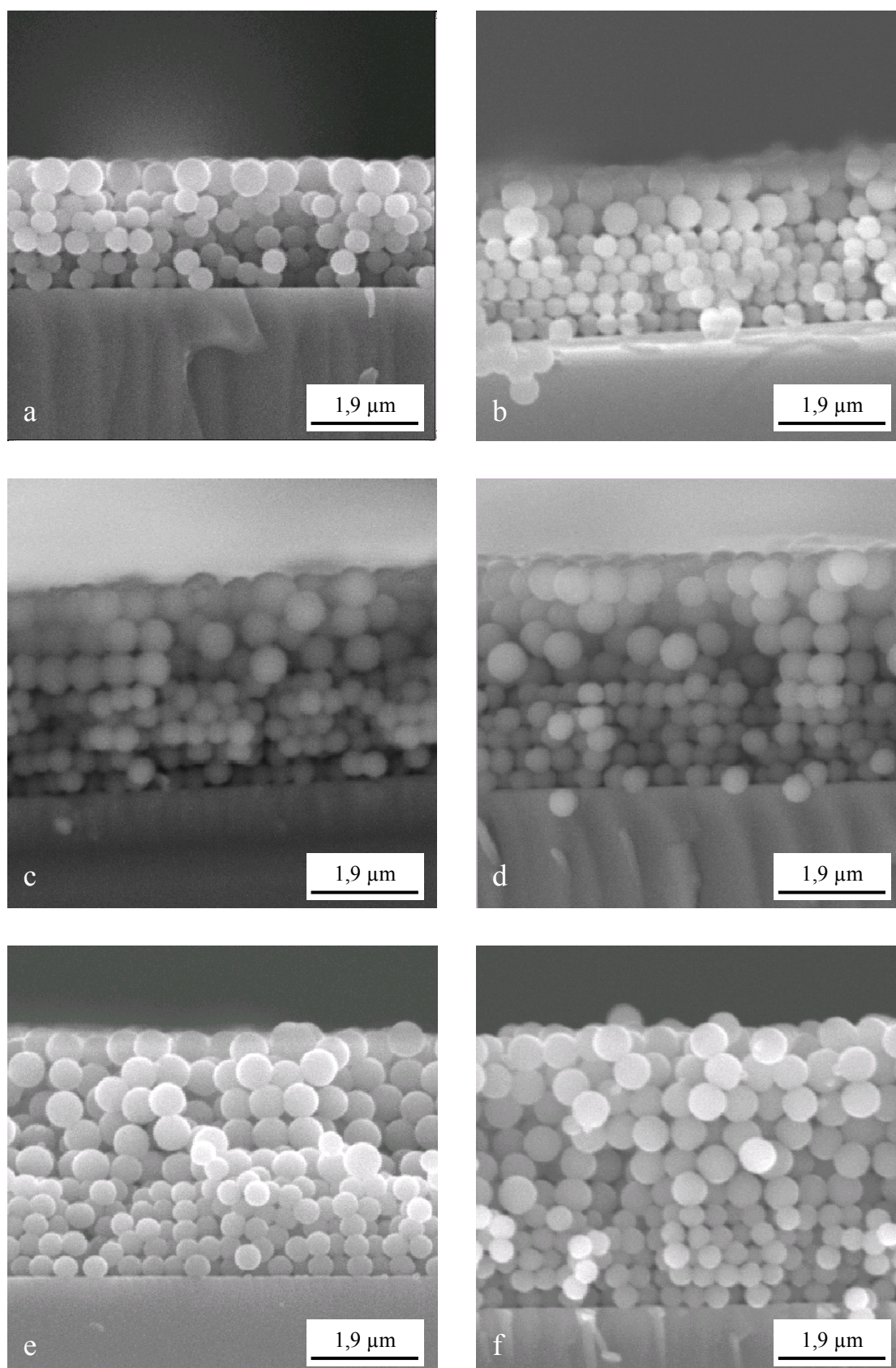
Les hétérostructures photoniques consistent en des concaténations de cristaux photoniques qui diffèrent les uns des autres soit par le diamètre des particules (et donc la période des réseaux), soit par l'indice de réfraction des particules ou bien encore par la symétrie du réseau.<sup>1</sup> En combinant les fonctionnalités optiques de leurs cristaux constitutifs, les hétérostructures ont été proposées pour générer de nouveaux comportements photoniques, le but étant d'accéder à des structures de bande plus riches.

Jiang et al.<sup>2</sup> ont été les premiers à rapporter la fabrication, par évaporation verticale contrôlée, de cristaux colloïdaux multicouches consistant en un empilement de trois cristaux de particules colloïdales de silice de diamètres différents. Ils ont mis en évidence que les propriétés optiques de ces hétérostructures consistaient en la superposition des propriétés de chaque cristal constitutif. De la même façon, Wong et al.<sup>3</sup> ont élaboré des matériaux identiques, en améliorant significativement leur cristallinité, sans toutefois analyser leurs propriétés optiques. Yan et al.<sup>4</sup> ont déposé de leur côté un cristal de particules de PS sur un arrangement de particules de silice de taille différente, jouant ainsi simultanément sur la taille des particules et sur leur nature. Egen et al.<sup>5</sup> ont quant à eux élaboré des hétérostructures composées de particules de polymères de tailles et compositions différentes. Dans les deux derniers cas, la caractérisation des propriétés optiques des matériaux élaborés est en accord avec les résultats de Jiang et al.<sup>2</sup>

Dans ce contexte, nous présentons l'élaboration d'hétérostructures basées sur l'empilement de deux CPC de particules de silice de tailles différentes, avec un contrôle parfait de l'épaisseur de chacun des cristaux photoniques constitutifs. Une étude de la relation structure – propriétés optiques des matériaux multicouches a été systématiquement menée, en faisant varier tour à tour l'épaisseur et l'ordre d'empilement des cristaux constitutifs. Enfin nous présenterons la fabrication d'hétérostructures constituées par une alternance régulière de couches de particules de tailles différentes.

## 1. Partie expérimentale

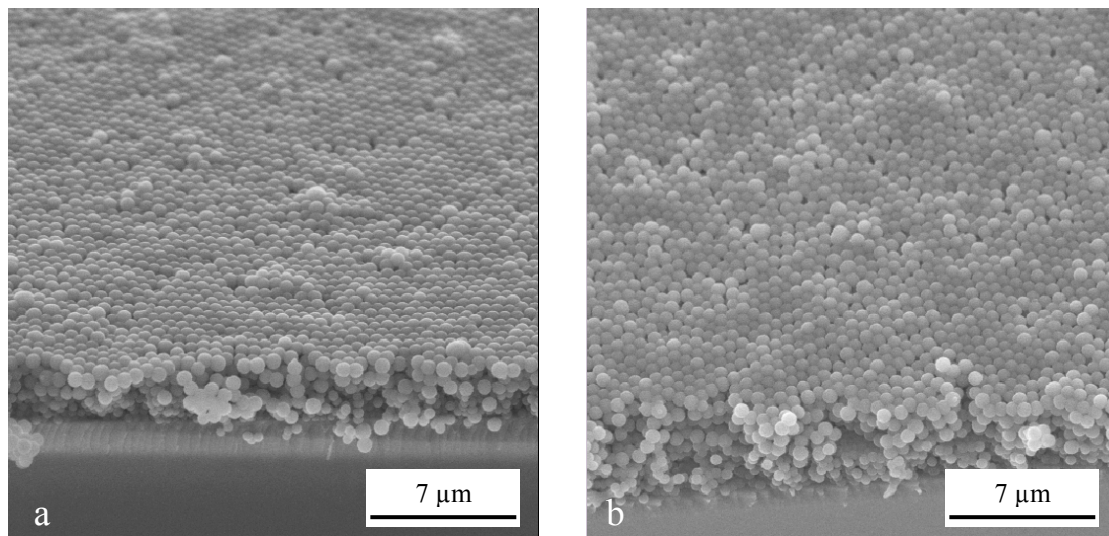
Les hétérostructures ont toutes été élaborées suivant la méthode LB. Après qu'un cristal constitué de une ou plusieurs couches de particules de silice ait été déposé sur un substrat comme décrit dans le chapitre précédent, il est plongé dans une cuve où un film de particules de diamètre différent a été organisé. Une hétérostructure constituée de deux cristaux de particules de silice de diamètres différents est ainsi obtenue.



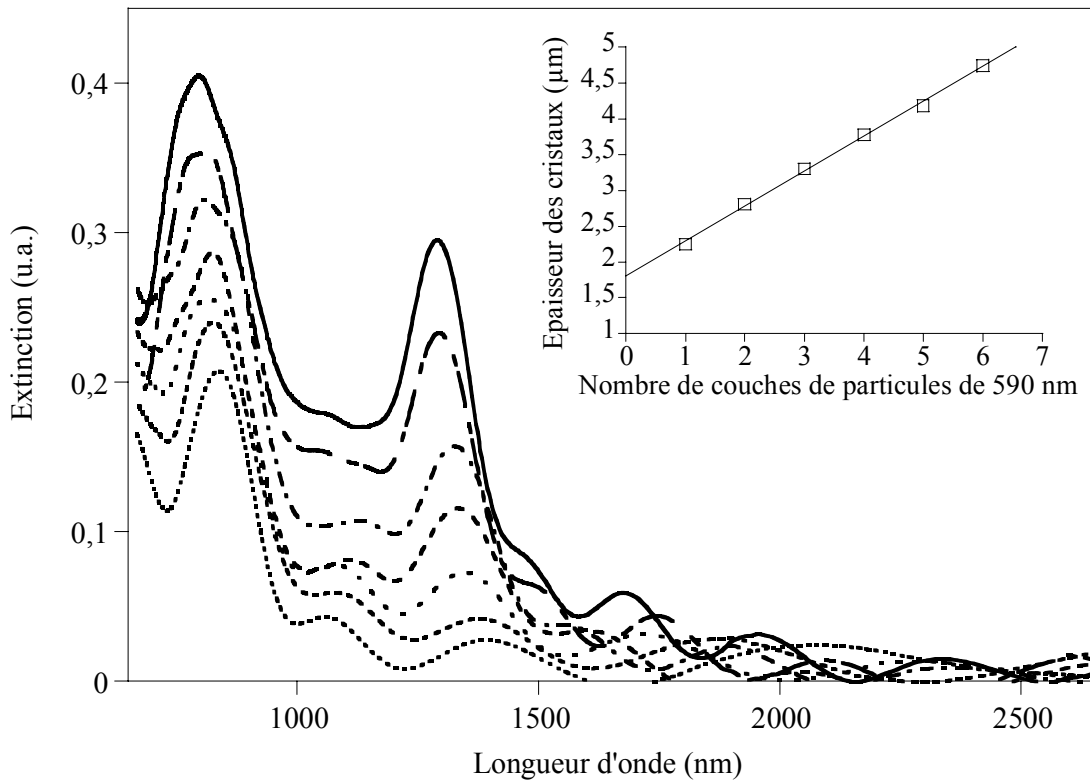
**Figure 1.** Vues de côté en MEB de cristaux colloïdaux multicouches composés de 1 à 6 couches de particules de silice de 590 nm de diamètre (de **a** à **f**) déposées sur 5 couches de particules de silice de 385 nm de diamètre (échelle : 1,8 μm).

## 2. Résultats expérimentaux

La **Figure 1** montre des vues de côté de cristaux colloïdaux multicouches composés d'un nombre croissant de couches de particules de silice de 590 nm déposées sur 5 couches de particules de 385 nm. Nous noterons les hétérostructures en listant le diamètre des sphères de bas en haut et en indiquant en indice le nombre de couches correspondant. Par exemple, l'échantillon de la **Figure 1b** est référencé  $(385 \text{ nm})_5/(590 \text{ nm})_2$ . Nous pouvons voir que chaque empilement résulte en une structure compacte et bien organisée. Une observation plus précise indique que les sphères de diamètre plus important sont assemblées sur les couches de petites billes de la même façon que sur une surface plane. Ceci est en accord avec les résultats obtenus par Jiang et al..<sup>2,6</sup> L'épaisseur de chaque empilement est contrôlée à la couche près, le nombre de couches déposées étant parfaitement identique à la valeur prédéfinie de cycles de transfert. La surface supérieure des matériaux est régulière et met en évidence un réseau hexagonal de particules présentant peu de défauts (**Figure 2**), ce qui met en valeur la bonne cristallinité des structures dans leur ensemble.



**Figure 2.** Vues de MEB de dessus de cristaux colloïdaux multicouches :  $(385 \text{ nm})_5/(590 \text{ nm})_3$  (a) et  $(385 \text{ nm})_5/(590 \text{ nm})_4$  (b).



**Figure 3.** Spectres proche IR de cristaux colloïdaux multicouches composés de 0 à 6 couches de particules de silice de 590 nm de diamètre (de bas en haut) déposées sur 5 couches de particules de silice de 385 nm de diamètre. L'encart montre l'évolution de l'épaisseur totale des matériaux (déterminée à partir de la position des franges de Fabry-Pérot) en fonction du nombre de couches de particules de silice de 590 nm de diamètre.

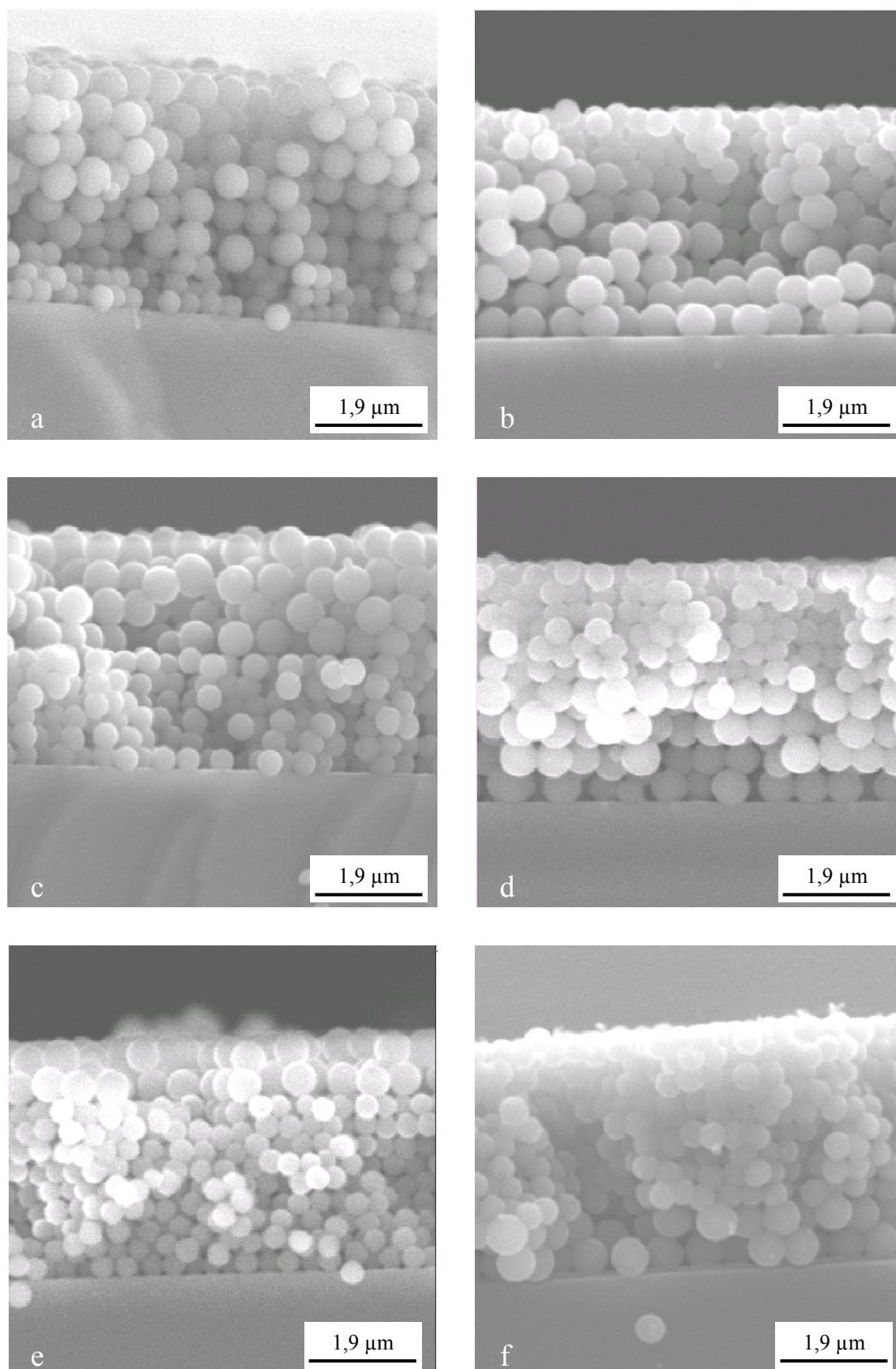
La **Figure 3** rassemble les spectres proche IR des cristaux colloïdaux multicouches et celui d'un cristal de référence constitué de 5 couches de particules de 385 nm de diamètre. Ce dernier est caractérisé par un pic intense vers 830 nm, qui provient de la diffraction de Bragg de la lumière incidente. A des longueurs d'onde plus grandes, des franges FP sont observées. La déposition d'un nombre croissant de couches de particules de 590 nm entraîne l'apparition d'une nouvelle bande interdite vers 1300 nm, qui correspond au pic de Bragg du premier ordre du réseau des colloïdes de 590 nm. Son intensité augmente continûment avec le nombre de couches de sphères de 590 nm et sa position se déplace vers les faibles longueurs d'onde. Ce comportement est similaire à celui observé par Galisteo-López et al.,<sup>7</sup> pour des matériaux constitués par des sphères colloïdales de même taille. De plus, l'intensité et la largeur de la bande interdite positionnée vers 830 nm augmentent avec le nombre de couches de particules

de 590 nm déposées. Ceci s'explique par le recouvrement du pic de diffraction du premier ordre du cristal de particules de 385 nm avec le pic de diffraction du second ordre du cristal de sphères de 590 nm (situé vers 700 nm) et de nombreuses bandes d'énergies présentes dans le diagramme de bandes de ce dernier.<sup>8</sup> Ainsi, la superposition des cristaux de particules de tailles différentes peut être une manière performante pour créer des CPC présentant une bande interdite couvrant une large gamme spectrale, comme l'ont mentionné Jiang et al.<sup>2</sup> Des franges de FP sont aussi présentes aux longueurs d'onde supérieures à 1500 nm dans tous les spectres des hétérostructures  $(385 \text{ nm})_5/(590 \text{ nm})_{1-6}$ . Nous avons vu que l'indexation de leurs positions permet d'estimer l'épaisseur globale des matériaux. Le tracé de l'épaisseur totale des cristaux ( $\theta$ ) en fonction du nombre de couches de particules de 590 nm ( $N_{590}$ ) suit un comportement linéaire (encart de la **Figure 3**). La pente de la droite est égale à 500 nm. Ceci est en bon accord avec l'épaisseur d'une couche de particules de 590 nm organisées au sein d'une structure de haute compacité, c'est-à-dire  $\sqrt{2/3} \times 590 = 482 \text{ nm}$ . Ce résultat met en évidence la bonne qualité cristalline de ces systèmes multicouches. De plus, en faisant l'hypothèse que  $\theta$  est la somme de l'épaisseur des deux cristaux constitutifs, nous pouvons déterminer l'épaisseur des 5 couches de particules de 385 nm,  $\theta_{(385 \text{ nm})_5}$ , à partir de l'ordonnée à l'origine. Nous trouvons ainsi une valeur de  $\theta_{(385 \text{ nm})_5}$  égale à 1,68  $\mu\text{m}$ , qui est proche de celle calculée :  $\theta_{(385 \text{ nm})_5} = (1 + 4\sqrt{2/3})385 = 1,64 \mu\text{m}$ .

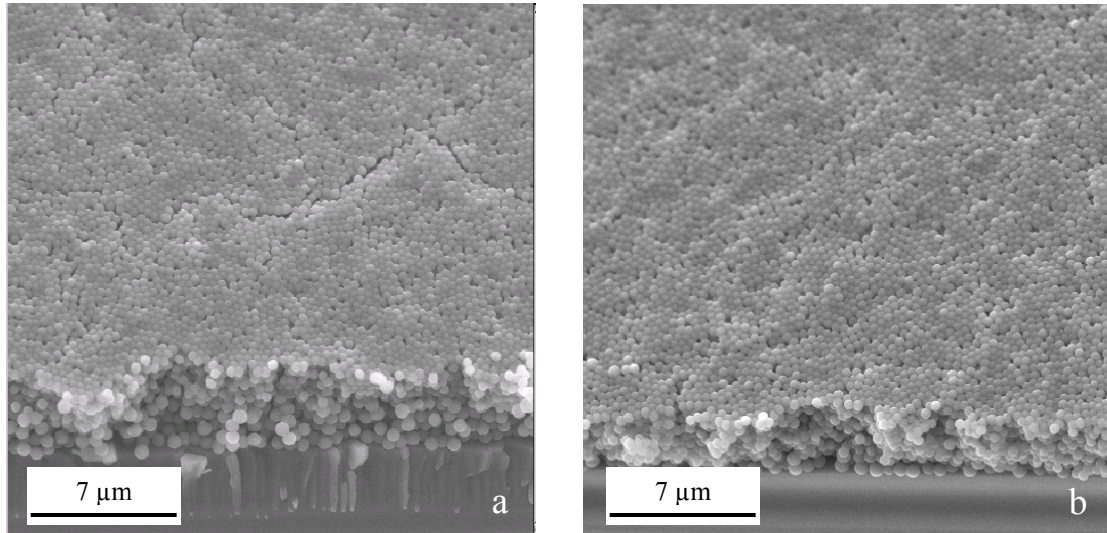
### 3. Influence de l'ordre d'empilement

Notre capacité à construire des CPC multicouches de manière contrôlée a également été exploitée pour étudier l'influence de leur architecture sur leurs propriétés optiques. Différents cristaux  $(385 \text{ nm})_i/(590 \text{ nm})_j$  et  $(590 \text{ nm})_j/(385 \text{ nm})_i$ , ayant tous une épaisseur quasiment identique ( $3,99 \pm 0,02 \mu\text{m}$ ), ont été élaborés. Une vue de côté de quelques uns de ces matériaux composites ( $i = 3/j = 6$ ;  $i = 6/j = 4$ ;  $i = 9/j = 2$ ; et vice versa) est présentée en **Figure 4**. Encore une fois, la qualité de l'organisation des matériaux et l'homogénéité de leur épaisseur sont visibles.





**Figure 4.** Vues de côté en MEB de cristaux colloïdaux multicouches : **a)**  $(385\text{ nm})_3/(590\text{ nm})_6$  ; **b)**  $(590\text{ nm})_6/(385\text{ nm})_3$  ; **c)**  $(385\text{ nm})_6/(590\text{ nm})_4$  ; **d)**  $(590\text{ nm})_4/(385\text{ nm})_6$  ; **e)**  $(385\text{ nm})_9/(590\text{ nm})_2$  ; **f)**  $(590\text{ nm})_2/(385\text{ nm})_9$ .

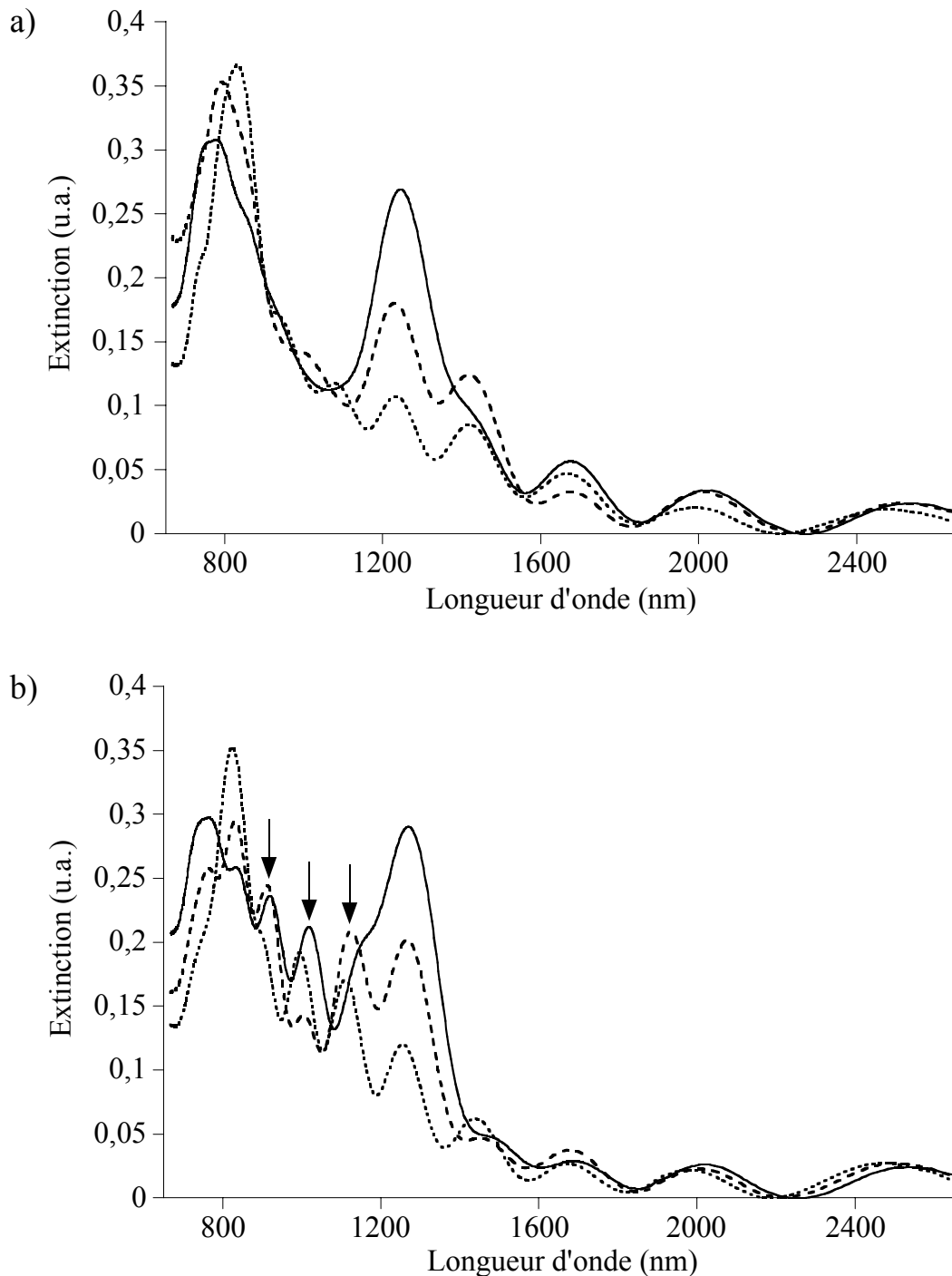


**Figure 5.** Vue de dessus en MEB de cristaux colloïdaux multicouches :  $(590 \text{ nm})_4/(385 \text{ nm})_6$  (a) et  $(590 \text{ nm})_2/(385 \text{ nm})_9$  (b).

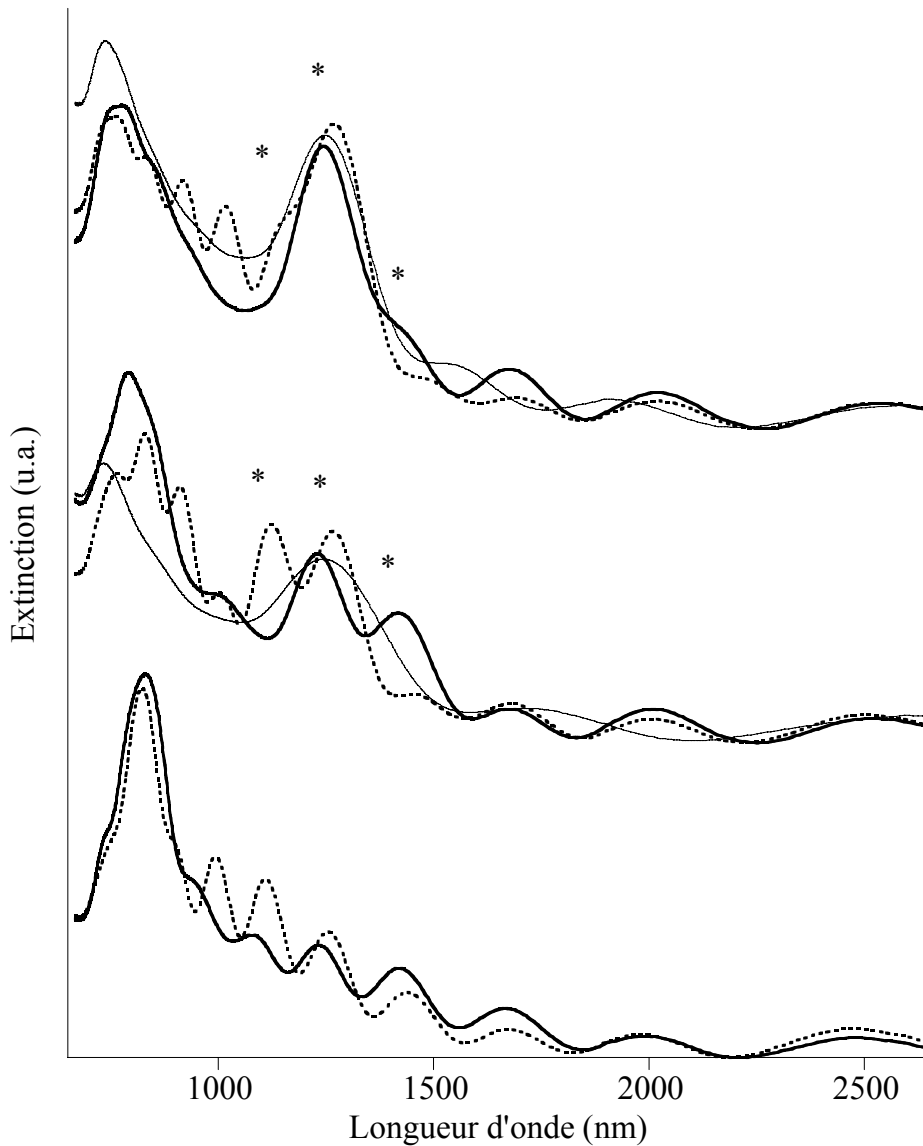
La **Figure 5** montre que leur surface supérieure est régulière, même dans le cas où les plus petites particules sont déposées sur les couches de plus grosses. Ce résultat, qui est en accord avec ceux reportés dans la littérature,<sup>2,6</sup> est tout de même surprenant dans la mesure où l'on pourrait s'attendre à ce que des petites sphères puissent tomber dans les espaces interstitiels formés par l'arrangement compact des grosses particules, ceci entraînant la dégradation de l'organisation du cristal supérieur. Une hypothèse consiste à penser que la cohésion entre les petites particules au sein de la première couche déposée sur les grosses particules est suffisamment forte pour assurer l'homogénéité de celle-ci.

Les **Figures 6a** et **6b** présentent les spectres proche IR d'hétérostructures de type  $(385 \text{ nm})_i/(590 \text{ nm})_j$  et  $(590 \text{ nm})_j/(385 \text{ nm})_i$ , respectivement. Premièrement, tous les spectres possèdent des franges FP positionnées à des longueurs d'onde identiques, confirmant ainsi que les structures multicouches ont toutes la même épaisseur. Nous pouvons distinguer que l'intensité de la bande interdite vers 1300 nm augmente avec l'épaisseur de l'empilement des sphères de 590 nm, alors que la position et la forme de la bande interdite vers 800 nm est clairement reliée à l'épaisseur des deux différents empilements. Soit le pic de Bragg de l'arrangement des particules de 385 nm (quand  $\theta_{(385\text{nm})_i} > \theta_{(590\text{nm})_j}$ ), soit le pic de diffraction secondaire du cristal des particules de 590 nm (quand  $\theta_{(385\text{nm})_i} < \theta_{(590\text{nm})_j}$ ) s'impose, alors que

l'autre subsiste comme un petit épaulement. Dans le cas intermédiaire ( $\theta_{(385nm)_i} \approx \theta_{(590nm)_j}$ ), un large pic unique, plus ou moins bien résolu, est observé.



**Figure 6.** Spectres proche IR de cristaux diélectriques multicouches : **a)**  $(385\text{ nm})_9/(590\text{ nm})_2$  (courbe en pointillés),  $(385\text{ nm})_6/(590\text{ nm})_4$  (courbe en traits discontinus),  $(385\text{ nm})_3/(590\text{ nm})_6$  (courbe pleine) ; **b)**  $(590\text{ nm})_2/(385\text{ nm})_9$  (courbe en pointillés),  $(590\text{ nm})_4/(385\text{ nm})_6$  (courbe en traits discontinus),  $(590\text{ nm})_6/(385\text{ nm})_3$  (courbe pleine).



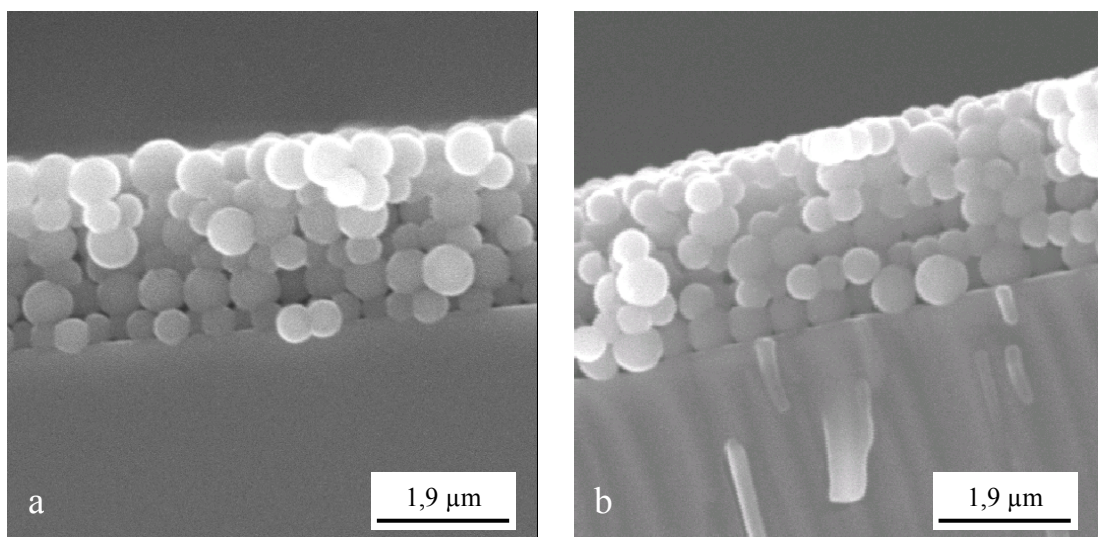
**Figure 7.** Spectres proche IR de cristaux colloïdaux multicouches  $(385 \text{ nm})_i/(590 \text{ nm})_j$  (courbes pleines en gras) et  $(590 \text{ nm})_j/(385 \text{ nm})_i$  (courbes en pointillées) :  $i=3$  et  $j=6$  (haut);  $i=6$  et  $j=4$  (milieu);  $i=9$  et  $j=2$  (bas). Spectres proche IR des cristaux colloïdaux de référence (courbes pleines fines) :  $(590 \text{ nm})_6$  (haut) et  $(590 \text{ nm})_4$  (milieu).

Une comparaison approfondie des spectres nous permet d'affirmer que l'ordre d'empilement des cristaux constitutifs a une influence sur les propriétés optiques des hétérostructures. En effet, les oscillations périodiques présentes entre 900 et 1150 nm dans les spectres des cristaux  $(590 \text{ nm})_j/(385 \text{ nm})_i$  (indiquées par des flèches dans la **Figure 6b**), ne sont pas observables dans les spectres des cristaux  $(385 \text{ nm})_i/(590 \text{ nm})_j$ . Ceci est plus

facilement observable dans la **Figure 7**, dans laquelle les spectres des matériaux sont arrangés par paire. D'une manière générale, nous pouvons dire que les spectres des cristaux  $(590 \text{ nm})_j/(385 \text{ nm})_i$  sont mieux résolus (particulièrement entre 700 et 1150 nm), dans la mesure où ils présentent plus de pics que les spectres des cristaux  $(385 \text{ nm})_i/(590 \text{ nm})_j$ . Ce résultat, inconsistant avec ceux reportés par Jiang et al.,<sup>2</sup> peut être partiellement expliqué en considérant que les cristaux  $(590 \text{ nm})_j/(385 \text{ nm})_i$  ont une couche externe où la densité d'indice de réfraction est plus faible que dans leur couche interne, alors que les systèmes  $(385 \text{ nm})_i/(590 \text{ nm})_j$  correspondent au cas opposé.

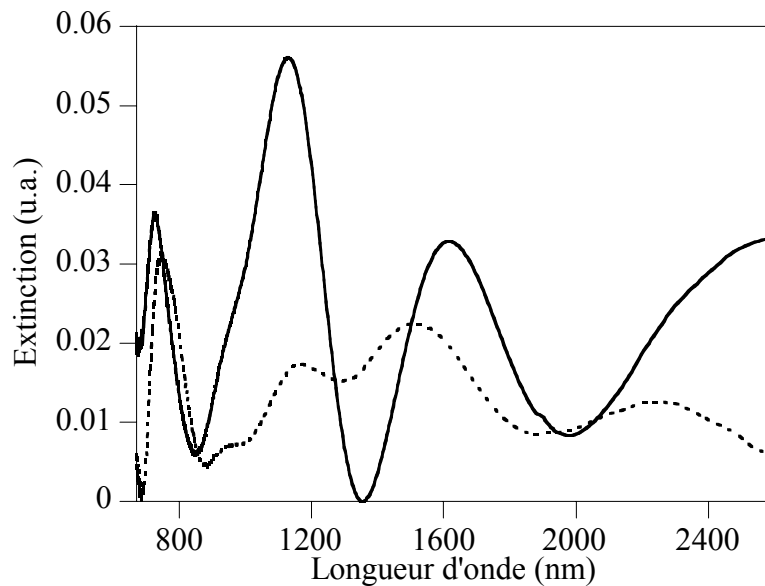
L'observation fine de l'évolution du pic vers 1300 nm des hétérostructures met également en évidence l'apparition d'un minimum (particulièrement prononcé pour les courbes du milieu de la **Figure 7**). Ceci laisse envisager que les couches de particules de 385 nm puissent être considérées comme une couche de défaut conduisant à l'apparition d'une bande passante au sein de la pseudo-bande interdite. Un effet semblable a été observé par Mihi et al.<sup>9</sup> pour des CPC dont la surface est recouverte par une couche mince diélectrique. Les auteurs ont associé cela à un état photonique résonnant présent à la surface des cristaux. Cependant, les pics marqués d'un astérisque pouvant être par ailleurs indexés comme des franges FP, leur origine demeure incertaine et mérite d'être analysée plus en profondeur.

#### 4. Dépôt alterné de couches de particules de tailles différentes



**Figure 8.** Vues de côté en MEB des cristaux colloïdaux : **a)**  $((385 \text{ nm})_1/(590 \text{ nm})_1)_3$  ; **b)**  $((590 \text{ nm})_1/(385 \text{ nm})_1)_3$ .

En alternant la déposition de couches de particules de silice de 590 nm et 385 nm, nous avons également fabriqué des cristaux colloïdaux de type  $((385 \text{ nm})_1/(590 \text{ nm})_1)_n$  et  $((590 \text{ nm})_1/(385 \text{ nm})_1)_n$ . La **Figure 8** montre des vues de côté d'hétérostructures correspondant au cas  $n=3$ . En dépit de la complexité de leur architecture, ces matériaux présentent une organisation uniforme sur de grandes distances. Selon la normale au substrat, ils peuvent être assimilés à des cristaux photoniques 1D ayant une sous-structure 2D au sein de chaque couche. Cette géométrie est similaire à celle des miroirs diélectriques à profil d'indice périodique (filtres rugates), qui sont des couches minces où l'indice de réfraction varie périodiquement et continûment selon la normale au substrat.<sup>10</sup> Ces hétérostructures peuvent ainsi trouver des applications dans le domaine des couches minces pour l'interférence optique.



**Figure 9.** Spectres proche IR des cristaux colloïdaux multicouches  $((385 \text{ nm})_1/(590 \text{ nm})_1)_3$  (courbe en pointillés) et  $((590 \text{ nm})_1/(385 \text{ nm})_1)_3$  (courbe pleine).

Les spectres proche IR de ces systèmes (**Figure 9**) mettent en évidence cinq oscillations principales vers 750, 940, 1160, 1510 et 2250 nm. Une fois encore, l'ordre d'empilement a une forte influence sur les propriétés optiques des matériaux. L'origine de ces oscillations n'est à ce jour pas encore identifiée. Elles ne semblent pas correspondre à des franges FP, l'indexation de leur position ne permettant pas de remonter à l'épaisseur totale des matériaux. Nous pouvons cependant évoquer l'existence probable d'un couplage complexe entre les diffractions 2D de l'onde incidente par les différentes couches alternées de particules.

## 5. Conclusion

Nous avons reporté l'élaboration d'hétérostructures multicouches où chaque cristal constitutif possède une épaisseur contrôlée à la couche près. En augmentant le nombre de couches de particules déposées sur un cristal de sphères de diamètre inférieur, nous avons montré que les propriétés optiques des matériaux résultants peuvent être précisément modulées. Nous avons aussi démontré que des hétérostructures présentant une épaisseur identique mais un ordre d'empilement inverse ont des propriétés photoniques différentes. Des structures consistant en une alternance de couches de particules de diamètres différents ont été également élaborées. L'ensemble des résultats obtenus met en évidence la possibilité de générer de nouvelles propriétés photoniques et de les contrôler en jouant sur l'architecture des matériaux.

En perspective, il faudrait modéliser les propriétés optiques des hétérostructures à l'aide par exemple des méthodes de l'approximation d'onde scalaire<sup>11</sup> ou des matrices de transfert,<sup>12</sup> afin de mieux comprendre leur dépendance vis-à-vis de l'ordre d'empilement.

Nous allons poursuivre notre étude dans le prochain chapitre en étudiant l'influence de l'insertion de défauts planaires au sein de CPC sur leurs propriétés optiques.

## Références

1. Istrate, E.; Sargent, E. H. Photonic Crystal Heterostructures-Resonant Tunelling, Waveguides and Filters *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* **2002**, 4, S242.
2. Jiang, P.; Ostojic, G. N.; Narat, R.; Mittleman, D. M.; Colvin, V. L. The Fabrication and Bandgap Engineering of Photonic Multilayers *Adv. Mater.* **2001**, 13, 389.
3. Wong, S.; Kitaev, V.; Ozin, G. A. Colloidal Crystal Films: Advances in Universality and Perfection *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 15589.
4. Yan, Q.; Zhao, X. S.; Zhou, Z. Fabrication of Colloidal Crystal Heterostructures Using a Horizontal Deposition Method *J. Cryst. Growth* **2006**, 288, 205.
5. Egen, M.; Voss, R.; Griesebock, B.; Zentel, R. Heterostructures of Polymer Photonic Crystal Films *Chem. Mater.* **2003**, 15, 3786.
6. Rengarajan, R.; Jiang, P.; Larrabee, D. C.; Colvin, V. L.; Mittleman, D. M. Colloidal Photonic Superlattices *Phys. Rev. B* **2001**, 64, 205103.
7. Galisteo-López, J. F.; Palacios-Lidón, E.; Castillo-Martínez, E.; López, C. Optical Study of the Pseudogap in Thickness and Orientation Controlled Artificial Opals *Phys. Rev. B* **2003**, 68, 115109.
8. Galisteo-López, J. F.; López, C. High Energy Optical Response of Artificial Opals *Phys. Rev. B* **2004**, 70, 035108.
9. Mihi, A.; Miguez, H.; Rodriguez, I.; Rubio, S.; Meseguer, F. Surface Resonant Modes in Colloidal Photonic Crystals *Phys. Rev. B* **2005**, 71, 125131.
10. Southwell, W. H. Extended-Bandwidth Reflector Designs by Using Wavelets *Appl. Opt.* **1997**, 36, 314.
11. Shung, K. W.-K.; Tsai, Y. C. Surface Effects and Band Measurements in Photonic Crystals *Phys. Rev. B* **1993**, 48, 11265.
12. Pendry, J. B.; Mackinnon, A. Calculation of Photon Dispersion-Relations *Phys. Rev. Lett.* **1992**, 69, 2772.





## **Chapitre 4**

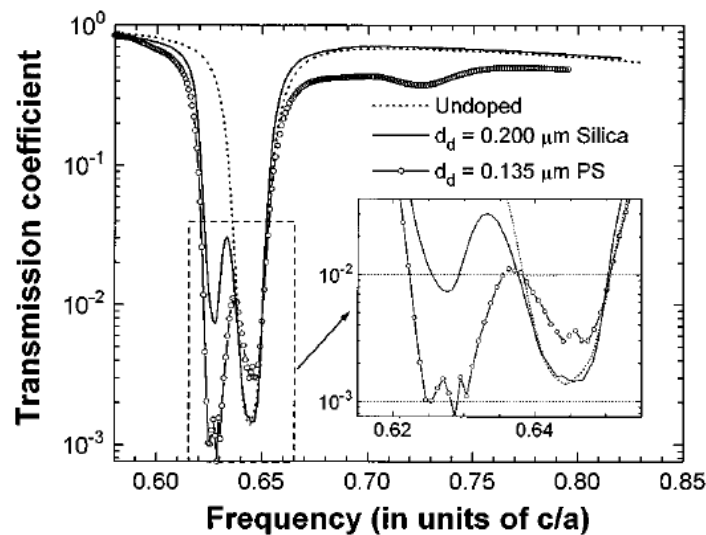
# **Insertion contrôlée de défauts planaires**



## 1. Introduction

La majorité des applications des CP requiert l'incorporation précise de défauts extrinsèques. Ces défauts brisent la périodicité du cristal, créant des états permis dans la bande interdite photonique. Ainsi, la lumière couplée à ces états peut être localisée à l'intérieur des sites de défauts et être manipulée par la géométrie et le placement de ces derniers. L'élaboration contrôlée de défauts extrinsèques à l'intérieur de CPC est de ce fait un domaine de recherche particulièrement dynamique. Des avancées considérables ont été réalisées durant ces cinq dernières années dans le développement de méthodes permettant d'insérer des défauts ponctuels, uni- ou bidimensionnels à l'intérieur des CPC.

### 1.1. Défauts ponctuels

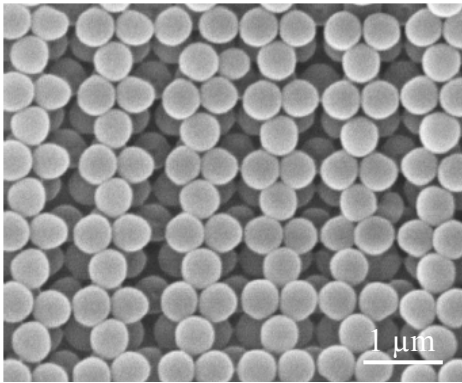


**Figure 1.** Spectres proche IR d'un cristal de référence non dopé de particules de polystyrène de 173 nm (courbe en pointillés) et d'un cristal similaire dopé avec des particules de silice de 200 nm (courbe continue) ou des particules de polystyrène de 135 nm (courbe continue avec des cercles).

La première incorporation intentionnelle de défauts extrinsèques au sein de cristaux colloïdaux a été accomplie par Pradhan et al.,<sup>1</sup> en dopant des suspensions colloïdales avec des microsphères de taille et de constante diélectrique différentes. Ces impuretés ponctuelles engendrent l'apparition d'un mode de défaut dans la bande interdite photonique, qui se traduit par l'apparition d'un maximum de l'intensité transmise. La position de ce mode de défaut,

appelé aussi bande passante, peut être contrôlée par le volume ou l'indice de réfraction des impuretés colloïdales (**Figure 1**). D'autres études portant sur le dopage de CPC ont permis d'observer une réduction de l'intensité de la bande interdite avec l'augmentation de la concentration en impuretés, toutefois sans formation de modes de défaut.<sup>2,3</sup>

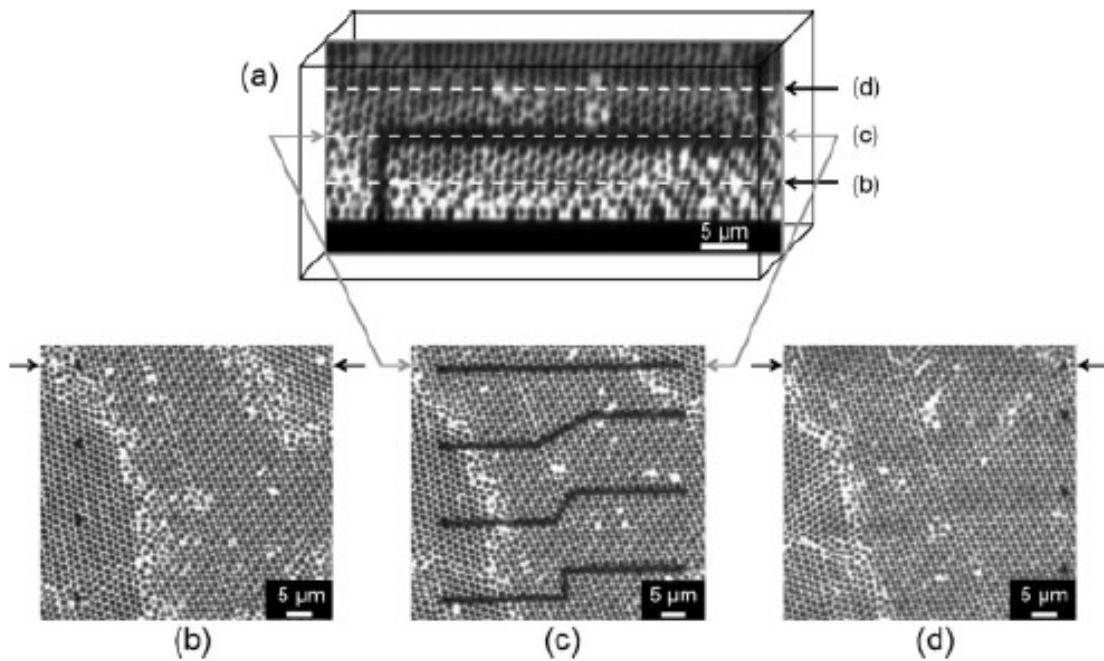
Des équipes de recherche ont couplé l'auto-assemblage de particules et des techniques lithographiques afin de contrôler précisément le placement de défauts ponctuels au sein des structures.<sup>4,5</sup> Certaines sphères de la couche supérieure d'un CPC de sphères de PMMA ont été soumises à un faisceau d'électrons. L'élimination sélective des sphères exposées permet l'obtention d'un réseau de cavités ponctuelles (**Figure 2**). Les auteurs ont de plus proposé qu'un cristal additionnel pouvait être déposé sur la structure avant élimination des billes exposées.<sup>4</sup> Néanmoins les propriétés optiques des matériaux réalisés n'ont pas été étudiées.



**Figure 2.** Réseau rectangulaire de défauts ponctuels à la surface d'un cristal colloïdal de particules de PMMA (le paramètre du réseau est de 498 nm).<sup>4</sup>

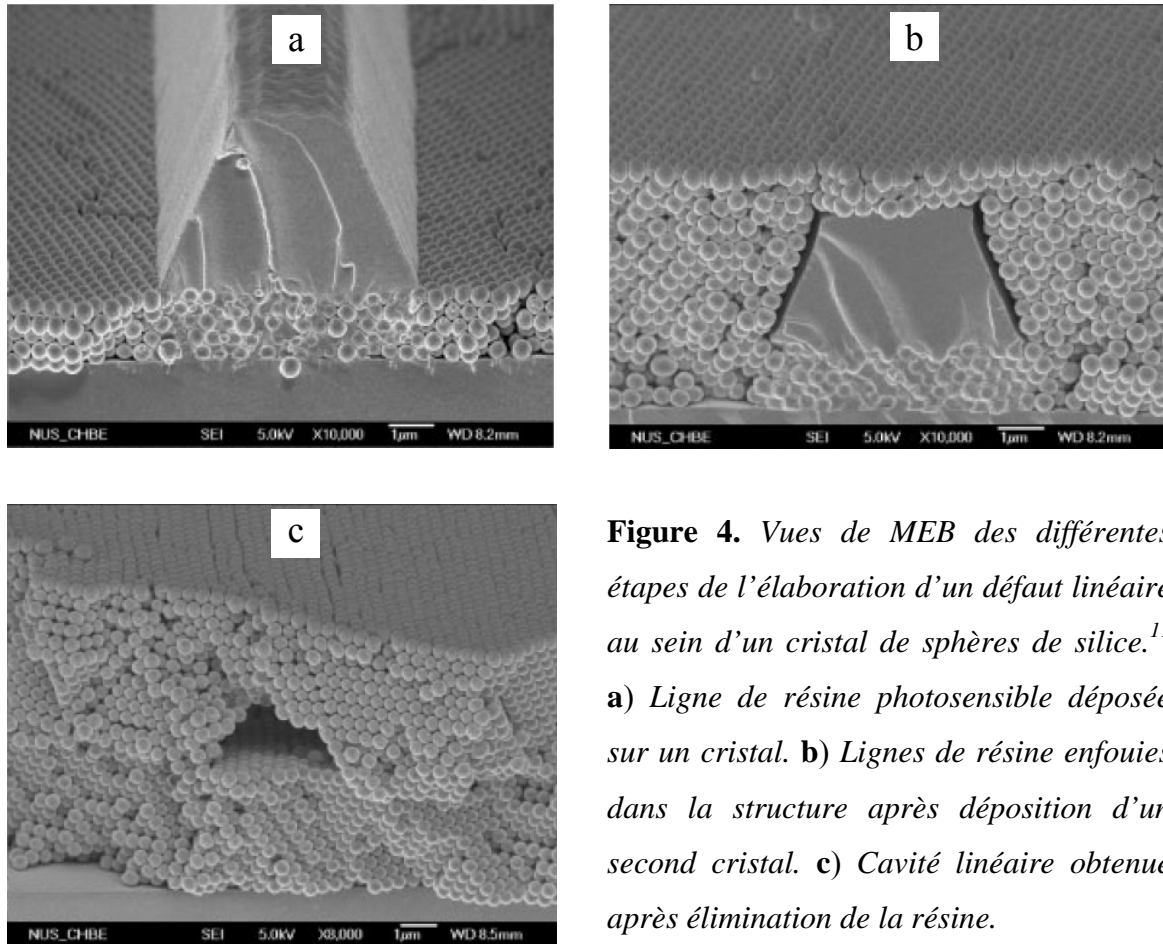
## 1.2. Défauts linéaires

Des procédures nécessitant de nombreuses étapes ont été développées pour fabriquer des lignes de défauts enfouies dans des CPC. L'équipe du professeur Braun<sup>6,7</sup> a développé une méthode basée sur l'infiltration de CPC de particules de silice avec un mélange de monomère et d'initiateur photosensible. Une réaction de polymérisation est induite localement grâce à un laser confocal. La matière non polymérisée est ensuite éliminée afin de créer un réseau linéaire polymère dont les dimensions et l'enfouissement au sein des CPC sont parfaitement contrôlés (**Figure 3**). Plus récemment, Jun et al.<sup>8</sup> ont utilisé une méthode similaire pour fabriquer des cavités linéaires à l'intérieur d'une opale inverse en silicium.



**Figure 3.** Images de microscopie confocale d'un guide d'onde fabriqué par photolithographie à l'intérieur d'un CPC. **a)** Vue de côté montrant le défaut linéaire à l'intérieur de la structure. **b-d)** Vues de dessus de différents plans du cristal, indiqués en **a)**.<sup>7</sup>

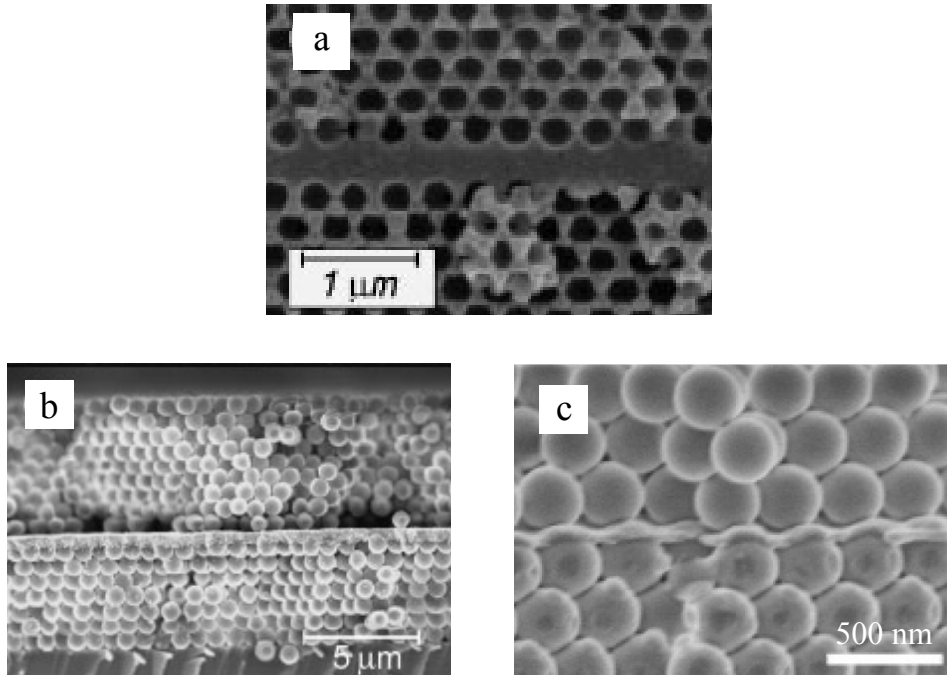
D'autres équipes de recherche se sont intéressées à l'utilisation de la photolithographie conventionnelle pour créer des cavités linéaires au sein de CPC.<sup>9-12</sup> Comme le montre la **Figure 4**, la procédure consiste à « enregistrer » un réseau de lignes dans une couche de résine photosensible préalablement déposée sur la surface d'un CPC. Après élimination des zones irradiées, un second cristal est déposé afin de confiner le réseau de lignes de résine au centre de la structure finale. Les lignes de résine sont par la suite sélectivement éliminées, induisant la formation de cavités d'air. Vekris et al.<sup>10</sup> ont démontré la présence d'un mode de défaut localisé au niveau de chaque cavité en mesurant les propriétés optiques perpendiculairement à chaque ligne.



**Figure 4.** Vues de MEB des différentes étapes de l'élaboration d'un défaut linéaire au sein d'un cristal de sphères de silice.<sup>11</sup>  
**a)** Ligne de résine photosensible déposée sur un cristal. **b)** Lignes de résine enfouies dans la structure après déposition d'un second cristal. **c)** Cavité linéaire obtenue après élimination de la résine.

### 1.3. Défauts planaires

Des efforts particuliers ont été entrepris afin d'élaborer des défauts planaires au sein de CPC. L'équipe du professeur Clays a ainsi déposé une monocouche de sphères de diamètre variable grâce à la technique LB entre deux CPC de particules de diamètres différents (nommées particules hôtes) élaborés par évaporation contrôlée.<sup>13,14</sup> Une méthode générale permettant l'insertion d'un défaut planaire diélectrique au sein d'une opale inverse grâce à un procédé CVD a également été rapportée.<sup>15,16</sup> Un CPC de sphères de PS est complètement infiltré avec de la silice par CVD jusqu'à créer une couche homogène de silice à la surface de l'opale. Un second CPC est ensuite déposé et infiltré. Le squelette polymère est finalement éliminé pour donner la structure présentée en **Figure 5a**. Dans une approche différente, des opales et des opales inverses ont été fabriquées en déposant une couche de particules de silice par spin-coating entre deux CPC de particules de PS, puis en infiltrant les matériaux avec de la silice et en éliminant les particules de PS.<sup>17</sup> Récemment, un plan de défauts constitué de petits agrégats de  $\text{TiO}_2$  a été élaboré au sein d'un CPC par spin-coating (**Figure 5b**).<sup>18</sup>



**Figure 5.** Clichés de MEB de CPC contenant un défaut planaire. **a)** Couche de silice insérée au sein d’une opale inverse de silice.<sup>15</sup> **b)** Couche de nanocristaux de  $\text{TiO}_2$  enfouie au sein d’un CPC de sphères de silice.<sup>18</sup> **c)** Multicouches de polyélectrolytes enfouies au sein d’un CPC de sphères de silice.<sup>20</sup>

Dans tous ces travaux, le défaut 2D entraîne l’apparition d’une bande passante au sein de la bande interdite, associée à un mode photonique résonant localisé au niveau du plan de défaut. La position de la bande passante peut être précisément contrôlée par l’épaisseur du défaut.<sup>13,15,16</sup> Une autre façon de la moduler est de créer un défaut planaire « actif », comme l’a proposé l’équipe du professeur Ozin.<sup>19-23</sup> En insérant des multicouches de polyélectrolytes au sein de CPC (**Figure 5c**), dont l’épaisseur ou l’indice de réfraction varie réversiblement sous l’effet d’un stimulus externe, une modulation active de la position du mode de défaut au sein de la bande interdite est obtenue. Les auteurs ont rapporté, entre autres, l’insertion de couches de polyélectrolytes contenant des azobenzènes photo et thermosensibles<sup>20</sup> ou encore des polyferrocénylsilanes.<sup>21</sup> Dans ce dernier cas, l’épaisseur et l’indice de réfraction du défaut varient lors de l’oxydation ou de la réduction des unités ferrocènes.

Dans ce contexte, nous présentons dans ce chapitre l’insertion de couches de défauts planaires au sein de cristaux colloïdaux. Dans une première partie, nous allons insérer une couche de particules de silice au sein de CPC constitués de particules de silice de diamètres différents. Nous allons successivement étudier l’influence de l’épaisseur et de la position de



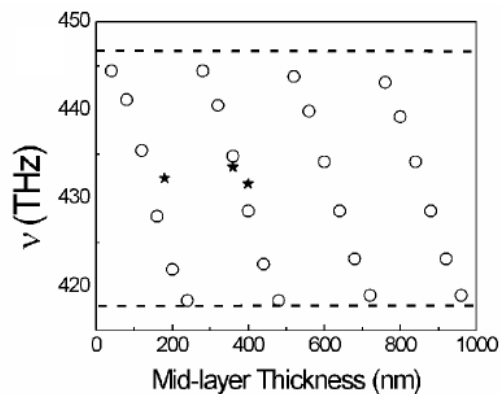
cette couche de défauts au sein des matériaux sur leurs propriétés optiques. L'insertion périodique de couches de défauts au sein de cristaux colloïdaux sera par la suite discutée.

Dans une deuxième partie, nous présenterons les résultats obtenus concernant l'insertion d'un défaut planaire de nature chimique différente de celle des particules du réseau hôte. Nous aborderons tour à tour l'enfouissement de couches moléculaires d'acide béhénique au sein d'un cristal de silice, d'une couche de particules de silice au sein d'un cristal de particules de PS, de couches de particules de PS au sein d'un cristal de particules de silice, puis d'une couche de particules de PUR@PDMS au sein d'un cristal de particules de silice.

## 2. Défauts planaires de même nature chimique

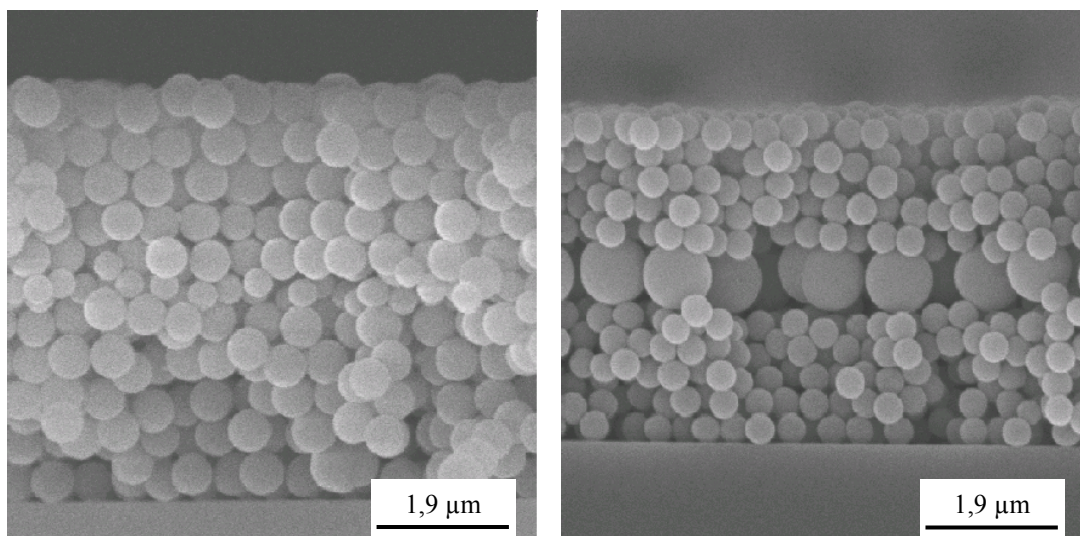
### 2.1. Influence de l'épaisseur de la couche de défauts

Wostyn et al.<sup>13</sup> ont récemment brisé la périodicité de CPC en insérant une couche de particules plus grosses que les particules constituant les matériaux hôtes. Les auteurs ont montré que la position du mode de défaut dans la bande interdite varie continuellement vers les grandes longueurs d'onde quand le diamètre des particules de la couche de défaut augmente. Tétreault et al.<sup>15</sup> et Palacios-Lidon et al.<sup>16</sup> ont observé un comportement identique en étudiant des CPC constitués d'une couche de silice enfouie entre deux opales inverses de silice. En accord avec les résultats théoriques issus d'une simulation basée sur la méthode de l'approximation d'onde scalaire,<sup>24</sup> ils ont de plus mis en évidence que la position du mode de défaut varie périodiquement au sein de la bande interdite en fonction de l'épaisseur du défaut planaire, comme le montre la **Figure 6**.



**Figure 6.** Simulation de la position de l'état de défaut (cercles) en fonction de l'épaisseur d'une couche de silice enfouie entre deux opales inverses de silice.<sup>15</sup> Les étoiles représentent les valeurs expérimentales observées. Les lignes en tirets indiquent les positions des bords de la bande interdite.

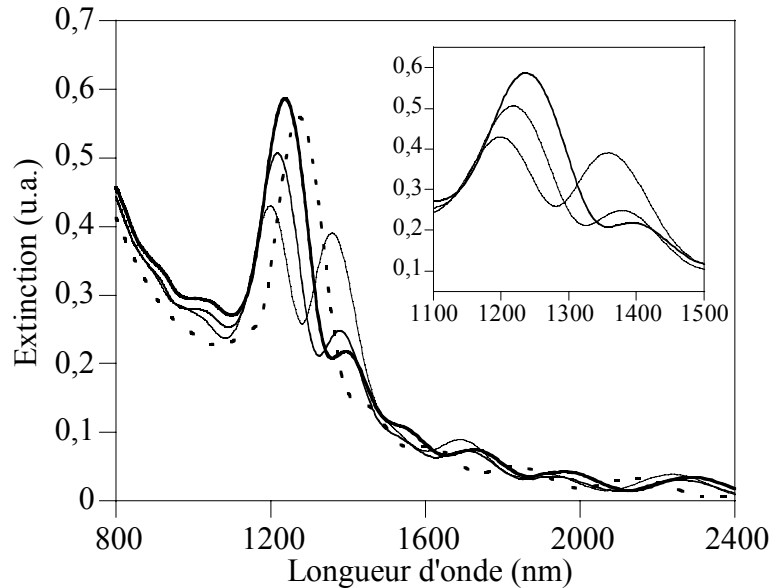
Dans ce paragraphe, notre but est de compléter les travaux précédents pour vérifier si la variation périodique de la position de l'état de défaut peut être transposée à des structures élaborées uniquement avec des particules colloïdales. Pour cela, nous avons élaboré des CPC avec des particules de silice grâce à la technique LB, en changeant systématiquement la taille des particules hôtes et de celles constituant la couche de défaut. Nous décrivons les cristaux multicouches toujours en listant le diamètre des sphères de bas en haut. Les matériaux des **Figures 7a** et **7b** sont ainsi référencés  $(590)_5/(390)_1/(590)_5$  et  $(390)_5/(980)_1/(390)_5$ . Dans les deux cas, la précision de la localisation de la couche de défauts et la bonne qualité des édifices sont visibles.



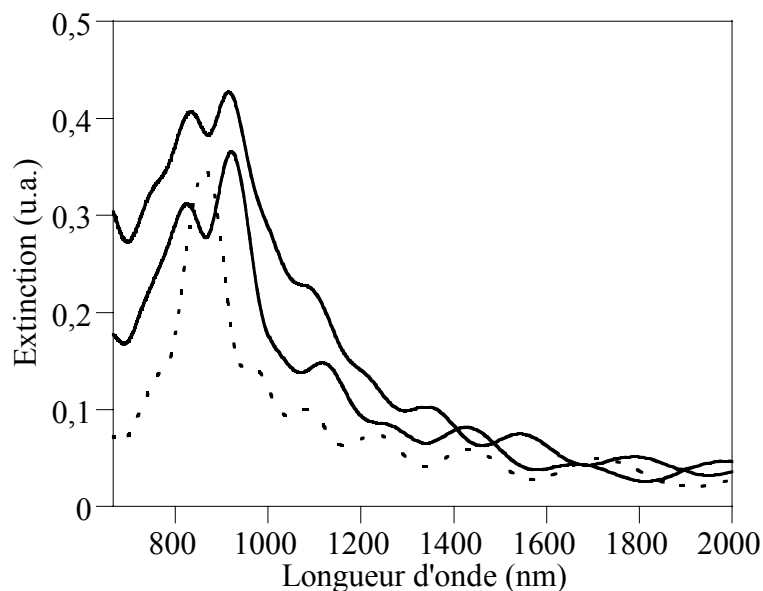
**Figure 7.** Vues de côté en MEB de cristaux colloïdaux  $(590)_5/(390)_1/(590)_5$  (a) et  $(390)_5/(980)_1/(390)_5$  (b).

Les spectres proche IR de la **Figure 8** indiquent que l'insertion d'une couche de petites particules (290 nm, 390 nm et 460 nm) entre deux opales de sphères plus larges (590 nm) entraîne l'apparition d'un minimum de l'absorbance au sein du pic de diffraction de Bragg. Cette bande passante est la signature d'un mode de défaut accepteur, dont la position varie continûment vers les grandes longueurs d'onde, quand le diamètre des particules de la couche de défaut augmente. La comparaison des spectres des structures comportant un défaut planaire avec celui du cristal de référence  $(590 \text{ nm})_{10}$  met en évidence un élargissement sensible de la bande interdite, ceci étant en accord avec les résultats obtenus dans le cas du dopage de suspensions colloïdales avec des microsphères de taille et de constante diélectrique différentes.<sup>1</sup> L'augmentation de l'absorbance à des longueurs d'ondes inférieures à 1100 nm

dans les spectres des matériaux comportant un plan de défaut est identique à celle du spectre du cristal de référence. Ceci indique que l'insertion d'une couche de petites particules n'altère pas la qualité cristalline du CPC supérieur en générant des défauts non intentionnels.

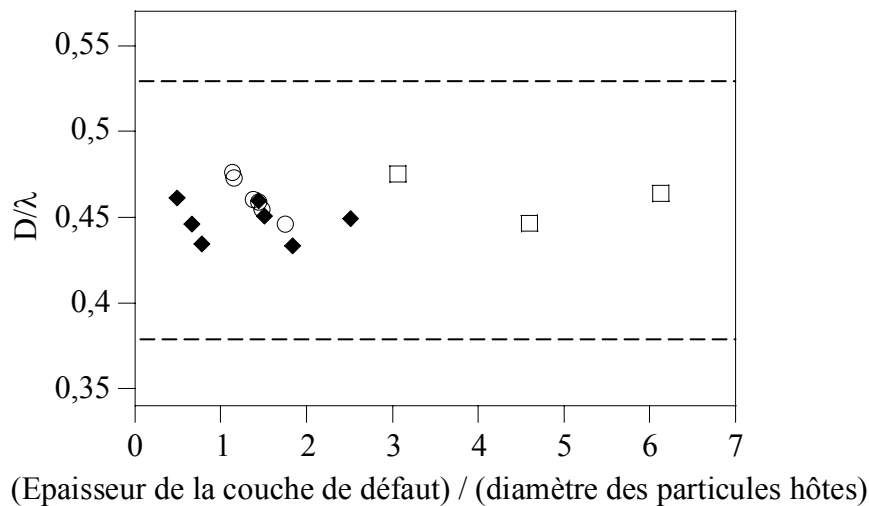


**Figure 8.** Spectres proche IR de 10 couches de particules de 590 nm de diamètre (courbe en pointillés) et de cristaux colloïdaux  $(590)_5/(460)_1/(590)_5$ ,  $(590)_5/(390)_1/(590)_5$  et  $(590)_5/(290)_1/(590)_5$  (courbes pleines, de haut en bas). L'encart montre un agrandissement de la zone spectrale correspondant aux bandes interdites.



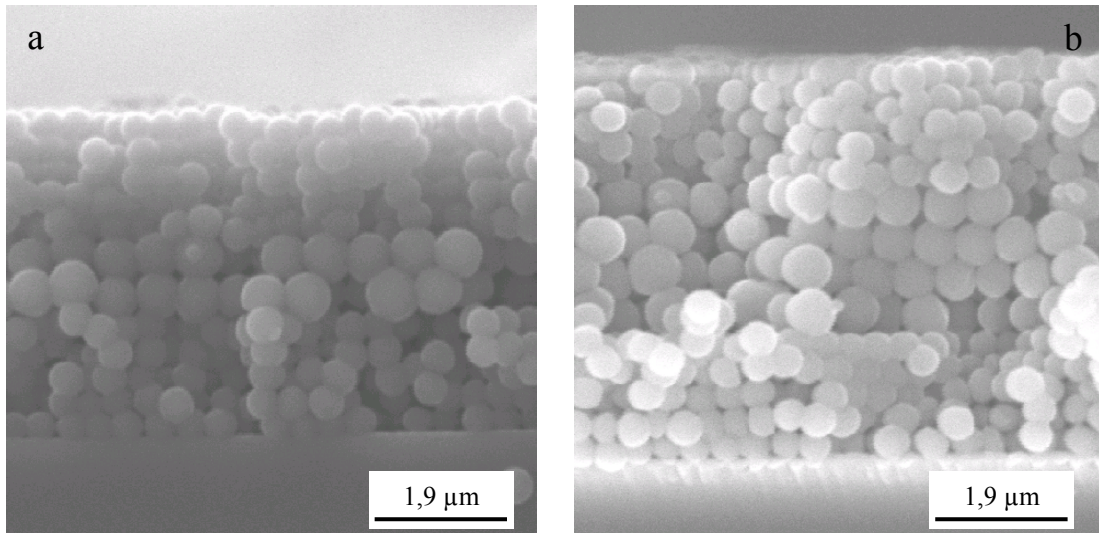
**Figure 9.** Spectres proche IR de 10 couches de particules de 390 nm de diamètre (courbe en pointillés) et de cristaux colloïdaux  $(390)_5/(980)_1/(390)_5$  et  $(390)_5/(590)_1/(390)_5$  (courbes pleines, de haut en bas).

Au contraire, la **Figure 9** montre que la présence d'une couche de grosses particules entre deux CPC de particules plus petites génère du désordre dans le CPC supérieur, la largeur de la bande interdite et l'absorbance à des longueurs d'ondes inférieures à 700 nm étant plus grandes que celles du cristal de référence  $(390\text{ nm})_{10}$ . Il est intéressant de noter que la position de la bande passante est identique (vers 870 nm) et centrée au milieu de la bande interdite dans les spectres des cristaux  $(390)_5/(590)_1/(390)_5$  et  $(390)_5/(980)_1/(390)_5$ . Comme ces deux matériaux ont été fabriqués de façon à ce que la différence entre les valeurs du rapport (R) de l'épaisseur de la couche de défauts\* divisée par le diamètre des particules hôtes soit égale à 1 ( $590/390 = 1,51$  et  $980/390 = 2,51$ ), on peut supposer que la position du mode de défaut varie périodiquement en fonction de R. Ceci est confirmé à la lecture de la **Figure 10**, qui met en évidence le bon accord entre l'ensemble de nos résultats (losanges) et ceux obtenus par Wostyn et al.<sup>13</sup> (cercles).

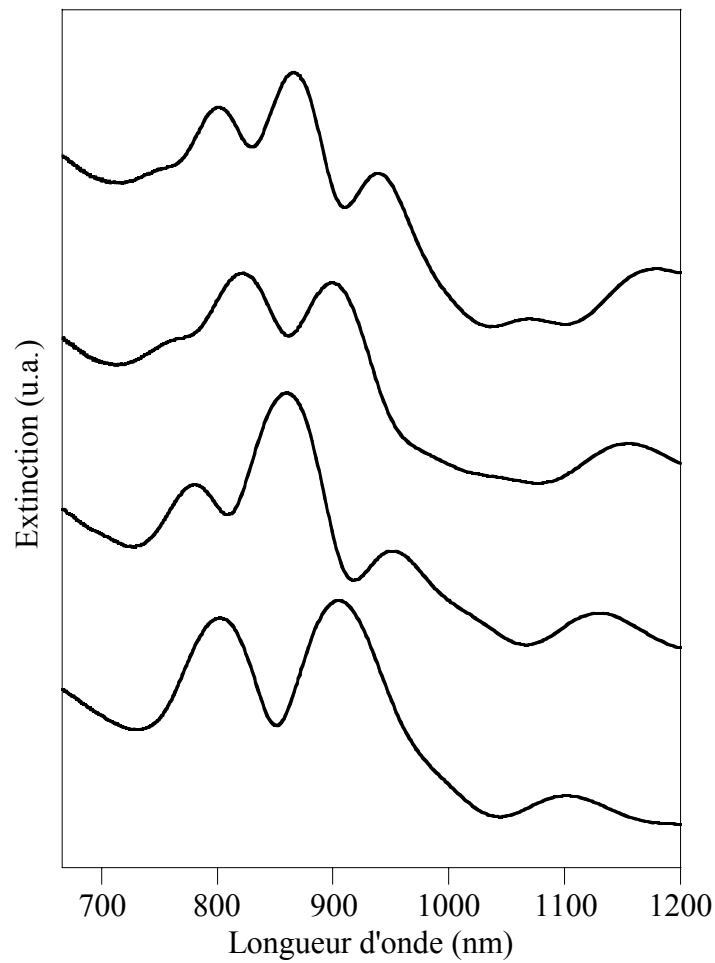


**Figure 10.** Position du mode de défaut (normalisée par le diamètre  $D$  des particules hôtes) en fonction de  $R$ , dans le cas des CPCs contenant une monocouche de défauts (les losanges indiquent nos résultats et les cercles ceux de Wostyn et al.<sup>13</sup>) et pour des CPC contenant de 2 à 4 couches de défauts (carrés, de la gauche vers la droite). Les lignes en tirets indiquent les positions des bords de la bande interdite.

\* L'épaisseur de la couche de défauts est calculée suivant la relation  $\theta_{\text{défaut}} = D(1 + (N - 1)\sqrt{2/3})$ ,  $N$  étant le nombre de couches de particules de diamètre  $D$ .



**Figure 11.** Vues de côté de MEB de cristaux colloïdaux  $(390\text{ nm})_5/(590\text{ nm})_2/(390\text{ nm})_5$  (a) et  $(390\text{ nm})_5/(590\text{ nm})_4/(390\text{ nm})_5$  (b).



**Figure 12.** Spectres proche IR de cristaux colloïdaux  $(385\text{ nm})_5/(590\text{ nm})_1/(385\text{ nm})_5$ ;  $(385\text{ nm})_5/(590\text{ nm})_2/(385\text{ nm})_5$ ;  $(385\text{ nm})_5/(590\text{ nm})_3/(385\text{ nm})_5$  et  $(385\text{ nm})_5/(590\text{ nm})_4/(385\text{ nm})_5$  (de bas en haut).

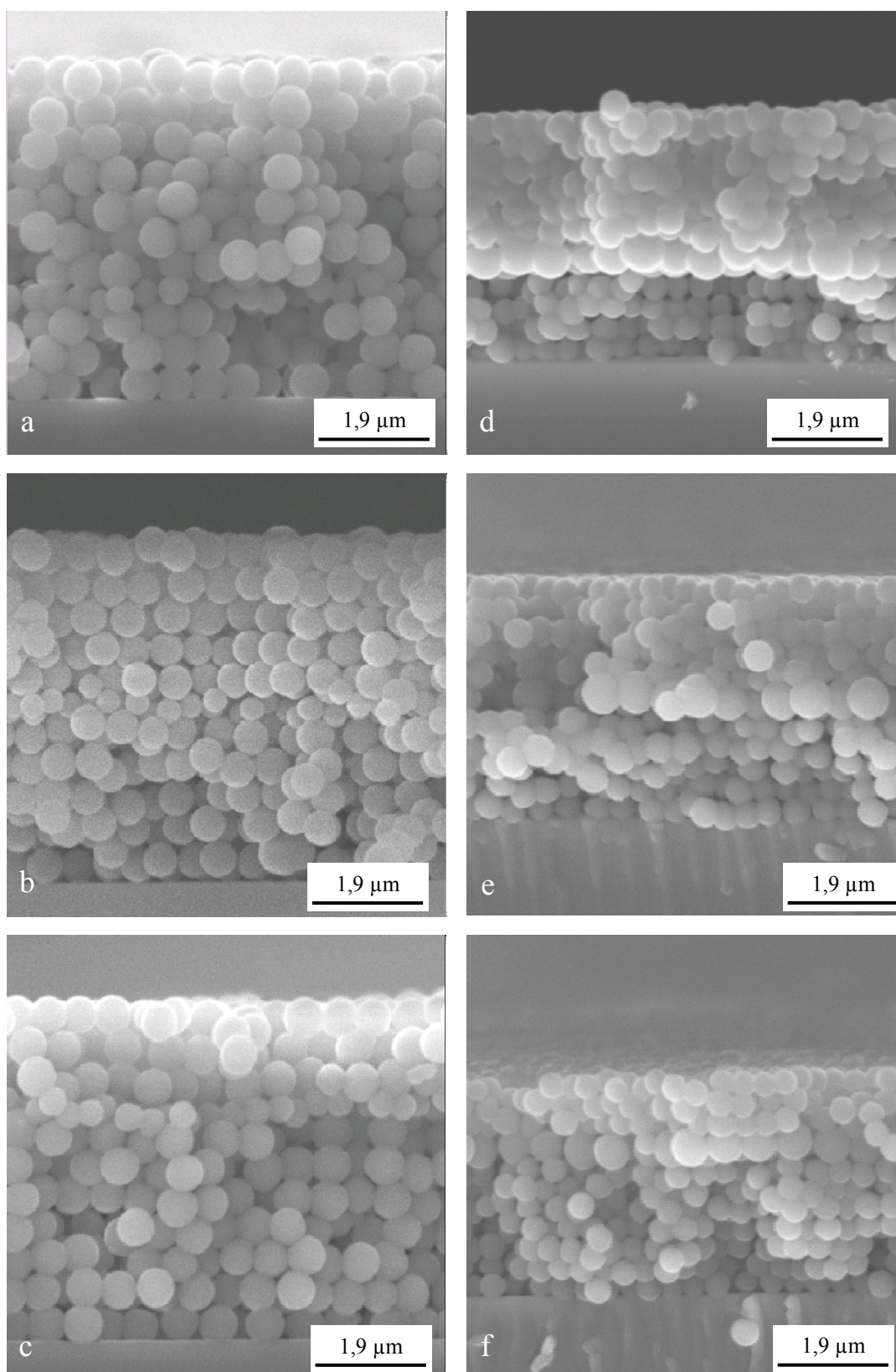
Une autre voie permettant d'étudier la variation de la position du mode de défaut en fonction de la valeur de R est de jouer sur le nombre de couches de défauts. Nous avons ainsi élaboré une série de cristaux  $(390 \text{ nm})_5/(590 \text{ nm})_n/(390 \text{ nm})_5$ , avec  $n = 2, 3, 4$ . Dans cette série, R est respectivement égal à 3,02 ; 4,53 ; 6,05. Des vues de côtés de MEB des cristaux  $(390 \text{ nm})_5/(590 \text{ nm})_2/(390 \text{ nm})_5$  et  $(390 \text{ nm})_5/(590 \text{ nm})_4/(390 \text{ nm})_5$  sont présentées à la **Figure 11**. Les spectres de transmission proche IR (**Figure 12**) mettent en évidence un effet pair / impair, dans la mesure où la position de la bande passante coïncide lorsque  $n = 1 / n = 3$  (vers 870 nm) et pour  $n = 2 / n = 4$  (vers 820 nm). Nous pouvons donc en conclure une nouvelle fois que la position du mode de défaut varie périodiquement avec R, comme le montre la **Figure 10** (symboles : carrés évidés).

## 2.2. Influence de la position de la couche de défauts

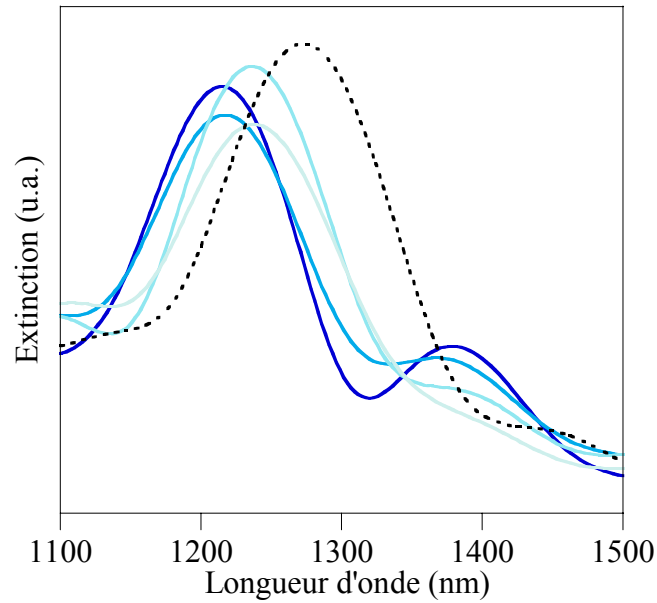
Dans tous les matériaux précédents, le défaut planaire est inséré entre deux CPC constitués par un nombre identique de couches de particules. De cette façon, la largeur du pic de Bragg des deux cristaux est la même, ce qui contribue à améliorer les performances de la couche de défauts en tant que cavité.<sup>16</sup> Dans ce paragraphe, nous allons étudier l'influence de la position de la couche de défauts au sein de CPC. Nous avons élaboré deux séries de matériaux  $(590 \text{ nm})_x/(390 \text{ nm})_1/(590 \text{ nm})_{10-x}$  et  $(390 \text{ nm})_x/(590 \text{ nm})_1/(390 \text{ nm})_{10-x}$ , avec x allant de 2 à 8.

Tous ces matériaux ont une épaisseur globale identique, alors que les CPC positionnés en dessous et au dessus du défaut planaire diffèrent par leur nombre de couches. Les vues de côté de MEB regroupées dans la **Figure 13** montrent que la technique LB nous permet de contrôler très précisément la position du défaut au sein des matériaux, et ce quelle que soit la taille des particules utilisées.

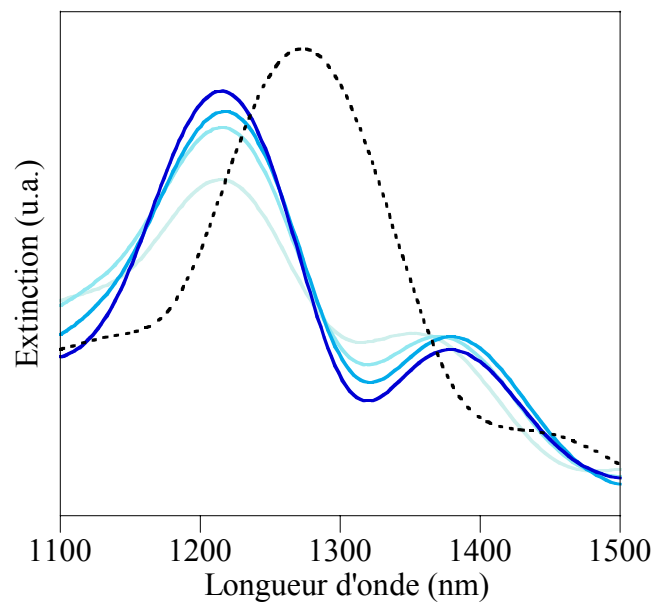
Les spectres proche IR des matériaux contenant une couche de défaut de particules plus petites (**Figures 14 et 15**) montrent une modulation de la bande interdite en fonction de la position de cette couche au sein des matériaux. En effet, la position de la bande passante « glisse » vers les plus faibles longueurs d'ondes quand l'enfouissement de la couche de défauts au sein des cristaux augmente. Son amplitude est maximale quand cette dernière est enfouie entre deux cristaux hôtes ayant la même épaisseur, comme prédit par Palacios-Lidon et al..<sup>16</sup>



**Figure 13.** Vues de côté de MEB de différents cristaux colloïdaux : **a)**  $(590\text{ nm})_3/(390\text{ nm})_1/(590\text{ nm})_7$  ; **b)**  $(590\text{ nm})_5/(390\text{ nm})_1/(590\text{ nm})_5$  ; **c)**  $(590\text{ nm})_7/(390\text{ nm})_1/(590\text{ nm})_3$  ; **d)**  $(390\text{ nm})_4/(590\text{ nm})_1/(390\text{ nm})_6$  ; **e)**  $(390\text{ nm})_5/(590\text{ nm})_1/(390\text{ nm})_5$  ; **f)**  $(390\text{ nm})_7/(590\text{ nm})_1/(390\text{ nm})_3$ .



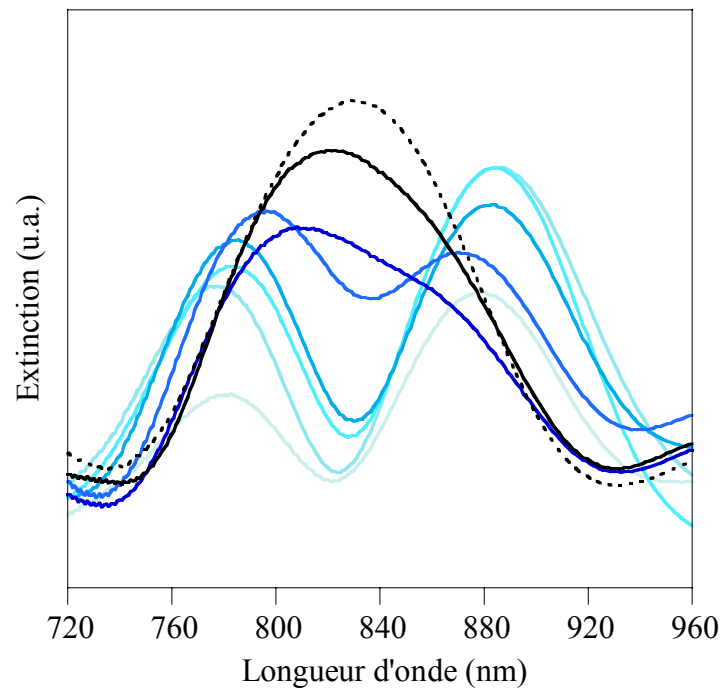
**Figure 14.** Spectres proche IR de 10 couches de particules de 590 nm de diamètre (courbe en pointillés) et de cristaux colloïdaux  $(590\text{ nm})_8/(390\text{ nm})_1/(590\text{ nm})_2$ ;  $(590\text{ nm})_7/(390\text{ nm})_1/(590\text{ nm})_3$ ;  $(590\text{ nm})_6/(390\text{ nm})_1/(590\text{ nm})_4$ ;  $(590\text{ nm})_5/(390\text{ nm})_1/(590\text{ nm})_5$  (de la courbe pleine la plus claire à la plus sombre).



**Figure 15.** Spectres proche IR de 10 couches de particules de 590 nm de diamètre (courbe en pointillés) et de cristaux colloïdaux  $(590\text{ nm})_2/(390\text{ nm})_1/(590\text{ nm})_8$ ;  $(590\text{ nm})_3/(390\text{ nm})_1/(590\text{ nm})_7$ ;  $(590\text{ nm})_4/(390\text{ nm})_1/(590\text{ nm})_6$ ;  $(590\text{ nm})_5/(390\text{ nm})_1/(590\text{ nm})_5$  (de la courbe pleine la plus claire à la plus sombre).



Le cas des matériaux contenant une couche de défauts constituée de particules plus grosses que les particules « hôtes » est sensiblement différent. La **Figure 16** montre que l'augmentation du degré d'enfouissement du défaut planaire s'accompagne d'un déplacement de la position de la bande passante vers les faibles longueurs d'onde et d'une augmentation régulière de son amplitude.

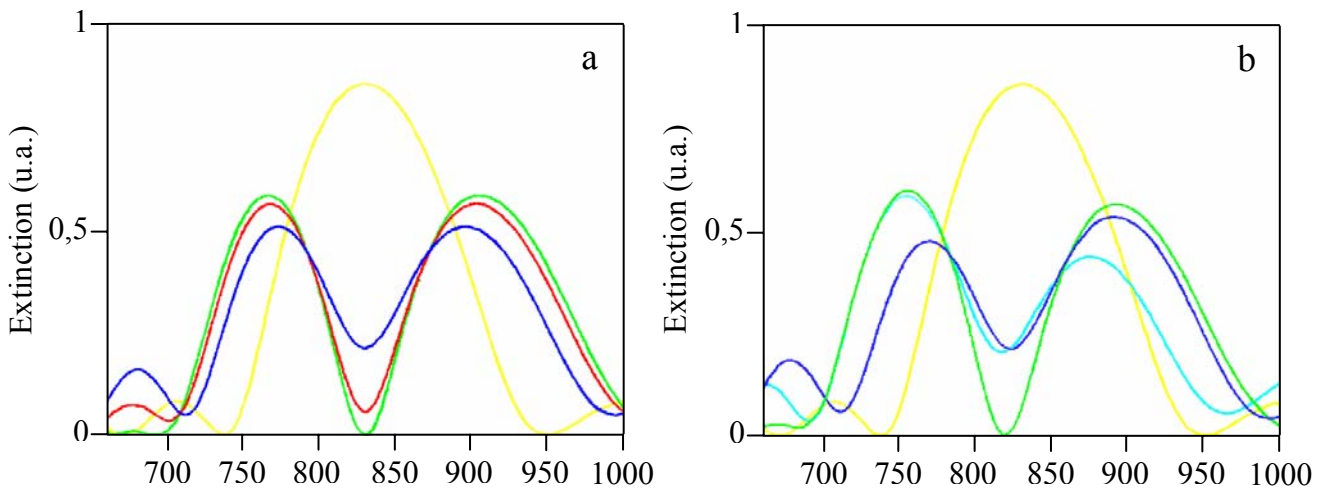


**Figure 16.** Spectres proche IR de 10 couches de particules de 390 nm de diamètre (courbe en pointillés) et de cristaux colloïdaux  $(390 \text{ nm})_8/(590 \text{ nm})_1/(390 \text{ nm})_2$ ;  $(390 \text{ nm})_7/(590 \text{ nm})_1/(390 \text{ nm})_3$ ;  $(390 \text{ nm})_6/(590 \text{ nm})_1/(390 \text{ nm})_4$ ;  $(390 \text{ nm})_5/(590 \text{ nm})_1/(390 \text{ nm})_5$ ;  $(390 \text{ nm})_4/(590 \text{ nm})_1/(390 \text{ nm})_6$ ;  $(390 \text{ nm})_3/(590 \text{ nm})_1/(390 \text{ nm})_7$ ;  $(390 \text{ nm})_2/(590 \text{ nm})_1/(390 \text{ nm})_8$  (de la courbe pleine la plus sombre à la plus claire).

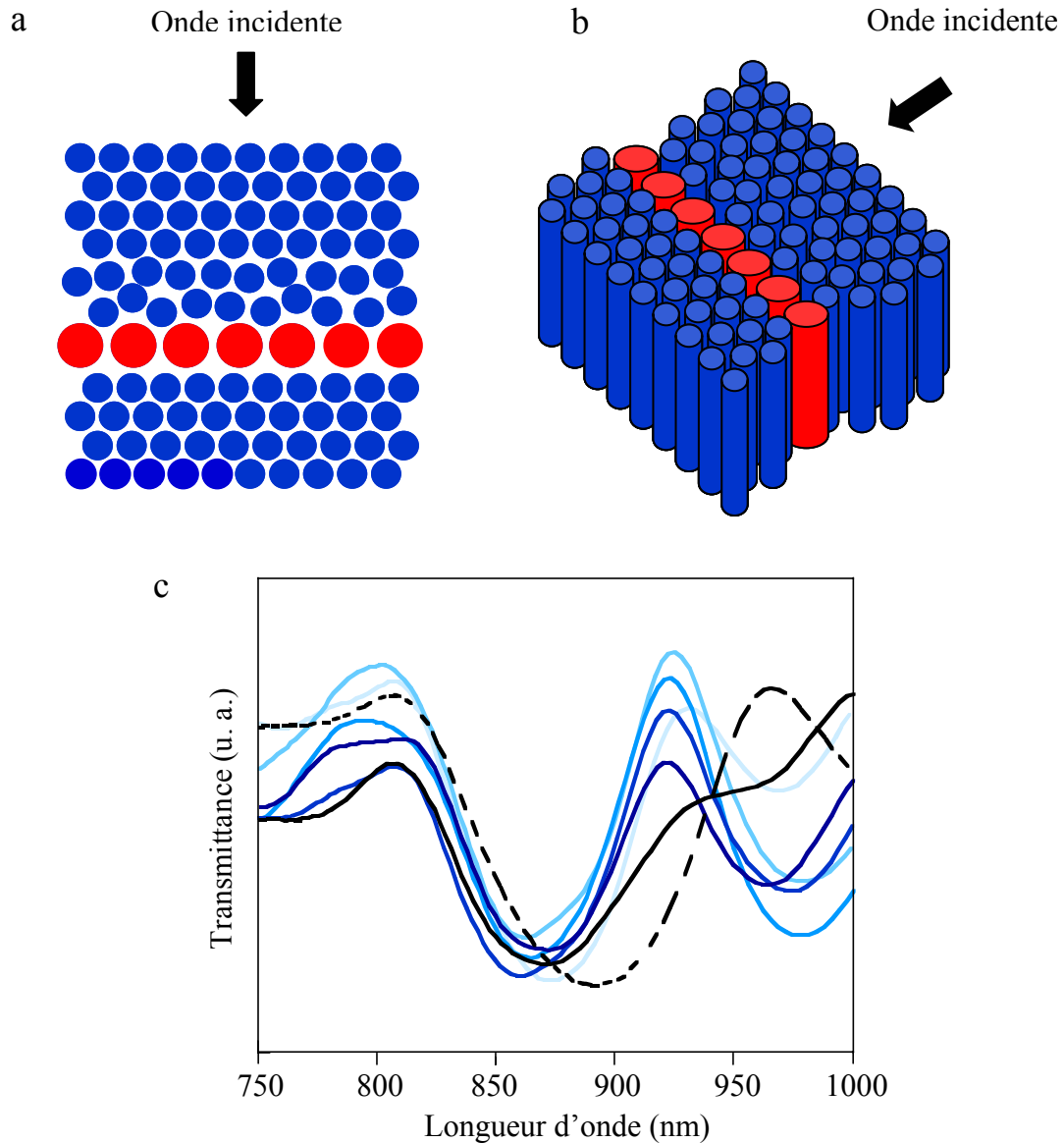
En collaboration avec Géraldine Guida et Jean Jacques Bonnefois, du Groupe d'Electromagnétisme Appliqué (GEA) de l'Université Paris X, nous avons utilisé deux modèles différents dans le but de comprendre l'influence de la position d'une telle couche de défauts sur les propriétés optiques des CPC.

La première méthode est basée sur un modèle 1D, dit « miroir de Bragg ». Une telle structure consiste en une alternance de couches planes de diélectrique, d'indices de réfraction différents et d'épaisseur  $\lambda/4$  (où  $\lambda$  représente la longueur d'onde guidée dans le matériau). Le défaut est matérialisé par une couche d'épaisseur  $\lambda/2$ , qui peut être insérée à différentes positions dans la structure. Les structures sont indexées de la façon suivante : une structure 4-

1-6 consiste en 4 couches d'épaisseur  $\lambda/4$ , puis une couche de défaut et 6 couches d'épaisseur  $\lambda/4$  (analogue du cristal  $(390\text{ nm})_4/(590\text{ nm})_1/(390\text{ nm})_6$ ). La **Figure 17a** montre les spectres d'absorbance simulés suivant ce modèle. Quand la position de la couche de défaut varie, le mode de défaut reste positionné à la même longueur d'onde dans la bande interdite. Son intensité est maximale quand la couche de défaut est en position médiane dans la structure (échantillon 5-1-5) et est identique pour des structures symétriques par rapport à la structure 5-1-5 (structures 3-1-7 et 7-1-3, par exemple). Ces résultats diffèrent des observations expérimentales, nous avons alors envisagé que la couche de défauts de grosses particules pouvait entraîner une dégradation de la périodicité des premières couches de petites billes « hôtes » déposées au-dessus d'elle, induisant ainsi une différence de facteur de remplissage des opales en dessous et au-dessus du défaut planaire. La **Figure 17b** montre les spectres d'absorbance simulés pour des structures 2-1-8 et 8-1-2 où les facteurs de remplissage des cristaux en dessous et au dessus de la couche de défauts diffèrent. Une légère asymétrie entre les deux spectres et un léger déplacement de la bande passante sont observés. En revanche la cavité est toujours optimale en position médiane. Une hypothèse est que la variation d'amplitude du mode de défaut dans le cas des CPC 3D peut être engendrée par un couplage entre la cavité et les ondes diffractées au sein de la structure 3D. Ceci ne peut être révélé que par un modèle ND (avec  $N>1$ ).



**Figure 17.** Simulations de spectres en transmission de réflecteurs de Bragg. **a)** Structure sans couches de défaut 10c (courbe jaune); Structures 2-1-8 et 8-1-2 (courbe bleue foncée); Structures 3-1-7 et 7-1-3 (courbe rouge); Structure 5-1-5 (courbe verte). **b)** Structure sans couches de défaut 10c (courbe jaune); Structure 5-1-5 (courbe verte); Structures 2-1-8 (courbe bleue claire) et 8-1-2 (courbe bleue foncée).



**Figure 18.** a) et b) Vues schématiques de dessus et de côté de la structure 2D dont les propriétés optiques ont été modélisées en tenant compte de la diffusion multiple. c) Simulations des spectres proche IR de 10 couches de cylindres de 390 nm de diamètre (courbe en pointillés) et des structures  $(390 \text{ nm})_8/(590 \text{ nm})_1/(390 \text{ nm})_2$  ;  $(390 \text{ nm})_7/(590 \text{ nm})_1/(390 \text{ nm})_3$  ;  $(390 \text{ nm})_6/(590 \text{ nm})_1/(390 \text{ nm})_4$  ;  $(390 \text{ nm})_5/(590 \text{ nm})_1/(390 \text{ nm})_5$  ;  $(390 \text{ nm})_4/(590 \text{ nm})_1/(390 \text{ nm})_6$  ;  $(390 \text{ nm})_2/(590 \text{ nm})_1/(390 \text{ nm})_8$  (de la courbe pleine la plus sombre à la plus claire).

Nous avons alors utilisé un modèle tenant compte de la diffusion multiple, employé au GEA pour simuler la réponse optique de CP 2D (des arrangements de cylindres diélectriques dans la plupart des cas).<sup>25</sup> L'approche développée consiste à décomposer, pour chaque cylindre, le champ électrique associé à une onde au sein d'un CP comme la somme du champ

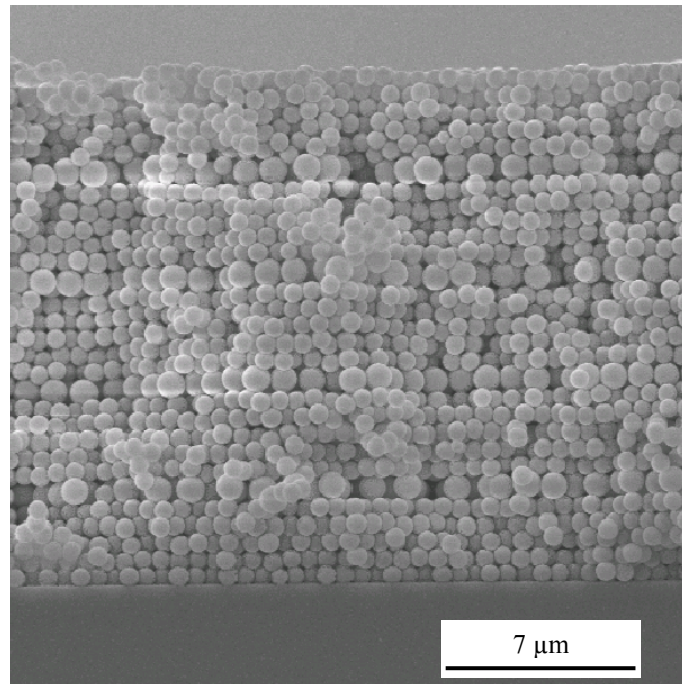
incident sur le cylindre et du champ diffusé par le cylindre. L'onde incidente est aussi décomposée sous la forme de la somme du champ incident illuminant le CP et des champs diffusés par les autres cylindres. En répétant le processus pour chaque cylindre et après un traitement mathématique adéquat, il est possible d'écrire le champ total et d'obtenir les cartes de champs et le spectre de transmission du matériau considéré, qui consiste en un réseau hexagonal de cylindres. L'indice et les diamètres des cylindres sont identiques à ceux des particules de silice employées pour élaborer les CPC. Le défaut est modélisé par une ligne de cylindres de diamètre supérieur au réseau hôte, dont la position au sein de la structure est parfaitement ajustable. La lumière illumine la structure de façon à traverser perpendiculairement la ligne de défauts, comme nous pouvons le voir sur les **Figure 18a et b**. Les structures sont indexées de la même façon que les CPC 3D que nous avons élaborés.

La dégradation de la périodicité des premières lignes situées au dessus de la ligne de défauts est modélisée par un arrangement désordonné des cylindres. La **Figure 18c** met en évidence une dissymétrie entre les spectres simulés comparable à celle observée sur les spectres expérimentaux de CPC 3D. La bande passante est maximale pour un enfouissement quasi-maximal. En revanche, sa position se déplace vers les grandes longueurs d'onde lorsque le nombre de lignes de cylindres « hôtes » déposés sur la ligne de défaut augmente. Ce désaccord entre simulation et expérience demeure incompris à ce jour. Ces résultats préliminaires méritent d'être complétés par une modélisation plus précise de la dégradation de la périodicité dans les couches situées au-dessus à la couche de défaut.

### 2.3. Influence du nombre de couches de défauts

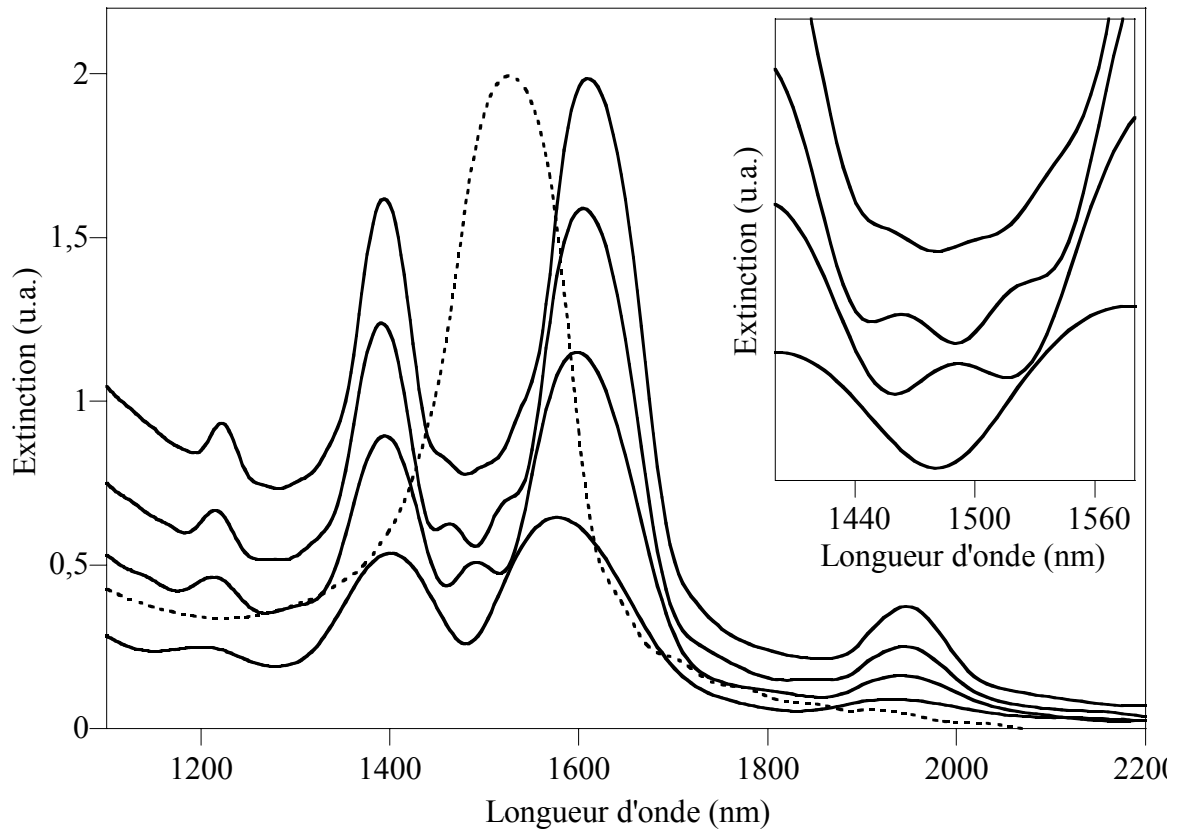
Une approche alternative pour créer des états photoniques permis dans la bande interdite de CPC consiste à élaborer des matériaux présentant plus d'un ordre de périodicité.<sup>26-</sup>  
<sup>28</sup> En effet, Istrate et al.<sup>26</sup> ont simulé les spectres en transmission d'hétérostructures constituées par une alternance périodique de deux cristaux de particules colloïdales d'indices de réfraction différents. Ces auteurs ont montré qu'une augmentation du nombre de périodes induit la formation d'une série d'états photoniques très rapprochés au sein de la bande interdite, qui forme finalement une mini-bande lorsque ce nombre devient très grand. Rengarajan et al.<sup>27</sup> ont quant à eux élaboré des hétérostructures en déposant séquentiellement des cristaux colloïdaux nommés A et B et constitués d'une dizaine de couches de particules de silice de diamètres différents. En plus de la périodicité de l'arrangement des particules au sein des cristaux A et B, les matériaux obtenus, appelés super-réseaux, sont caractérisés par une

deuxième périodicité due à l'alternance des sous-structures AB. Les auteurs ont observé la formation de mini-bandes due à un couplage entre l'arrangement cfc périodique des particules au sein de chaque sous-structure et la périodicité du super-réseau. Enfin, Yan et al.<sup>28</sup> ont rapporté l'élaboration de CPC multicouches présentant une structure « tas de bois ». Les matériaux présentent eux-aussi une double périodicité, la première provenant de l'arrangement périodique des particules dans chaque bâtonnet, et la seconde de l'arrangement périodique des bâtonnets.



**Figure 19.** *Vue de côté en MEB d'un cristal colloïdal A(BA)<sub>4</sub>. Chaque empilement A est constitué de 5 couches de particules de silice de 680 nm de diamètre et chaque couche de défaut B est constituée de particules de silice de 980 nm de diamètre.*

Nous avons élaboré grâce à la technique LB des CPC présentant de une à quatre couches de défauts périodiquement distribuées au sein des édifices. La **Figure 19** montre un cliché de MEB d'une hétérostructure A(BA)<sub>4</sub>. L'épaisseur totale du matériau est uniforme malgré la présence des couches de défauts B de grosses particules qui séparent périodiquement les sous-structures A. L'alternance des sous-structures A et B engendre un super-réseau, dont la période correspond à la somme des épaisseurs des sous-structures A et B. Ainsi, le matériau final présente deux périodicités suivant la normale au substrat : une correspondant à celle du super-réseau et une seconde due à l'arrangement des petites particules au sein de chaque sous-structure A.



**Figure 20.** Spectres proche IR de 25 couches de particules de 680 nm de diamètre (courbe en pointillés) et de cristaux colloïdaux  $A(BA)_n$  (courbes pleines ;  $n = 1, 2, 3, 4$ , de bas en haut). L'encart montre un agrandissement du domaine spectral correspondant à la bande interdite de chaque spectre.

La **Figure 20** montre les spectres proche IR des différents cristaux  $A(BA)_n$  ( $n = 1, 2, 3, 4$ ) et d'un cristal de référence constitué de 25 couches de particules de 680 nm. Ce dernier est caractérisé par une bande interdite très prononcée due à la diffraction de la lumière par les couches de billes parallèles au substrat. L'insertion des couches de défauts entraîne une forte modulation de la réponse optique des CPC. Dans le cas de la structure ABA, le défaut planaire induit une bande passante positionnée au milieu de la bande interdite,  $R$  étant égal à 1,5. En répétant le nombre de motifs (BA), l'intensité de la bande interdite augmente progressivement et la bande passante s'élargit. L'enfouissement périodique de défauts planaires est donc une méthode simple pour créer des CPC présentant un large mode de défaut, ce qui n'est pas possible avec une seule couche de défauts, comme l'ont mentionné Wostyn et al.<sup>13</sup>

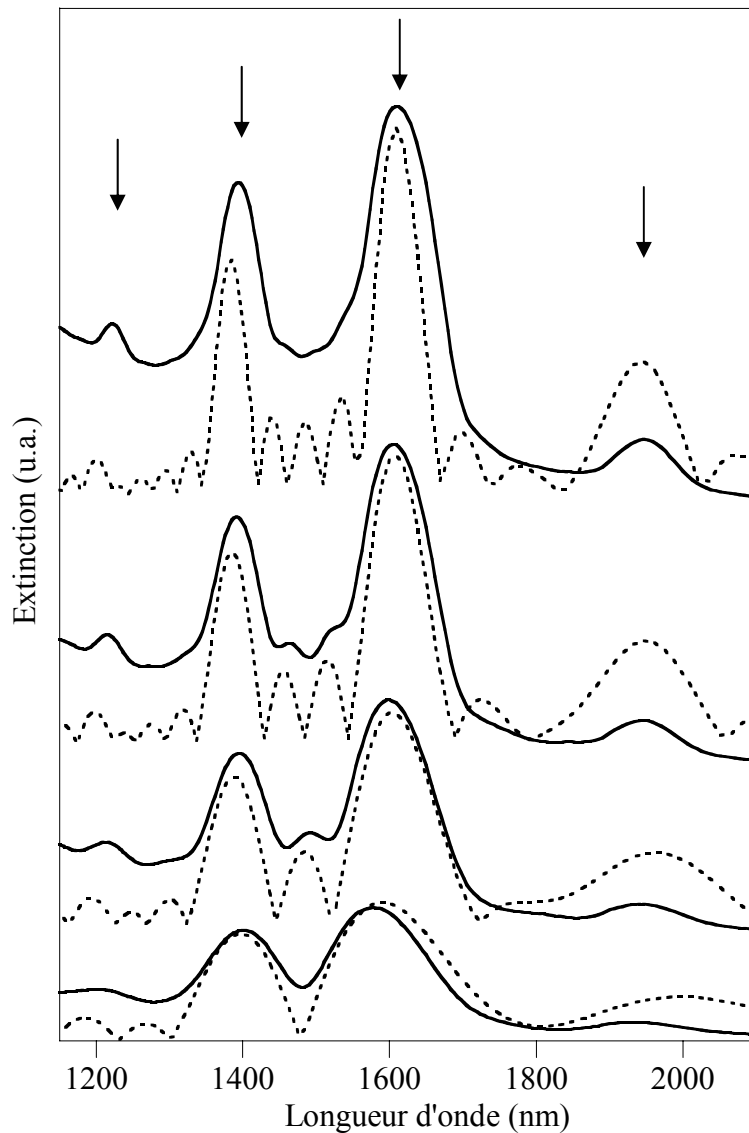
Une autre caractéristique intéressante est l'apparition d'oscillations bien définies au sein de la bande passante, dont le nombre est égal au nombre de couches de défauts (encart de la **Figure 20**). Deux pics, dont l'intensité augmente après chaque étape de la fabrication de l'hétérostructure sont également visibles vers 1220 nm et 1945 nm.

Dans le but de comprendre le comportement optique des matériaux, nous avons employé une procédure issue de la physique des réseaux de diffraction<sup>29</sup> et développée pour les super-réseaux colloïdaux par Rengarajan et al..<sup>27</sup> Les auteurs ont démontré que les positions des pics observés dans les spectres de super-réseaux colloïdaux peuvent être obtenus en calculant la transformée de Fourier de la fonction diélectrique des matériaux. Ils ont fait l'approximation que de la fonction diélectrique  $\epsilon(x)$  peut s'écrire au premier ordre  $\epsilon_{\text{eff}} \cos(2\pi x/d_A)$  dans les sous-structures A et  $\epsilon_{\text{eff}} \cos(2\pi x/d_B)$  dans les sous-structures B,  $\epsilon_{\text{eff}}$  étant la constante diélectrique effective des cristaux et  $d_A$ ,  $d_B$  étant les distances entre les plans (111) dans les sous-structures A et B, respectivement. La fonction diélectrique finale des matériaux est construite en juxtaposant les fonctions diélectriques des différentes sous-structures.

La **Figure 21** montre la comparaison entre les spectres expérimentaux et les transformées de Fourier de la fonction diélectrique calculées selon cette procédure. Le programme utilisé pour effectuer ce calcul est donné en **Annexe 4**. Pour plus de clarté, les courbes théoriques ont été corrigées de façon à ce que l'intensité du pic positionné vers 1600 nm soit égale à celle du pic des courbes expérimentales. Un bon accord entre les courbes expérimentales et théoriques est observé. L'espacement moyen  $\Delta\lambda$  entre les pics pointés par des flèches dans les spectres des structures  $A(BA)_n$  de la **Figure 21** est proportionnel à la distance caractéristique du super-réseau ( $\Gamma$ ) suivant la relation :  $\Delta\lambda = 2n_{\text{eff}} \Gamma$ .<sup>27</sup> A partir de la courbe théorique relative à la structure  $A(BA)_4$ , nous avons calculé une valeur de  $\Gamma$  égale à 3,68  $\mu\text{m}$ . Cette estimation est proche de la valeur théorique obtenue en faisant l'hypothèse que cette distance est égale à la somme de l'épaisseur d'une sous-structure A et d'une sous-structure B, i.e.  $\Gamma = 680(4\sqrt{2/3} + 1) + 980\sqrt{2/3} = 3,88 \mu\text{m}$ . Ce résultat indique que la périodicité du super-réseau entraîne une modification de la structure de bandes photoniques en ouvrant ces nouveaux gaps (pointés par les flèches).

Les transformées de Fourier de  $\epsilon(x)$  reproduisent aussi les positions des oscillations présentes dans la bande passante. En premier lieu, celles-ci peuvent être interprétées comme étant des franges FP. A partir des positions de celles-ci et en utilisant la procédure donnée en **Annexe 3**, nous pouvons déduire que les épaisseurs des matériaux  $A(BA)_3$  et  $A(BA)_4$  sont

égales à  $14,2 \mu\text{m}$  et  $18,1 \mu\text{m}$ . Ces valeurs sont en bon accord avec celles mesurées sur les clichés de MEB, i.e.  $14,7 \mu\text{m}$  et  $17,9 \mu\text{m}$ .



**Figure 21.** Comparaison des spectres proche IR expérimentaux des hétérostructures  $A(BA)_n$  ( $n = 1, 2, 3, 4$ ) (courbes pleines) avec les transformées de Fourier au premier ordre de la fonction diélectrique  $\epsilon(x)$  (courbes en pointillés).

Les oscillations peuvent aussi résulter d'un couplage entre les modes de défauts individuels confinés dans chaque couche de défauts. Effectivement, le fait que leur nombre augmente de la même façon que le nombre de couches de défauts est similaire aux résultats précédemment rapportés par Istrate et al.<sup>26</sup> d'une part, et par Bayindir et al.<sup>30</sup> d'autre part. Ces derniers ont étudié les propriétés optiques d'un CP 3D où chaque couche est constituée par un arrangement de tiges d'alumine. Un défaut est créé en supprimant une tige dans une couche

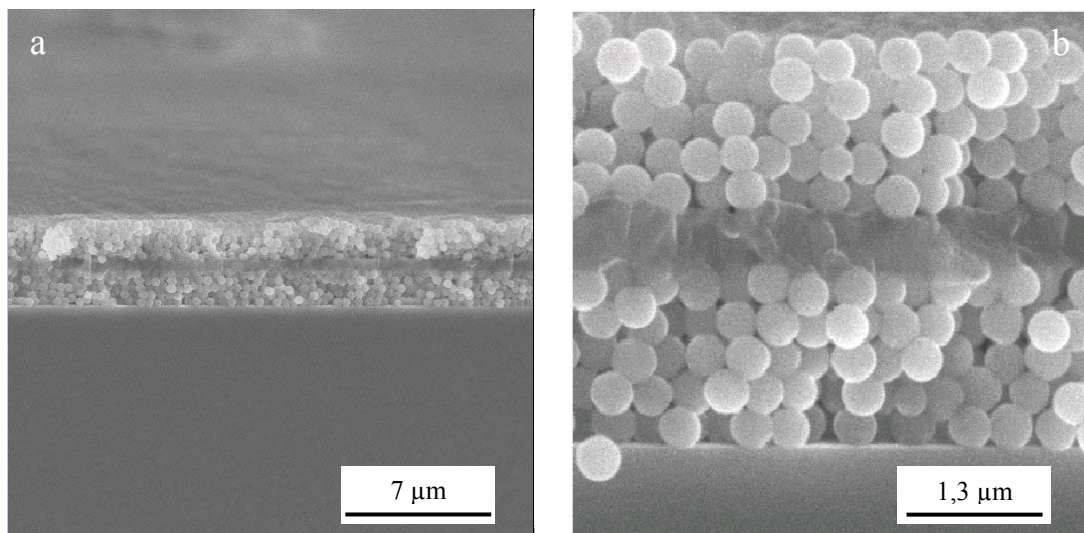


du matériau. Le spectre en transmission du cristal contenant un seul site de défaut présente un mode de défaut localisé au sein de la bande interdite. Quand le cristal contient deux (ou trois) couches dans lesquelles une tige a été éliminée, le mode de défaut observé dans le premier cas se sépare en deux (respectivement trois) modes de résonance. En développant un modèle de liaisons fortes, les auteurs ont attribué cette séparation à un couplage des modes individuels. Bien que les modes de défaut soient confinés très précisément au niveau de chaque cavité, il existe un recouvrement suffisant entre eux pour permettre la propagation des photons à travers le cristal par « saut » entre sites de défauts voisins.

Par analogie avec ces résultats, on peut penser que les modes associés à chaque couche de défauts dans nos matériaux  $A(BA)_n$  interagissent et que leurs niveaux d'énergie se séparent pour donner  $n$  pics au sein de la bande interdite. Cette hypothèse mériterait d'être vérifiée par une modélisation des propriétés optiques des hétérostructures à l'aide, par exemple, de la méthode basée sur l'approximation de l'onde scalaire.<sup>24</sup>

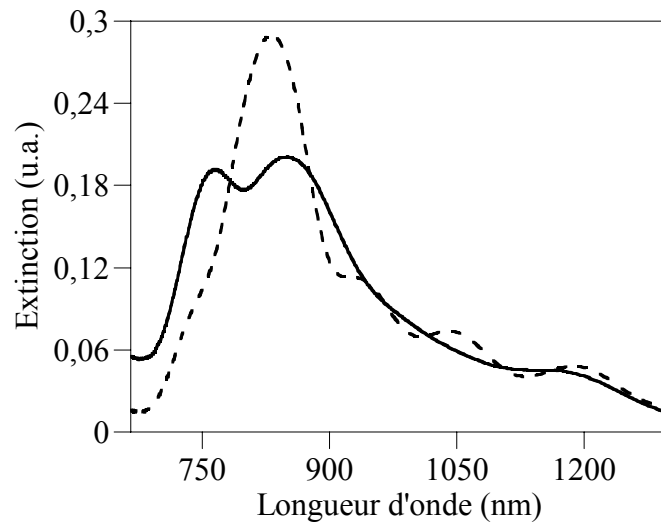
### 3. Défauts planaires de natures chimiques différentes

#### 3.1. Insertion de couches moléculaires d'acide béhénique



**Figure 22.** *Vue de côté en MEB à faible (a) et fort (b) grandissement de 200 couches d'acide béhénique déposées entre deux cristaux colloïdaux constitués de 5 couches de particules de silice de 390 nm de diamètre.*

La **Figure 22** montre des vues de MEB de côté à faible et fort grandissement d'une structure constituée de 200 couches d'acide béhénique déposées entre deux cristaux de 5 couches de particules de silice de 390 nm de diamètre. Ce matériau composite a été complètement construit couche après couche suivant la technique LB. L'empilement des couches d'acide béhénique résulte en une couche de défauts dont l'épaisseur est contrôlée à l'échelle moléculaire. La surface supérieure de l'échantillon est régulière et dépourvue de fissures sur des aires de l'ordre de plusieurs dizaines de micromètres carrés. Les cristaux de particules de silice situés en dessous et au-dessus du défaut présentent un degré d'organisation comparable.

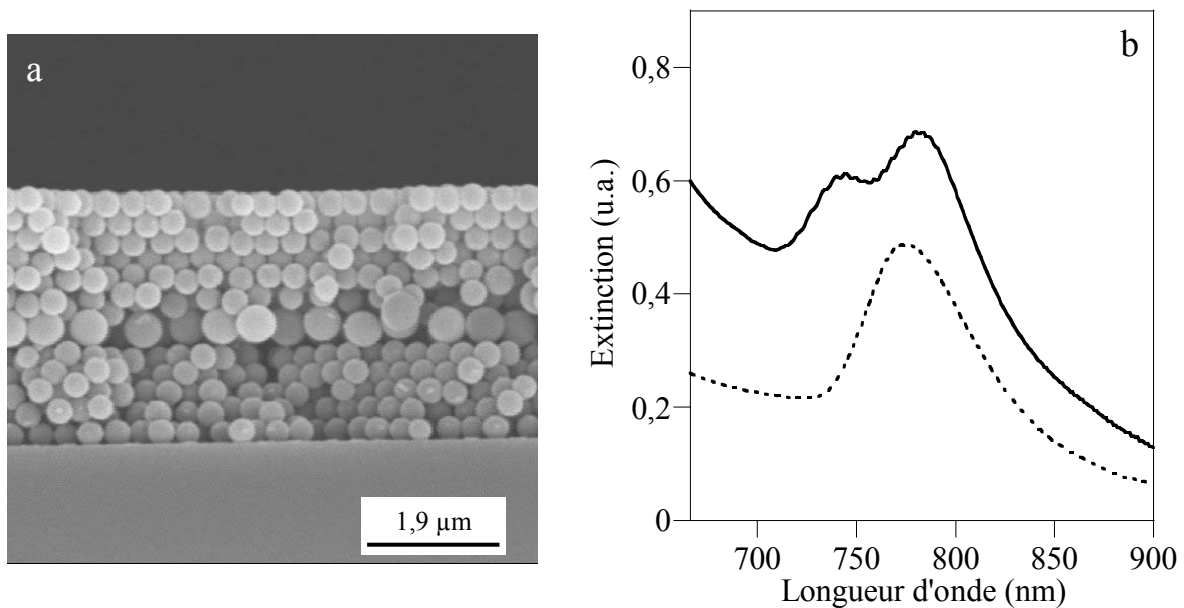


**Figure 23.** Spectres proche IR de 10 couches de particules de 390 nm de diamètre (courbe en pointillés) et d'une hétérostructure comportant un défaut planaire constitué de 200 couches d'acide béhénique (courbe pleine).

Afin de mettre en évidence l'existence d'un mode de défaut, les propriétés optiques du CPC ont été analysées par spectroscopie proche IR. Sur la **Figure 23** nous pouvons distinguer une bande passante présente dans la bande interdite (vers 800 nm), résultant de la présence du défaut planaire. L'indice de réfraction de la couche de défaut d'acide béhénique (évalué à 1,435 par ellipsométrie, voir **Annexe 5**) étant supérieur à l'indice effectif des cristaux colloïdaux de silice (théoriquement : 1,33 ; expérimentalement suivant la loi de Bragg : 1,27) et l'épaisseur de cette même couche (évaluée à 520 nm sur le cliché de MEB) étant plus importante que le diamètre des particules de silice, il s'agit d'un mode d'impureté donneur, qui apparaît logiquement plus proche du bord de la bande interdite situé aux faibles longueurs

d'onde. L'amplitude de cette bande passante est faible, ce qui peut être dû à la présence de défauts non intentionnels dans la structure. Les franges FP, visibles aux longueurs d'onde supérieures à 900 nm, indiquent toutefois l'homogénéité de l'échantillon. L'insertion de 200 couches d'acide béhénique entre deux cristaux colloïdaux suivant la technique LB permet donc de fabriquer un matériau composite présentant une bande passante dans la bande interdite photonique.

### 3.2. Insertion d'une couche de particules de silice au sein d'un cristal colloïdal de particules de polystyrène



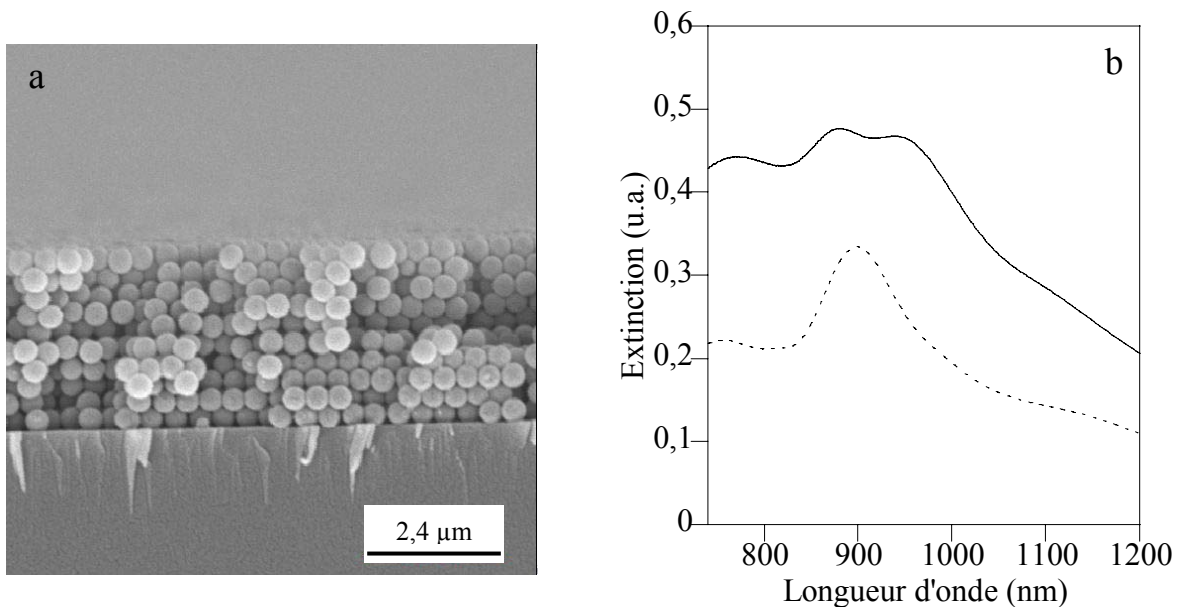
**Figure 24.** a) Vue de côté de MEB d'un cristal colloïdal  $(PS\ 360\ nm)_5/(SiO_2\ 510\ nm)_1/(PS\ 360\ nm)_6$ . b) Spectres proche IR de 10 couches de particules de polystyrène de 360 nm de diamètre (courbe en pointillés) et d'un cristal colloïdal  $(PS\ 360\ nm)_5/(SiO_2\ 510\ nm)_1/(PS\ 360\ nm)_6$  (courbe pleine).

Les cristaux colloïdaux de particules de PS ont été élaborés par évaporation verticale contrôlée selon la procédure détaillée au chapitre 2, partie 5.

La couche de défauts de particules de silice est déposée par la technique LB. Nous avons constaté que dans ce cas le film de Langmuir de particules de silice peut être transféré à la fois lors de l'immersion et de la remontée du substrat, sur lequel a été déposé le cristal de particules de PS. Afin de déposer une seule monocouche de sphères de silice, le substrat est

donc immergé dans la sous-phase avant la formation du film de Langmuir. Une fois formé, ce dernier est transféré sur le cristal de sphères de PS lors de la remontée du substrat.

La **Figure 24a** montre une vue de MEB du matériau  $(PS\ 360\text{ nm})_5/(SiO_2\ 510\text{ nm})_1/(PS\ 360\text{ nm})_6$ . Le contrôle relatif de l'épaisseur des cristaux de particules de PS lié à l'utilisation de la méthode par évaporation verticale contrôlée nous a permis de confiner la couche de particules de silice en position quasi-médiane au sein du matériau final. La **Figure 24b** montre que la présence de la couche de particules de silice induit l'apparition d'une bande passante au sein de la bande interdite. En effet la périodicité de l'indice de réfraction au sein des couches de sphères de PS est brisée par la présence de la couche de particules de silice de diamètre supérieur et d'indice de réfraction différent ( $n_{silice} = 1,43$ <sup>31</sup> alors que  $n_{PS} = 1,58$ <sup>32</sup>)



**Figure 25. a)** *Vue de côté de MEB d'un cristal colloïdal  $(PS\ 390\text{ nm})_4/(SiO_2\ 390\text{ nm})_1/(PS\ 390\text{ nm})_5$ . b)* *Spectres proche IR de 8 couches de particules de polystyrène de 390 nm de diamètre (courbe en pointillés) et d'un cristal colloïdal  $(PS\ 390\text{ nm})_4/(SiO_2\ 390\text{ nm})_1/(PS\ 390\text{ nm})_5$  (courbe pleine).*

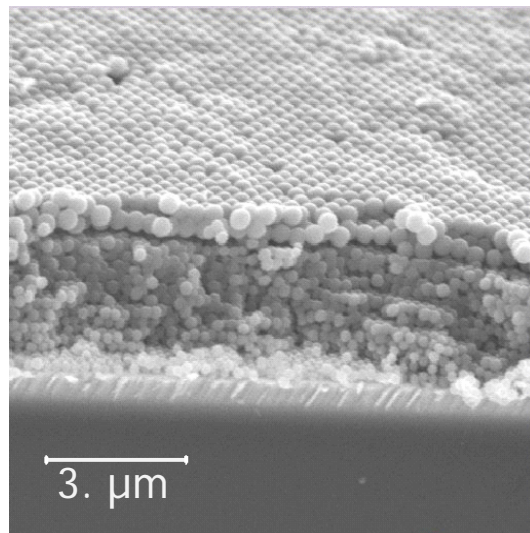
Afin de dissocier l'influence de l'épaisseur de la couche de défauts avec celle de la différence d'indices de réfraction entre les particules du réseau hôte et celles de la couche de défauts, nous avons élaboré un CPC constitué de particules hôtes ayant le même diamètre que celles formant le défaut planaire. La **Figure 25a** montre une vue de MEB du matériau  $(PS\ 390\text{ nm})_4/(SiO_2\ 390\text{ nm})_1/(PS\ 390\text{ nm})_5$ . Il est difficile de distinguer la couche de défaut. Une différence dans le mode d'empilement est toutefois visible entre les couches 4 et 6 (en partant du substrat), prouvant la présence de la couche déposée par la technique LB.

La périodicité de l'indice de réfraction du matériau est brisée par la différence entre les indices de particules de silice et de PS. La **Figure 25b** montre que la bande interdite du cristal de particules de PS est sensiblement perturbée par la présence de la couche de défauts avec l'apparition d'un minimum vers 920 nm. L'intensité de cette bande passante est relativement faible, ceci étant probablement dû au fait que les indices de réfraction de la silice et du PS sont trop proches. La présence de la couche de défauts entraîne aussi une augmentation globale de l'absorbance, par comparaison avec le spectre du cristal de référence, traduisant la présence importante de défauts non intentionnels au sein du matériau.

### 3.3. Insertion de couches de particules de polystyrène au sein d'un cristal colloïdal de particules de silice

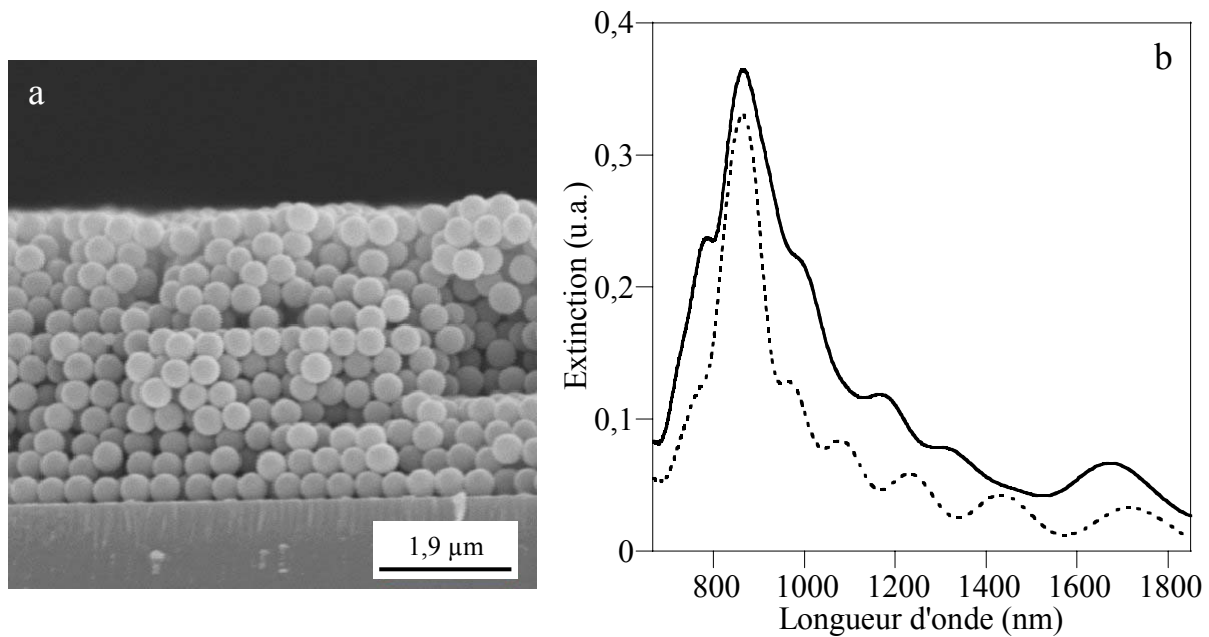
Située au carrefour de la méthode par évaporation contrôlée et de la technique LB, la technique d'élaboration de CPC par émergence contrôlée du substrat a été mise au point par Gu et al.<sup>33</sup> Le substrat, préalablement plongé dans une suspension de particules, est remonté à vitesse constante. Les auteurs ont ainsi obtenu des cristaux colloïdaux d'épaisseur homogène, contrôlée par la concentration de la suspension et par la vitesse de remontée du substrat.

Nous avons adapté cette étude afin de déposer une monocouche de particules de polystyrène sur des cristaux colloïdaux de particules de silice élaborés suivant la technique LB, ce qui n'a pas été possible suivant la méthode par évaporation contrôlée.



**Figure 26.** Cliché de MEB de deux couches de particules de polystyrène de 390 nm de diamètre déposées sur 11 couches de particules de silice de 220 nm.

Toutes les expériences ont été réalisées à température ambiante. La vitesse de remontée est contrôlée à l'aide d'un micromoteur, entre  $60 \text{ nm.s}^{-1}$  et  $70 \mu\text{m.s}^{-1}$ , par pas de  $60 \text{ nm.s}^{-1}$ . Un grand nombre d'essais ont été réalisés à vitesses et concentrations différentes pour des particules de  $390 \text{ nm}$ . Les conditions optimales pour déposer une monocouche de particules de PS sur une lamelle de verre correspondent à une vitesse de  $420 \text{ nm.s}^{-1}$  et une fraction volumique de  $1,4 \%$ . Dans le cas d'un cristal de silice, nous n'avons jamais observé la déposition d'une monocouche homogène de particules de PS. En effet un nombre important de « patches » de bicouches a systématiquement été observé. Le meilleur résultat a été obtenu à une vitesse de  $420 \text{ nm.s}^{-1}$  et une fraction volumique de  $1,2 \%$ . Deux couches de particules de PS sont alors uniformément déposées sur l'ensemble du cristal, ce qui est impossible par évaporation classique (l'épaisseur augmentant le long du substrat). La **Figure 26** montre un matériau obtenu dans les conditions optimales. La qualité de l'arrangement est visible.

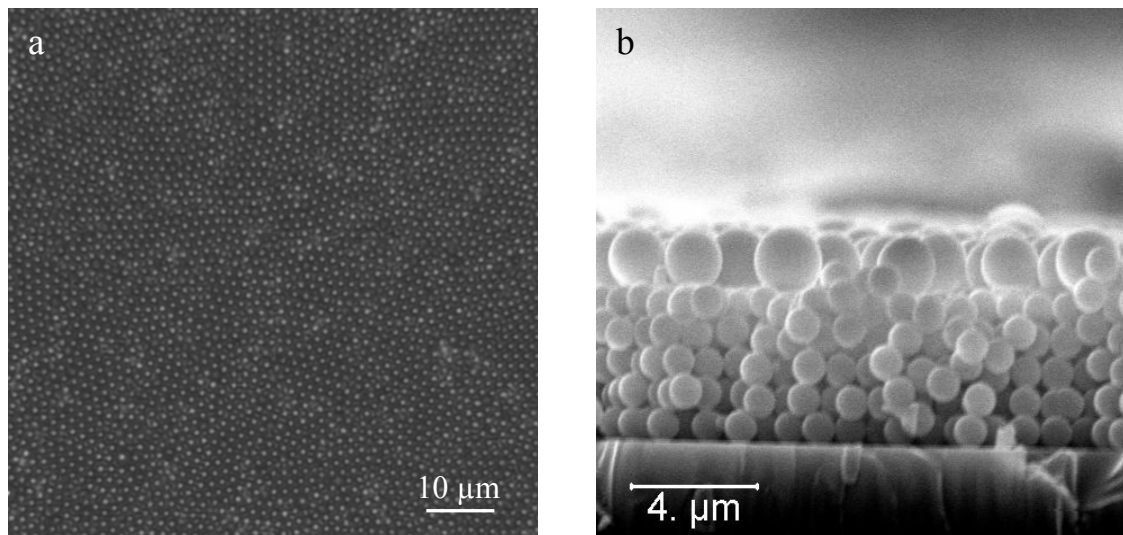


**Figure 27.** a) *Vue de côté de MEB d'un cristal colloïdal  $(\text{SiO}_2 390 \text{ nm})_5/(\text{PS } 390 \text{ nm})_2/(\text{SiO}_2 390 \text{ nm})_5$ .* b) *Spectres proche IR de 10 couches de particules de silice de  $390 \text{ nm}$  de diamètre (courbe en pointillés) et d'un cristal colloïdal  $(\text{SiO}_2 390 \text{ nm})_5/(\text{PS } 390 \text{ nm})_2/(\text{SiO}_2 390 \text{ nm})_5$  (courbe pleine).*

La déposition par la technique LB d'un second cristal de sphères de silice de même épaisseur que le cristal socle sur les deux couches de sphères de PS permet de considérer ces dernières comme un défaut planaire. La **Figure 27a** montre une vue de MEB d'une structure constituée d'un CPC de cinq couches de particules de silice, de deux couches de sphères de

PS de même diamètre, puis d'un CPC de cinq couches de particules de silice. La comparaison entre le spectre de transmission de ce CPC et celui du cristal de référence (**Figure 27b**) met en évidence une augmentation de la largeur de la bande interdite, avec l'apparition d'un minimum (d'un épaulement) vers 800 nm. Ce minimum pourrait correspondre à un mode de défaut associé aux couches de particules de PS. La faible amplitude de ce dernier pourrait être expliqué par la moins bonne qualité de l'organisation du cristal supérieur de sphères de silice, comme nous pouvons le voir sur la **Figure 27a**, ainsi que par la (trop) faible différence entre les valeurs de  $n_{\text{silice}}$  et  $n_{\text{ps}}$ .

### 3.4. Insertion d'une couche de particules de polyuréthane@polydiméthylsiloxane au sein d'un cristal colloïdal de particules de silice



**Figure 28.** *Vue de dessus en microscopie optique d'une monocouche de particules de PUR@PDMS de 1,56  $\mu\text{m}$  déposée sur une lamelle de verre (a) et vue de côté en MEB d'une monocouche des mêmes particules déposée sur 5 couches de particules de silice de 980 nm (b).*

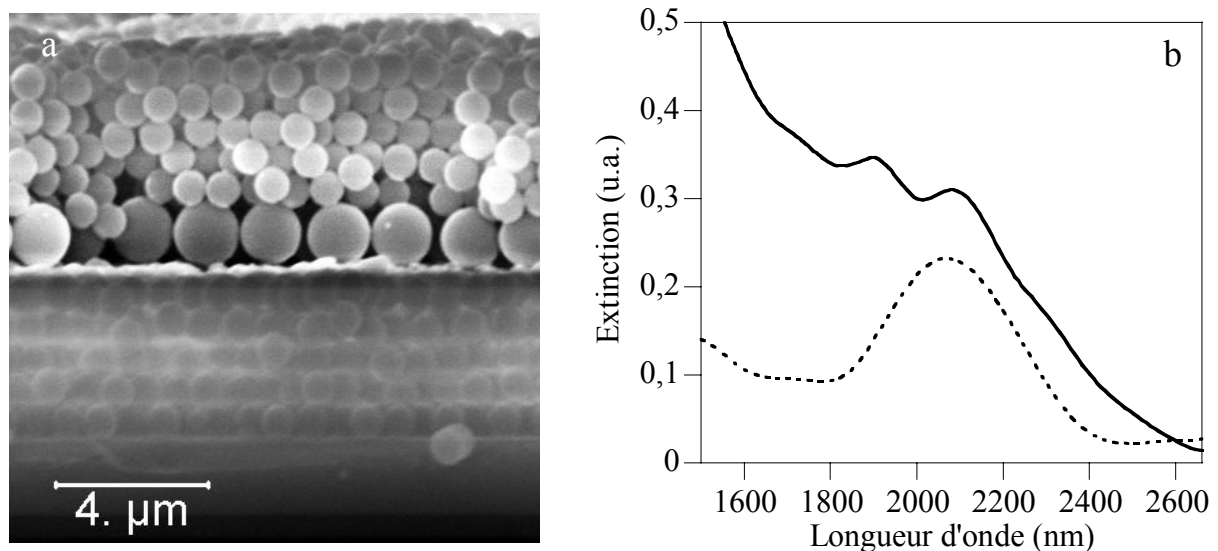
Yan et al.<sup>34</sup> ont développé une technique issue de la combinaison des méthodes de sédimentation et par évaporation contrôlée, qui permet de concevoir rapidement des cristaux colloïdaux d'épaisseur contrôlée. Une goutte d'une suspension de particules colloïdales est déposée sur une lame de verre maintenue horizontalement. La goutte est étalée sur le substrat de façon à recouvrir l'ensemble de la surface. Les cristaux colloïdaux sont obtenus après

évaporation du solvant à température ambiante (20°C), leur épaisseur dépendant de la concentration de la suspension colloïdale.

Pour notre étude, nous avons adapté cette technique dans le but d'obtenir, à température ambiante, une monocouche de particules de PUR@PDMS sur une lamelle de verre et sur des cristaux colloïdaux de particules de silice déposés suivant la technique LB.

Les particules sont dispersées dans du cyclohexane. Une goutte d'environ 250  $\mu\text{L}$  est prélevée avec une micropipette, déposée et étalée sur le substrat avec l'embout d'une seringue. La concentration de la solution est déterminée telle que la masse de particules nécessaires pour recouvrir le substrat avec une monocouche soit contenue dans la goutte (en supposant que les particules s'organisent en réseau hexagonal compact). Ainsi, pour des particules de 1,56  $\mu\text{m}$ , la fraction massique requise est de 0,29 %.

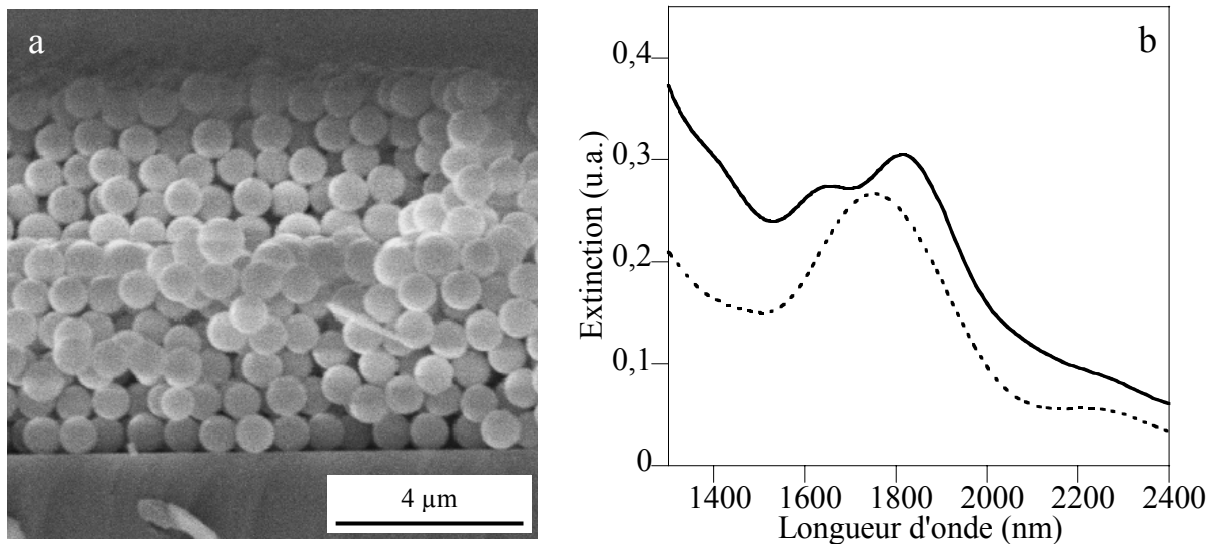
La **Figure 28** montre que les particules de PUR@PDMS forment une monocouche compacte, que ce soit sur une lamelle de verre ou sur des couches de particules de silice. La qualité de l'arrangement est remarquable compte tenu de la rapidité de l'expérience, la goutte de cyclohexane s'évaporant presque instantanément.



**Figure 29.** a) Vue de côté de MEB d'un cristal colloïdal  $(\text{SiO}_2 980 \text{ nm})_5/(\text{PUR@PDMS } 1560 \text{ nm})_1/(\text{SiO}_2 980 \text{ nm})_5$ . La zone du cliché correspondant au cristal « socle » est floue car cette partie du matériau n'est pas dans le même plan que la partie supérieure de l'échantillon, sur laquelle a été effectuée la mise au point. b) Spectres proche IR de 10 couches de billes de silice de 980 nm (courbe en pointillés) et d'un cristal colloïdal  $(\text{SiO}_2 980 \text{ nm})_5/(\text{PUR@PDMS } 1560 \text{ nm})_1/(\text{SiO}_2 980 \text{ nm})_5$  (courbe pleine).



Cette structure est ensuite « refermée » en déposant un cristal de sphères de silice de même épaisseur que le cristal socle, toujours par la technique LB. La **Figure 29a** montre une vue de côté de MEB d'un cristal colloïdal  $(\text{SiO}_2 980 \text{ nm})_5/(\text{PUR@PDMS } 1560 \text{ nm})_1/(\text{SiO}_2 980 \text{ nm})_5$ . La **Figure 29b** montre le spectre de transmission de cette structure. Nous pouvons remarquer que l'absorbance augmente dramatiquement pour des longueurs d'onde inférieures à 2400 nm, entraînant un « écrasement » de l'intensité de la bande interdite. Ceci peut s'expliquer par la différence de taille entre les particules hôtes et celles de la couche de défauts, qui peut générer la présence de nombreux défauts non intentionnels dans le cristal supérieur. Néanmoins nous pouvons distinguer la présence d'une bande passante vers 2000 nm.



**Figure 30.** a) Vue de côté de MEB d'un cristal colloïdal  $(\text{SiO}_2 690 \text{ nm})_5/(\text{PUR@PDMS } 690 \text{ nm})_1/(\text{SiO}_2 690 \text{ nm})_5$ . b) Spectres proche IR de 10 couches de billes de silice 690nm (courbe en pointillés) et d'un cristal colloïdal  $(\text{SiO}_2 690 \text{ nm})_5/(\text{PUR@PDMS } 690 \text{ nm})_1/(\text{SiO}_2 690 \text{ nm})_5$  (courbe pleine).

La valeur de l'indice de réfraction des particules de PUR@PDMS déterminée au chapitre 2 étant supérieure à celle de l'indice de réfraction de la silice, nous avons enfoui entre deux cristaux colloïdaux constitués de cinq couches de sphères de silice une couche de défauts de particules de PUR@PDMS de même diamètre. La **Figure 30a** montre que le CPC est bien constitué de 11 couches, traduisant ainsi la présence de la couche de particules de PUR@PDMS. Le spectre en transmission du cristal (**Figure 30b**) met en évidence une bande passante vers 1710 nm. Il semble donc possible d'observer un mode de défaut au sein de la

bande interdite en jouant uniquement sur le rapport entre les indices de réfraction des particules du défaut planaire et de celles du réseau hôte.

#### 4. Conclusion

Nous avons présenté nos résultats concernant l'élaboration de CPC contenant un ou plusieurs défauts planaires. Dans une première partie, nous avons enfouit une couche de particules de silice de diamètres différents en position médiane au sein de cristaux colloïdaux de silice. La cassure de la périodicité de l'indice de réfraction des CPC 3D, induite par la différence entre les diamètres des billes de la couche de défauts et des sphères hôtes, se traduit pas l'apparition d'un état photonique localisé dans la bande interdite. Nous avons montré que la position de cette bande passante varie périodiquement dans la bande interdite en fonction de la valeur du rapport entre l'épaisseur de la couche de défauts et le diamètre des sphères « hôtes ». De plus, la variation du degré d'enfouissement du défaut planaire au sein de CPC s'accompagne d'un « glissement » de la position de la bande passante vers les faibles longueurs d'onde et d'une modification de son intensité. Dans le cas de l'insertion d'une couche de défauts de particules plus grosses que les sphères « hôtes », des simulations des propriétés optiques de CP à partir de modèles 1D et 2D nous ont permis de relier qualitativement ces observations à une dégradation de l'arrangement des premières couches de particules hôtes déposées sur le défaut planaire ainsi qu'à un couplage entre la cavité de défaut et les ondes diffractées au sein de la structure 3D. Enfin, la présence de plusieurs couches de défauts périodiquement distribuées au sein des CPC permet la fabrication d'un super-réseau, conduisant à l'émergence de nouvelles bandes et de nouveaux gaps dans la structure de bande photonique du cristal « hôte ».

Dans une seconde partie, nous avons inséré des défauts planaires de natures chimiques différentes de celles des particules « hôtes ». La périodicité de l'indice de réfraction des cristaux peut être brisée en jouant d'une part sur le rapport entre l'épaisseur du défaut 2D et le diamètre des sphères « hôtes » et d'autre part sur la différence entre les indices de réfraction du matériau constituant le défaut planaire et des particules « hôtes ». Ainsi nous avons montré que la présence d'une couche de défauts de particules de même diamètre que les sphères du cristal « hôte » mais d'indice de réfraction différent peut entraîner l'apparition d'une bande passante.

## Références

1. Pradhan, R. D.; Tarhan, I. I.; Watson, G. H. Impurity Modes in the Optical Stop Bands of Doped Colloidal Crystals *Phys. Rev. B* **1996**, 54, 13721.
2. Gates, B.; Xia, Y. Photonic Band-Gap Properties of Opaline Lattices of Spherical Colloids Doped with Various Concentrations of Smaller Colloids *Appl. Phys. Lett.* **2001**, 78, 3178.
3. Paquet, C.; Allard, M.; Glédel, G.; Kumacheva, E. Guest-Host Colloid Crystals: Experimental Study and Simulations *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 1605.
4. Jonsson, F.; Sotomayor Torres, C.; Seekamp, J.; Schniederger, M.; Tiedemann, A.; Ye, J.; Zentel, R. Artificially Inscribed Defects in Opal Photonic Crystals *Microelectron. Eng.* **2005**, 78, 429.
5. Yan, Q.; Chen, A.; Chua, S. J.; Zhao, X. S. Incorporation of Point Defects into Self-Assembled Three-Dimensional Colloidal Crystals *Adv. Mater.* **2005**, 17, 2849.
6. Lee, W.; Pruzinsky, S. A.; Braun, P. V. Multi-Photon Polymerization of Waveguide Structures Within Three-Dimensional Photonic Crystals *Adv. Mater.* **2002**, 14, 271.
7. Pruzinsky, S. A.; Braun, P. V. Fabrication and Characterization of Two-Photon Polymerized Features in Colloidal Crystals *Adv. Funct. Mater.* **2005**, 15, 1995.
8. Jun, Y.; Leatherdale, C. A.; Norris, D. J. Tailoring Air Defects in Self-Assembled Photonic Bandgap Crystals *Adv. Mater.* **2005**, 17, 1908.
9. Ye, Y. H.; Mayer, T. S.; Khoo, I. C.; Divliansky, I. B.; Abrams, N.; Mallouk, T. E. Self-Assembly of Three-Dimensional Photonic Crystals with Air-Core Line Defects *J. Mater. Chem.* **2002**, 12, 3637.
10. Vekris, E.; Kitaev, V.; von Freyman, G.; Perovic, D. D.; Aitchison, J. S.; Ozin, G. A. Buried Linear Extrinsic Defects in Colloidal Photonic Crystals *Adv. Mater.* **2005**, 17, 1269.
11. Yan, Q.; Zhou, Z.; Zhao, X. S.; Chua, S. J. Line defects Embedded in Three-Dimensional Photonic Crystals *Adv. Mater.* **2005**, 17, 1917.
12. Yan, Q.; Zhou, Z.; Zhao, X. S. Introduction of a Three-Dimensional Extrinsic defects into Colloidal Photonic Crystals *Chem. Mater.* **2005**, 17, 3069.
13. Wostyn, K.; Zhao, Y.; de Schaezen, G.; Hellemans, L.; Matsuda, N.; Clays, K.; Persoons, A. Insertion of a Two-Dimensional Cavity into a Self-Assembled Colloidal Crystal *Langmuir* **2003**, 19, 4465.
14. Zhao, Y.; Wostyn, K.; de Schaezen, G.; Clays, K.; Hellemans, L.; Persoons, A.; Szekeres, M.; Schoonheydt, R. A. The Fabrication of Photonic Band Gap Materials with a Two-Dimensional Defect *Appl. Phys. Lett.* **2003**, 82, 3764.
15. Tétreault, N.; Mihi, A.; Miguez, H.; Rodriguez, I.; Ozin, G. A.; Meseguer, F.; Kitaev, V. Dielectric Planar Defects in Colloidal Photonic Crystal Films *Adv. Mater.* **2004**, 16, 346.
16. Palacios-Lidon, E.; Galisteo-Lopez, J. F.; Juarez, B. H.; Lopez, C. Engineered Planar Defects Embedded in Opals *Adv. Mater.* **2004**, 16, 341.
17. Wang, L.; Yan, Q.; Zhao, X. S. From Planar Defect in Opal to Planar Defect in Inverse Opal *Langmuir* **2006**, 22, 3481.
18. Pozas, R.; Mihi, A.; Ocaña, M.; Miguez, H. Building Nanocrystalline Planar Defects Within Self-Assembled Photonic Crystals by Spin-Coating *Adv. Mater.* **2006**, 18, 1183.

19. Tétreault, N.; Arsenault, A. C.; Mihi, A.; Wong, S.; Kitaev, V.; Manners, I.; Miguez, H.; Ozin, G. A. Building Tunable Planar Defects into Photonic Crystals using Polyelectrolyte Multilayers *Adv. Mater.* **2005**, 17, 1912.
20. Fleischhaker, F.; Arsenault, A. C.; Wang, Z.; Kitaev, V.; Peiris, F. C.; von Freyman, G.; Manners, I.; Zentel, R.; Ozin, G. A. Redox-Tunable Defects in Colloidal Photonic Crystals *Adv. Mater.* **2005**, 17, 2455.
21. Fleischhaker, F.; Arsenault, A. C.; Kitaev, V.; Peiris, F. C.; von Freyman, G.; Manners, I.; Zentel, R.; Ozin, G. A. Photochemically and Thermally Tunable Planar Defects in Colloidal Photonic Crystals *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 9318.
22. Fleischhaker, F.; Arsenault, A. C.; Peiris, F. C.; Kitaev, V.; Manners, I.; Zentel, R.; Ozin, G. A. DNA Designer Defects in Photonic Crystals: Optically Monitored Biochemistry *Adv. Mater.* **2006**, 18, 2387.
23. Fleischhaker, F.; Arsenault, A. C.; Schmidtke, J.; Zentel, R.; Ozin, G. A. Spin-Coating of Designed Functional Planar Defects in Opal film: Generalized Synthesis *Chem. Mater.* **2006**, 18, 5640.
24. Shung, K. W.-K.; Tsai, Y. C. Surface Effects and Band Measurements in Photonic Crystals *Phys. Rev. B* **1993**, 48, 11265.
25. Bonnefois, J. J.; Guida, G.; Priou, A. A New Multiple Scattering Method Application: Simulating an Infinite 2D Photonic Crystal by Analyzing, Sorting, and Suppressing the Border Effects *Opt. Com.* **2005**, 251, 64.
26. Istrate, E.; Sargent, E. H. Photonic Crystal Heterostructures-Resonant Tunelling, Waveguides and Filters *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* **2002**, 4, S242.
27. Rengarajan, R.; Jiang, P.; Larrabee, D. C.; Colvin, V. L.; Mittleman, D. M. Colloidal Photonic Superlattices *Phys. Rev. B* **2001**, 64, 205103.
28. Yan, Q.; Zhao, X. S.; Teng, J. H.; Chua, S. J. Colloidal Woodpile Structure: Three-Dimensional Photonic Crystal with a Dual Periodicity *Langmuir* **2006**, 22, 7001.
29. Jayaraman, V.; Cohen, D. A.; Coldren, L. A. Demonstration of Broadband Tunability in a Semiconductor Laser Using Sampled Gratings *Appl. Phys. Lett.* **1992**, 60, 2321.
30. Bayindir, M.; Temelkuran, B.; Ozbay, E. Tight-Binding Description of the Coupled Defect Modes in Three-Dimensional Photonic Crystals *Phys. Rev. Lett.* **2000**, 84, 2140.
31. Garcia-Santamaria, F.; Miguez, H.; Ibisate, M.; Meseguer, F.; Lopez, C. Refractive Index Properties of Calcined Silica Submicrometer Spheres *Langmuir* **2002**, 18, 1942.
32. Ma, X.; Lu, J. Q.; Brock, R. S.; Jacobs, K. M.; Yang, P.; Hu, X. H. Determination of Complex Refractive Index of Polystyrene Microspheres from 370 to 1610 nm *Phys. Med. Biol.* **2003**, 48, 4165.
33. Gu, Z. Z.; Fujishima, A.; Sato, O. Fabrication of High-Quality Opal films with Controllable Thickness *Chem. Mater.* **2002**, 14, 760.
34. Yan, G.; Zhou, Z.; Zhao, X. S. Inward-Growing Self-Assembly of Colloidal Crystal Films on Horizontal Substrates *Langmuir* **2005**, 21, 3158.



# **Conclusions et perspectives**



Au cours de cette étude, nous avons décrit l'élaboration de cristaux photoniques colloïdaux d'architecture contrôlée et étudié systématiquement la relation structure - propriétés optiques des matériaux.

Dans un premier chapitre, nous avons introduit les notions générales concernant le domaine des cristaux photoniques et plus particulièrement des cristaux photoniques colloïdaux. Nous avons ainsi présenté une étude bibliographique des différentes méthodes d'élaboration de ces derniers et des travaux menés pour moduler et diversifier leurs propriétés optiques par l'utilisation de particules colloïdales de différentes compositions et de forme anisotrope, le contrôle de l'orientation et de la symétrie des édifices ou l'élaboration d'opales inverses de nature chimique diverse et de topologie complexe.

Dans le chapitre 2, nous avons décrit les protocoles de synthèse de particules colloïdales minérales (silice) et organiques (polystyrène, polyuréthane@polydiméthylsiloxane). L'homogénéité en taille et en morphologie des sphères obtenues nous a permis de les organiser au sein de cristaux photoniques colloïdaux tridimensionnels suivant différentes stratégies. La technique de Langmuir-Blodgett a été utilisée pour élaborer des cristaux de particules de silice d'épaisseur contrôlée à la couche près, via les transferts successifs sur un substrat d'une monocouche compacte de particules fonctionnalisées pré-organisées à l'interface air-eau. Les particules de polystyrène et de polyuréthane@polydiméthylsiloxane ont été assemblées avec un contrôle relatif de l'épaisseur des matériaux formés par évaporation contrôlée d'une suspension. La caractérisation microscopique de l'ensemble des matériaux élaborés a souligné leur qualité cristalline. L'étude par spectroscopie proche infrarouge et infrarouge de leurs propriétés optiques a mis en évidence une bande interdite provenant de la diffraction de Bragg de la lumière par l'arrangement des particules. Nous nous sommes intéressés plus particulièrement au cas des cristaux de particules de silice élaborés suivant la technique de Langmuir-Blodgett, ces matériaux constituant le point de départ de l'élaboration des cristaux photoniques colloïdaux plus complexes présentés dans les deux chapitres suivants. L'influence du diamètre des sphères, de la vitesse de transfert, de l'angle d'incidence et de l'épaisseur des matériaux sur la position et l'intensité de la bande interdite a ainsi été analysée.

Le chapitre 3 a été consacré à l'élaboration d'hétérostructures consistant en l'empilement de deux cristaux photoniques colloïdaux de particules de diamètres différents,



élaborés suivant la technique de Langmuir-Blodgett. Nous avons montré que les propriétés optiques des matériaux résultants peuvent être modulées en jouant sur l'épaisseur et l'ordre d'empilement des cristaux constitutifs. Tirant partie du fait que la technique de Langmuir-Blodgett permet d'élaborer des cristaux photoniques colloïdaux d'architecture contrôlée à la couche près, nous avons fabriqué des structures consistant en une alternance de monocouches de particules de diamètres différents.

Enfin, dans le chapitre 4, nous avons cherché à insérer des défauts planaires au sein de cristaux photoniques colloïdaux « hôtes », dans le but de briser leur périodicité et de modifier leurs réponses optiques. Deux voies ont été envisagées.

Dans une première partie, l'insertion de couches de particules colloïdales de même nature chimique (silice) mais de diamètres différents que celles constituant les cristaux « hôtes » a été étudiée. La périodicité des matériaux est rompue par la différence de diamètre entre les particules « hôtes » et celles de la couche de défauts. Nous avons ainsi mis en évidence un mode de défaut, matérialisé par l'apparition d'un minimum de l'absorbance au sein de la bande interdite. La position de ce dernier varie périodiquement en fonction du rapport entre l'épaisseur de la couche de défauts et le diamètre des sphères « hôtes ». Nous avons montré que la position du défaut planaire au sein des cristaux photoniques colloïdaux permet de moduler la position et l'intensité de ce mode de défaut. Dans le cas de l'insertion d'une couche de défaut de particules plus grosses que les sphères « hôtes », ces observations ont été qualitativement reliées à une dégradation de l'arrangement des premières couches de particules hôtes déposées sur le défaut ainsi qu'à un couplage entre la cavité de défaut et les ondes diffractées au sein des matériaux, grâce à l'utilisation de modèles permettant de simuler les propriétés optiques de cristaux photoniques uni- et bidimensionnels. Enfin, nous avons élaboré des cristaux présentant de une à quatre couches de défauts périodiquement distribuées au sein des édifices. Les propriétés optiques des super-réseaux obtenus sont caractérisées par une redistribution des états photoniques dans la structure de bandes du cristal « hôte », entraînant l'apparition de nouveaux pics et de nouveaux gaps.

Dans une seconde partie, nous avons inséré des défauts planaires de nature chimique différente de celle des particules « hôtes » : des couches moléculaires d'acide béhénique au sein d'un cristal de silice, une couche de particules de silice au sein d'un cristal de particules de polystyrène, des couches de particules de polystyrène au sein d'un cristal de particules de silice, ainsi qu'une couche de particules de polyuréthane@ polydiméthylsiloxane au sein d'un cristal de particules de silice. La périodicité de l'indice de réfraction des cristaux « hôtes »

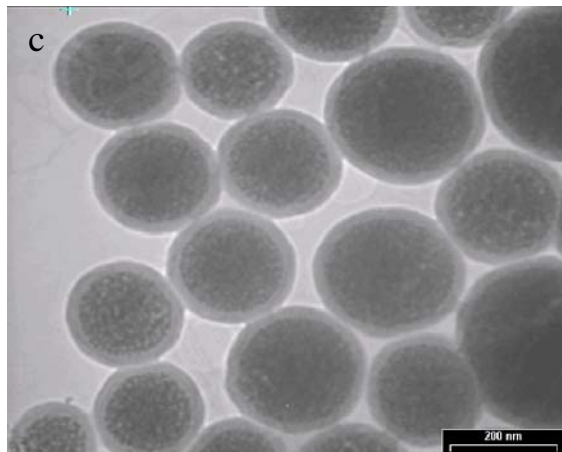
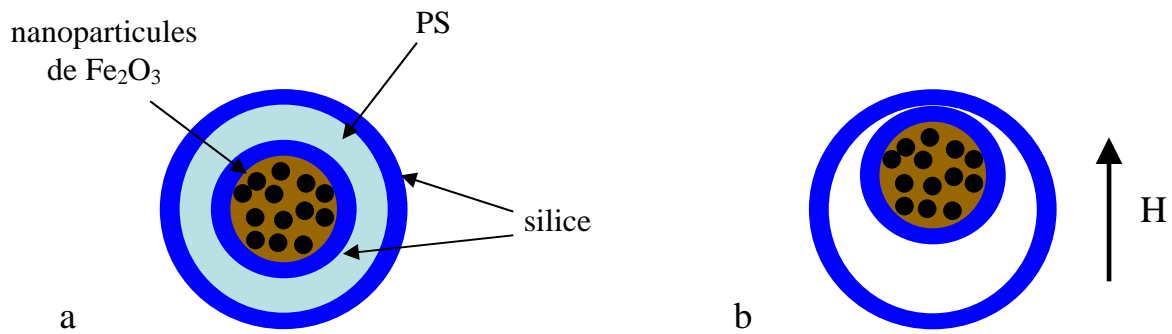
peut être brisée en jouant d'une part sur le rapport entre l'épaisseur du défaut et le diamètre des sphères hôtes et d'autre part sur la différence entre les valeurs des indices de réfraction du matériau constituant le défaut planaire et des particules hôtes. Nous avons ainsi mis en évidence que la présence d'une couche de défauts de particules de même diamètre que les sphères du cristal « hôte » mais d'indice de réfraction différent peut entraîner l'apparition d'un mode de défaut.

L'ensemble de ce manuscrit souligne la diversité des propriétés optiques qui peuvent être obtenues en modulant précisément l'architecture des cristaux photoniques colloïdaux.

En guise d'épilogue, nous allons présenter quelques perspectives à ce travail. Ainsi, nous envisageons dans un premier temps l'élaboration de CPC présentant une couche de défauts actifs, sensible à un stimulus externe. Ce concept a été exploité par l'équipe du Professeur Ozin<sup>1-5</sup> en insérant au sein de CPC des couches de polyélectrolytes dont l'épaisseur ou l'indice de réfraction augmente ou diminue réversiblement en fonction de la température, d'un rayonnement UV..., ceci s'accompagnant d'une variation réversible de la position de la bande passante associée au défaut planaire. Un prolongement à ces études consisterait à insérer au sein d'un CPC une couche de particules de nature différente et sensibles à un stimulus externe. Des particules colloïdales de poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT), dont la synthèse a récemment été mise au point par l'équipe du Professeur Cramail du LCPO, sont de bonnes candidates car leur indice de réfraction peut varier réversiblement selon leur état d'oxydation.

Nous envisageons aussi la synthèse de particules comportant un cœur « mobile » et « adressable » par un champ électrique ou magnétique. Comme illustré sur les **Figures 1a, b**, de telles particules peuvent être synthétisées en encapsulant des nanoparticules de maghémite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) par une couche de silice suivant un procédé sol-gel,<sup>6</sup> en recouvrant ces objets par une couche épaisse de PS par un procédé de polymérisation en émulsion,<sup>7</sup> puis en faisant croître une nouvelle couche de silice.<sup>6</sup> L'élimination sélective de la couche de PS devrait permettre de générer des particules de silice contenant un cœur d'oxyde de fer, pouvant être « adressé » en utilisant un champ magnétique. Après insertion d'une couche de ces particules au sein d'un CPC de particules de silice ou de PS, le déplacement collectif des coeurs dans une même direction pourrait autoriser le contrôle de la position de la bande passante associée à cette

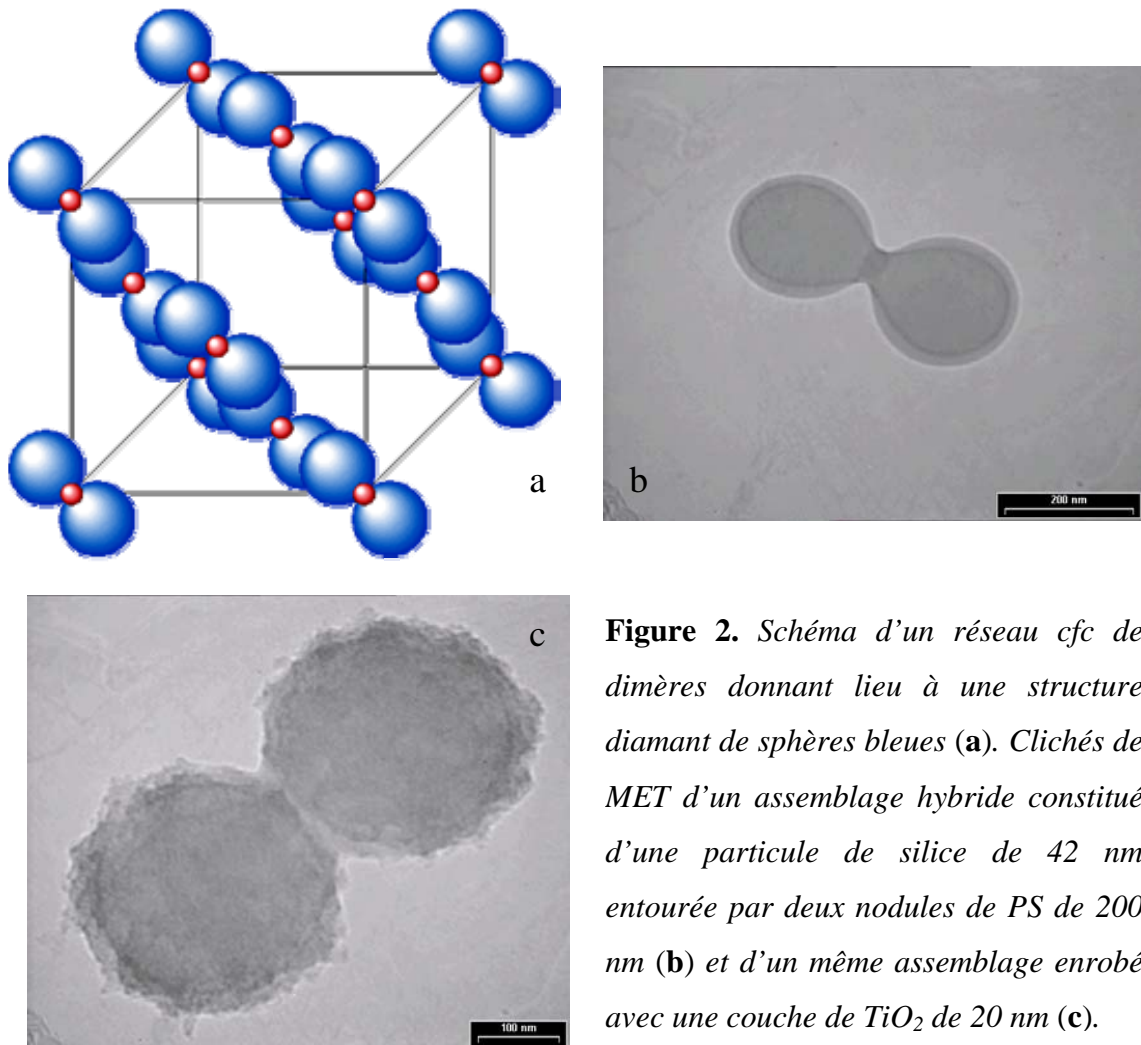
couche de défauts. Lors d'études préliminaires, nous avons validé la première étape de ce processus en synthétisant des particules  $\text{Fe}_2\text{O}_3@SiO_2$  (**Figure 1c**) par minéralisation d'une émulsion de ferrofluide fournie par la société Ademtech.



**Figure 1.** a) Schéma d'une particule constituée d'un coeur de nanoparticules de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , recouvert par une couche de silice, une couche de PS et une deuxième couche de silice. b) Schéma illustrant l'adressage du coeur de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  par un champ magnétique, après élimination de la couche de PS. c) Cliché de MET de particules de  $\text{Fe}_2\text{O}_3@SiO_2$ .

Une deuxième perspective concerne l'élaboration de cristaux présentant une bande interdite complète. Une étude a montré théoriquement que des sphères diélectriques arrangées au sein d'une structure diamant pouvaient présenter une bande interdite photonique complète pour un contraste d'indice supérieur ou égal à 2.<sup>8</sup> Construire un réseau diamant par auto-assemblage de colloïdes sphériques n'est pas une chose aisée, compte tenu du fait que la compacité d'un tel réseau est faible alors que l'assemblage de colloïdes ne tend à produire que des structures compactes. Afin d'élaborer des CPC présentant une telle symétrie, nous avons mentionné que Garcia-Santamaria et al.<sup>9</sup> ont utilisé un nanorobot. Une alternative consiste à organiser des particules colloïdales de forme non sphérique, telles que des dimères, au sein

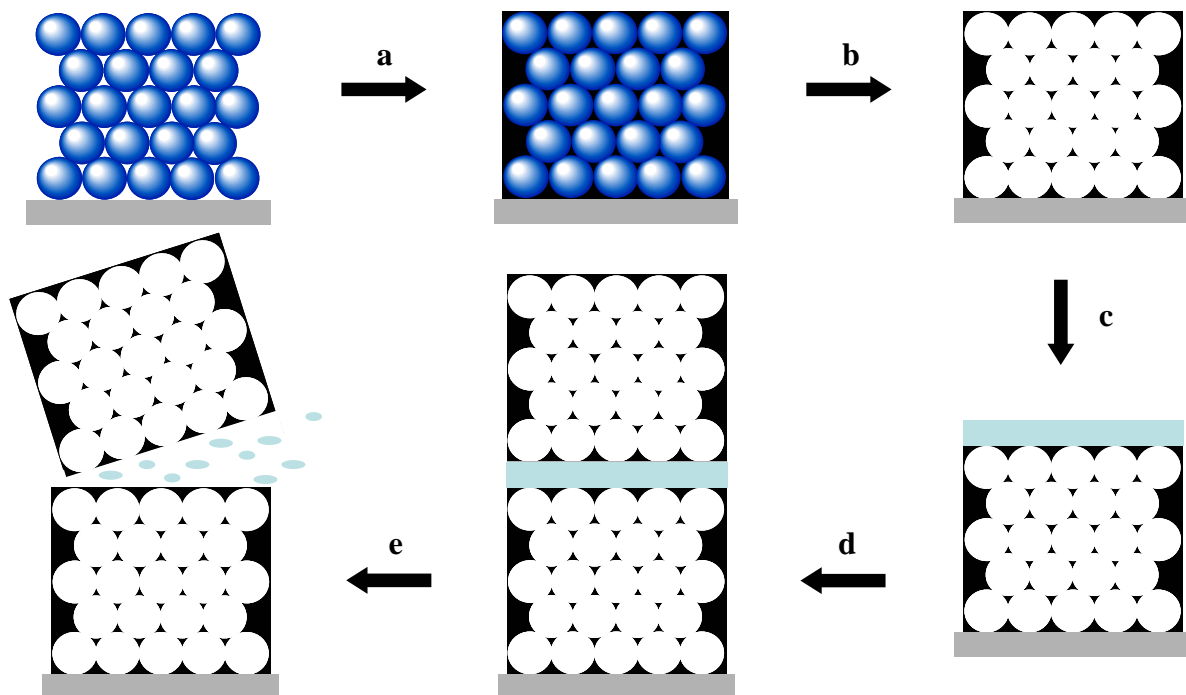
d'un réseau cfc<sup>10</sup> (**Figure 2a**). Au cours de sa thèse, Adeline Perro<sup>7</sup> a synthétisé de telles entités en faisant croître deux nodules de polymère à la surface d'une particule de silice suivant un procédé de polymérisation en émulsion (**Figure 2b**). La surface de ces objets peut être recouverte avec une couche de TiO<sub>2</sub><sup>11</sup> afin d'élever leur indice de réfraction (**Figure 2c**). L'assemblage de tels objets hybrides en un CPC pourrait être une avancée vers la réalisation de structures présentant une bande interdite complète.



**Figure 2.** Schéma d'un réseau cfc de dimères donnant lieu à une structure diamant de sphères bleues (a). Clichés de MET d'un assemblage hybride constitué d'une particule de silice de 42 nm entourée par deux nodules de PS de 200 nm (b) et d'un même assemblage enrobé avec une couche de TiO<sub>2</sub> de 20 nm (c).

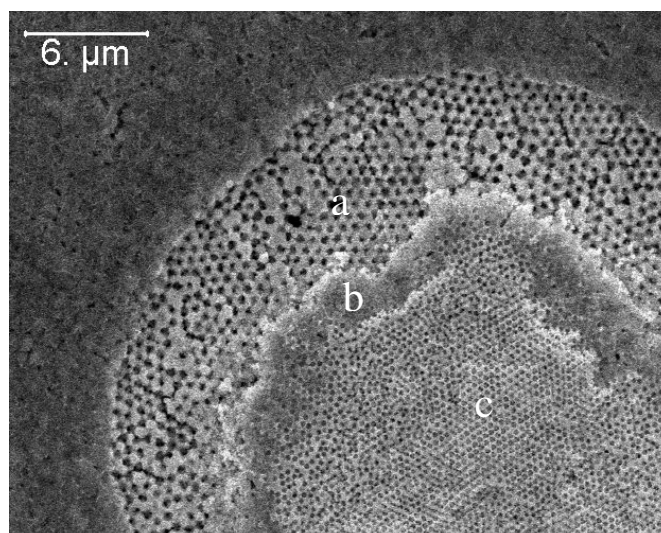
Une autre perspective consiste à utiliser des CPC comme matrice pour élaborer des matériaux macroporeux à fonctionnalité auto-régénérante. L'élaboration d'un tel matériau (illustrée sur la **Figure 3**) consiste à fabriquer une opale inverse métallique en infiltrant un CPC par voie électrochimique (a) et en éliminant le cristal (b). Une couche sacrificielle

conductrice d'un métal moins noble est ensuite électrodéposée sur la couche supérieure de pores de l'opale inverse (c). L'élaboration d'une seconde opale inverse métallique sur la couche sacrificielle permet d'obtenir un matériau « multi-feuillets » (d). Une fois l'opale « supérieure » usagée, la dissolution progressive de la couche sacrificielle devrait permettre de libérer l'opale « inférieure » (e) et de restaurer ainsi l'activité initiale du matériau. Du fait de sa surface spécifique importante, un tel matériau présente des applications dans le domaine de l'électrocatalyse et des biocapteurs.<sup>12</sup>



**Figure 3.** Schéma de l'élaboration d'un matériau macroporeux à fonctionnalité auto-régénérante.

La **Figure 4** montre une vue de MEB d'une telle structure « multi-feuillets », élaboré en collaboration avec l'équipe du Professeur Alexander Kuhn de l'Institut des Sciences Moléculaires (ISM) de l'Université Bordeaux 1.



**Figure 4.** *Vue de dessus en MEB d'un matériau macroporeux « multi-feuillets » : a) opale inverse d'or élaborée à partir d'un cristal de particules de silice de 1100 nm ; b) couche de zinc ; c) opale inverse d'or élaborée à partir d'un cristal de particules de polystyrène de 200 nm.*

## Références

1. Tétreault, N.; Arsenault, A. C.; Mihi, A.; Wong, S.; Kitaev, V.; Manners, I.; Miguez, H.; Ozin, G. A. Building Tunable Planar Defects into Photonic Crystals using Polyelectrolyte Multilayers *Adv. Mater.* **2005**, 17, 1912.
2. Fleischhaker, F.; Arsenault, A. C.; Wang, Z.; Kitaev, V.; Peiris, F. C.; von Freyman, G.; Manners, I.; Zentel, R.; Ozin, G. A. Redox-Tunable Defects in Colloidal Photonic Crystals *Adv. Mater.* **2005**, 17, 2455.
3. Fleischhaker, F.; Arsenault, A. C.; Kitaev, V.; Peiris, F. C.; von Freyman, G.; Manners, I.; Zentel, R.; Ozin, G. A. Photochemically and Thermally Tunable Planar Defects in Colloidal Photonic Crystals *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 9318.
4. Fleischhaker, F.; Arsenault, A. C.; Peiris, F. C.; Kitaev, V.; Manners, I.; Zentel, R.; Ozin, G. A. DNA Designer Defects in Photonic Crystals: Optically Monitored Biochemistry *Adv. Mater.* **2006**, 18, 2387.
5. Fleischhaker, F.; Arsenault, A. C.; Schmidtke, J.; Zentel, R.; Ozin, G. A. Spin-Coating of Designed Functional Planar Defects in Opal film: Generalized Synthesis *Chem. Mater.* **2006**, 18, 5640.
6. Stöber, W.; Fink, A.; Bohn, E. Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range *J. Colloid Interface Sci.* **1968**, 26, 62.
7. Perro, A. *Thèse de l'Université Bordeaux I*, **2006**.
8. Ho, K. M.; Chan, C. T.; Soukoulis, C. M. Existence of a Photonic Gap in Periodic Dielectric Structures *Phys. Rev. Lett.* **1990**, 65, 3152.
9. Garcia-Santamaria, F.; Miyazaki, H. T.; Urquia, A.; Ibisate, M.; Belmonte, M.; Shinya, N.; Meseguer, F.; Lopez, C. Nanorobotic Manipulation of Microspheres for On-Chip Diamond Architectures *Adv. Mater.* **2002**, 14, 1144.
10. Xia, Y.; Gates, B.; Li, Z. Y. Self-Assembly Approaches to Three-Dimensional Photonic Crystals *Adv. Mater.* **2001**, 13, 409.
11. Imhof, A. Preparation and Characterization of Titania-Coated Polystyrene Spheres and Hollow Titania Shells *Langmuir* **2001**, 17, 3579.
12. Szamoki, R.; Reculosa, S.; Ravaine, S.; Bartlett, P. N.; Kuhn, A.; Hempelmann, R. Tailored Mesostructuring and Biofunctionalization of Gold for Increased Electroactivity *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2006**, 45, 1317.

# **Annexes**





## Annexe 1

## Caractérisation par microscopie électronique des échantillons

Les observations de MEB ont été réalisées au Centre de Ressources en Microscopie Electronique et Microanalyse (CREMEM) à Talence, avec un microscope de type JEOL JSM-840A. Les observations de MET ont été menées au CREMEM à l'aide d'un microscope JEOL 2000 FX, ainsi qu'au Service Commun de Microscopie de l'Université Victor Segalen Bordeaux 2 (SERCOMI), sur des microscopes de type FEI CM10 et FEI Tecnai 12.

## 1. Préparation des échantillons

Dans le cas d'une observation en MET, quelques gouttes d'une suspension diluée de particules sont déposées sur une grille de cuivre (200 mesh, Agar Scientific) recouverte d'un film carbone/formwar. Après évaporation du solvant, les particules sont immobilisées sur la membrane.

Pour une observation en MEB, quelques gouttes de la suspension sont déposées directement sur un porte-objet. Après évaporation, l'échantillon est rendu conducteur par un dépôt d'une couche d'or (métallisation) ou de carbone. Cette étape permet d'éviter le phénomène de charge lié à la présence importante d'électrons incidents à la surface de l'échantillon et qui parasite la mesure.

Le diamètre moyen  $D_n$  de chaque lot de particules a été calculé à partir de l'équation suivante où  $n_i$  désigne le nombre de particules de diamètre  $D_i$  :

$$D_n = \frac{\sum n_i D_i}{\sum n_i}$$

Le diamètre moyen en masse  $D_w$  est calculé à partir de :

$$D_w = \frac{\sum n_i D_i^4}{\sum n_i D_i^3}$$

Finalement, l'indice de polydispersité  $PDI$  de chaque lot de particules est :

$$PDI = \frac{D_w}{D_n}$$

Une solution colloïdale est considérée comme monodisperse si l'indice *PDI* est inférieur à 1,05.

## **2. Préparation des cristaux colloïdaux**

Avant leur observation en MEB, les lamelles de verres sur lesquelles sont déposés les cristaux sont cassées en utilisant une pointe diamant. Une partie de la lamelle est prélevée, une face est délicatement nettoyée, puis cette face est fixée à la surface d'un porte-objet grâce à un scotch double face. L'ensemble est recouvert d'une fine couche d'or ou de carbone. Un pont de laque d'argent est réalisé entre le porte-objet et la lamelle de verre, là aussi pour améliorer la conductivité de l'échantillon. Suivant le type de porte-objet (plat, incliné), il est possible de visualiser la surface ou la tranche des cristaux.

**Annexe 2****Synthèse de particules de polystyrène par polymérisation  
en émulsion sans tensioactif**

Nous introduisons 475 mL d'eau distillée dans un ballon tricol de 1 L muni d'un réfrigérant. La solution est chauffée à 70 °C, placée sous azote et agitée à 350 trs/min. Après 20 min, un volume de 25 mL de styrène est introduit. Après 15 min, nous ajoutons 50 mL d'une solution aqueuse d'AIBA à 7,18 g.L<sup>-1</sup> dans le ballon. Le contenant de la solution d'AIBA est lavé avec 50 mL d'eau distillée et cette solution est elle aussi versée dans le ballon. L'aiguille d'arrivée d'azote est alors levée au dessus de la solution puis enlevée après 1 heure. Après 24 heures de réaction, nous obtenons des colloïdes présentant une polydispersité inférieure à 3% et un diamètre de 400 nm.

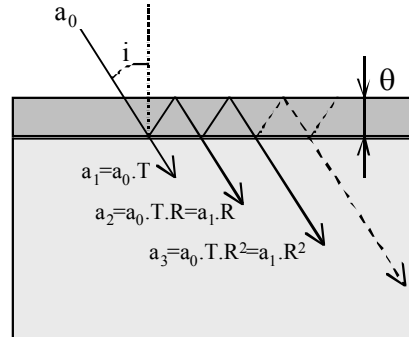
## Annexe 3

### Calcul de l'épaisseur d'un cristal colloïdal à partir des positions des franges de Fabry-Pérot

Considérons, en première approximation, que le système optique traversé par le faisceau incident se présente comme une couche homogène, d'épaisseur  $\theta$  et d'indice  $n_{\text{eff}}$ , déposée sur un substrat plan, comme illustré sur la **Figure 1**. Tout rayon lumineux qui traverse le système peut être décrit par son amplitude  $a_i$  telle que :

$$a_i = a_0 \cdot (t_1 \cdot t_2) \cdot (r_1 \cdot r_2)^{i-1} = a_0 \cdot T \cdot R^{i-1}$$

où  $a_0$  est l'amplitude du faisceau incident et  $t_1$  et  $r_1$  (respectivement  $t_2$  et  $r_2$ ) les coefficients de transmission et de réflexion à l'interface air-cristal (respectivement cristal-substrat).



**Figure 1.** Représentation schématique du trajet d'un faisceau incident d'amplitude  $a_0$  à travers un cristal colloïdal d'épaisseur  $\theta$  et d'indice optique  $n_c$ .

Pour calculer l'amplitude totale résultante  $\underline{A}$ , il faut considérer l'expression complexe de  $a_i$ , notée  $\underline{a}_i$ , qui prend en compte la différence de chemin optique  $\varphi$  entre deux rayons consécutifs :

$$\underline{a}_i = a_i \cdot e^{-j(i-1)\varphi} = a_i \cdot (e^{-j\varphi})^{i-1}$$

Par sommation jusqu'au n-ième rayon, il est facile d'en déduire :

$$\underline{A}_n = \sum_{k=1}^n a_k = a_i \times \sum_{k=1}^n R^{k-1} \cdot (e^{-j.\varphi})^{k-1} = a_i \times \sum_{k=0}^{n-1} (R.e^{-j.\varphi})^k$$

puis par passage à la limite :

$$\underline{A} = \lim_{n \rightarrow \infty} \underline{A}_n = \frac{a_0.T}{1 - R.e^{-j.\varphi}}$$

L'intensité lumineuse transmise par l'échantillon,  $I_t$ , est alors proportionnelle au produit de  $\underline{A}$  par son expression conjuguée  $\underline{A}^*$ , ce qui nous donne :

$$I_t \propto \underline{A}.\underline{A}^* = \frac{a_0^2.T^2}{1-R^2} \times \frac{1}{1 + \frac{4.R}{1-R^2} \times \left(\sin \frac{\varphi}{2}\right)^2}$$

autrement dit, si  $I_0$  est l'intensité incidente :

$$\frac{I_t}{I_0} \propto \frac{1}{1 + \gamma \times \left(\sin \frac{\varphi}{2}\right)^2} \quad \text{avec} \quad \gamma = \frac{4.R}{1-R^2}$$

À partir de l'expression précédente, l'absorbance de l'échantillon peut être calculée facilement puisque :

$$\text{Abs} = -\log\left(\frac{I_t}{I_0}\right) = -\log\left(\frac{1}{1 + \gamma \times \left(\sin \frac{\varphi}{2}\right)^2}\right) + \text{Cste} \quad (1)$$

Cette grandeur n'est donc a priori dépendante que de la seule variable  $\varphi$  qui fait intervenir la longueur d'onde  $\lambda$  ainsi que l'épaisseur de l'échantillon par le biais de la différence de marche  $\delta$  entre deux rayons consécutifs :

$$\varphi = \frac{2.\pi}{\lambda} \times \delta \quad \text{Et} \quad \delta = 2.n_{\text{eff}}.\theta.\cos i$$

Dans le cas général,  $i$  désigne l'angle d'incidence du faisceau sur l'échantillon. Dans notre cas de figure,  $i=0$ , ce qui nous conduit à l'expression suivante :

$$\varphi = \frac{4.\pi}{\lambda} \times n_{\text{eff}} \times \theta$$

Les franges de Fabry-Pérot que nous observons sur les spectres expérimentaux correspondent à des maxima locaux de l'absorbance. D'après la relation (1), ceux-ci sont obtenus pour des valeurs de  $\varphi$  qui vérifient :

$$\left| \sin \frac{\varphi}{2} \right| = 1 \Leftrightarrow \varphi \equiv \pi [2\pi]$$

c'est-à-dire lorsque :

$$\frac{4.n_{eff}.\pi}{\lambda} = 2.p + 1$$

avec  $p$  entier.

Si l'on considère deux longueurs d'onde  $\lambda_p$  et  $\lambda_{p+m}$  pour lesquelles l'absorbance est maximale, il est alors possible d'écrire le système d'équations suivant :

$$\left( \begin{array}{l} \frac{4.n_{eff}.\theta}{\lambda_p} = 2.p + 1 \\ \frac{4.n_{eff}.\theta}{\lambda_{p+m}} = 2.(p + m) + 1 = \frac{4.n_{eff}.\theta}{\lambda_p} + 2.m \end{array} \right)$$

À partir de celles-ci, la relation suivante peut finalement être établie :

$$m.\lambda_p.\lambda_{p+m} = 2.n_{eff}.(\lambda_{p+m}-\lambda_p).\theta$$

## Annexe 4

**Programme permettant de calculer grâce au logiciel Matlab les transformées de Fourier de la fonction diélectrique de cristaux photoniques colloïdaux comportant plusieurs couches de défaut**

La liste de commandes donnée ci-dessous permet de calculer la transformée de Fourier de la fonction diélectrique d'un CPC comportant 4 couches de défaut. Dans le cas d'un matériau contenant moins de couches de défaut, il suffit de modifier la définition de la dimension L de la structure.

% Données du problème

```
dA = sqrt(2/3)*451e-9;    % épaisseur couche des billes A
nA = 5;                  % nbre de couches de billes A
dB = sqrt(2/3)*381e-9;  % épaisseur couche des billes B
nB = 1;                  % nbre de couches de billes B
eps0 = 1.769;           % permittivité relative du cristal
```

% Dimensions de la structure

```
LA = nA*dA;
LB = nB*dB;
L = LA + LB + LA + LB + LA + LB + LA + LB;
```

```
pas = 20*1e-9;          % pas d'échantillonnage spatial
x = 0:pas:L;           % vecteur des positions spatiales
nbPts = length(x);     % nbre de points d'échantillonnage
```

```
N = 100000;           % Nbre total de points
epsilon = zeros(1,N); % Fonction de permittivité
```

% Permittivité suivant chacune des structures du cristal



---

```

xA = 0:pas:LA;
xB = 0:pas:LB;
epsA = eps0*cos(2*pi*xA/dA);
epsB = eps0*cos(2*pi*xB/dB);
eps = [epsA epsB epsA epsB epsA epsB];
eps = eps(1:length(eps)-3);

% Calcul de la fft de la fonction de reflectivité
epsilon(1:length(eps)) = eps;    % zero-padding de la fonction de reflectivité
EPS = fftshift(fft(epsilon));    % TF de epsilon (imaginaire)
ampEPS = EPS.*conj(EPS);
Fe = 1/pas;
F = Fe*(-1/2:1/(N-1):1/2);    % Fréquence spatiale en m-1

figure(1);
plot(F,ampEPS,'r');
% title("");
% xlabel("");
% ylabel("");
% legend("");

B=ampEPS(50000:20:58000)';
C=F(50000:20:58000)';
plot(C,B,'b');

B
C

```

**Annexe 5****Mesure de l'indice de réfraction d'un film moléculaire  
d'acide béhénique par ellipsométrie**

Des films moléculaires d'acide béhénique d'épaisseurs croissantes ont été déposés sur un substrat en silicium par la technique LB. Nous avons utilisé un ellipsomètre de type Nanofilm Surface Analysis System EP<sup>3</sup> SW afin de déterminer l'indice de réfraction. Pour chaque échantillon, des mesures ont été réalisées avec un laser de longueur d'onde égale à 580 nm, en faisant varier l'angle d'incidence entre 58° et 62° par pas de 0,5°. Nous avons obtenu une valeur de l'indice de réfraction égale à  $1,435 \pm 0,010$ .



# Publications

Cette thèse a engendré l'écriture des articles suivants :

## Chapitre 3 :

1. Reculosa, S.; Massé, P.; Ravaine, S. J. Three-Dimensional Colloidal Crystals with a Well-Defined Architecture *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, 279, 471.
2. Massé, P.; Ravaine, S. Engineered Multilayer Colloidal Crystals with Tunable Optical Properties *Chem. Mater* **2005**, 17, 4244.
3. Massé, P.; Ravaine, S. The Langmuir-Blodgett Technique : a Powerful Tool to Elaborate Multilayer Colloidal Crystals *Colloids Surf. A* **2005**, 270, 148.
4. Massé, P.; Reculosa, S.; Ravaine, S. Elaboration of Photonic Crystal Heterostructures by the Langmuir-Blodgett Method *Colloids Surf. A* **2006**, 284, 229.

## Chapitre 4 :

5. Massé, P.; Reculosa, S.; Clays, K.; Ravaine, S. Tailoring Planar Defect in Three-dimensional Colloidal Crystals *Chem. Phys. Lett.* **2006**, 422, 251.
6. Massé, P.; Agricole, B.; Sellier, E.; Ravaine, S. Engineered Three-Dimensional Colloidal Crystals Containing a Planar Defect *Res. Soc. Symp. Proc.* **2006**, Vol 901E, 0901-Ra05-19-Rb05-19.1.
7. Massé, P.; Sellier, E.; Ravaine, S. Engineered Defects in Three-Dimensional Colloidal Crystals *Proc. of Spie* **2006**, Vol 6182, 61820I-2.
8. Massé, P.; Pouclet, G.; Ravaine, S. Periodic Distribution of Planar Defects in Colloidal Photonic Crystals submitted to *Adv. Mater.*
9. Massé, P.; Rosselgong J.; Zhao G.; Bonnefois, J.J.; Guida G.; Cloutet E.; Cramail H.; Ravaine, S. Tailoring the Position and the Nature of Planar Defect in Colloidal Photonic Crystals submitted to *J. Phys. Chem. C*.

