



**HAL**  
open science

# Croissance d'oxyde métallique par photolyse dans un réseau d'interférences 3D

Mathieu Salaün

► **To cite this version:**

Mathieu Salaün. Croissance d'oxyde métallique par photolyse dans un réseau d'interférences 3D. Physique Atomique [physics.atom-ph]. Institut National Polytechnique de Grenoble - INPG, 2008. Français. NNT: . tel-00612071

**HAL Id: tel-00612071**

**<https://theses.hal.science/tel-00612071v1>**

Submitted on 28 Jul 2011

**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.

INSTITUT POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

N° attribué par la bibliothèque

--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

# THÈSE

pour obtenir le grade de

**Docteur de l'Institut Polytechnique de Grenoble**

Spécialité : **Physique des matériaux : des nanostructures aux grands instruments**

préparée au **laboratoire des matériaux et du génie physique**

dans le cadre de l'école doctorale de **Physique**

présentée et soutenue publiquement

par

**Mathieu SALAÜN**

le 2 octobre 2008

**Croissance d'oxyde métallique par photolyse dans un réseau d'interférences 3D**

Directeur de thèse : Marc AUDIER

Jury :

Mme. Françoise HIPPERT, Présidente du jury

M. Jean-Claude PLENET, Rapporteur

M. Pétrar VIDAKOVIC, Rapporteur

M. François DELYON, Examineur

M. Michel DUNEAU, Examineur

M. Michel PONS, Examineur

M. Yves WOUTERS, Examineur

M. Marc AUDIER, Directeur de thèse



Ce travail a été effectué dans les laboratoires LMGP (Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique) et SIMaP (Science et Ingénierie des Matériaux et Procédés). Je remercie Messieurs François WEISS et Bernard CHENEVIER de m'avoir accueilli au LMGP et Monsieur Michel PONS au SIMaP.

Marc AUDIER a dirigé mon travail de thèse. Son implication dans le sujet et sa pédagogie ont été des atouts majeurs dans ma réussite. Je le remercie très sincèrement.

Je remercie Madame Françoise HIPPERT d'avoir accepté la présidence du jury ainsi que des nombreux enseignements scientifiques qu'elle m'a prodigué au cours de ces 3 années de thèse.

Je remercie Messieurs Pétrar VIDAKOVIC, du Centre Interdisciplinaire de Nanoscience de Marseille (CINaM) et Jean-Claude PLENET, du Laboratoire de Physique de la Matière Condensée et des Nanostructures (LPMCN) de l'université Claude Bernard à Lyon, pour avoir accepté la charge d'être rapporteurs.

Je remercie Messieurs Michel DUNEAU et François DELYON pour leur aide à m'expliquer en particulier plusieurs démonstrations théoriques sur les réseaux d'interférences et pour leur participation au jury de thèse.

Je suis reconnaissant à Monsieur Michel PONS qui a toujours soutenu ce projet de recherche et d'avoir bien voulu participer au jury.

Je remercie Monsieur Yves WOUTERS d'avoir accepté d'être membre du jury. Grâce à lui, j'ai été très heureux de pouvoir effectuer des enseignements à l'IUT de chimie de Grenoble.

Plusieurs aides pour la caractérisation d'échantillons au LMGP ont été fournies par Hervé ROUSSEL (caractérisations en diffraction des rayons X), Patrick CHAUDOUËT (caractérisations en microscopie électronique à balayage) et Joseph LA MANNA (réalisation d'appareillages). Je les remercie vivement. Des aides très précieuses m'ont également été fournies au SIMaP par Pierre CHOLAT, Jean Jacques FRANCIOSI et Hervé COLAS. Je les remercie également.

Danièle SIBUET au SIMaP m'a aussi fourni une aide de tous les jours dans mes travaux expérimentaux. Je la remercie non seulement pour cette aide mais aussi pour sa bonne humeur indéfectible et son amitié.

Tant au LMGP qu'au SIMaP, j'ai toujours eu un grand plaisir à travailler grâce à la bonne ambiance qu'entretiennent les thésards et les post-doctorants ainsi que les personnels enseignant-chercheurs, techniques et administratifs de ces 2 laboratoires.

Enfin un grand merci à Amélie, mon épouse, qui a su me "supporter" et me soutenir dans des moments difficiles.



*à mon père...*



# Table des matières

<b>Introduction</b>	<b>9</b>
<b>1 Théorie et installation expérimentale.</b>	<b>13</b>
1.1 Théorie de l'interférence. . . . .	14
1.1.1 Interférences. . . . .	14
1.1.2 Interférences de 4 faisceaux. . . . .	16
1.1.2.1 Valeurs numériques. . . . .	21
1.2 Simulations du réseau d'interférences. . . . .	21
1.3 Installation expérimentale. . . . .	23
1.3.1 Éléments optiques de l'interféromètre et montage. . . . .	23
1.3.2 Réacteur "CVD". . . . .	25
1.3.3 Source laser. . . . .	26
1.4 Stabilité des interférences : visualisation et analyse. . . . .	28
1.5 Discussion et conclusion du chapitre. . . . .	31
<b>2 Photopolymérisation d'organo-minéraux.</b>	<b>33</b>
2.1 Transformations de la résine hybride MPTS. . . . .	34
2.1.1 Résultats expérimentaux. . . . .	39
2.1.1.1 Structuration à partir de plusieurs pulses laser. . . . .	39
2.1.1.2 Diffraction dans le visible. . . . .	40
2.1.1.3 Paramètres de transformation de l'hybride MPTS. . . . .	40
2.1.1.4 Révélation et séchage final : influences du substrat et de l'épaisseur de couche. . . . .	42
2.1.1.5 Influence du nombre de pulses laser et de la densité d'énergie. . . . .	45
2.1.1.6 Influence des teneurs en eau et en "dopant". . . . .	46
2.1.1.7 Influence de la concentration en photoinitiateur et du séchage avant irradiation. . . . .	47
2.1.1.8 Élimination de la partie organique par traitement thermique. . . . .	50
2.2 Transformations d'un complexe de chélation. . . . .	52
2.3 Discussion et conclusion du chapitre. . . . .	54
<b>3 Décomposition photolytique.</b>	<b>57</b>
3.1 Bibliographie sur la photolyse du chlorure de chromyle. . . . .	59
3.2 Essais expérimentaux avec le chlorure de chromyle. . . . .	61
3.2.1 Contrôle de la pression partielle de $CrO_2Cl_2$ . . . . .	62
3.2.2 Premiers essais de décomposition. . . . .	62
3.2.3 Nouvel agencement expérimental. . . . .	64
3.2.4 Résultats sur des essais à pression atmosphérique. . . . .	66



3.2.4.1	Dépôts à faible énergie ( <i>substrats en verre</i> ). . . . .	67
3.2.4.2	Dépôts à forte énergie ( <i>substrats en verre</i> ). . . . .	69
3.2.4.3	Caractérisations par diffraction des RX et par microscopie électronique à transmission. . . . .	70
3.2.4.4	Essais de dépôt sur substrats $TiO_2$ (001) ou (110). . . . .	72
3.2.5	Nouveau réacteur. . . . .	72
3.2.6	Résultats (basse pression totale). . . . .	74
3.2.6.1	Croissance 3D sur $CrO_2$ (001). . . . .	76
3.2.6.2	Remarque sur un début de croissance orientée sur $TiO_2$ (001). . . . .	86
3.3	Discussion et conclusion du chapitre. . . . .	87
<b>4</b>	<b>Interférences à 3 faisceaux.</b>	<b>93</b>
4.1	Théorie. . . . .	93
4.1.1	Valeurs numériques. . . . .	96
4.2	Simulations du réseau d'interférences à 3 faisceaux. . . . .	97
4.3	Expériences d'irradiation en 3 faisceaux sur des hybrides organo-minéraux. . . . .	98
4.3.1	Influence d'un changement des polarisations en symétrie ternaire. . . . .	101
4.4	Dépôts par photolyse de $CrO_2Cl_2$ . . . . .	103
4.5	Transformation de $CrO_2$ en $Cr_2O_3$ . . . . .	105
4.6	Discussion et conclusion du chapitre. . . . .	106
	<b>Conclusion</b>	<b>107</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>109</b>
	<b>A Changement de base hexagonal - rhomboédrique.</b>	<b>115</b>
	<b>B Structures atomiques <math>CrO_2</math> et <math>Cr_2O_3</math>.</b>	<b>117</b>

# Introduction

Quel est le point commun entre une opale, certaines ailes de papillons et un disque compact ?

Ils présentent tous différents reflets colorés en fonction de leur orientation par rapport à un faisceau de lumière blanche, le rayonnement solaire par exemple. Si on observe au microscope électronique à balayage ces trois éléments, on s'aperçoit qu'ils possèdent tous des organisations périodiques de paramètres inférieurs au micromètre. Les organisations périodiques sont différentes ; l'opale présente un empilement compact de petites sphères de silice de même diamètre, les ailes de papillons un réseau bidimensionnel de petits poils et le disque compact un réseau unidimensionnel de sillons. Ces trois éléments appartiennent à une classe de cristal qu'on appelle aujourd'hui photonique. Une de leurs propriétés immédiates est en réalité de diffracter la lumière.

YABLONOVICH [1] et JOHN [2] ont été les premiers à comprendre que la propagation des photons dans un cristal photonique était analogue à celle des électrons dans un semi-conducteur ; c'est-à-dire qu'une bande d'énergie électromagnétique interdite, complète ou incomplète, existe dans une structure périodique de matériaux diélectriques empêchant le passage des ondes dont l'énergie se situe dans cette bande interdite. YABLONOVITCH [1,3] a expliqué en particulier que les miroirs diélectriques ou miroirs de BRAGG, constitués d'un empilement périodique de fines couches de différents matériaux diélectriques peuvent être considérés comme des cristaux photoniques à une dimension (car ils présentent un gap photonique selon la direction périodique) et que cette notion pouvait être étendue au cas de cristaux diélectriques de structures bi- et tri-périodiques. Étant donné que l'exemple du miroir diélectrique indique que la période de l'empilement doit correspondre à la longueur d'onde réfléchie, les paramètres périodiques de cristaux 2D ou 3D doivent être aussi du même ordre de grandeur que les longueurs d'ondes de la bande photonique interdite, soit des paramètres de maille *grosso modo* compris entre 0.4 et 1 micromètre pour atteindre le domaine du visible. Par la suite, la théorie sur la propagation d'ondes électromagnétiques dans des cristaux photoniques [4–6] s'est effectivement révélée être similaire à celle sur la propagation des électrons dans les semiconducteurs. Grâce aux très nombreuses activités de recherches menées aujourd'hui sur les cristaux photoniques, certains pensent que des "puces photoniques", équivalentes aux puces électroniques à semi-conducteurs mais aux performances beaucoup plus avantageuses, seront fabriquées dans un très proche avenir [7]. Ces activités de recherches concernent essentiellement trois domaines :

(1) la théorie sur la description de l'état solide [8], l'émission spontanée [9] et l'optique semiconductrice [10] des cristaux photoniques ;

(2) les techniques de fabrication de cristaux photoniques seuls [11–13] ou intégrés à divers systèmes passifs [14, 15] ou actifs [16] ainsi que leur caractérisation [17] ;

(3) des applications sur les fibres optiques [18], les détecteurs de gaz [19], les micro-sources lasers ajustables en longueur d'onde [20] ainsi que sur des filtres et des guides

d'ondes [21].

Notons que les applications utilisant des cristaux photoniques 2D ont rapidement été développées en adaptant les techniques de photolithographie et d'abrasion ionique utilisées en micro-électronique. Mais comme une adaptation de ces mêmes techniques devenait beaucoup plus complexe et longue pour fabriquer des cristaux 3D [22], d'ingénieuses alternatives ont été proposées par différents auteurs. Parmi les techniques proposées, citons celles sur les répliques inverses de l'opale [23–26], la lithographie par interférences associée à des techniques d'électro-déposition ou d'électro-érosion [11, 27, 28], la photopolymérisation de résines par absorption "2 photons" [29, 30] le micro-assemblage tridimensionnel de semi-conducteurs [31] le dépôt par CVD du type GLAD pour GLancing Angle Deposition [32] et la lithographie holographique 3D [33–35].

Dans ce travail de thèse nous nous sommes intéressés aux possibilités de fabrication de structures 2D et 3D de paramètre de maille sub-micronique par holographie en nous inspirant des premiers travaux de CAMPBELL *et al.* [33] sur la lithographie holographique. Les idées sous-jacentes à nos travaux étaient non seulement d'appliquer leur méthode à la structuration d'hybrides organo-minéraux mais aussi d'examiner les possibilités d'associer l'holographie 2D et 3D à des dépôts d'oxydes métalliques par des réactions de type CVD (pour chemical vapour deposition).

Notons qu'au delà de l'intérêt actuel pour les cristaux photoniques, des structures de différents matériaux présentant des réseaux poreux périodiques comparables à ceux des structures de type zéolithe mais plus grands, sont aussi susceptibles d'avoir des applications dans divers domaines. Ce sont, par exemple, l'électrochimie pour des électrodes à grande surface d'échange, l'énergie pour la production et le stockage d'hydrogène ou la "microfluidique" pour la nano-filtration. Dans ce cas, les recherches sur des procédés de fabrication peu coûteux et permettant des productions de masse sont un préalable au développement de telles applications. Nos travaux s'inscrivent aussi dans ce contexte.

Ce mémoire est organisé en quatre chapitres :

Le chapitre 1 comprend deux parties. La première est consacrée à une présentation de la théorie de l'interférence et de son application pour obtenir un réseau d'interférences 3D de pseudo-symétrie cubique à faces centrées. Elle contient un rappel détaillé de résultats antérieurs à cette thèse, obtenus par Michel DUNEAU et François DELYON du Centre de Physique Théorique de l'École Polytechnique de Palaiseau. Fort des équations théoriques établies par ces collègues théoriciens, nous avons simulé ce réseau d'interférences 3D à l'aide d'un programme informatique d'accès libre. La deuxième partie est relative à une description des trois principaux éléments de l'installation expérimentale : l'interféromètre, le réacteur CVD et le laser pulsé. Une analyse de la stabilité du réseau d'interférences sur des séries de pulses laser par vidéo caméra termine ce chapitre.

Le chapitre 2 est relatif à la structuration périodique de composites organo-minéraux. Les réactions chimiques permettant de transformer ces produits, appartiennent à la chimie sol-gel pour la construction d'une partie minérale en oxyde métallique ( $SiO_2$ ,  $TiO_2$ , ...) et à la chimie de photopolymérisation organique pour la structuration périodique d'un squelette organique. Bien que ces transformations soient simples à mettre en oeuvre, ces expériences de structuration nécessitent de considérer un grand nombre de paramètres et si possible de les contrôler. Notre principal objectif a été de s'assurer que la précision des structurations périodiques obtenues par des irradiations de plusieurs pulses laser était suffisante pour continuer des études sur des croissances par photolyse de précurseur ga-

---

zeux. Nous avons aussi exploré, de façon qualitative, l'influence de différents paramètres réactionnels vis-à-vis de quelques aspects morphologiques et mécaniques des produits fabriqués.

Le chapitre 3 représente le coeur des études expérimentales de ce travail de thèse. Nous y apportons la preuve que des dépôts d'oxydes métalliques structurés périodiquement dans les trois dimensions de l'espace peuvent être obtenus par des réactions de décomposition de précurseur gazeux sur la surface d'un substrat exposé à un champ d'interférences tri-périodique. Le substrat étant monocristallin, la microstructure périodique du dépôt présente de plus, des relations d'orientations particulières de structure atomique avec celle du substrat. Notre parcours expérimental pour arriver à ce résultat est présenté ainsi que plusieurs raisonnements basés en grande partie sur des analyses bibliographiques.

Le chapitre 4 rassemble une analyse théorique de l'interférence 2D à 3 faisceaux, effectuée aussi par nos collègues théoriciens, et des résultats d'expériences sur la synthèse de structures bi-périodiques obtenues par photopolymérisation d'hybrides organo-minéraux ainsi que par décomposition photolytique de précurseur gazeux. Parmi nos objectifs, il y avait la confrontation de résultats théoriques et expérimentaux ainsi que la confirmation d'une interprétation de phénomène physique observé dans le cas de dépôts dans un champ d'interférences 3D. Nous y présentons aussi l'un de nos tout derniers résultats sur une structuration périodique obtenue par simple réduction d'oxyde métallique  $CrO_2$  en  $Cr_2O_3$  sous irradiation et qui, compte tenu des propriétés magnétiques exceptionnelles de ces oxydes, est susceptible d'intéresser des "fondamentalistes" du magnétisme.

Enfin, sur la base des résultats acquis au cours de ces trois années de thèse, une analyse de prospective pour des actions de recherches visant à parfaire ce procédé de CVD par holographie 3D est présentée en conclusion. Moyennant des améliorations, nous sommes en effet persuadés que de nouveaux produits microstructurés périodiquement, de haute qualité et susceptibles d'intéresser plusieurs domaines de recherches et développements, peuvent être fabriqués par ce procédé.



# Chapitre 1

## Théorie et installation expérimentale.

Les phénomènes d'interférences s'expliquent sur la base du principe de superposition d'ondes, qu'elles soient électromagnétiques, sonores, ou plus généralement, associées à diverses particules en mécanique quantique. On peut donc imaginer créer une très grande variété de réseaux tripériodiques d'interférences à partir de différentes géométries de superposition d'ondes de même fréquence et de différences de phases définies<sup>1</sup>. L'idée d'utiliser un réseau tripériodique d'interférences pour structurer des matériaux a été avancée par BERGER *et al.* [27], suite à des résultats que ces auteurs ont obtenus sur la fabrication de réseaux triangulaires bi-périodiques dans GaAs par une méthode de gravure sous interférences entre 3 faisceaux issus des diffractions d'un seul faisceau laser par 3 grilles disposées en symétrie ternaire. Toutefois, un détecteur plan (CCD ou film photographique) ne suffit pas pour "voir" ou révéler un réseau tridimensionnel d'interférences. Pour cela, il faut un milieu épais légèrement absorbant, ce qui implique en pratique d'avoir un milieu transparent d'indice de réfraction nettement différent de 1. La démonstration expérimentale de cette propriété a été apportée pour la première fois par CAMPBELL *et al.* [33] avec la structuration par photopolymérisation d'une résine époxyde (EPON SU8 [36]) dans un réseau 3D d'interférences. L'indice de réfraction de cette résine reste voisin de 1.6 dans l'UV à 355 nm lors de la polymérisation du monomère et une légère absorption dans l'UV est obtenue par l'addition d'une petite quantité de photoinitiateur de polymérisation. Ces auteurs ont obtenu une structuration rhomboédrique, assez proche d'une symétrie cfc de paramètre de maille 922 nm, dans des couches de résine de 20 à 30  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. En réalité, la géométrie de maille cubique que ces auteurs pensaient avoir obtenue aurait nécessité d'adapter les angles entre faisceaux UV incidents en fonction de l'indice de réfraction de la résine. C'est ce qu'ont expliqué par la suite MIKLYAEV *et al.* [35].

Si l'on considère que l'indice d'un milieu gazeux est proche de l'unité, on peut alors adopter la géométrie de faisceaux utilisée par CAMPBELL *et al.* [33] pour obtenir une structuration ayant une symétrie de maille cubique par décomposition d'un précurseur chimique gazeux. Un dépôt de matière sur un substrat placé dans le domaine de croisement des faisceaux incidents peut être alors envisagé en fonction d'une modulation bidimensionnelle de l'énergie électromagnétique à la surface du substrat en intersection avec le réseau 3D d'interférences. Savoir si ensuite le dépôt peut croître en épaisseur en fonction des variations périodiques de cette modulation bidimensionnelle relève, à notre avis, plus de l'expérience que de la théorie.

Dans ce chapitre, nous nous intéresserons d'abord aux calculs théoriques du réseau 3D

---

<sup>1</sup>l'interférence peut être non-périodique ou quasipériodique dans le cas de l'imagerie holographique.

d'interférences à partir desquels un montage optique a été décidé. Nous décrirons ensuite le montage optique de l'interféromètre, le réacteur CVD et sa connexion avec l'interféromètre puis les caractéristiques du laser utilisé. La visualisation du réseau d'interférences, permettant un réglage précis des polarisations et une analyse de la stabilité du réseau d'interférences sera présentée en dernier lieu.

## 1.1 Théorie de l'interférence.

Nous rappelons dans cette section l'analyse présentée dans l'article de DUNEAU, DELYON et AUDIER [37] sur les propriétés d'interférences en fonction de l'amplitude, des orientations et des polarisations de plusieurs ondes électromagnétiques planes.

### 1.1.1 Interférences.

Examinons tout d'abord comment l'intensité d'un réseau d'interférence est modulée dans l'espace en fonction des différences entre vecteurs d'onde et phases de plusieurs faisceaux.

Soit des ondes électromagnétiques planes de même fréquence  $\omega$  et de différents vecteurs d'ondes  $K_i$ .

Une superposition de ces ondes sur un domaine limité de l'espace est représentée par la somme des champs complexes

$$\begin{aligned}\mathcal{E}(R, t) &= \sum_i \mathcal{E}_i(R, t), \\ \mathcal{E}_i(R, t) &= e^{-i\omega t} e^{i\Phi_i} \mathcal{E}_i, \quad \Phi_i = K_i \cdot R + \varphi_i \\ \mathcal{E}_i &= E_i + iE'_i\end{aligned}\tag{1.1.1}$$

où la polarisation  $\mathcal{E}_i$  est un vecteur tridimensionnel orthogonal à  $K_i$ .

La phase  $\varphi_i$  peut être choisie de telle façon que les parties réelles et imaginaires  $E_i$  et  $E'_i$  de  $\mathcal{E}_i$  soient orthogonales et correspondent ainsi aux axes principaux de l'ellipse de polarisation<sup>2</sup>. Le champ complexe (Eq. 1.1.1) s'écrit

$$\mathcal{E}(R, t) = e^{-i\omega t} \sum_i e^{i\Phi_i} \mathcal{E}_i.$$

Le champ physique  $E(R, t)$  est la partie réelle de  $\mathcal{E}(R, t)$ . On a

$$\begin{aligned}E(R, t) &= \frac{1}{2}(\mathcal{E}(R, t) + \overline{\mathcal{E}(R, t)}), \\ E(R, t)^2 &= \frac{1}{4}(\mathcal{E}(R, t)^2 + \overline{\mathcal{E}(R, t)}^2 + 2\mathcal{E}(R, t)\overline{\mathcal{E}(R, t)}),\end{aligned}$$

<sup>2</sup>i.e. dans un plan  $x_i y_i$  perpendiculaire à  $K_i$ , les phases de  $E_i$  et  $E'_i$  diffèrent par un multiple impair de  $\frac{\pi}{2}$ . Dans ce cas, les composantes de  $\mathcal{E}_i$  sont  $E_{x_i} = |E_i| \cos(K_i z_i - \omega t + \varphi_i)$  et  $E_{y_i} = \pm |E'_i| \cos(K_i z_i - \omega t + \varphi_i)$ . La polarisation est circulaire si  $E_{x_i} = E_{y_i}$  ou elliptique si  $E_{x_i} \neq E_{y_i}$ . la polarisation est linéaire si les phases de  $E_i$  et  $E'_i$  diffèrent d'un multiple de  $\pi$ .

La densité d'énergie est donnée par la valeur moyenne temporelle de  $E(R, t)^2$ , soit

$$\begin{aligned}\langle E(R, t)^2 \rangle &= \frac{1}{2} \mathcal{E}(R, 0) \overline{\mathcal{E}(R, 0)} \\ &= \frac{1}{2} \sum_{i,j} e^{i(\Phi_i - \Phi_j)} \mathcal{E}_i \cdot \overline{\mathcal{E}_j}\end{aligned}$$

Les parties réelles et imaginaires de  $\mathcal{E}_i \cdot \overline{\mathcal{E}_j}$  sont données par

$$\begin{aligned}\mathcal{E}_i \cdot \overline{\mathcal{E}_j} &= U_{ij} + iV_{ij}, \\ U_{ij} &= \Re[\mathcal{E}_i \cdot \overline{\mathcal{E}_j}] = E_i \cdot E_j + E'_i \cdot E'_j = U_{ji}, \\ V_{ij} &= \Im[\mathcal{E}_i \cdot \overline{\mathcal{E}_j}] = E'_i \cdot E_j - E_i \cdot E'_j = -V_{ji}.\end{aligned}$$

d'où l'on en déduit que

$$\langle E(R, t)^2 \rangle = \frac{1}{2} \sum_{i,j} [\cos(\Phi_i - \Phi_j) + i \sin(\Phi_i - \Phi_j)] (U_{ij} + iV_{ij}).$$

On définit

$$\begin{aligned}W_{ij} &= W_{ji} = (U_{ij}^2 + V_{ij}^2)^{\frac{1}{2}}, \\ U_{ij} &= \cos(\theta_{ij}) W_{ij}, \\ V_{ij} &= \sin(\theta_{ij}) W_{ij},\end{aligned}$$

avec  $\theta_{ij} = -\theta_{ji}$ , on obtient

$$\begin{aligned}\langle E(R, t)^2 \rangle &= \frac{1}{2} \sum_{i,j} [\cos(\Phi_i - \Phi_j) U_{ij} - \sin(\Phi_i - \Phi_j) V_{ij}] \\ &= \frac{1}{2} \sum_{i,j} \cos(\Phi_i - \Phi_j + \theta_{ij}) W_{ij}\end{aligned}$$

les termes diagonaux  $i = j$  sont constants tandis que les termes non-diagonaux varient avec la différence vectorielle  $K_i - K_j$ .

Notons que dans le cas de polarisations linéaires, on a  $\varphi_i = 0$ ,  $V_{ij} = 0$  et  $\theta_{ij} = 0$  et qu'on obtient une expression plus simple

$$\langle E(R, t)^2 \rangle = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \cos[(K_i - K_j) \cdot R] E_i \cdot E_j.$$

Les processus thermiques et chimiques résultant d'un effet du champ électromagnétique sont essentiellement dûs à une interaction dipolaire entre le champ  $E(R, t)$  et les atomes du milieu. Nous considérons donc la densité d'énergie  $W(R)$  suivante :

$$W(R) = \varepsilon \langle E(R, t)^2 \rangle$$



où  $\varepsilon$  est la constante diélectrique du milieu considéré.

Les termes diagonaux correspondant à  $i = j$  fournissent une valeur moyenne constante  $W_0$  donnée par

$$W_0 = \frac{\varepsilon}{2} \sum_i U_{ii} = \frac{\varepsilon}{2} \sum_i \left[ E_i^2 + E_i'^2 \right] = \sum_i W_0(K_i) \quad (1.1.2)$$

où  $W_0(K_i)$  est la densité d'énergie du faisceau  $K_i$ .

Les termes d'interférences sont donnés par les termes croisés correspondant à  $i \neq j$

$$\begin{aligned} W_I(R) &= \frac{\varepsilon}{2} \sum_{i \neq j} \left[ \cos(\Phi_i - \Phi_j) U_{ij} - \sin(\Phi_i - \Phi_j) V_{ij} \right] \\ &= \frac{\varepsilon}{2} \sum_{i \neq j} \cos(\Phi_i - \Phi_j + \theta_{ij}) W_{ij}. \end{aligned} \quad (1.1.3)$$

Puisque  $\Phi_i - \Phi_j = (K_i - K_j) \cdot R + \varphi_i - \varphi_j$  nous voyons que l'intensité est modulée selon les vecteurs  $K_i - K_j$ ; les termes d'interférences s'écrivent donc

$$W_I(R) = \frac{\varepsilon}{2} \sum_{i \neq j} \cos((K_i - K_j) \cdot R + \varphi_i - \varphi_j + \theta_{ij}) W_{ij}.$$

### 1.1.2 Interférences de 4 faisceaux.

La géométrie des faisceaux incidents qui a été utilisée dans la construction de notre interféromètre est identique à celle proposée par CAMPBELL *et al.* [33] ainsi que par MIKLYAEV *et al.* [35]. Des intensités et des polarisations différentes ont toutefois été établies dans la présente approche théorique pour obtenir un réseau d'interférences avec la plus haute symétrie possible (i.e. pseudo-cfc) ainsi qu'un contraste d'intensité maximal.

Les faisceaux incidents ont les vecteurs d'onde suivants, normalisés à  $3\sqrt{3}/2$  pour une raison pratique,

$$\begin{aligned} K_0 &= \frac{1}{2}(3, 3, 3), \\ K_1 &= \frac{1}{2}(5, 1, 1), \\ K_2 &= \frac{1}{2}(1, 5, 1), \\ K_3 &= \frac{1}{2}(1, 1, 5). \end{aligned} \quad (1.1.4)$$

Les 3 faisceaux  $K_1$ ,  $K_2$  et  $K_3$  sont en symétrie ternaire autour du faisceau  $K_0$  et présentent un angle commun avec  $K_0$  de  $\cos^{-1}(\frac{7}{9}) \approx 38.94$ . Notons que l'astuce est ici de choisir des vecteurs  $K_i$  ayant des directions correspondant à celles de vecteurs du réseau réciproque d'une structure cfc, qui ont un même module mais des indices d'indexations  $\langle uvw \rangle$  différents. D'autres choix, moins simples, sont aussi possibles.

Le réseau d'interférence est modulé par les vecteurs du réseau réciproque  $Q = K_i - K_j$ .

$$\begin{aligned} Q_1 &= K_0 - K_1 = (-1, 1, 1), \\ Q_2 &= K_0 - K_2 = (1, -1, 1), \\ Q_3 &= K_0 - K_3 = (1, 1, -1). \end{aligned} \quad (1.1.5)$$

Ces 3 vecteurs  $Q$  construisent un réseau 3D cubique centré.

Les trois autres vecteurs  $q$

$$\begin{aligned} q_1 &= K_3 - K_2 = (0, -2, 2), \\ q_2 &= K_1 - K_3 = (2, 0, -2), \\ q_3 &= K_2 - K_1 = (-2, 2, 0), \end{aligned} \tag{1.1.6}$$

donnent un réseau 2D hexagonal dans un plan (111) (que nous exploiterons au chapitre 4).

Étant donné qu'on désire obtenir un réseau d'interférences avec la plus haute symétrie possible, les termes d'interférences  $U_{i,j}$  et  $V_{i,j}$  dans Eq.1.1.3, impliquant les vecteurs  $q_i$ , doivent être réglés à 0 pour  $1 \leq i < j \leq 3$ , et ainsi avoir  $\mathcal{E}_i \cdot \overline{\mathcal{E}_j} = 0$ . Il est à noter que ce n'est pas le cas dans [35].

Voyons maintenant le calcul de la polarisation des faisceaux  $K_1, K_2, K_3$  puis de  $K_0$  et des rapports d'intensité (DUNEAU et DELYON, communication privée).

Soit  $\mathcal{E}_i$  la polarisation complexe du faisceau  $K_i$ . Puisque  $K_i \cdot \mathcal{E}_i = 0$ , on peut écrire

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_1 &= s_1(-1, 2 + z_1, 3 - z_1), \\ \mathcal{E}_2 &= s_2(3 - z_2, -1, 2 + z_2), \\ \mathcal{E}_3 &= s_3(2 + z_3, 3 - z_3, -1), \end{aligned} \tag{1.1.7}$$

où  $s_i$  et  $z_i$  sont des nombres complexes. Les produits scalaires  $\mathcal{E}_i \cdot \overline{\mathcal{E}_{i+1}}$  donnent

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_1 \cdot \overline{\mathcal{E}_2} &= s_1 \overline{s_2} (-z_1 \overline{z_2} - 3z_1 + 4\overline{z_2} + 1), \\ \mathcal{E}_2 \cdot \overline{\mathcal{E}_3} &= s_2 \overline{s_3} (-z_2 \overline{z_3} - 3z_2 + 4\overline{z_3} + 1), \\ \mathcal{E}_3 \cdot \overline{\mathcal{E}_1} &= s_3 \overline{s_1} (-z_3 \overline{z_1} - 3z_3 + 4\overline{z_1} + 1). \end{aligned}$$

Ces produits scalaires sont nuls pour  $\overline{z_2} = F(z_1)$ ,  $\overline{z_3} = F(z_2)$  et  $\overline{z_1} = F(z_3)$  où  $F$  est la fonction homographique  $F(z) = \frac{3z-1}{-z+4}$ . Une composition de ces fonctions avec leurs conjuguées  $z_2 = F(\overline{z_1})$ ,  $z_3 = F(\overline{z_2})$  et  $z_1 = F(\overline{z_3})$  implique que  $z_1, z_2, z_3$  sont les points invariants de  $F^{(6)} = F \circ F \circ F \circ F \circ F \circ F$ , c'est-à-dire que  $z_i = F^{(6)}(z_i)$ . Mais comme  $F^{(6)}$  est aussi une fonction homographique dont les points invariants sont les mêmes que ceux de  $F$ , ces points invariants sont aussi les racines de  $x = F(x)$  qui s'écrit  $x^2 - x - 1 = 0$ . Les deux racines sont  $\tau = \frac{1+\sqrt{5}}{2}$  (i.e. le nombre d'or) et  $1 - \tau$  et on a soit  $z_i = \tau$  ou  $z_i = 1 - \tau$ . Considérons le cas de la première racine ; on obtient comme vecteurs de polarisations

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_1 &= s_1(-1, 2 + \tau, 3 - \tau), \\ \mathcal{E}_2 &= s_2(3 - \tau, -1, 2 + \tau), \\ \mathcal{E}_3 &= s_3(2 + \tau, 3 - \tau, -1), \end{aligned} \tag{1.1.8}$$

Les phases des 3 amplitudes complexes  $s_i$  peuvent être égales à 0 par une translation globale  $T$  telle que  $e^{iQ_i \cdot T} s_i$  soit réelle et positive. Finalement on obtient  $\mathcal{E}_i = E_i$  et  $E'_i = 0$  pour  $i = 1, 2, 3$ .

L'autre ensemble de solutions, correspondant à la deuxième racine, est obtenu par la conjugaison  $\tau \rightarrow 1 - \tau$  qui se traduit par une symétrie de  $E_i$  par rapport au plan défini

par les vecteurs  $K_0$  et  $K_i$  <sup>3</sup>.

Avec les polarisations définies par Eq. (1.1.8) les termes d'interférences proviennent uniquement des couplages entre le faisceau central  $K_0$  et les faisceaux obliques  $K_i$ . Puisque  $E_0$  et  $E'_0$  appartiennent au plan (111), les produits scalaires  $E_0 \cdot E_i$  et  $E'_0 \cdot E_i$  n'impliquent que les projections  $e_i$  de  $E_i$  sur ce plan. L'expression Eq. (1.1.3) de  $W_I(R)$  devient

$$W_I(R) = \varepsilon \sum_{i=1}^3 \left[ \cos(\Phi_0 - \Phi_i) E_0 \cdot e_i - \sin(\Phi_0 - \Phi_i) E'_0 \cdot e_i \right].$$

Maintenant  $E_0$  et  $E'_0$  définissent une base orthonormée dans le plan (111) telle que

$$\begin{aligned} E_0 &= (a, 0), E'_0 = (0, b), \\ e_i &= (x_i, y_i), \end{aligned}$$

avec  $x_i = |e_i| \cos(\theta_i)$ ,  $y_i = |e_i| \sin(\theta_i)$ ,  $\theta_{i+1} - \theta_i = \frac{2\pi}{3}$  et  $|e_i| = \sqrt{\frac{2}{3}} |E_i|$ .

On obtient

$$W_I(R) = \varepsilon \sum_{i=1}^3 \left[ ax_i \cos(\Phi_0 - \Phi_i) - by_i \sin(\Phi_0 - \Phi_i) \right].$$

Posons  $c_i^2 = (a^2 x_i^2 + b^2 y_i^2)^{\frac{1}{2}}$ . Il existe alors 3 angles  $\psi_i$  tels que  $ax_i = c_i^2 \cos(\psi_i)$  et  $by_i = c_i^2 \sin(\psi_i)$ . Cela donne

$$W_I(R) = \varepsilon \sum_{i=1}^3 c_i^2 \cos(\Phi_0 - \Phi_i + \psi_i).$$

La symétrie d'ordre 3 du réseau d'interférences d'axe de zone [111] impose que les 3 coefficients  $c_i$  soient égaux à une même valeur  $c$ . Cela signifie que les 3 points  $(x_i, y_i)$  se trouvent sur une ellipse d'équation  $a^2 x^2 + b^2 y^2 = c^4$ . Cette condition s'écrit

$$c^4 = e_i^2 (a^2 \cos^2(\theta_i) + b^2 \sin^2(\theta_i)), \quad (i = 1, 2, 3),$$

$$W_I(R) = \varepsilon c^2 \sum_{i=1}^3 \cos(\Phi_0 - \Phi_i + \psi_i),$$

tel que les extrema de  $W_I(R)$  sont  $\inf_R W_I(R) = -3\varepsilon c^2$  et  $\sup_R W_I(R) = 3\varepsilon c^2$ .

---

<sup>3</sup>On peut prouver que les solutions des vecteurs de polarisation sont uniques en écrivant que les 3 polarisations  $\mathcal{E}_i$  sont de la forme générale

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_1 &= s_1(-1, n + z_1, m - z_1), \\ \mathcal{E}_2 &= s_2(m - z_2, -1, 2n + z_2), \\ \mathcal{E}_3 &= s_3(n + z_3, m - z_3, -1). \end{aligned} \tag{1.1.9}$$

où  $m = n - 5$  afin que  $K_i \cdot \mathcal{E}_i = 0$ .

On aboutit dans ce cas à l'équation  $z_i^2 + (2n - 5)z_i + n^2 - 5n + 5 = 0$  de racines  $z_i = -n + 2 + \tau$  et  $z'_i = -n + 3 - \tau$ , à partir desquelles on trouve les mêmes solutions, c'est-à-dire indépendantes de la valeur de  $n$ .

L'expression de la densité d'énergie moyenne donnée par Eq. (1.1.2) devient

$$W_0 = \frac{\varepsilon}{2} \left[ a^2 + b^2 + \frac{3}{2} \sum_{i=1}^3 e_i^2 \right] = \frac{\varepsilon}{2} \left[ a^2 + b^2 + \frac{3c^4}{2} \sum_{i=1}^3 \frac{1}{a^2 \cos^2(\theta_i) + b^2 \sin^2(\theta_i)} \right]$$

La densité minimale d'énergie est une fonction quadratique de  $c^2$  :

$$W_0 + \inf_R W_I(R) = \frac{3\varepsilon}{4} \left[ c^4 \sum_{i=1}^3 \frac{1}{a^2 \cos^2(\theta_i) + b^2 \sin^2(\theta_i)} - 4c^2 + \frac{2}{3}(a^2 + b^2) \right].$$

Puisque  $W_0 + \inf_R W_I(R) \geq 0$ , nous voyons que le discriminant satisfait la condition

$$\Delta = 16 - \frac{8}{3}(a^2 + b^2) \sum_{i=1}^3 \frac{1}{a^2 \cos^2(\theta_i) + b^2 \sin^2(\theta_i)} \leq 0.$$

Le minimum  $W_0 + \inf_R W_I(R) = 0$  est obtenu si  $\Delta = 0$ , soit

$$\begin{aligned} \frac{6}{a^2 + b^2} &= \sum_{i=1}^3 \frac{1}{a^2 \cos^2(\theta_i) + b^2 \sin^2(\theta_i)} \\ &= 2 \sum_{i=1}^3 \frac{1}{a^2 + b^2 + (a^2 - b^2) \cos(2\theta_i)}. \end{aligned}$$

D'où l'on déduit la condition

$$3 = \sum_{i=1}^3 \frac{1}{1 + \alpha_i}, \quad \alpha_i = \frac{a^2 - b^2}{a^2 + b^2} \cos(2\theta_i)$$

où  $\sum_i \alpha_i = 0$  car  $\theta_{i+1} - \theta_i = \frac{2\pi}{3}$ . Cette équation implique que  $\alpha_i = 0$ , i.e.  $a = \pm b$ . La polarisation de  $\mathcal{E}_0$  est donc circulaire et on a

$$\begin{aligned} c^2 &= \frac{2}{3}a^2, \\ e_i^2 &= \frac{4}{9}a^2, \\ E_i^2 &= \frac{3}{2}e_i^2 = \frac{1}{3}(E_0^2 + E_0'^2). \end{aligned}$$

les angles  $\theta_i$  sont non-pertinents et l'intensité d'un faisceau oblique  $K_i$  est  $\frac{1}{3}$  de celle du faisceau central  $K_0$ . La densité d'énergie est donnée

$$W(R) = \frac{2}{3}\varepsilon E_0^2 \left[ 3 + \sum_{i=1}^3 \cos(Q_i \cdot R + \varphi_0 - \varphi_i + \psi_i) \right].$$

et une dernière translation de l'origine donne finalement

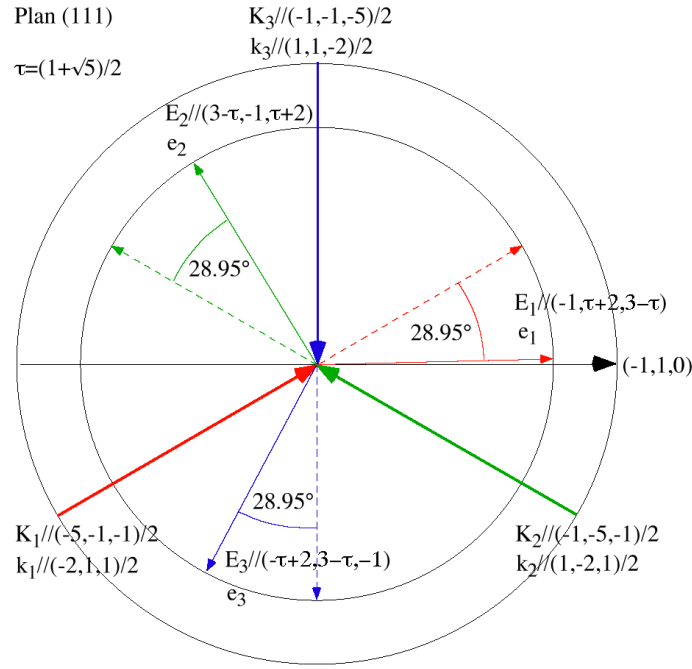


FIG. 1.1 – Projections des vecteurs  $K_i$  et  $E_i$  sur le plan (111) dans la configuration à 4 faisceaux.

$$W(R) = \frac{2}{3} \varepsilon E_0^2 \left[ 3 + \sum_{i=1}^3 \cos(Q_i \cdot R) \right]. \quad (1.1.10)$$

Dans l'espace physique, l'interférence présente la symétrie de translation d'une structure cubique à faces centrées dans une base  $\{A_1, A_2, A_3\}$  définie par  $A_i \cdot Q_j = 2\pi \delta_{i,j}$

$$A_1 = \pi(0, 1, 1), \quad (1.1.11)$$

$$A_2 = \pi(1, 0, 1), \quad (1.1.12)$$

$$A_3 = \pi(1, 1, 0). \quad (1.1.13)$$

L'intensité  $W_I(R)$  est périodique suivant le réseau dual du cubique faces centrées généré par les  $Q_i$ . Notons cependant que  $W_I(R)$  ne présente pas une complète symétrie de groupe ponctuel cubique. Il faudrait pour cela introduire le quatrième vecteur  $Q = (1, 1, 1)$  dans le développement de FOURIER de  $W(R)$ . Le groupe d'espace de  $W_I(R)$  est en fait  $R\bar{3}m$  dans le système rhomboédrique.

Au vue de l'équation 1.1.10,  $W(R)$  s'annule lorsque  $Q_i \cdot R \equiv \pi \pmod{2\pi}$ , c'est-à-dire pour des vecteurs  $R$  correspondants aux centres des faces du cube, i.e. de type  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$  modulo les translations périodiques. Il est à noter que le vecteur de POYNTING  $S(R, t)$ , caractéristique de la quantité d'énergie passant par unité de temps et de surface à travers un élément de surface perpendiculaire à  $S$  et provenant de la densité d'énergie  $\mathcal{E}$ , s'annule aussi pour le même jeu de vecteurs  $R$ .

Le plan d'incidence de  $K_1$ , généré par  $K_1$  et le plan normal à (111), est  $(0\bar{1}1)$ . L'angle entre  $E_1$  et ce plan est de  $23.28^\circ$  et l'angle complémentaire entre  $E_1$  et  $(0\bar{1}1)$  est  $66.72^\circ$  (figure 1.1).

### 1.1.2.1 Valeurs numériques.

La norme des vecteurs d'onde doit être modifiée pour tenir compte de la longueur d'onde utilisée, telle que  $|K_i|\lambda = 2\pi$ , où  $\lambda$  est la longueur d'onde commune des faisceaux incidents. Comme les vecteurs  $K_i$  étaient précédemment normalisés à  $\frac{3}{2}\sqrt{3}$  dans Eq. (1.1.4). On obtient

$$\begin{aligned} K_0 &= \frac{s}{2}(3, 3, 3), \\ K_1 &= \frac{s}{2}(5, 1, 1), \\ K_2 &= \frac{s}{2}(1, 5, 1), \\ K_3 &= \frac{s}{2}(1, 1, 5). \end{aligned}$$

avec un facteur d'échelle  $s = \frac{4\pi}{3\sqrt{3}\lambda}$ .

Par conséquent pour  $\lambda = 355 \text{ nm}$  (la longueur d'onde du rayonnement laser utilisée) on a  $s = 0.0068124 \text{ nm}^{-1}$ .

De même, concernant les vecteurs  $Q_i$  définis par les Eqs. (1.1.5), leur facteur d'échelle est défini par  $s^{-1}$ . On obtient pour la base  $\{A_1, A_2, A_3\}$  définie par  $A_i \cdot Q_j = 2\pi\delta_{i,j}$

$$\begin{aligned} A_1 &= s^{-1}\pi(0, 1, 1) = \frac{3\sqrt{3}\lambda}{4}(0, 1, 1), \\ A_2 &= s^{-1}\pi(1, 0, 1) = \frac{3\sqrt{3}\lambda}{4}(1, 0, 1), \\ A_3 &= s^{-1}\pi(1, 1, 0) = \frac{3\sqrt{3}\lambda}{4}(1, 1, 0), \end{aligned} \tag{1.1.14}$$

D'où l'on en déduit que la distance entre plus proches voisins (i.e. entre sites de types  $(0, 0, 0)$  et  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ ) est  $|A_i| = \frac{3\sqrt{3}}{2\sqrt{2}}\lambda$ , soit pour  $\lambda = 355 \text{ nm}$ ,  $|A_i| = 652 \text{ nm}$  et  $|Q_i| = \sqrt{3}s = 11.79942 \cdot 10^6 \text{ m}^{-1}$ . Le paramètre de maille de la structure "pseudo cfc" est  $a = \frac{3\sqrt{3}}{2}\lambda = 922.3 \text{ nm}$ .

## 1.2 Simulations du réseau d'interférences.

Nous avons utilisé le logiciel "POV-RAY" [38] pour représenter des surfaces d'isoénergie du réseau d'interférences. D'après 1.1.10, une surface d'isoénergie correspond à une fraction de l'énergie maximale

$$0 \leq \frac{W(R)}{4\epsilon E_0^2} = \frac{1}{6} \left[ 3 + \sum_{i=1}^3 \cos(Q_i \cdot R) \right] \leq 1$$

Par exemple, à 50 % de l'énergie maximale, on a  $\sum_{i=1}^3 \cos(Q_i \cdot R) = 0$ .

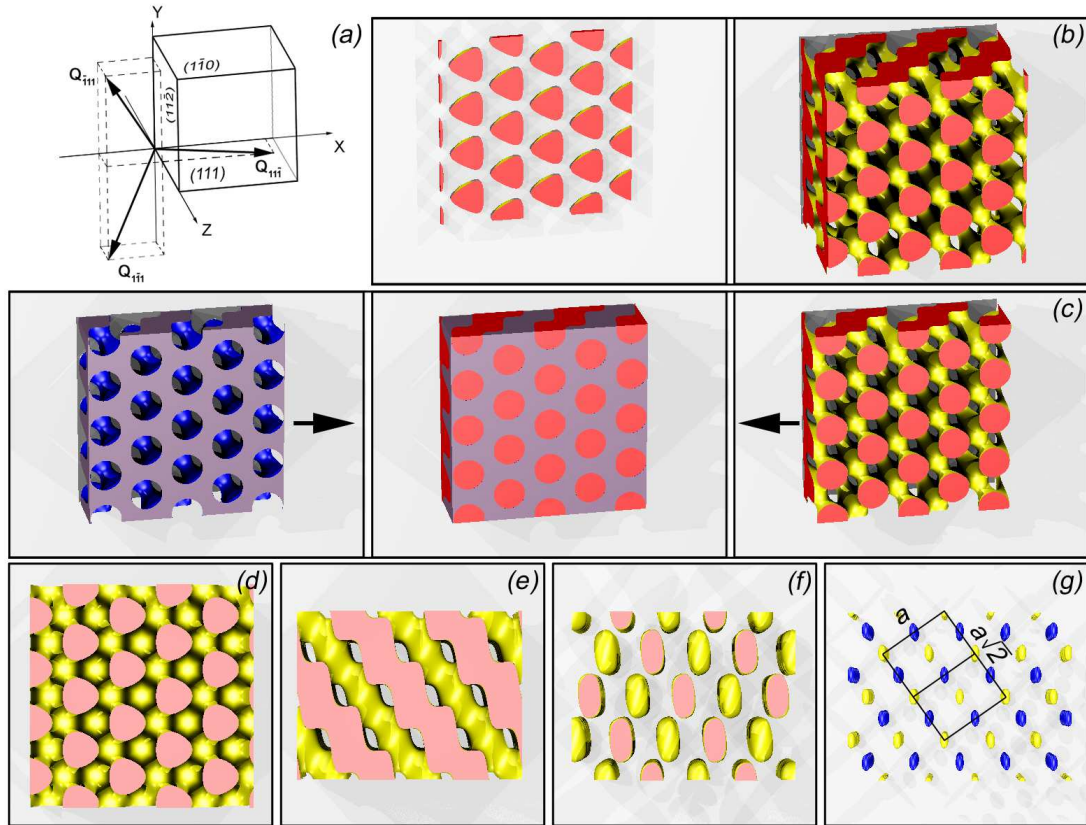


FIG. 1.2 — Simulations du réseau 3D d'interférences (images extraites d'une séquence d'animation) : (a) orientation du réseau par rapport aux axes  $x, y, z$  de base de la boîte contenant une surface d'isoénergie, (b) surfaces d'isoénergie à 50% de l'énergie maximale, entourant les points chauds contenus dans la partie pleine, pour 2 épaisseurs  $\Delta z$  différentes de la boîte, (c) complémentarité entre une surface d'isoénergie entourant soit les points froids (en bleu) ou les points chauds (en jaune), (d) et (e) projections suivant des axes de zone  $[111]$  et  $[1\bar{1}0]$ , (f) surface d'isoénergie à 66% de l'énergie maximale projetée suivant l'axe de zone  $[1\bar{1}0]$ , (g) combinaison des surfaces d'isoénergie à 97% de  $W_{max}$  (lobes jaunes) et des surfaces d'isoénergie à 97% de  $W_{min}$  (lobes bleus), projetées suivant l'axe de zone  $[1\bar{1}0]$  montrant que l'arrangement est du type Na Cl.

Pour représenter une portion de surface infinie à l'aide de ce logiciel, on définit un parallélépipède contenant cette portion de surface. Mais comme les arêtes du parallélépipède sont parallèles aux axes  $x, y, z$ , la visualisation du plan  $(111)$  du réseau d'interférences requière de placer, par exemple, l'axe ternaire du réseau d'interférences parallèlement à l'axe  $z$  (figure 1.2(a)). L'orientation des 3 vecteurs  $Q_{\bar{1}11}$ ,  $Q_{1\bar{1}\bar{1}}$  et  $Q_{11\bar{1}}$  a été choisie de telle façon que les autres faces du parallélépipède soient parallèles aux plans  $(1\bar{1}0)$  et  $(11\bar{2})$ . Par ailleurs, comme la représentation d'une "isosurface" sépare le volume du parallélépipède en 2 parties de signes opposés, la partie négative est représentée pleine alors que la partie positive est vide. Cela permet de distinguer entre une isosurface entourant des points "chauds" (i.e. d'énergie maximale) d'une isosurface entourant des points "froids" (i.e. d'énergie minimale). Par exemple, les deux images de la figure 1.2(b) montrent la surface d'isoénergie égale à 50% de  $W_{max}$  entourant les points chauds ainsi que ses intersections avec les faces du parallélépipède pour deux épaisseurs  $\Delta z$ . La figure 1.2(c) montre les deux volumes complémentaires de la même surface d'isoénergie entourant les points froids (en bleu) et les points chauds (en jaune) ainsi que leur union (au milieu). Cela signifie que les réseaux de points chauds et froids se déduisent l'un de l'autre par une

simple translation. Les figures 1.2(d) et (e) montrent respectivement les projections d'axes de zone  $[111]$  et  $[1\bar{1}0]$  de la surface d'isoénergie à 50% de  $W_{\max}$ . La surface d'isoénergie se scinde en lobes centrés sur les noeuds  $000$ ,  $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$ ,  $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$  et  $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$  de la maille cfc à partir de 66% de l'énergie maximale (figure 1.2(f)). L'allongement de ces lobes selon l'axe  $[111]$  est dû au fait que le vecteur  $Q_{111}$  n'est pas pris en compte. Enfin la figure 1.2(g) montre l'arrangement des surfaces d'isoénergie à 0.97% de  $W_{\max}$  entourant les points chauds et des surfaces à 0.97% de  $W_{\min}$  entourant les points froids où les deux ensembles de points se déduisent l'un de l'autre par une translation  $\frac{a}{2}$  selon les axes  $[100]$  ou  $[010]$  ou  $[001]$ . La structure des points chauds et froids est donc du type Na Cl avec chaque point chaud au centre d'un octaèdre de points froids (et réciproquement).

## 1.3 Installation expérimentale.

L'installation expérimentale comprend une source pulsée de lumière laser UV entrant dans un interféromètre permettant de générer 4 faisceaux convergents en un même point à l'intérieur d'un réacteur CVD. Sur un substrat plan, absorbant dans l'UV et placé à l'intérieur du volume d'intersection de ces 4 faisceaux, une section plane de réseau d'interférence 3D est obtenue. Dans ce qui suit, nous décrivons tout d'abord le montage optique de l'interféromètre et ses réglages d'alignement puis le réacteur CVD couplé à l'interféromètre et terminons par les caractéristiques du laser utilisé. Différentes modifications de ce montage expérimental, réalisées au cours de ce travail de thèse, sont aussi mentionnées.

### 1.3.1 Éléments optiques de l'interféromètre et montage.

D'après la figure 1.3(a) le réseau tridimensionnel est obtenu de la façon suivante : un faisceau laser UV, de polarisation linéaire et de 8 mm de diamètre, est divisé en 4 faisceaux parallèles au travers d'un système de cubes polarisant séparateurs de faisceaux et de miroirs à angles droits en silice fondue (i.e. transparente à la lumière UV).

La figure 1.3(b) permet de suivre les étapes de division du faisceau primaire en 4 faisceaux. La polarisation linéaire du faisceau primaire (notée  $p$ ) est tout d'abord tournée d'un angle  $2\phi = 35.26$  par une rotation  $\phi$  d'une lame de retard  $\lambda/2$ . Le premier cube polarisant sépare le faisceau primaire en deux faisceaux orthogonaux d'intensités  $I_0/3 = I_0 \sin^2(35.26^\circ)$  et  $2I_0/3 = I_0 \cos^2(35.26^\circ)$  et de polarisations respectives  $s$  et  $p$ . Le faisceau vertical de polarisation  $p$  est ensuite séparé en deux autres faisceaux au travers d'une lame  $\lambda/2$  orientée à  $30^\circ$  et d'un deuxième cube polarisant. Les deux faisceaux produits ont des intensités de  $I_0/2 = (2I_0/3) \cos^2(30^\circ)$  et  $I_0/6 = (2I_0/3) \sin^2(30^\circ)$  qui correspondent respectivement aux faisceaux de vecteur d'onde  $K_0$  et  $K_1$ . Le faisceau de polarisation  $s$  en sortie du premier cube est aussi séparé en deux autres faisceaux par passage au travers d'une lame  $\lambda/2$  orientée à  $45^\circ$  et d'un troisième cube polarisant. Les deux faisceaux produits ont une même intensité de  $I_0/6 = (I_0/3) \sin^2(45^\circ) = (I_0/3) \cos^2(45^\circ)$  et correspondent aux faisceaux de vecteur d'onde  $K_2$  et  $K_3$ . Les 3 faisceaux orthogonaux au faisceau de vecteur d'onde  $K_0$  sont ensuite déviés à la verticale par des jeux de miroirs puis déviés de nouveau par des prismes selon un angle de  $39^\circ$  environ, en direction d'un même point de croisement avec le faisceau central. Lorsqu'ils sont parallèles entre eux les 3 faisceaux de vecteur d'onde  $K_1$ ,  $K_2$  et  $K_3$  pointent sur les sommets d'un triangle régulier (de 15 cm de coté) au centre duquel pointe le faisceau  $K_0$ . Les polarisations linéaires



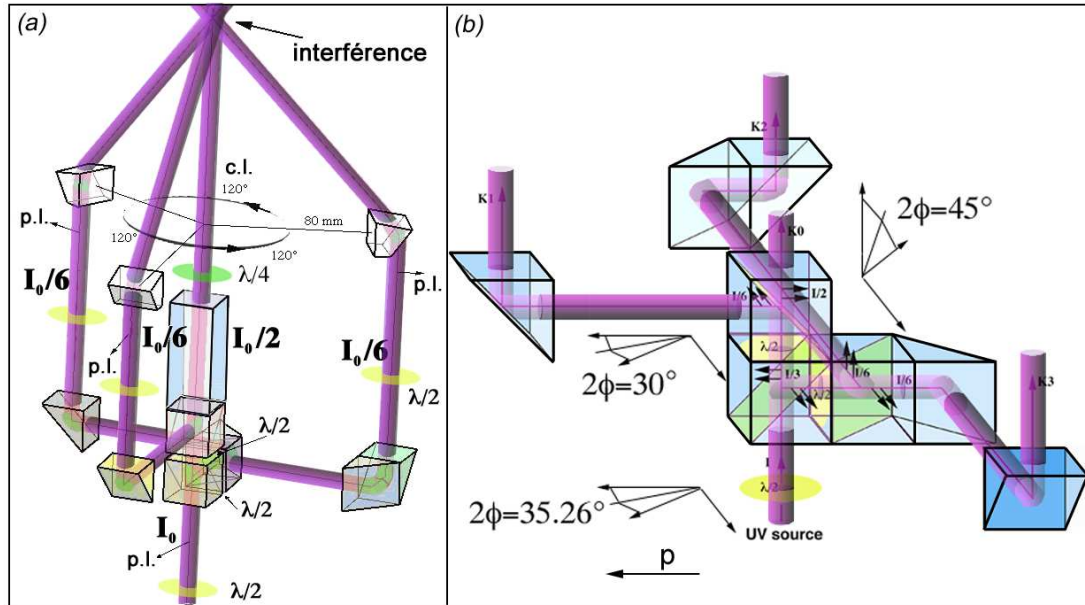
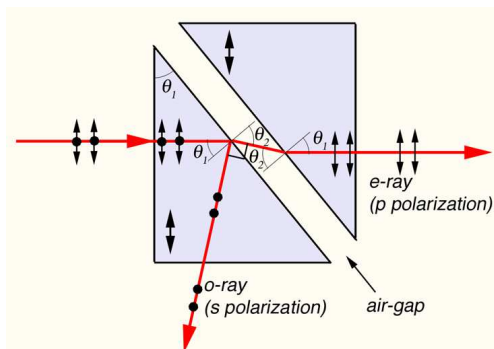


FIG. 1.3 – Éléments optiques de l'interféromètre. (a) configuration de l'ensemble et (b) détails de la séparation du faisceau primaire en 4 faisceaux.

des faisceaux  $K_1$ ,  $K_2$  et  $K_3$  (i.e. Eq 1.1.8) sont ajustées par des lames  $\lambda/2$  et la polarisation circulaire du faisceau  $K_0$  par une lame  $\lambda/4$ . Le sens de la polarisation circulaire n'a pas d'importance. Les ajustements de polarisation sont réalisés à l'aide d'un prisme de GLAN-TAYLOR pour l'UV à  $355 \text{ nm}$  positionné aux angles voulus (voir Encadré 1.3.1 "prisme polarisant de GLAN-TAYLOR"). Notons que pour réaliser des expériences de photopolymérisation sur des matériaux hybrides organique-inorganique, nous avons intercalé un prisme de silice de  $9.5 \text{ cm}$  de long sur le trajet du faisceau central  $K_0$ . Ce prisme permet d'équilibrer l'égalité des temps de trajet des 4 faisceaux (à 2% près de la durée d'un pulse laser de  $10 \text{ ns}$ ). Sans ce prisme, le faisceau central présentait une avance sur les autres faisceaux d'environ 8% de la durée d'un pulse laser. Si ce décalage n'était pas a priori gênant pour des expériences de CVD, nous avons constaté qu'il l'était pour des irradiations de résines photopolymérisables. Notons que tous les éléments optiques ont reçu un traitement anti-reflet spécifique de la longueur d'onde utilisée.

### Prisme polarisant de GLAN-TAYLOR.



Un prisme de GLAN-TAYLOR est formé de deux prismes en matériau biréfringent d'indices  $n_p$  et  $n_s$ , dont la base est un triangle rectangle, séparés par une fine lame d'air ( $n \approx 1$ ) le long de leur grand côté. L'axe optique, perpendiculaire au rayon incident, est contenu dans le plan d'incidence. Les indices  $n_p$  et  $n_s$  et l'angle  $\theta_1$  sont choisis de telle sorte que pour les ondes de polarisation  $p$ ,  $\theta_1$  est l'angle de BREWSTER :  $n_p \sin \theta_1 = \sin \theta_2$  et  $\theta_1 + \theta_2 = \frac{\pi}{2}$ . La transmission est donc totale. Pour les ondes de polarisation  $s$ ,  $n_s \sin \theta_1 > 1$  et donc la réflexion est totale si l'épaisseur de la lame d'air est très supérieure à  $\lambda$ .

Concernant le montage des éléments optiques, le premier cube polarisant est monté sur un système de glissières pour être assez facilement interchangeable. Comme les deux prismes de chaque cube polarisant sont assemblés par une colle spéciale, résistante aux UV, nous ne savions pas si cette colle avait une bonne tenue à des irradiations prolongées de haute densité d'énergie.

La précaution a donc été de prévoir l'interchangeabilité de ce premier cube exposé à l'énergie du faisceau primaire. Les 2 autres cubes polarisant et les lames  $\lambda/2$  intermédiaires ont été fabriqués et collés ensembles par le fournisseur "Optique J. FICHO" (en région parisienne). Les miroirs de renvoi à  $90^\circ$  sont montés sur des supports réglables (figure 1.4). Les prismes de déviation angulaire des faisceaux à  $39^\circ$  sont montés sur des berceaux réglables en rotation autour d'un axe vertical ainsi qu'en translation verticale afin d'ajuster le point de croisement des axes des faisceaux  $K_1$ ,  $K_2$  et  $K_3$  avec celui du faisceau central  $K_0$ . Suite à différents essais d'alignement des faisceaux, nous avons modifié plusieurs

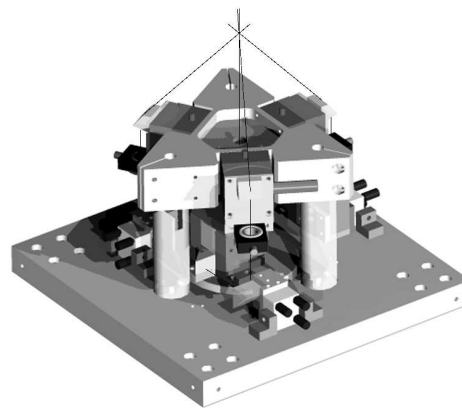


FIG. 1.4 – *Dessin technique sur le montage des éléments optiques de l'interféromètre. Le côté de la plaque de base est de 20 cm.*

supports de miroirs de renvoi à  $90^\circ$  pour avoir des réglages sur les 3 translations  $x, y, z$  en plus de deux réglages angulaires. Notons que la procédure d'alignement de cet interféromètre comprend deux étapes : les éléments du bas (i.e. figure 1.3(b)) sont tout d'abord alignés en l'absence de la partie supportant les éléments du haut. On utilise pour cela un écran collé au plafond de la pièce (à 4 m de hauteur du sol environ) et un gabarit percé de 4 trous de 1 mm de diamètre aux sommets et au centre d'un triangle régulier. Le parallélisme et le positionnement des faisceaux (de diamètre réduit à 0.5 mm par un diaphragme centré sur le faisceau primaire) est obtenu lorsque l'image des faisceaux sur l'écran respecte celle du triangle régulier centré pour différentes distances entre le gabarit et l'interféromètre. La partie haute de l'interféromètre est ensuite montée et le point de croisement des 4 faisceaux est réglé en agissant sur la rotation et la translation des 3 berceaux supports des prismes de déviation angulaire. Cet alignement a d'abord été réalisé en utilisant une petite diode laser émettant dans le vert (à 540 nm) puis dans l'UV à 355 nm. Notons que nous avons utilisé la possibilité d'inverser cet interféromètre dans le sens haut-bas pour réaliser des expériences de CVD avec des gaz de masse moléculaire beaucoup plus élevée que celle du gaz vecteur.

### 1.3.2 Réacteur "CVD".

Initialement, pour des raisons de convections thermiques, d'ergonomie et de facilité de manipulation, le réacteur CVD était fixé au-dessus de l'interféromètre (figure 1.5(a)). L'ensemble se trouvait avec le laser sur une table isolée des vibrations extérieures. Nous décrirons dans cette section ce premier agencement bien qu'il ait été modifié par la suite pour diverses raisons. Une photographie de la disposition laser-interféromètre-réacteur utilisée pour les expériences de CVD sera montrée au chapitre 3.

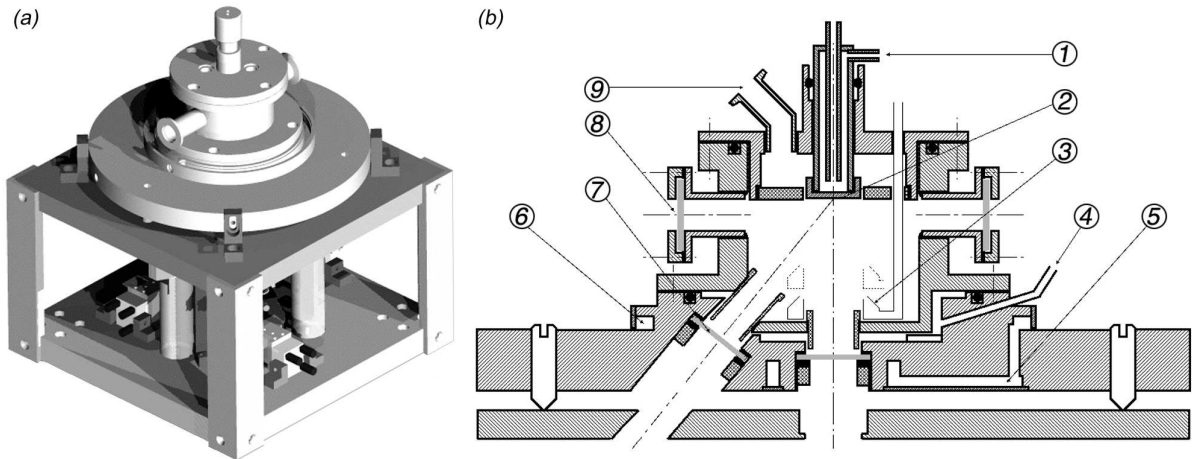


FIG. 1.5 — (a) dessin du réacteur placé au dessus de l'interféromètre et (b) dessin d'une vue en coupe du réacteur. Les différentes flèches numérotées pointent sur le système de refroidissement (1) du porte substrat (2), le répartiteur de gaz précurseur (3) qui peut être placé à une distance variable du substrat ; la canalisation permettant d'introduire le gaz de balayage des fenêtres de passage des faisceaux UV, sur les canalisations (5) et (6) pour la circulation d'un fluide chaud permettant d'éviter une condensation de précurseur sur les fenêtres, les hublots (8) et un orifice (9) pour le raccord d'une pompe.

Le réacteur est d'un volume relativement petit, de l'ordre de  $100 \text{ cm}^3$  (figure 1.5(b)). Il comprend 4 fenêtres en silice pour le passage des faisceaux laser. Les surfaces de ces fenêtres, côté interne, sont balayées par un gaz inerte pour éviter la condensation ou la décomposition de gaz précurseurs. De même, pour éviter une condensation de précurseur, le corps du réacteur comprend un système de canalisation pour la circulation d'un fluide chaud (jusqu'à  $120^\circ\text{C}$  environ). Mais nous n'avons pas utilisé ce système. Le porte substrat peut être refroidi ou chauffé par une circulation de fluide. L'introduction du gaz précurseur à la surface du substrat est réalisée par une canalisation circulaire percée de plusieurs trous et la pression totale peut être ajustée via un système de pompage. La surface du substrat sur laquelle est réalisée le dépôt est perpendiculaire au faisceau central et son positionnement vertical est à peu près ajusté au niveau du point de croisement des 4 axes de faisceaux (à environ  $1 \text{ mm}$  près).

Notons que nous avons aussi réalisé et testé d'autres réacteurs qui seront décrits dans la partie des résultats expérimentaux.

### 1.3.3 Source laser.

Le laser est un modèle SL804T-10 de la marque SPECTRON. C'est un laser Nd-YAG (grenat d'yttrium-aluminium dopé au néodyme) pulsé à une fréquence de  $10 \text{ Hz}$ . Il comprend un oscillateur télescopique fonctionnant dans le mode électromagnétique transverse fondamental (i.e.  $\text{TEM}_{00}$ ). La cavité contenant le cristal Nd-YAG amplificateur est pompée optiquement par une lampe flash et par l'injection d'une lumière de même fréquence que celle de l'émission laser (i.e. de l'infrarouge à  $1065 \text{ nm}$ ). Cette injection, obtenue à partir d'une diode laser, permet d'accroître la longueur de cohérence des pulses laser (de l'ordre de  $3 \text{ m}$  pour des pulses de  $10 \text{ ns}$ ). Les pulses sont délivrés par un système de "Q-switch" (ou commutateur du facteur de qualité Q de la cavité). Notons que dans notre cas, un réseau d'interférence stable ne peut être obtenu que si la phase du pulse laser

reste constante pendant sa durée, d'où la nécessité d'avoir une grande longueur de cohérence. Le "Q-switch" est utilisé pour relâcher l'énergie stockée dans le barreau Nd-YAG sous forme d'un pulse très intense et de très courte durée (i.e.  $10\text{ ns}$ ). Ce commutateur est constitué d'une lame de polarisation horizontale associée à une cellule de POCKELS stabilisée en température ainsi que d'un prisme correcteur. Il est inséré dans la cavité entre le miroir arrière et la chambre de pompage optique. Rappelons que l'effet POCKELS est l'apparition d'une biréfringence créée dans un milieu par un champ électrique. La biréfringence qui apparaît est proportionnelle au champ électrique. Cette variation de biréfringence permet de faire varier la polarisation du faisceau et donc de rejeter une partie de la lumière par la lame polarisante tant que l'énergie stockée dans le barreau Nd-YAG n'a pas atteint son maximum. Lorsque ce maximum est atteint, le champ électrique est coupé et l'oscillation laser commence immédiatement. Le gain extrêmement élevé dans le barreau laser entraîne une augmentation très rapide de l'énergie laser dans la cavité et sa sortie sous forme d'une impulsion très courte. Le faisceau est ensuite amplifié dans une chambre de pompage puis passe dans des modules de génération et de séparation de seconde et troisième harmoniques. Un extenseur de faisceau élargit finalement le diamètre du faisceau de 3 à 8 mm. La génération de seconde harmonique (également appelée doublage de fréquence) est un processus d'optique non-linéaire dans lequel des photons interagissant avec un matériau non-linéaire sont combinés pour former de nouveaux photons d'énergie double et donc de longueur d'onde moitié de celle des photons initiaux (i.e. de la lumière verte à  $532.5\text{ nm}$ ). De la même manière la génération de troisième harmonique revient à additionner les fréquences de l'infrarouge et du vert pour obtenir de l'ultraviolet à  $355\text{ nm}$ .

Le profil d'intensité du faisceau laser qui a été mesuré par vidéo caméra est à peu près gaussien (figure 1.6). Un profil idéal, c'est-à-dire d'intensité constante sur le diamètre du faisceau, nécessiterait d'installer un deuxième cavité amplificatrice et de ne sélectionner ensuite que la partie centrale de la gaussienne.

Plusieurs conditions de sécurité sont à respecter pour l'installation et l'utilisation de ce laser (i.e. les consignes de sécurité pour laser de classe IV). Son fonctionnement est signalé par un signal lumineux à l'entrée de la pièce. On doit porter des lunettes de protection et éviter l'exposition des yeux ou de la peau aux faisceaux direct et réfléchis. Nous avons utilisé des lunettes de protection en carboxylate ainsi que des plaques de ce matériau pour isoler l'interféromètre et plusieurs éléments optiques. L'entretien du laser nécessite de changer annuellement la cartouche filtrante de l'eau de refroidissement ainsi que les lampes

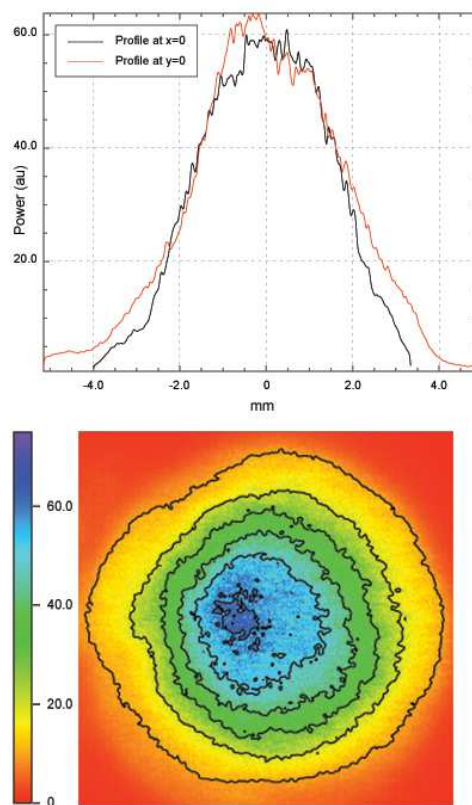


FIG. 1.6 – Profil d'intensité du faisceau laser.

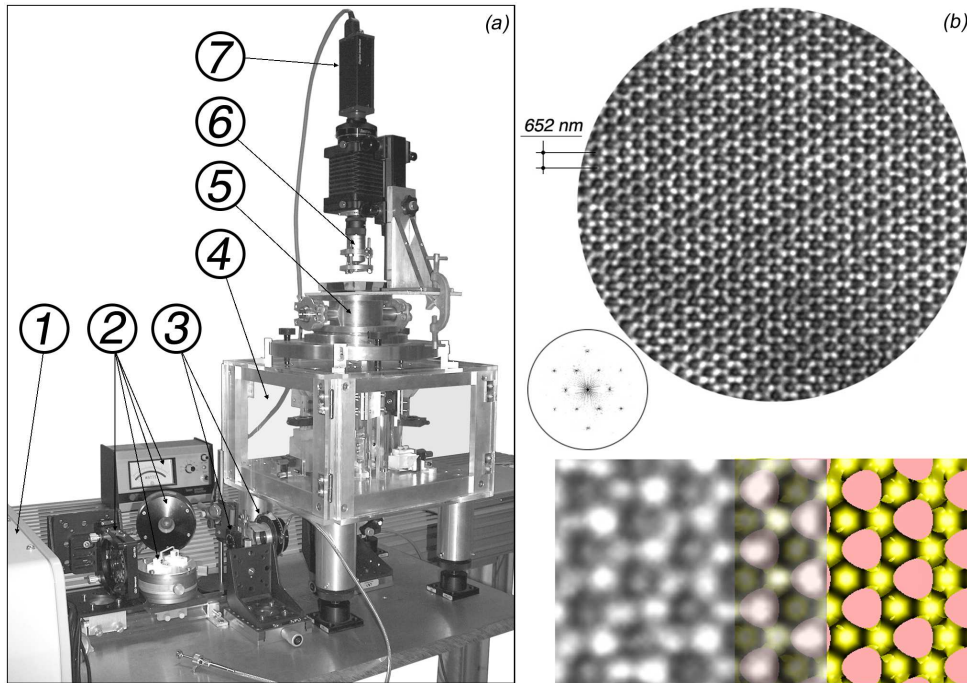


FIG. 1.7 – (a) Photographie de la première version du montage expérimental : (1) laser, (2) système de réglage et mesure de l'énergie du faisceau à l'entrée de l'interféromètre, (3) lame  $\lambda/2$  et obturateur, (4) interféromètre, (5) partie inférieure du réacteur CVD, (6) objectif de microscopie muni d'un écran en verre de silice dépoli et monté à l'extrémité d'un soufflet d'appareil photographique réglable en longueur et (7) caméra vidéo. (b) Image du réseau d'interférences selon son axe ternaire, transformée de FOURIER correspondante et comparaison d'une portion de ce réseau avec la simulation d'une surface d'isoénergie à 50% de  $W_{max}$ .

flash des deux chambres de pompage. Enfin il nécessaire de vérifier régulièrement le bon fonctionnement des éléments de thermalisation du "Q-switch", de la diode d'injection et des cristaux biréfringents doubleur et tripleur de fréquence. Ces derniers sont hygroscopiques et doivent être chauffés en permanence. De plus leur réaligement doit être effectué après 50 à 100 heures de fonctionnement.

L'énergie du faisceau primaire à l'entrée de l'interféromètre est ajustable, de quelques dixièmes de  $mJ$  jusqu'à un maximum compris entre 50 et 65  $mJ$  en fonction du vieillissement des lampes flash. Cet ajustement est réalisé par une rotation de la polarisation linéaire du faisceau au passage d'une lame  $\lambda/2$  puis d'une séparation du faisceau au travers d'une lame séparatrice orientée à l'angle de BREWSTER où la composante de polarisation  $s$  est réfléchié et celle de polarisation  $p$  est transmise. Les valeurs d'énergie des faisceaux transmis et réfléchi sont déduites des mesures de puissance (en  $Watt$ ) par un calorimètre ainsi que de la connaissance de la fréquence d'émission de 10  $Hz$  (figure 1.7).

## 1.4 Stabilité des interférences : visualisation et analyse.

La visualisation du réseau d'interférences est nécessaire pour vérifier la stabilité du réseau d'interférences et aussi pour ajuster précisément la polarisation de chaque faisceau. Cette opération est réalisée en utilisant une vidéo caméra munie d'un objectif de microscope et dont les prises de vue sont asservies à la fréquence des pulses laser. Les

séquences vidéo sont contrôlées et enregistrées puis analysées à l'aide de scripts de programmes informatiques "SMI" [39] et "SMILE" [40] installés sur ordinateur Macintosh. La figure 1.7(a) montre une photographie de l'installation expérimentale dans sa toute première configuration (i.e. lorsque j'ai commencé mon travail de thèse). La caméra est installée au-dessus de la partie inférieure du réacteur CVD, lui-même situé au-dessus de l'interféromètre. L'utilisation de la caméra nécessite de baisser l'énergie du faisceau laser à son minimum. L'objectif de microscope monté sur la caméra via un soufflet d'appareil photographique est à immersion d'huile. Son coefficient de transmission dans l'UV est de 80%, son grossissement de 100 et son ouverture numérique (ou numerical aperture  $N.A.$ ) de 1.3. Ainsi d'après le critère de RAYLEIGH (i.e.  $d = 0.61\lambda/N.A.$ ) la résolution est d'environ 167 nm.

Les premières images du réseau d'interférences, telle que celle de la figure 1.7(b) ont été réalisées avec un écran en silice très légèrement dépoli (i.e. de rugosité nettement inférieure à la résolution de l'objectif) monté en bout d'objectif avec un film d'huile d'interface (système visible sur la figure 1.7(a)). En allongeant le soufflet, l'écran était placé dans le réseau d'interférences. Toutefois, nous avons constaté, après un certain temps d'utilisation de ce système, que l'image observée par caméra ne pouvait pas correspondre à une image formée sur l'écran car la netteté de l'image, toujours très bonne, était indépendante d'un ajustement de la distance entre le verre de silice dépoli et l'objectif. L'image observée résulte en réalité de l'interférence des faisceaux  $K_0$ ,  $K_1$ ,  $K_2$  et  $K_3$  sur le CCD de la caméra, après leur traversée de l'objectif de microscopie. Si l'on considère une lentille convergente comme simple équivalent de l'objectif, la première transformée de FOURIER des faisceaux  $K_0$ ,  $K_1$ ,  $K_2$  et  $K_3$  donne 4 points situés aux sommets et au centre d'un triangle régulier dans le plan focal de la lentille et la deuxième transformée de FOURIER (ou transformée inverse) donne dans son plan image (correspondant au plan du CCD) l'interférence entre ces 4 faisceaux. L'écran en bout d'objectif a donc été enlevé et des images similaires à celle de la figure 1.7(b) ont été observées! (voir encadré "Image caméra").

Notons que la comparaison entre l'image du réseau d'interférence et la simulation d'une surface d'isoénergie à 50% de  $W_{\max}$  (figure 1.2(d)) indique que l'accord avec la théorie est correct (figure 1.7(b)). Les taches de différentes intensités se répartissent sur les 3 couches  $A$ ,  $B$ ,  $C$  d'un empilement cfc.

La stabilité de l'interférence sur un ensemble de pulses laser dépend non seulement de la stabilité mécanique de l'installation mais aussi des variations angulaires sur la direction d'émission des pulses. Ces variations sont caractéristiques du laser utilisé. SPECTRON, le constructeur du laser, notifie qu'environ 90% de ces variations statistiques (i.e. de distribution gaussienne) ont lieu dans un cône de 30  $\mu rad$ . Comme le réseau d'interférences est situé à une distance maximale de 1.50 m de la source laser, cela entraîne des variations inférieures à 30  $\mu m$  sur le point de croisement des axes des faisceaux. Toutefois, étant donné que le réseau d'interférences ne dépend que de la différence de phase entre les faisceaux  $K_0$ ,  $K_1$ ,  $K_2$  et  $K_3$ , l'influence de ces variations est a priori négligeable si les plans de phase des faisceaux sont bien définis. Par contre, une instabilité mécanique ou vibration de l'installation provoquera une vibration du réseau d'interférences au niveau du substrat. La vérification d'une absence de vibration était donc essentielle. Si l'enregistrement de films de quelques dizaines d'images correspondant à quelques dizaines de pulses laser, nous permettait de voir assez rapidement l'instabilité ou la stabilité du réseau, il nous fallait aussi un moyen d'analyser ces films pour voir si le réseau d'interférence était conservé ou non sur une moyenne de plusieurs images de film. Si  $N$  est le nombre d'images sélectionnées

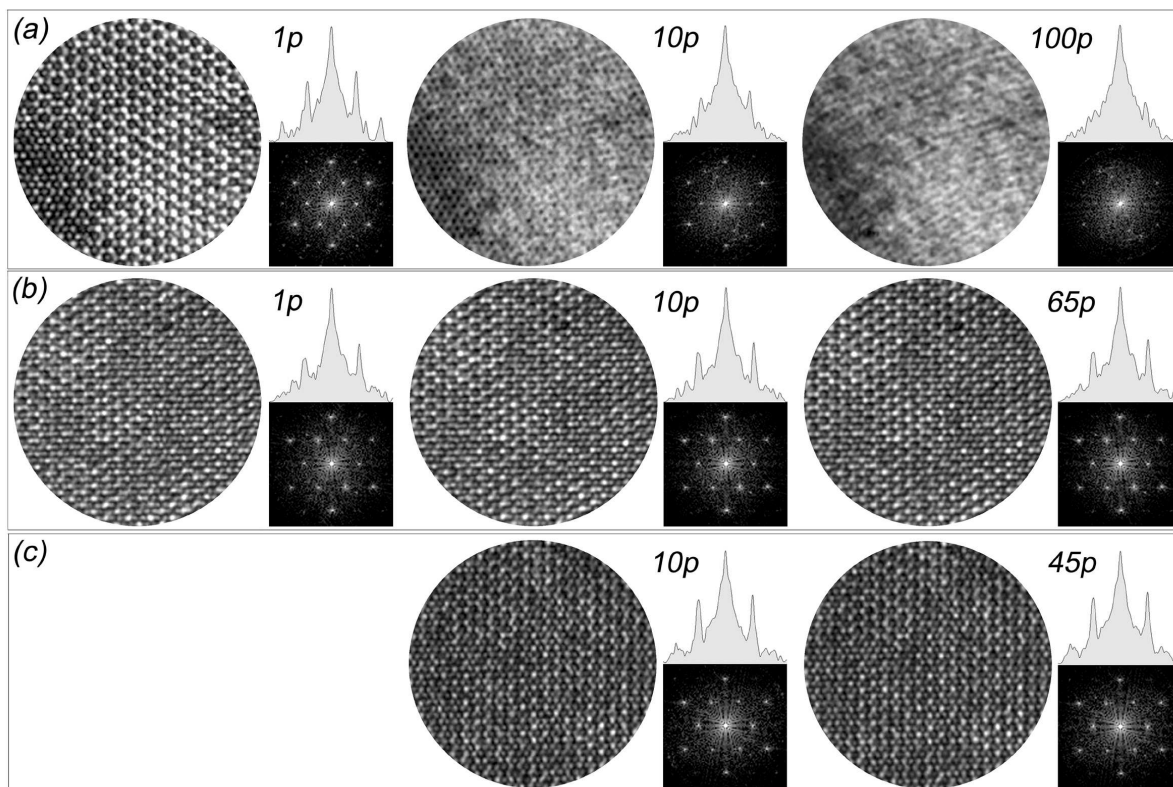


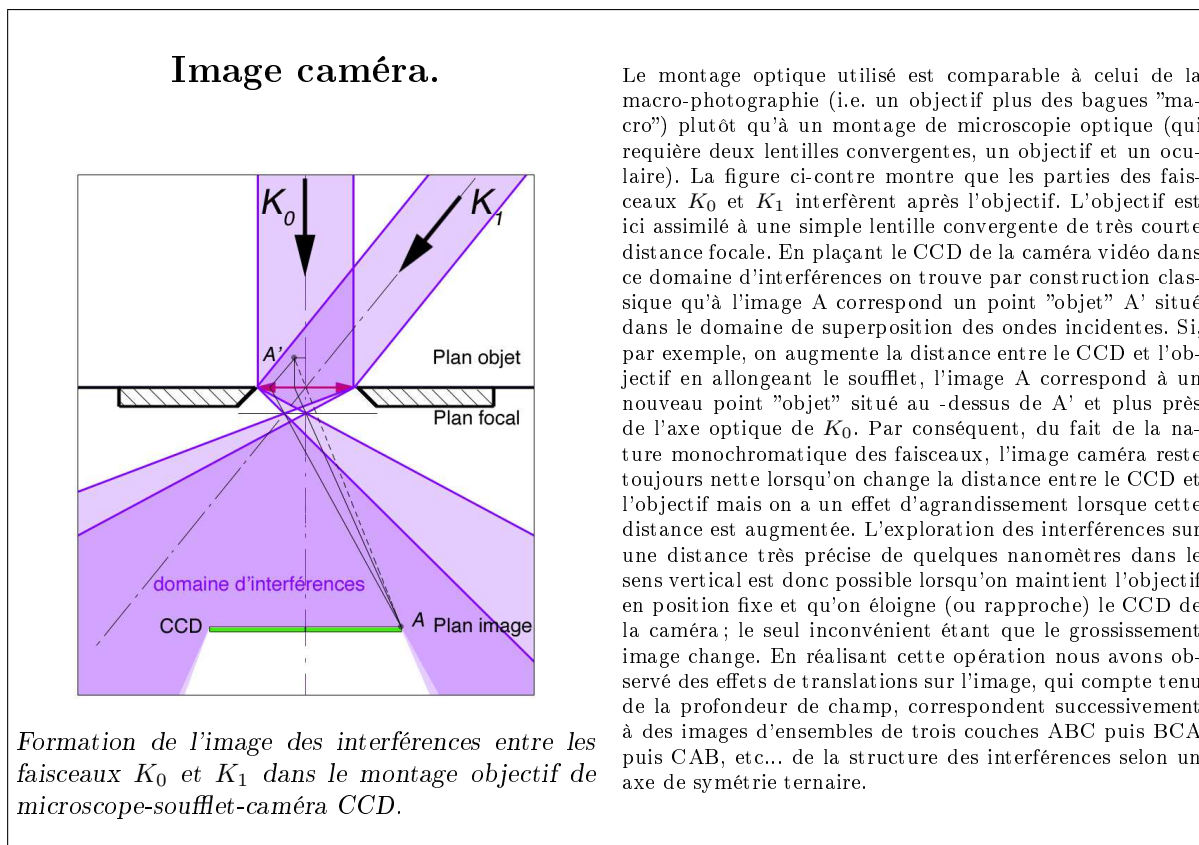
FIG. 1.8 – Comparaisons entre une seule image de séquence de film et des moyennes de plusieurs images ainsi qu'entre les intensités de leurs spectres de fréquences respectifs obtenus par transformation de FOURIER. Le nombre de pulses laser, correspondant au nombre d'images caméra, est indiqué à droite de chaque d'image : (a) cas où l'interféromètre se trouvait sur la table supportant le laser ; (b) cas où les 2 appareils ont été disposés sur des tables séparées et où les analyses ont été réalisées au point de croisement des axes des faisceaux et (c) à environ 2 mm du point de croisement.

d'une séquence de film et que chaque image  $i$  présente une variation d'intensité  $I_i(x, y)$ , la moyenne de plusieurs images est définie par

$$I_m(x, y) = (\sum_i^N I_i(x, y)) / N.$$

Le degré de stabilité du réseau peut être alors estimé à partir d'une comparaison entre une seule image de la séquence et la moyenne des images ainsi qu'entre les intensités de leurs spectres de fréquences respectifs obtenus par transformation de FOURIER. Les résultats présentés sur la figure 1.8(a) et obtenus lorsque l'interféromètre se trouvait sur la table supportant le laser, montrent que l'image du réseau était instable. La moyenne de 10 images présente un brouillage partiel car des fréquences de plus faibles intensités que celles du réseau d'interférences d'une seule image restent observables. Le brouillage est pratiquement total pour une moyenne de 100 images. Comme nous avons trouvé que cette instabilité provenait de vibrations mécaniques dues au fonctionnement des lampes flash du laser, l'interféromètre a été placé sur un support en marbre séparé de celui du laser. Dans ce cas, les résultats de nouvelles analyses par vidéo caméra (figure 1.8(b) et (c)) permettent de conclure à une très bonne stabilité du réseau : le jeu d'images (b) correspond à une analyse effectuée au point de croisement des axes des faisceaux tandis

que le jeu (c) correspond à une analyse située à environ  $2\text{ mm}$  du point de croisement. A noter que les variations de contraste entre image unique et images moyennes (dans le cas d'une stabilité) présentent très peu de différences et que les intensités des pics de fréquence restent invariantes. Cependant, notons aussi que les petites différences de contraste des images correspondant à un seul pulse laser, en (a) et (b), résultent d'incertitudes sur les réglages de polarisation des 4 faisceaux (de l'ordre de  $\pm 0.5^\circ$  compte tenu de la précision des graduations des barillets supportant les lames  $\lambda/2$  et  $\lambda/4$ ).



## 1.5 Discussion et conclusion du chapitre.

La simulation du réseau 3D d'interférences, réalisée sur la base de calculs théoriques, a montré que l'obtention d'un réseau 2D de points chauds et froids à la surface d'un substrat peut être envisagée. Cela suppose toutefois que l'absorption du rayonnement UV par le substrat (ou par une couche de précurseur adsorbée) soit suffisante pour provoquer un échauffement qui puisse donner lieu à une réaction chimique de décomposition du précurseur (i.e. une réaction de CVD). A son tour, le produit de décomposition doit être suffisamment absorbant pour que la décomposition se poursuive selon le réseau 3D d'interférences. Dans ce cas, disons idéal, il faut qu'il y ait aussi une percolation entre les différents dépôts de matière centrés sur chaque point chaud qui respecte la morphologie d'une surface d'isoénergie continue, c'est-à-dire d'une énergie supérieure à 66% de la valeur du maximum d'énergie (cf section 1.2). Un tel scénario suppose donc l'existence d'un seuil critique d'énergie minimale.

Mais à l'inverse, on peut supposer que les points froids puissent agir comme des points de condensation, non pas d'un précurseur gazeux mais d'un précurseur incomplètement



décomposé ayant un point de condensation supérieur à celui du précurseur gazeux. La construction d'une structure percolée est aussi envisageable selon ce phénomène et suppose également l'existence d'un seuil critique mais d'énergie maximale à ne pas dépasser.

Nos essais en CVD seront présentés au chapitre 3 où nous verrons que d'autres phénomènes comme l'ablation laser ou la photolyse sont aussi à considérer. Auparavant nous verrons au chapitre 2 que cette installation convient bien à des expériences de photopolymérisation par irradiation de plusieurs pulses laser.

Notons que la construction de l'interféromètre et du réacteur CVD, ainsi que le choix du laser reposent non seulement sur des critères scientifiques mais aussi sur des contraintes financières. A l'usage, il nous est apparu que des améliorations majeures seraient d'avoir des cubes polarisant réalisés par adhésion moléculaire pour un fonctionnement à haute énergie et d'augmenter la puissance du laser pour ne sélectionner que la partie centrale du profil d'intensité gaussien du faisceau afin d'obtenir une densité d'énergie à peu près constante.

## Chapitre 2

# Photopolymérisation d'organo-minéraux.

Les premières synthèses des matériaux composites à partir de molécules hybrides organo-minérales (ou de mélanges organique minéral) datent du début des années 80 et résultent de la possibilité d'associer des réactions de chimie organique à des réactions de formation d'oxydes métalliques par des procédés "sol-gel" développés 20 ans plus tôt [41–43]. Rappelons que le procédé sol-gel permet d'obtenir des oxydes métalliques sans chauffage via des réactions d'hydrolyse d'alcoxyde métallique et de polycondensation (voir encadré "Sol-Gel"). Des matériaux organiques sensibles à la température pouvaient donc être incorporés à une matrice d'oxyde métallique. Deux types de synthèse d'hybrides organo-minéraux ont principalement été développés [44]. La première consiste à dissoudre la partie organique dans le solvant de synthèse utilisé pour la réaction sol-gel. Le gel minéral se forme en incorporant des molécules organiques. Les liaisons dans le matériau hybride obtenu sont de type VAN DER WALLS ou hydrogène. La deuxième méthode est basée sur l'utilisation de molécules présentant à la fois des fonctions hydrolysables de type alcoxyde *Si-OR* qui génèrent la matrice oxyde et des fonctions organiques qui restent attachées au squelette minéral par des liaisons fortes *Si-R*, insensibles aux réactions sol-gel. Il se dégage de ces deux méthodes une classification basée sur le type de la liaison entre la partie organique et la partie minérale. Les hybrides de classe I présentent des liaisons faibles de type VAN DER WALLS ou hydrogène et ceux de classe II présentent des liaisons fortes covalentes ou ionocovalentes. Les applications des hybrides organo-minéraux sont aujourd'hui très nombreuses dans plusieurs domaines comme, par exemple, l'optique, la microélectronique, les peintures, les colles ou le médical. Les principaux procédés développés depuis une vingtaine d'années au Fraunhofer Institut de Würzburg en Allemagne, s'appellent ORMOSIL (pour ORganically MODified SILicate), ORMOCER (ORganically MODified CERamic), CERAMER (CERAmic polyMER) et POLYCERAM (POLYmer CERAMic) [45]. Dans le cadre de ce travail, les matériaux qui ont retenu notre attention sont des résines hybrides polymérisables sous UV de classe II.

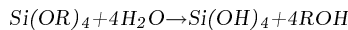
Nous présentons dans ce chapitre le type de préparation utilisée pour obtenir des nanostructures périodiques par la méthode de CAMPBELL *et al.* [33] (ou méthode 3D-HL pour "three-dimensional holographic lithography"). Celle-ci est relative à une résine hybride de silice présentant un groupement polymérisable qui réticule sous lumière UV après avoir été hydrolysée et partiellement polycondensée. Un deuxième type de préparation, qui n'a fait l'objet que de quelques essais est relative à la possibilité de réaliser simultanément les

réactions de polymérisation et de sol-gel par irradiation UV d'un mélange d'alcoxyde de titane et d'agent chélatant.

Le premier objectif de cette étude était de vérifier si la stabilité du réseau d'interférence, précédemment observée par vidéo caméra, permettait bien d'aboutir à une nanostructure périodique par irradiation de plusieurs pulses laser. Rappelons que dans le cas d'expériences similaires réalisées par différents auteurs [33, 35, 46] sur la résine EPON SU8 ou un hybride organo-minéral, le matériau était irradié par un seul pulse laser de quelques nanosecondes. Cette vérification était donc un préalable nécessaire à de futures expériences de croissance par dépôt CVD. Suite à cette vérification, nous avons procédé à une étude de l'influence de différents paramètres réactionnels de transformation de ces hybrides dans un but de compréhension de certains phénomènes mais aussi pour trouver des recettes de fabrication utiles à d'éventuelles applications.

### Sol-Gel

Le procédé sol-gel permet de fabriquer un polymère minéral par des réactions chimiques simples à une température proche de la température ambiante (20 à 150 °C). La synthèse est effectuée à partir de molécules d'alcoxyde de formule  $M(OR)_n$  où  $M$  est un métal (par exemple  $M = Si$ ) et  $R$  un groupement organique alkyle  $C_nH_{2n+1}$  [42]. En solution alcoolique et en présence d'eau, ces molécules subissent des réactions d'hydrolyse et de polycondensation qui conduisent à une gélification, d'où le nom sol-gel. L'hydrolyse est une réaction qui se répète sur chaque groupement  $Si-OR$  de la molécule et conduit à la formation de groupes silanols  $Si-OH$  ainsi qu'à une production d'alcool  $ROH$ . La réaction se fait suivant le schéma suivant :



Les étapes de polycondensation se font soit par réaction entre deux groupes silanols avec formation d'une molécule d'eau ou par réaction entre un groupe silanol et un groupe alcoxyde avec formation d'une molécule d'alcool. Ces 2

étapes de condensation donnent lieu à la formation d'un pont siloxane  $Si-O-Si$  qui constitue l'unité élémentaire du polymère minéral.



La taille des particules du "sol" et leur structure dépendent du  $pH$  et du rapport d'hydrolyse  $R_w = \frac{[H_2O]}{Si(OR)_4}$  [47]. La microstructure des gels est aussi très fortement dépendante du  $pH$ . En milieu acide, des chaînes siloxanes se forment et conduisent à des gels polymériques. Les chaînes sont d'autant plus longues que le milieu est acide. Des oligomères interconnectées se forment en milieu basique et conduisent à des colloïdes, c'est-à-dire des suspensions de particules suffisamment petites pour que le mélange soit homogène. La taille de ces particules varie grosso modo de 2 à 100 nm en fonction d'une augmentation du  $pH$ .

## 2.1 Transformations de la résine hybride MPTS.

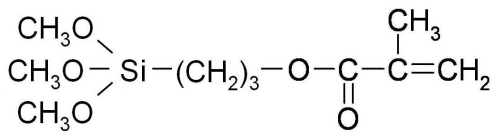


FIG. 2.1 – Structure moléculaire de MPTS.

La molécule hybride méthacryloxy-propyl-triméthoxy-silane (ou MPTS) est un précurseur de composite de la classe ORMOSIL (figure 2.1). L'atome de silicium présente 4 liaisons covalentes avec des groupes fonctionnels : 3 sont de type alcoxyde  $Si-OR$ , où  $R$  correspond à un groupement  $CH_3$ , et le quatrième, de type organique  $Si-R$ , correspond une chaîne propyle reliée à un groupe méthacrylate polymérisable par ouverture de la double liaison  $-(R)C=CH_2$ . L'effet stérique de la chaîne propyle  $-(CH_2)_3-$  ainsi que l'abaissement du nombre de groupements alcoxydes (de 4 à 3) permettent de limiter la réactivité du produit vis-à-vis des réactions sol-gel d'hydrolyse et de polycondensation [47].

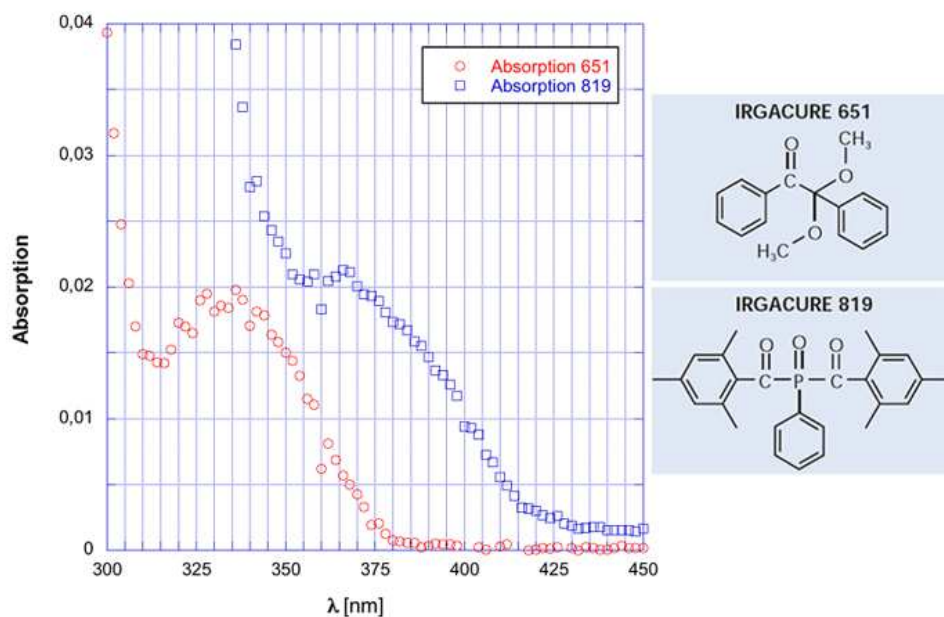
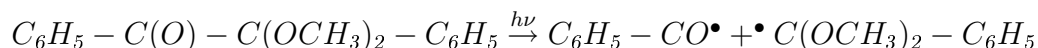
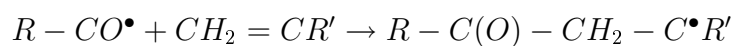


FIG. 2.2 – Spectres d'absorption et formules chimiques des photoinitiateurs Irgacure 819 et 651. Les spectres d'absorption ont été déterminés pour des concentrations en photoinitiateur de  $1.875 \text{ g.L}^{-1}$  dissous dans du méthanol, dans une cuve de 1 cm d'épaisseur, ce qui correspond environ à l'absorption d'une couche hybride de  $25 \mu\text{m}$  d'épaisseur contenant 0.75 % en masse de photoinitiateur.

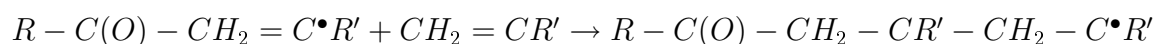
La réaction de polymérisation doit être initiée puis propagée par des radicaux libres (voir encadré "Polymérisation"). Dans ce cas, l'addition d'une petite quantité de photoinitiateur radicalaire, faiblement absorbant dans l'ultraviolet à  $355 \text{ nm}$ , permet d'initier cette polymérisation. Des photo-initiateurs utilisés par de nombreux auteurs sont l'oxyde de phosphine-phenyl-bis-(2,4,6-triméthyl-benzoyl) ou Irgacure 819 et le  $\alpha$ -diméthoxy- $\alpha$ -phenylacétophenone ou Irgacure 651 distribués par la société CIBA (figure 2.2). Par exemple, l'absorption d'un photon UV par la molécule d'Irgacure 651 (ou 819) conduit à la formation de deux radicaux libres par scission en  $\alpha$  du carbonyle :



qui permettent d'initier la polymérisation selon une réaction du type



La polymérisation se propage selon la réaction



jusqu'à ce que le radical de la chaîne polymère rencontre un radical libre ou celui d'une autre chaîne polymère.

Le monomère hybride MPTS, distribué par la société GELEST a de nombreuses fois été utilisé par différents auteurs, par exemple, pour la fabrication de divers systèmes

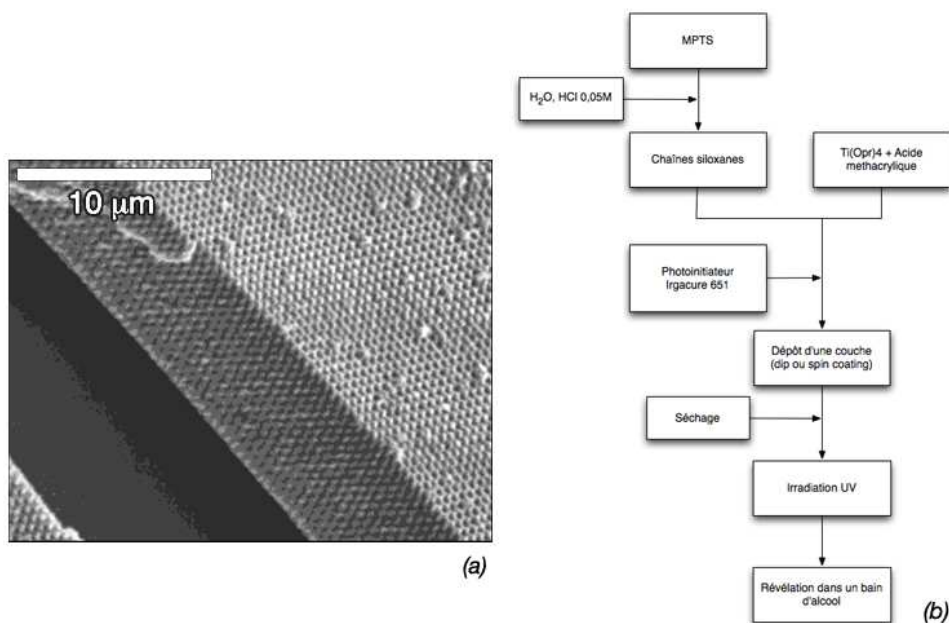


FIG. 2.3 – (a) Structure périodique obtenue par SARAVANAMUTTU *et al.* par la méthode de 3D-HL appliquée à la résine hybride MPTS. L'image MEB montre une couche de 5 à 6 microns d'épaisseur structurée selon l'axe de zone de symétrie ternaire et présentant un clivage de type (111) de la structure pseudo-cfc; (b) Étapes de préparation du composite organo-minéral MPTS-Ti(Opr)<sub>4</sub> (ou Zr(Opr)<sub>4</sub>) selon ces mêmes auteurs.

optiques [45,48,49], de nanostructures périodiques selon la méthode 3D-HL de CAMPBELL *et al.* [46] ou encore de réseaux de microlentilles par polymérisation "2 photons" <sup>1</sup> [50].

Cependant, comme différentes procédures de transformation du monomère MPTS sont présentées dans les publications de ces travaux, nous avons choisi de suivre celle de SARAVANAMUTTU *et al.* [46] car, utilisant une méthode de structuration semblable à la leur, nous voulions en premier lieu obtenir des résultats semblables aux leurs (figure 2.3(a)).

Le principe de la préparation est de former par réaction sol-gel des chaînes (ou agrégats) siloxanes comportant un certain nombre d'atomes de silicium afin d'obtenir un produit partiellement gélifié qui ensuite, est polymérisé par irradiation UV. Les chaînes siloxanes ne doivent pas être trop longues afin de conserver une résine claire et transparente, i.e. comportant des particules de diamètre inférieur au dixième de la longueur d'onde UV pour satisfaire aux conditions d'une très faible diffusion anisotrope de la lumière<sup>2</sup>. Pour un faible

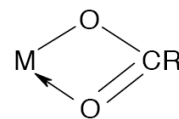
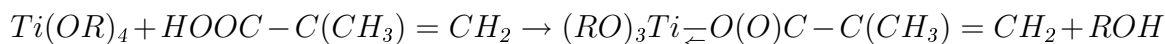


FIG. 2.4 – Liaison bidentée entre le cation métallique et le groupement carboxylate.

<sup>1</sup>Le terme "2 photons" signifie que le niveau d'énergie de l'état excité du monomère permettant d'amorcer sa polymérisation est obtenue par l'absorption quasi-simultanée de 2 photons. Comme la probabilité d'absorption quasi-simultanée de deux photons augmente avec la densité d'énergie, on peut, par exemple, réaliser une polymérisation localisée au point de focalisation d'un faisceau laser au travers d'un milieu liquide de phase monomère.

<sup>2</sup>Ce qui correspond à la diffusion de RAYLEIGH. Celle-ci résulte de l'interaction du champ électrique d'une onde incidente sur le nuage électronique des atomes. Le barycentre des charges négatives oscille ainsi par rapport au noyau et le dipôle ainsi créé rayonne. RAYLEIGH a en particulier expliqué que la couleur bleu du ciel est due à ce rayonnement induit. On a une diffusion de MIE lorsque la taille des

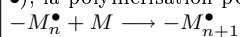
rapport en eau  $R_w = \frac{H_2O}{MPTS}$  de 1.5, et une catalyse de la réaction sol-gel faiblement acide (0.05M  $HCl$ ), SARAVANAMUTTU *et al.* [46] ont trouvé par RMN du  $^{29}Si$  que les agrégats siloxanes contiennent 6 à 7 atomes de silicium, ce qui correspond à un diamètre moyen d'agrégat de l'ordre de 20 nm. Pour augmenter l'indice de réfraction de leur produit final, ils ont ajouté un complexe constitué d'un mélange équimolaire d'acide méthacrylique et de  $n$ -propoxyde de titane (ou d'isopropoxyde de zirconium) dans une proportion de 0.1 à 0.3 moles de mélange par mole de MPTS [45, 52]. La réaction entre l'acide méthacrylique et le  $n$ -propoxyde de titane correspond à une substitution d'un groupe alcoxyde par un groupe carboxylate, c'est-à-dire



L'oxygène en double liaison avec le carbone du groupement carboxylate forme par ailleurs une liaison bidentée avec le titane selon le schéma présenté sur la figure 2.4. Lorsque ce complexe est mélangé à la solution hydrolysée de MPTS, il se transforme en nanoparticules d'oxyde de titane de 2 à 4 nm entourées de groupements méthacrylates par hydrolyse et polycondensation. Puis, sous UV, ces nanoparticules d'oxyde de titane s'insèrent dans l'édifice final par copolymérisation des groupements méthacrylates du complexe de Ti et du MPTS [53, 54].

## Polymérisation

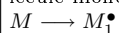
La polymérisation en chaîne est une réaction au cours de laquelle une molécule  $M$  est additionnée sur un centre actif porté par une chaîne macromoléculaire en cours de croissance. Si l'on appelle  $-M_n^\bullet$  une chaîne active (i.e. terminée par un centre actif radicalaire et représenté par le symbole  $\bullet$ ), la polymérisation peut être schématisée par :



A noter que le centre actif peut être aussi cationique ou anionique en fonction du monomère utilisé.

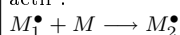
**Amorçage :**

Ce terme désigne la réaction au cours de laquelle une molécule monomère  $M$  est transformée en centre actif  $M_1^\bullet$ .

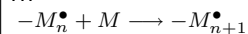


**Propagation (ou croissance) :**

Il s'agit de l'étape au cours de laquelle des additions successives de molécules monomères se répètent sur le centre actif :



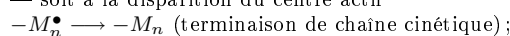
...



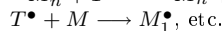
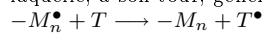
**Terminaison :**

Cette étape peut donner lieu :

— soit à la disparition du centre actif



— soit à son transfert sur une autre molécule du milieu, laquelle, à son tour, génère une nouvelle chaîne



(terminaison de la macromolécule sans qu'il y ait terminaison de la chaîne cinétique).

Selon la nature du centre actif qui provoque l'addition des motifs successifs, on peut classer toute polymérisation en chaîne dans l'un des sous-groupes suivants :

- polymérisation radicalaire;
- polymérisation anionique;
- polymérisation cationique;
- polymérisation par coordination (amorcée par des complexes des métaux de transition).

Dans le premier cas, le centre actif est un radical libre. Dans les trois autres cas, l'extrémité active de la macromolécule peut être associée à un contre-ion ou bien à un complexe de coordination. C'est le dernier type de polymérisation qui, à présent, est le plus important sur le plan industriel. (texte tiré des "Techniques de l'ingénieur" A 3 040).

Après irradiation dans le réseau d'interférences, la différence de solubilité entre parties irradiées et non-irradiées dans un alcool permet de révéler la structuration périodique. Les parties non-irradiées se dissolvent dans de l'alcool. SARAVANAMUTTU *et al.* ont utilisé l'isopropanol mais d'autres alcools peuvent aussi convenir. Un schéma général de cette préparation de résine est représenté sous forme d'organigramme sur la figure 2.3(b).

particules est plus grande que le dixième longueur d'onde. La diffusion de la lumière est alors fonction de l'indice de réfraction des particules [51]. Dans le cas d'une polycondensation en agrégats trop gros du MPTS, ceci se traduit par un aspect plus ou moins translucide de la préparation.

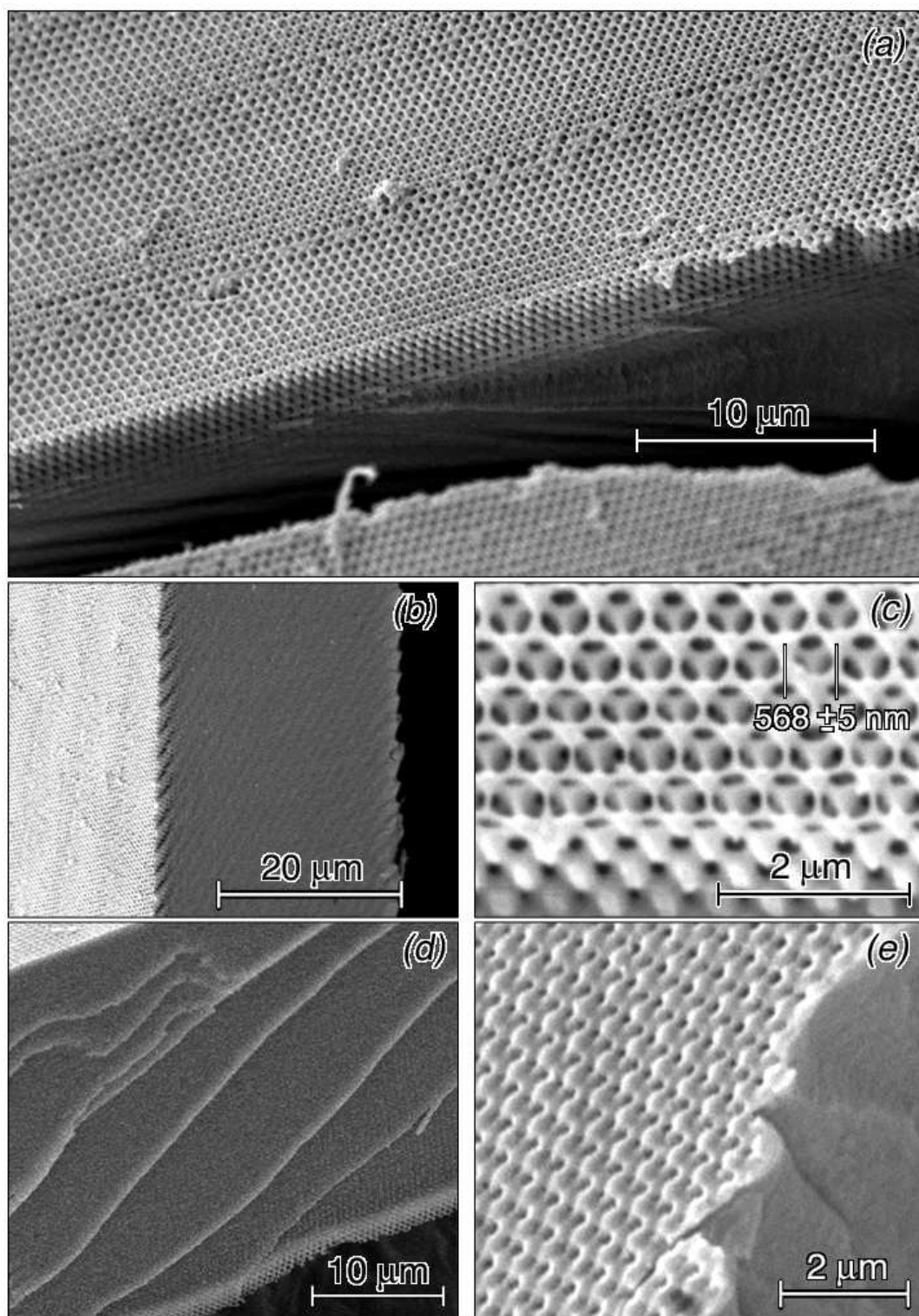


FIG. 2.5 – Échantillon de MPTS structuré périodiquement après exposition de 20 pulses laser de  $30 \text{ mJ.cm}^{-2}$  (substrat en poly-méthylméthacrylate,  $R_w = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{MPTS}] = 1$ ,  $C_D = [\text{Ti}(\text{OR})_4]/[\text{MPTS}] = 0.2$ , concentration en photoinitiateur Irgacure 819  $C_{PI} = 0.75\%$  en masse, développement de 1 heure dans du méthanol avec agitation ultrasonore); (a) face arrière de l'échantillon (b) vue sur la section et la face arrière, (c) détail de la structuration en face arrière, (d) vue sur la section et la face avant, et (e) détail de la structuration en face avant.

## 2.1.1 Résultats expérimentaux.

### 2.1.1.1 Structuration à partir de plusieurs pulses laser.

L'image MEB de la figure 2.5 montre une structuration périodique d'une couche de MPTS d'environ  $25 \mu\text{m}$  d'épaisseur après une exposition de 20 pulses laser de  $30 \text{ mJ.cm}^{-2}$  par pulse. Les autres conditions de préparation de cet échantillon qui sont mentionnées dans la légende de la figure 2.5, seront commentées dans les sections suivantes. Examinons pour le moment quelques caractéristiques structurales. Une structuration périodique est observée sur les deux faces de la couche (fig. 2.5(a) et (e)). La structure de la face qui était en regard du rayonnement incident, i.e. la face "avant" (e), ne semble être que superficiellement révélée alors que celle de la face "arrière" (a), qui se trouvait au contact d'un substrat de poly-méthylméthacrylate, est très bien révélée sur quelques micromètres de profondeur. Une modulation périodique de la polymérisation a donc bien eu lieu sur toute l'épaisseur de l'échantillon mais de façon inhomogène. La révélation de la face arrière peut être limitée en profondeur par la diffusion des agrégats dissous dans le solvant. En effet le temps de diffusion ( $t$ ) augmente avec le carré de la distance ( $x$ ) ( $t = D^{-1}x^2$  où  $D$  est le coefficient de diffusion des agrégats dissous dans le méthanol). La structuration observée en face "avant" est probablement due à une fraction de matière polymérisée beaucoup plus importante, ce qui limite d'autant sa révélation. Dans ce cas la longueur moyenne des chaînes polymères et/ou leur nombre par unité de volume diminuerait assez fortement sur le parcours des faisceaux au travers de la couche. Toutefois, la diminution d'intensité des faisceaux UV au travers de la couche qui résulte de l'absorption ne semble pas être à l'origine d'une éventuelle variation de la fraction polymérisée. En effet d'après le calcul de l'absorption présenté dans l'encadré "Photons absorbés", la proportion des photons absorbés à chaque pulse par les molécules de photoinitiateur n'est qu'au maximum de 9.2 % sur toute l'épaisseur de l'échantillon et la variation du nombre de photons absorbés au travers de la couche est négligeable. Nous verrons par la suite que le séchage de la couche avant irradiation peut être à l'origine de la différence de structuration observée entre faces "avant" et "arrière".

Comme la résolution de certains détails observés sur l'image (c) est de l'ordre d'une centaine de  $nm$ , on peut estimer que la position du réseau d'interférences est restée suffisamment stable sur les 20 pulses d'irradiation laser. De plus, nous avons observé que la résolution de la structure était homogène sur tout le domaine d'interférences correspondant au diamètre du faisceau central (i.e.  $8 \text{ mm}$ ). L'épaisseur de la couche polymérisée diminue toutefois en raison du profil d'intensité gaussien des faisceaux. La distance mesurée entre plus proches voisins est de  $568 \pm 5 \text{ nm}$  (fig. 2.5(c)). Rappelons que la distance calculée précédemment pour un indice de réfraction de 1 était de  $652 \text{ nm}$  (chapitre 1). Toutefois, si l'on considère un indice de réfraction d'environ 1.5 pour la résine hybride [35,46], un simple calcul montre que cette distance reste inchangée dans le plan (111)<sup>3</sup>. Une importante contraction de la matière polymérisée, de l'ordre de 12.9%, a donc eu lieu au cours des étapes de révélation et de séchage final.

<sup>3</sup>D'après la loi de Snell-Descartes, on a  $\sin\theta_2 = \frac{1}{n_2}\sin\theta_1$  et le module des vecteurs d'onde devient  $|K| = \frac{2\pi n_2}{\lambda_0}$  dans un milieu d'indice  $n_2$ ,  $\lambda_0$  étant la longueur d'onde dans le vide. Comme le module de  $Q_{220}$  entre des vecteurs  $K_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ) est de la forme  $\frac{2\pi}{\lambda_0} \cdot \sqrt{3}\sin\theta_1$  dans le vide, dans un milieu d'indice  $n_2$  on obtient un vecteur égal à  $Q_{220}$  car  $\frac{2\pi n_2}{\lambda_0} \cdot \sqrt{3} \frac{1}{n_2} \sin\theta_1 = \frac{2\pi}{\lambda_0} \cdot \sqrt{3}\sin\theta_1$ . Par contre les directions des vecteurs  $Q_{111}$  sont modifiées.



### Photons absorbés

A 355 nm de longueur d'onde, les photons ont une énergie de 3.5 eV ou  $3.5 \times 1.602 \cdot 10^{-19} J = 5.609 \cdot 10^{-19} J$ . Pour un pulse laser de  $30 \text{ mJ.cm}^{-2}$ , supposé homogène en densité, le nombre de photons par unité de surface est donc de  $N_{\text{ph}} = 30 \cdot 10^{-3} / 5.609 \cdot 10^{-19} = 5.35 \cdot 10^{16} \text{ photon.cm}^{-2}$ .

Le nombre de molécules de photoinitiateur par  $\text{cm}^2$  de couche de  $25 \mu\text{m}$  d'épaisseur (pour une concentration en photoinitiateur de 0.75 % en masse et compte tenu d'une masse molaire du photoinitiateur de  $418.5 \text{ g.mol}^{-1}$  ainsi que d'une masse spécifique du mélange des produits d'environ  $1 \text{ g.cm}^{-3}$ ) est de

$6.023 \cdot 10^{23} \times \frac{0.75 \times 10}{418.5} \times \frac{25}{1000} \cdot 10^{-4} = 2.7 \cdot 10^{16} \text{ molcules.cm}^{-2}$  soit 2 fois moins de molécules de photoinitiateur que de photons par pulse.

L'absorption des photons par des molécules de photoinitiateur se définit par un facteur d'absorbance  $A$  qui dépend de leur coefficient d'extinction molaire ( $\varepsilon$ )

$$A = -\text{Log}(I/I_0) = \varepsilon \times c_{\text{pi}} \times d,$$

ou  $\varepsilon$  est en  $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ , la concentration en photoinitiateur  $c_{\text{pi}}$  en  $\text{mol.L}^{-1}$  et  $d$ , l'épaisseur d'échantillon traversée

par la lumière en  $\text{cm}$ .

Des mesures en spectroscopie UV nous ont permis de vérifier la valeur  $\varepsilon$  déduite des données du fabricant d'Irgacure 819, soit  $\varepsilon = 458 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$  à 355 nm (figure 2.2).

Pour une concentration en photoinitiateur de 0.75 % en masse, l'absorption au cours du premier pulse sur une couche de  $25 \mu\text{m}$  d'épaisseur est d'environ :

$$A = 458 \times \frac{0.75 \times 10}{418.5} \times 25 \cdot 10^{-4} = 0.0205$$

Comme  $A = -\text{Log}(T)$ ,

$$\text{la transmission } T = 10^{-0.0205} = 0.954.$$

A noter qu'au cours des pulses suivants, l'absorption doit diminuer avec la consommation des molécules de photoinitiateur. Dans ce cas, la différence d'absorption entre les faces d'entrée et de sortie de l'échantillon diminue aussi.

$$p_{\text{m}} = 5.35 \cdot 10^{16} \times (1 - 0.954) / 2.7 \cdot 10^{16} = 9.2\%$$

Remarquons par ailleurs que dans ces conditions de faible absorption, la structuration d'une couche à énergie et nombre de pulses donnés doit être très peu dépendante de l'épaisseur de la couche.

#### 2.1.1.2 Diffraction dans le visible.

Sachant qu'un échantillon structuré périodiquement est proche d'une structure cfc de paramètre de maille  $922 \text{ nm}$ , des conditions de diffraction du rayonnement visible (i.e. entre  $380$  et  $740 \text{ nm}$ ) peuvent être déduites de la loi de Bragg ( $\lambda = 2d \sin \theta$ ) : une famille de plans réticulaires ( $hkl$ ) diffractent si  $\lambda < 2d$ . Pour les 4 premières familles de plans on a  $\lambda < 1064 \text{ nm}$  pour (111),  $\lambda < 922 \text{ nm}$  pour (200),  $\lambda < 652 \text{ nm}$  pour (220) et  $\lambda < 555 \text{ nm}$  pour (311) (figure 2.6(a)). Seules les trois premières familles de plans (111), (200) et (220) peuvent diffracter la lumière dans tout le spectre du visible. Il est assez facile d'observer différentes diffractions lorsqu'on place un échantillon d'axe de zone [111] sous une binoculaire munie d'une caméra et d'un éclairage de lumière blanche légèrement divergent (i.e. lumière guidée par une fibre optique) et de direction assez fortement inclinée par rapport à [111]. La première opération consiste à tourner l'échantillon autour de son axe de zone [111] ainsi qu'à ajuster l'angle d'inclinaison de la source de lumière jusqu'à obtenir une diffraction. L'angle d'incidence de la source et la position de l'échantillon sont ensuite légèrement modifiés pour obtenir des diffractions à différentes longueurs d'ondes (figure 2.6(b)). Le schéma sur la droite de la figure 2.6(b) montre par exemple la configuration pour une réflexion (220) de lumière verte. Toutefois si la diffraction renseigne sur l'existence d'une structuration périodique de l'échantillon, cette dernière peut être très faible et mal définie. D'autres observations par microscopie électronique à balayage sont donc nécessaires.

#### 2.1.1.3 Paramètres de transformation de l'hybride MPTS.

Les différents paramètres considérés pour la préparation d'échantillons sont résumés dans le tableau 2.1 avec de brefs commentaires sur leur influence. Ils sont aussi répertoriés dans l'ordre des étapes de fabrication. Notons maintenant que seules quelques tendances d'évolution des produits obtenus en fonction de ces paramètres ont pu être constatées en raison de leur interdépendance.

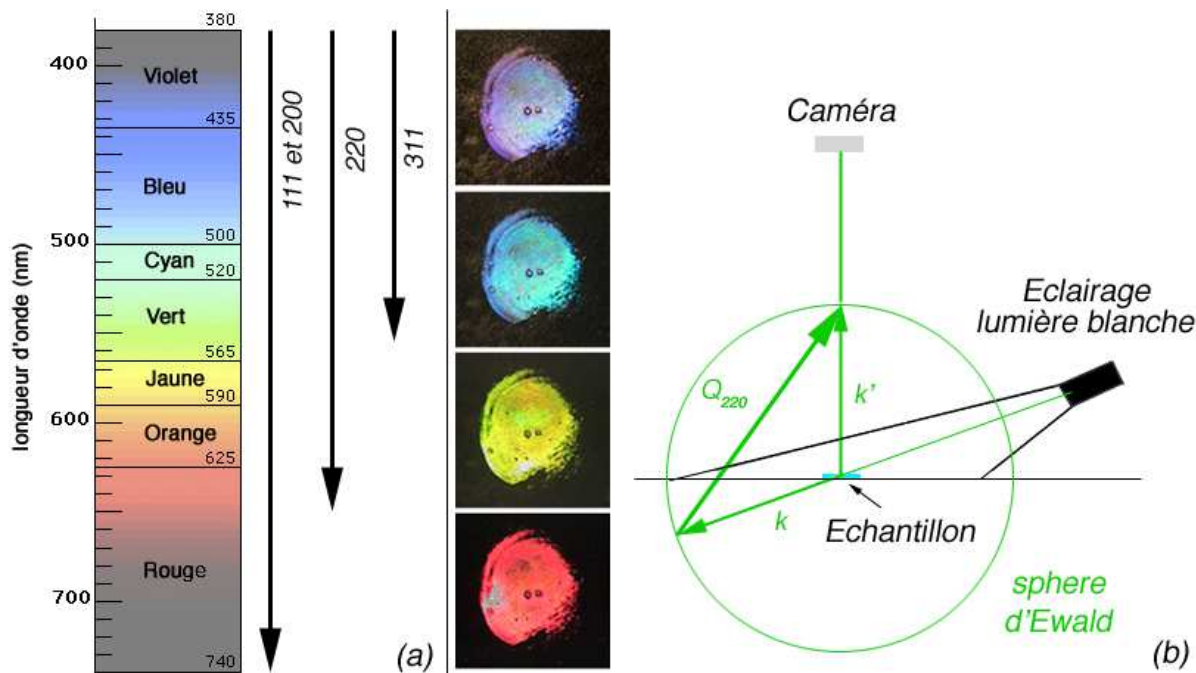


FIG. 2.6 – (a) Domaine des longueurs d'ondes du visible pouvant être diffractées par les familles de plans (111), (200), (220) et (311) d'une structure cfc de paramètre de maille 922 nm (b) Différentes diffractions observées sur un échantillon structuré de résine hybride MPTS sur un substrat de verre. (diamètre de l'échantillon = 8 mm) et schéma montrant la géométrie d'une diffraction de vecteur  $Q_{220}$  d'un faisceau vert sur un échantillon dont l'axe de zone  $[111]$  pointe vers la caméra.

La masse initiale de monomère MPTS pour chaque préparation était comprise entre 4 et 6 g. L'hydrolyse et la polycondensation du MPTS étaient réalisées avec de l'eau acidifiée en HCl à une concentration de 0.05M. Le rapport  $R_w$  ( $nb.moles H_2O / nb.moles MPTS$ ) qui contrôle le taux d'hydrolyse était compris entre 0.5 et 4.5. L'agitation manuelle des mélanges eau-MPTS donnait lieu à un dégagement exothermique de l'ordre de 5 à 15 °C en fonction du rapport en eau. Le liquide obtenu était transparent et incolore. Notons que nous n'avons pas constaté d'effets sur les structures finales pour des agitations mécaniques prolongées de 3 à 16 heures des mélanges eau-MPTS (i.e. à l'aide d'un agitateur magnétique) préconisées par certains auteurs [49, 55]. Un mélange équimolaire de *n*-propoxyde de titane (ou de zirconium) et d'acide méthacrylique était ensuite ajouté dans une proportion de 0.1 à 0.4 mole de Ti par mole de MPTS. L'ensemble était agité jusqu'à l'obtention d'un liquide transparent de couleur jaune clair et dans lequel quelques dizaines de  $\mu g$  de photoinitiateur Irgacure 819 ou 651 étaient finalement dissous. Après cette étape, les préparations étaient systématiquement utilisées en lumière inactinique rouge. Des gouttes de préparation étaient déposées sur des substrats de verre, des lames de verre de 1 mm d'épaisseur ou des lames couvre objet de microscopie de 100  $\mu m$  d'épaisseur ou encore des substrats en poly-méthylméthacrylate (PMMA) de 3 mm d'épaisseur. Les couches minces de quelques micromètres étaient réalisées à la tournette (ou "spin coating") tandis que les couches épaisses de plusieurs dizaines de  $\mu m$  à 1 mm d'épaisseur étaient réalisées par étalement naturel de gouttes. Ces couches étaient ensuite séchées, le plus souvent à 60°C. La température de séchage a été fixée à 60°C pour un grand nombre d'expériences après quelques essais à différentes températures comprises entre 20 et 100°C. La viscosité recherchée par ce séchage était en général que la piqûre d'une pointe de pince ne s'efface que

très lentement et provoque un petit fil en écartant la pince, ce qui grosso modo correspond à la viscosité cinématique d'un miel liquide de l'ordre de 2000 à 10000 *cP*. Les temps de séchage étaient compris entre 1 et 30 minutes pour les couches minces déposées par "spin coating" et entre 10 à 90 minutes pour les couches épaisses. Toutefois, plusieurs essais ont aussi été réalisés sur des couches très peu ou très fortement visqueuses. La couche sur son substrat était ensuite disposée soit sur un bloc de silice pur ou un bloc de PMMA avec un film d'huile d'indice optique 1.515 entre le substrat et le bloc support pour limiter les réflexions en retour des faisceaux UV. Suite à l'irradiation UV, de densité d'énergie et de temps variables, les échantillons étaient révélés avec ou sans agitation dans un alcool (isopropanol, éthanol ou méthanol). Ils étaient ultérieurement séchés pour effectuer des observations en microscopie électronique à balayage.

#### 2.1.1.4 Révélation et séchage final : influences du substrat et de l'épaisseur de couche.

La révélation des couches minces sur substrat de verre en lumière inactinique rouge était assez rapide. En dehors du disque d'impact des faisceaux, la couche se dissolvait en quelques secondes puis, selon l'alcool utilisé et les conditions de préparation du mélange, il fallait attendre 1 à 2 minutes pour voir apparaître une diffraction de la lumière rouge (i.e. en lumière inactinique). Les temps de révélation des couches épaisses étaient beaucoup plus longs. On observait tout d'abord, pendant quelques minutes, une dissolution de la couche en dehors du disque d'impact des faisceaux puis une diffraction de la lumière rouge et enfin un décollement de l'échantillon de son substrat après 5 à 30 minutes en fonction du degré de séchage des couches avant irradiation (i.e. de leur degré de viscosité). A noter qu'il fallait plusieurs heures pour dissoudre des couches de viscosité très élevée, de type plastique ou même "semi-solide" (i.e. de consistance comparable à celle du beurre d'arachide). Le décollement d'échantillons épais sur substrat PMMA était toujours plus rapide que sur substrat de verre. Une fois décollés, les disques d'échantillon s'incurvaient légèrement avec une concavité du côté de la face exposée au rayonnement incident, ce qui permettait de distinguer assez facilement leur face "avant" de leur face "arrière" lors des observations en MEB. Ces disques restaient en général entier et sans fissure (ou très peu) tant qu'ils étaient maintenus dans l'alcool. Des diffractions très intenses pouvaient être observées à la lumière du jour, même en l'absence de soleil. L'extraction d'échantillons très épais, de 0.1 à 1 *mm* d'épaisseur, de leur bain d'alcool puis leur séchage à l'air ambiant provoquait par contre l'apparition d'une multitude de fissures et la disparition des diffractions (figure 2.7(a) et (c)). Cependant, pour des échantillons d'épaisseur inférieure à 100  $\mu\text{m}$  et décollés de leur substrat, un séchage sans fissuration a été observé plusieurs fois en maintenant l'échantillon en bout de pinces. Le séchage de l'échantillon montré sur la figure 2.5 a été effectué de cette façon. Les fractures visibles sur les images de la figure 2.5 ont été volontairement réalisées pour examiner la profondeur de la révélation. Étant donné que ces phénomènes de fissuration et de clivage peuvent être dûs en partie à des forces capillaires, deux essais de séchage sous  $\text{CO}_2$  supercritique ont été réalisés au CERMAV avec le concours de Danielle DUPEYRE<sup>4</sup>. Toutefois, ces expériences n'ont pas permis d'éviter la fissuration et le clivage des couches épaisses.

<sup>4</sup>Danielle DUPEYRE, CERMAV - CNRS BP 53 38041 Grenoble cedex 9.

Paramètres	Variations	Commentaires
$R_w = \frac{H_2O}{MPTS}$ , rapport molaire en eau.	0.5 → 4.5	augmentation de la rigidité et changement du comportement sol-gel pour $R_w \nearrow$ .
$pH$	fixé (H <sub>2</sub> O/HCl 0.05M)	non étudié (mais pH très peu acide favorable à la formation de chaînes courtes).
$C_D = \frac{Ti}{MPTS}$ , rapport molaire en "dopant".	0.1 → 0.4	augmentation de l'indice optique et de la rigidité de la structure.
$C_{PI} = \frac{mPI}{m_{totale}} \times 100$ , concentration en photoinitiateur	0.01 → 3	seuil de concentration minimale puis $\nearrow$ de la fraction polymérisée avec $C_{PI}$ .
Photoinitiateur	Irgacure 651 ou 819	variation de la cinétique de polymérisation.
Substrats	PMMA ou verre	adhérence plus importante sur le verre.
Épaisseur de couche	1 $\mu m$ → 1 mm	par "spin coating" ou étalement naturel de gouttes.
$T$ de séchage	20°C → 100°C	$\nearrow$ de la viscosité avec $T$ .
$t$ de séchage	1 minute → 2 jours	$\nearrow$ de la viscosité avec le temps.
Énergie du faisceau laser ( $mJ.cm^{-2}$ par pulse)	10 → 50	$\nearrow$ de la fraction polymérisée avec l'énergie.
Nombre de pulses laser	1 → 100 ( $\nearrow$ avec l'épaisseur de couche)	$\nearrow$ de la fraction polymérisée avec le nombre de pulses.
Solvant pour révéler	isopropanol ou éthanol ou méthanol	révélation plus rapide dans le méthanol.
Agitation pour révéler	manuelle ou ultrasonore ou rien	meilleure révélation aux ultrasons mais aussi détérioration de la structure.
Séchage final	à l'air ambiant en général (deux essais de séchage sous CO <sub>2</sub> supercritique)	clivage des couches minces et importante fissurations et craquelures d'échantillons très épais.

TAB. 2.1 – Ensemble des paramètres réactionnels considérés et brefs commentaires sur leurs influences.

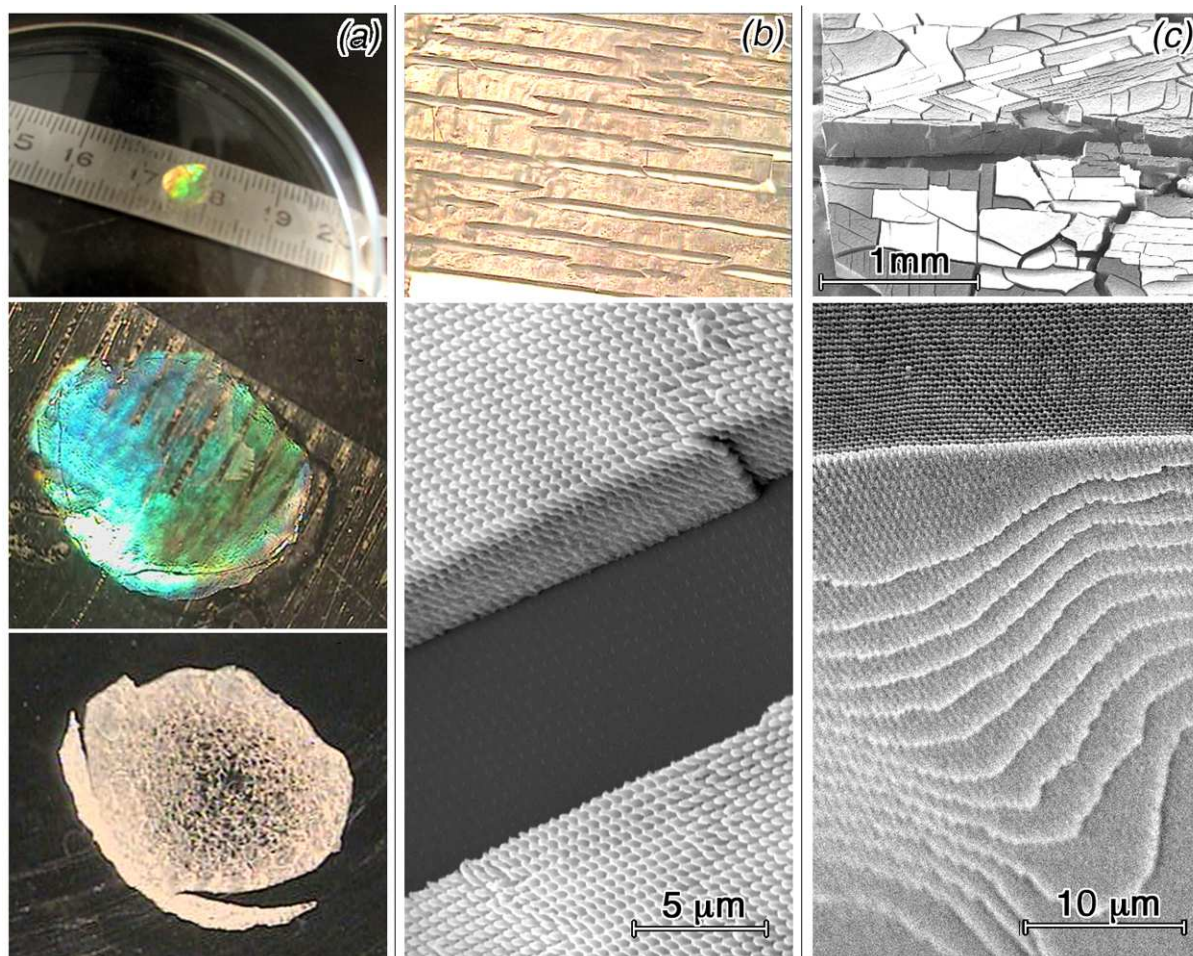


FIG. 2.7 – (a) Images d'un échantillon d'hybride MPTS, de l'ordre de 1 mm d'épaisseur présentant des diffractions dans le visible lorsqu'il est conservé dans le méthanol et qui se fracture au séchage, (b) Images de microscopie optique et MEB sur les clivages  $\{111\}$  d'un dépôt d'environ 7  $\mu\text{m}$  d'épaisseur resté collé sur son substrat de verre. ( $R_w = 4.5$ ,  $D_{Zr} = 0.3$ , Irgacure 819  $C_{PI} = 1$  % en masse,  $N_p = 10$  pulses,  $E = 30 \text{ mJ.cm}^{-2}$  par pulse, révélation dans le méthanol aux ultrasons pendant 1 heure) et (c) Images MEB sur les fractures et clivages  $\{111\}$  d'une couche MPTS d'environ 0.4 mm d'épaisseur ( $R_w = 1.5$ ,  $D_{Zr} = 0.5$ , Irgacure 819  $C_{PI} = 0.75$  % en masse,  $N_p = 10$  pulses,  $E = 30 \text{ mJ.cm}^{-2}$  par pulse, révélation dans le méthanol aux ultrasons pendant 1 heure) .

Le comportement au séchage des couches minces sur leur substrat de verre était fonction de leur épaisseur et de leur préparation (i.e. des teneurs en eau  $R_w$  et en dopant  $C_D$ ). Les couches de 4 à 15  $\mu\text{m}$  d'épaisseur présentaient de nombreux clivages  $\{111\}$  (figure 2.7 (b)) alors que les couches plus minces, de 1 à 4  $\mu\text{m}$ , n'étaient pratiquement pas clivées probablement à cause d'un rapport de contraintes interface/volume plus important. Le clivage était aussi beaucoup plus important pour des couches à forte teneur en eau ( $R_w \geq 1.5$ ) ou à forte teneur en dopant ( $C_D \geq 0.3$ ). Dans ce cas, le clivage était aussi observé sur des couches très minces de 1 à 4  $\mu\text{m}$ .

Dans la suite, nous traiterons des influences (i) du nombre de pulses laser et de la densité d'énergie, (ii) du rapport en eau  $R_w$  et de la concentration de dopant  $C_D$  et (iii) de la concentration en photoinitiateur  $C_{PI}$  et de la viscosité des mélanges.

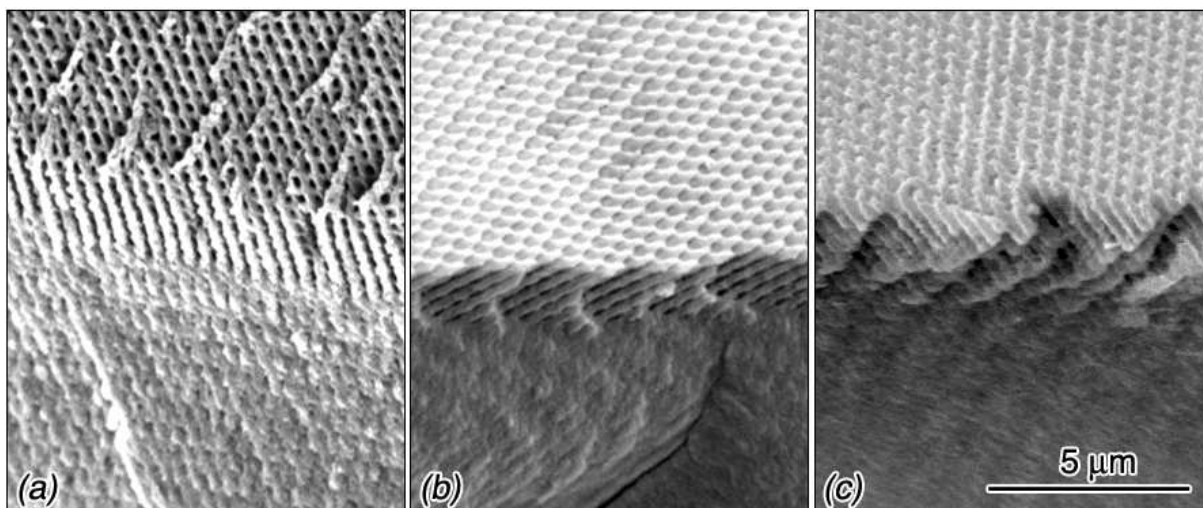


FIG. 2.8 – Influence du nombre de pulses :  $N_p = 5, 10$  et  $15$  pulses pour (a), (b) et (c) respectivement ( $R_w = 0.75$ ,  $D_{Ti} = 0.2$ , Irgacure 819  $C_{Pi} = 0.75$  % en masse, temps de séchage avant irradiation UV : 20 minutes à  $60^\circ\text{C}$ ,  $E = 30$   $\text{mJ.cm}^{-2}$  par pulse, révélateur méthanol avec ultrasons pendant 1 heure)

### 2.1.1.5 Influence du nombre de pulses laser et de la densité d'énergie.

La proportion de matière polymérisée augmente avec le nombre de pulses ( $N_p$ ). Par exemple, on observe sur la figure 2.8 que les canaux dans la structure formée à l'interface avec le substrat disparaissent progressivement pour 5, 10 et 15 pulses d'irradiation à  $30$   $\text{mJ.cm}^{-2}$  par pulse. Cependant, si moins de matière polymérisée est obtenu pour 5 pulses d'irradiation, il y a aussi une destruction superficielle de la structure, d'autant plus rapide que la révélation est réalisée en milieu ultrasonore.

Notons qu'une augmentation de l'énergie  $E$  du faisceau laser à nombre de pulses  $N_p$  constant produit un effet similaire, c'est-à-dire que la fraction de matière polymérisée semble dépendre surtout du nombre total de photons  $n = (E.N_p/h\nu)$  absorbés. Un autre effet est que le diamètre du disque de matière polymérisée diminue avec le nombre de photons à cause du profil gaussien des faisceaux UV. Remarquons toutefois que d'après les résultats d'une étude de HOYLE *et al.* [56] sur la polymérisation du méthyl-méthacrylate sous laser UV ( $351$  nm) à fréquence et concentration en photoinitiateur Irgacure 651 variables, l'effet d'une augmentation du nombre de pulses  $N_p$  à  $E$  constant devrait être différent de celui d'une augmentation de  $E$  à  $N_p$  constant. Ces auteurs ont en effet constaté que pour une augmentation de la fréquence des pulses laser, comprise entre 1 et 100 Hz et pour une densité optique donnée (qui est une fonction de la concentration en photoinitiateur), il y a une diminution très notable de la longueur moyenne des chaînes moléculaires ainsi qu'une baisse du rendement de polymérisation. En d'autres termes, plus le temps entre deux pulses est court et plus les chaînes polymères sont courtes. Ceci est expliqué par une terminaison prématurée des chaînes polymères par les radicaux créés lors des pulses suivants. Bien que notre laser fonctionne à fréquence fixe, on peut donc estimer que pour un même nombre de photons, les chaînes polymères deviennent plus courtes lorsqu'on augmente le nombre de pulses tout en diminuant l'énergie. Toutefois, nous n'avons pas réussi à mettre en évidence un tel phénomène.

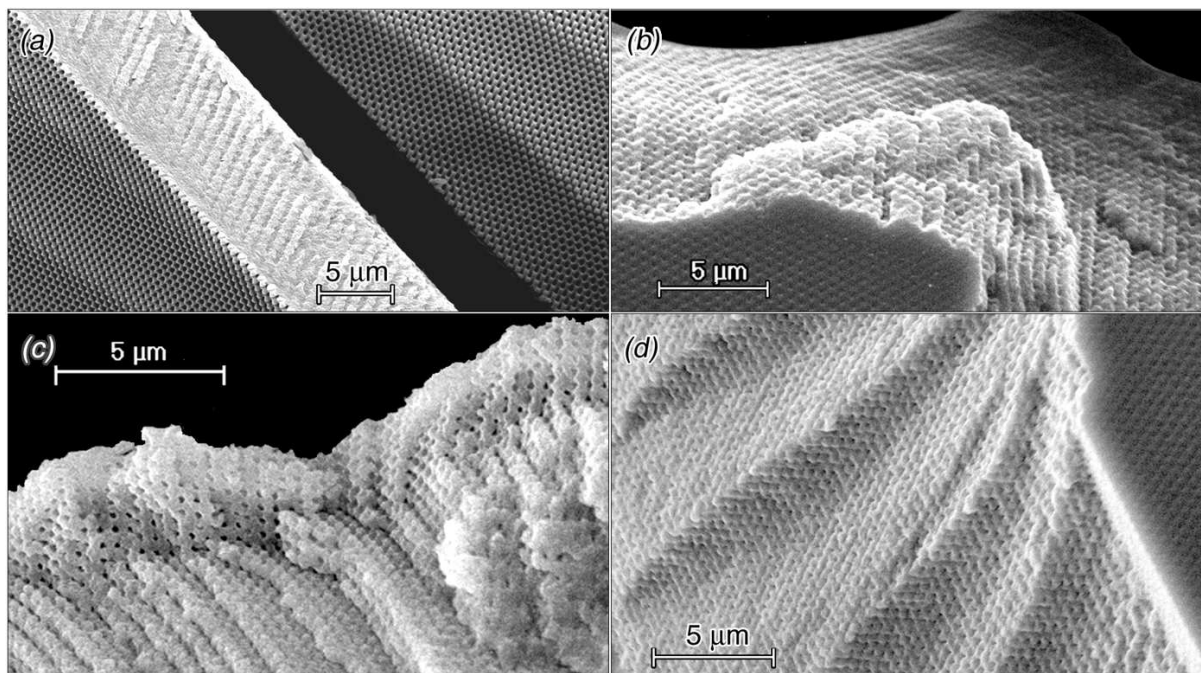


FIG. 2.9 – Influence de la teneur en eau  $R_w$  : (a) ( $R_w = 4.5$ ,  $D_{Ti} = 0.1$ , Irgacure 819  $C_{Pi} = 0.75$  % en masse, temps de séchage avant irradiation UV : 1 minute à  $60^\circ\text{C}$ ,  $E = 30 \text{ mJ.cm}^{-2}$  par pulse,  $N_p = 10$ , révélateur méthanol avec ultrasons pendant 1 heure) ; (b) et (c) ( $R_w = 0.5$ ,  $D_{Ti} = 0.1$ , Irgacure 819  $C_{Pi} = 1$  % en masse, temps de séchage avant irradiation UV : 20 minutes à  $60^\circ\text{C}$ ,  $E = 30 \text{ mJ.cm}^{-2}$  par pulse,  $N_p = 20$ , révélateur isopropanol avec ultrasons pendant 1 heure.) et (d) ( $R_w = 0.5$ ,  $D_{Ti} = 0.2$ , Irgacure 819  $C_{Pi} = 0.75$  % en masse, temps de séchage avant irradiation UV : 1 minutes à  $60^\circ\text{C}$ ,  $E = 30 \text{ mJ.cm}^{-2}$ ,  $N_p = 20$ , révélateur isopropanol avec ultrasons pendant 1 heure.)

### 2.1.1.6 Influence des teneurs en eau et en "dopant".

Rappelons qu'en sol-gel "classique", les taux des réactions d'hydrolyse et de polycondensation augmentent avec le rapport en eau  $R_w$  [47]. Pour des valeurs élevées de  $R_w$ , supérieures à 2, nous avons observé que les structures obtenues présentent une grande rigidité avec un fort clivage. Un exemple de photographie MEB de ce type de structure obtenue pour une valeur de  $R_w = 4.5$  a déjà été montré sur la figure 2.7(b). Un autre exemple est montré sur la figure 2.9(a). Cette rigidité est due à une forte proportion de chaînes siloxanes interconnectées dans le matériau composite. A l'opposé, les structures obtenues pour une faible valeur  $R_w$  de 0.5 sont molles, légèrement élastiques et se déchirent ou se fracturent facilement au séchage avec des clivages (111) très peu étendus (fig.2.9(b,c,d)). Les images (b) et (c) correspondent à des sections du même échantillon observées respectivement vers le centre et le bord du disque d'impact des faisceaux. La structuration est mieux révélée sur le bord de l'échantillon en raison de la baisse d'énergie due au profil gaussien du faisceau laser. Contrairement à ce qui a été observé sur la figure 2.5, la structuration est ici homogène sur toute l'épaisseur des échantillons (fig.2.9(d)).

Nous avons observé que l'augmentation de la concentration en dopant (i.e. du complexe équimolaire de  $n$ -propoxyde de titane (ou d'isopropoxyde de zirconium) et d'acide méthacrylique) provoque un effet similaire à celui de l'augmentation de la teneur en eau. Les concentrations en dopant étaient comprises entre 0.1 et 0.4 mole de dopant par mole de MPTS. Cependant, nous avons aussi tenté quelques essais sur le MPTS pur ainsi que sur des dopants purs. Le MPTS pur hydrolysé à des valeurs  $R_w$  de 1 et 1.5 restait très

liquide après séchage d'une heure à 70°C et se dissolvait toujours complètement dans l'alcool après une forte irradiation UV de 40  $mJ.cm^{-2}$  par pulse et 40 pulses. Le complexe de zirconium seul, dilué à 70% dans de l'alcool isopropylique pouvait être hydrolysé jusqu'à une valeur  $R_w$  de 1.5. La solution obtenue restait claire mais d'une viscosité relativement élevée (i.e. comme du miel liquide). Au-delà de  $R_w = 1.5$ , le produit prenait en masse. Après irradiation de 10 pulses à 30  $mJ.cm^{-2}$  par pulse de couches minces élaborées par "spin coating" sur substrat de verre, nous avons observé une structuration ainsi que de très nombreux clivages dûs à une contraction très élevée de la matière polymérisée. Par contre, tous nos essais pour hydrolyser le complexe équimolaire de *n*-propoxyde de titane et d'acide méthacrylique uniquement, ont tous abouti à une forte précipitation blanche et opaque d'oxyde de titane. Cette étude nous a permis de constater que l'obtention d'échantillons structurés de quelques dizaines de microns d'épaisseur qui ne se fracturent pas ou ne clivent pas au séchage pouvaient être obtenus pour une concentration en mélange équimolaire de *n*-propoxyde de titane (ou d'isopropoxyde zirconium) et d'acide méthacrylique d'environ 20% molaire dans le MPTS. Cependant, nous devons essayer de trouver dans ce cas une solution au problème de la différence de polymérisation entre faces d'entrée et de sortie des faisceaux UV au travers de l'échantillon.

### 2.1.1.7 Influence de la concentration en photoinitiateur et du séchage avant irradiation.

Des essais ont été réalisés à différentes concentrations en photoinitiateur, entre 0.01 et 3 % en masse. Pour des concentrations inférieures à 0.25 % environ, les échantillons minces soumis à des irradiations prolongées étaient toujours entièrement solubles dans l'alcool. Toutefois, ce résultat ne signifie pas que la polymérisation n'a pas eu lieu ; on peut très bien imaginer obtenir des domaines polymérisés non percolés qui au moment de la révélation se dispersent dans l'alcool. L'estimation d'une limite supérieure de concentration en photoinitiateur a été plus ambiguë car à forte concentration il était toujours possible de réduire l'énergie et/ou le temps d'irradiation pour aboutir à une structuration. Une valeur de l'ordre de 3% nous a quand même semblé être une concentration maximale à ne pas dépasser dans la mesure où le taux d'absorption du rayonnement reste faible et que des variations de structuration en fonction d'autres paramètres restaient assez facilement observables. Un exemple sur l'influence d'une variation de concentration en photoinitiateur dans le cas de couches minces est présentée sur la figure 2.10, conjointement avec un effet de séchage avant irradiation. La comparaison des images (a), (c) et (e) permet de constater que l'épaisseur et la rigidité des couches augmentent avec les valeurs de  $C_{Pi}$  de 0.5, 0.75 et 1 % respectivement. Des effets similaires sont également observés lorsque les dépôts sont séchés avant polymérisation à température ambiante pendant 1h (fig.2.10 (b), (d) et (f)). L'effet du séchage est d'accroître assez fortement la fraction de matière polymérisée ainsi que d'augmenter l'épaisseur des couches. Ceci semble indiquer que pour des temps de séchage courts, une partie des couches structurées est détruite lors de la révélation.

Lors de nos premières expériences, nous avons estimé que la structuration par polymérisation partielle d'une couche pouvait devenir pratiquement indépendante du nombre de photons à partir de certains seuils d'irradiation et de concentration en photoinitiateur. En d'autres termes, l'obtention d'un réseau de chaînes polymères continuellement reliées entre elles via des ponts  $SiO_2$  ou  $TiO_2$  devrait nécessiter la consommation d'un nombre minimal de molécules de photoinitiateur et de photons. Dans ce cas, l'initiation des réac-



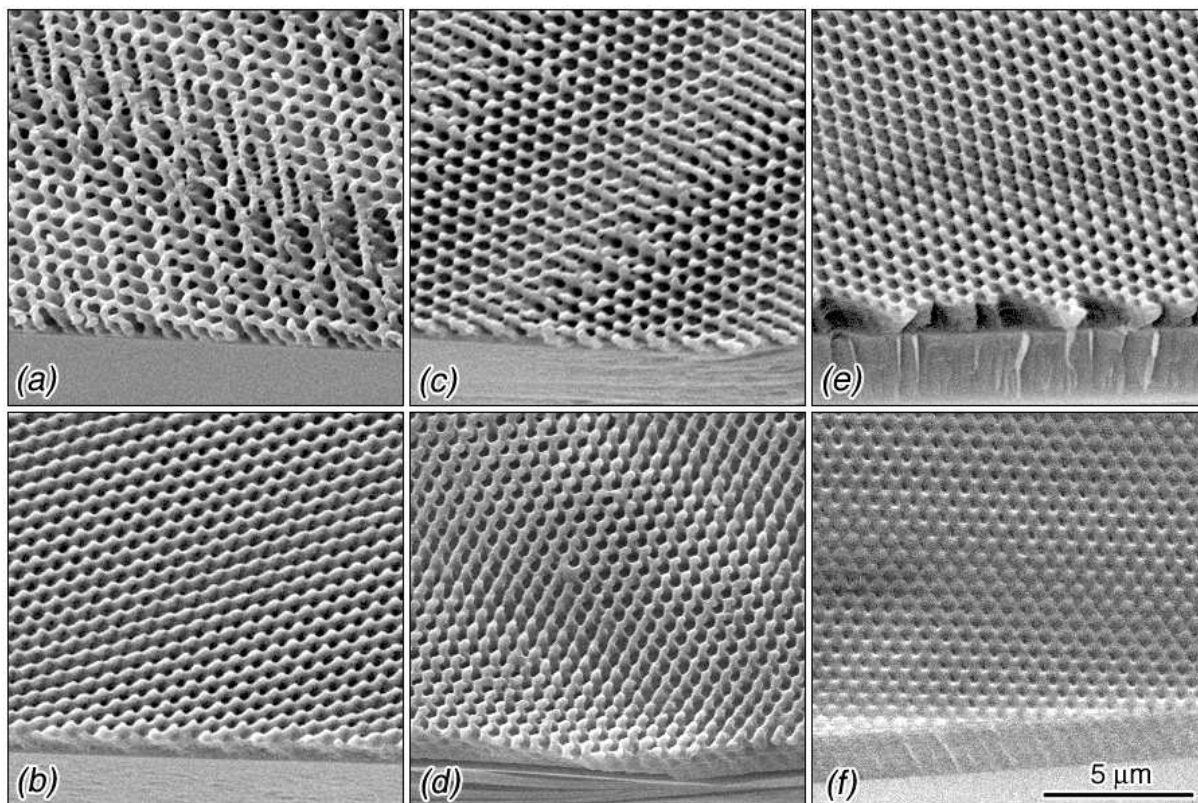


FIG. 2.10 – Influence de la concentration en photoinitiateur et du séchage sur la structuration de dépôts fins ; Irigacure 819  $C_{Pi} = 0.5\%$  en masse pour (a) et (b),  $0.75\%$  pour (c) et (d) et  $1\%$  pour (e) et (f). Les rangées d'images correspondent à des échantillons sans séchage sur la rangée supérieure et avec séchage de 1 heure à température ambiante avant exposition aux UV sur la rangée inférieure. ( $R = 0.5$ ,  $D_{Ti} = 0.1$ ,  $N_p = 10$  pulses,  $E = 30 \text{ mJ.cm}^{-2}$  par pulse, révélateur méthanol avec ultrasons d'1 heure.)

tions de polymérisation devrait s'arrêter lorsque toutes les molécules de photoinitiateur sont consommées au niveau des points chauds du réseau d'interférences. Toutefois, même si cette hypothèse nous semble toujours vraisemblable nous avons aussi constaté par la suite que l'augmentation de viscosité des mélanges obtenus après séchage des couches avant irradiation avait une importance considérable sur le rendement de polymérisation. Ce rendement est proportionnel à la longueur des chaînes polymères et peut en effet être fortement dépendant du rapprochement des ligands organiques polymérisables lors de l'évaporation des alcools et de l'eau issus des réactions d'hydrolyse et de polycondensation.

Les résultats de 2 séries d'expériences, présentés ci-après, ont quelque peu entamé notre espoir de pouvoir maîtriser les conditions d'une polymérisation homogène sur des échantillons moyennement épais, de 30 à 100  $\mu\text{m}$  et qui sèchent sans se détériorer.

Nous avons constaté assez tôt qu'en laissant ouvert un flacon contenant un reste de solution MPTS + dopant, le liquide séchait comme certaines peintures et vernis, c'est-à-dire en formant un gradient de viscosité dirigé vers la surface. Beaucoup plus tard, l'idée qu'un tel gradient de viscosité, même très faible, pouvait être à l'origine d'un gradient de polymérisation s'est imposée. Dans ce cas, un moyen très simple d'éviter la formation de ce gradient était de sécher la solution sous agitation, d'étaler le produit sur le substrat puis de l'exposer immédiatement aux UV. Les 2 séries d'expériences suivantes ont été réalisées

séchage de la couche	nb pulses			
	5	10	20	40
30 secondes	A	A	A	A
5 minutes	A	A	B	C
15 minutes	A	B	D	D
1 heure	D	D	D	D

TAB. 2.2 – Influence du temps de séchage avant l'irradiation. La densité d'énergie électromagnétique était fixée à  $30 \text{ mJ.cm}^{-2}$  par pulse. A : Dissolution complète de la couche lors de la révélation ; B : Produit peu polymérisé qui se détruit au séchage après révélation ; C : Produit présentant un gradient de polymérisation de faible à fort, de la face de sortie vers la face d'entrée des faisceaux ; D : Produit fortement polymérisé présentant uniquement des structurations de surface sur les faces d'entrée et de sortie des faisceaux.

séchage de la solution	séchage de la couche	
	30 secondes	5 minutes
1h à $60^\circ$	A	B
2h à $60^\circ$	A	B
4h à $60^\circ$	A	B
6h à $60^\circ$	A	B
12h à $20^\circ$	B	B
13h à $20^\circ$	B	B
15h à $20^\circ$	B	B
18h à $20^\circ$	B	B

TAB. 2.3 – Influence des temps de séchage de la solution puis de la couche sur son substrat. La densité d'énergie électromagnétique était fixée à  $30 \text{ mJ.cm}^{-2}$  par pulse et le nombre de pulses à 20.

avec une solution MPTS à  $R_w = 1$ ,  $C_{Ti} = 0.2$  et une concentration en photoinitiateur Irgacure 651 de 1 % en masse. Le développement était effectué dans de l'éthanol pur avec, éventuellement, une agitation ultrasonore. Toutes les couches étaient préparées de la même façon : un étalement naturel de 5 gouttes sur une surface de substrat PMMA de  $4 \text{ cm}^2$ . La densité d'énergie électromagnétique était fixée à  $30 \text{ mJ.cm}^{-2}$  par pulse. Dans la première série d'expérience, nous n'avons pas séché la solution sous agitation mais uniquement les couches. Les résultats sont présentés dans le tableau 2.2, où les principales caractéristiques observées pendant la révélation des produits ou après, par MEB, sont repérées par les lettres A, B, C, D en fonction du temps de séchage des couches et du nombre de pulses laser.

Les significations de ces lettres sont :

- A : dissolution complète de la couche lors de la révélation ;
- B : produit peu polymérisé qui se détruit au séchage après révélation ;
- C : produit présentant un gradient de polymérisation de la face de sortie vers la face d'entrée des faisceaux ;
- D : produit fortement polymérisé présentant uniquement des structurations de surface sur les faces d'entrée et de sortie des faisceaux.

Dans ce premier tableau, un temps de séchage de 30 secondes correspond à peu près au temps d'attente pour que les gouttes s'étalent sur toute la surface du substrat. Précisons qu'entre 30 secondes et 1 heure de séchage de la couche, les changements de viscosité

étaient très difficilement perceptibles<sup>5</sup>. Pourtant, l'effet au niveau de la polymérisation est très important. Les couches non séchées étaient toujours complètement dissoutes dans l'acool même pour des doses d'irradiation UV très élevées. Ce n'est qu'avec l'augmentation du temps de séchage des couches que l'on pouvait réduire le nombre de pulses pour récupérer un échantillon polymérisé.

Les résultats de la deuxième série d'expériences sont rapportés dans le tableau 2.3. Les caractéristiques des produits obtenus sont indiquées en fonction d'un temps de séchage de la solution à 60°C ou à 20°C (séchage réalisé sur flacons ouverts contenant chacun une hauteur initiale de liquide de 10 mm environ) et du temps de séchage de la couche. Notons qu'après chaque période de séchage de la solution, cette dernière était homogénéisée à l'aide d'un agitateur magnétique pendant 1 minute environ. Après les 30 secondes d'attente nécessaire à l'étalement des gouttes, on a obtenu des échantillons récupérables uniquement avec la solution séchée à 20°C pendant 12 heures (une nuit) et pour une irradiation fixée à 30  $mJ.cm^{-2}$  par pulse et 20 pulses. Par contre, le fait d'attendre 5 minutes à température ambiante entre le dépôt des gouttes sur substrat PMMA et l'irradiation, a permis de récupérer des échantillons polymérisés.

Ces résultats nous semblent très curieux, en tout cas difficilement compréhensibles, car il faudrait a priori admettre que les changements de viscosité sont très différents entre le séchage de la solution et celui de la couche.

### 2.1.1.8 Élimination de la partie organique par traitement thermique.

Des traitements thermiques ont été réalisés sur différents échantillons composites préparés à partir de solutions de MPTS à 20 et 30 % de dopant titane, pour éliminer par oxydation la partie organique. Nous avons observé que des échantillons épais de plusieurs dizaines de microns posés sur une plaque chauffante munie d'une mesure précise de température par thermocouple, devenaient complètement noirs entre 300 et 350°C. Avant chauffage, les échantillons étaient soit incolores ou très légèrement jaune transparent.

Observée en MEB, la surface des échantillons traités présentait encore une vague structuration. Par contre, le même type de chauffage appliqué à des couches minces sur des substrats en verre permettait d'observer qu'un très léger brunissement ne survenait que vers 450°C et que la diffraction était conservée. L'observation en MEB de ces couches minces montrait cependant que la structuration était partiellement détruite. Nous avons donc procédé à un traitement thermique à 400°C de plusieurs couches minces dans un four programmable en vitesse de montée en température. Cette dernière a été fixée à 1 °C.min<sup>-1</sup> et la température de 400°C a été maintenue pendant 5 heures; le vitesse de refroidissement était de 5 °C.min<sup>-1</sup>. Les résultats d'observations en MEB étaient semblables pour les deux teneurs en dopant. Ceux obtenus sur le produit à 20% de dopant titane sont montrés sur la figure 2.11(a,b) où les structures avant et après traitement thermique peuvent être comparées. Il apparaît que l'organisation structurale est conservée, sinon améliorée, après traitement thermique, sauf peut-être dans la partie correspondant à un changement de couche dans l'empilement ABC de la structure cfc et qui est dû à une légère désorientation du plan de couche par rapport à un axe de zone [111]. D'après les images à plus fort grossissement et les 2 encarts, le traitement thermique provoque une nette réduction de la quantité de matière. Si on admet que la structuration peut être

<sup>5</sup>A notre avis, sans mesure de viscosité on peut se tromper d'un facteur 10 environ sur une estimation "visuelle" de la variation de viscosité.

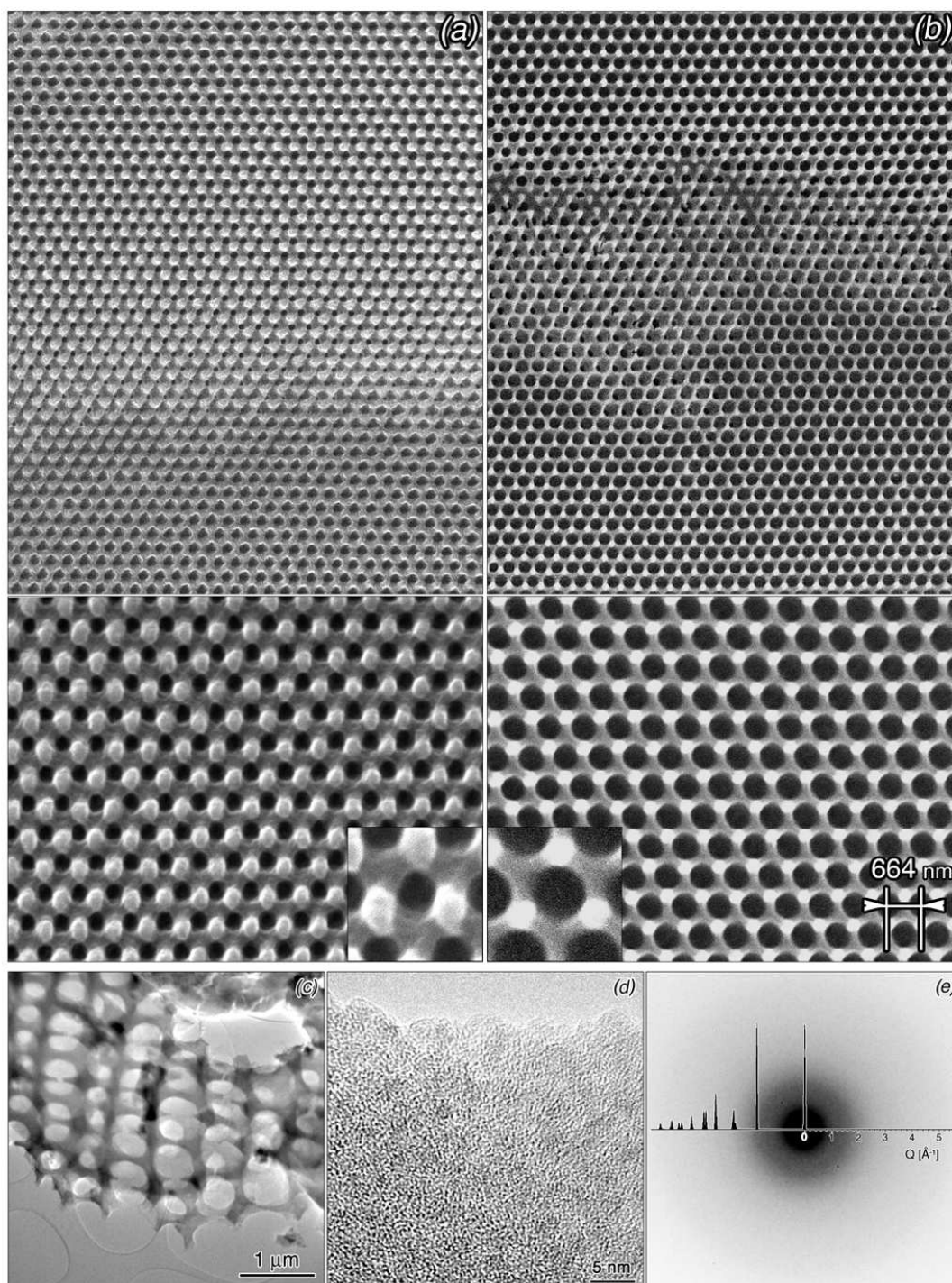


FIG. 2.11 – Effet d'un traitement thermique à  $400^{\circ}\text{C}$  (à  $1^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  pour la montée en température suivie d'un palier de 5 heures à  $400^{\circ}\text{C}$ ) d'une couche mince de MPTS à 20 % molaire de dopant et de  $2\ \mu\text{m}$  d'épaisseur environ ( $R_w = 1$ ,  $D_{T_i} = 0.2$ , Irgacure 651  $C_{P_i} = 1\%$  en masse, temps de séchage avant irradiation UV : 30 minutes à  $60^{\circ}\text{C}$ ,  $E = 35\ \text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$  par pulse,  $N_p = 5$ , révélateur éthanol pendant 2 minutes). Les colonnes d'images (a) et (b) correspondent respectivement aux structures observées avant et après traitement thermique. (c, d et e) Observations en microscopie électronique à transmission d'un fragment de couche mince de MPTS à 20 % molaire de dopant, traité thermiquement à  $400^{\circ}\text{C}$ .

décomposée en éléments cylindriques de même diamètre, alors le rapport des volumes de matière correspond au carré du rapport des diamètres des cylindres. Sur les encarts de la figure 2.11(a,b), les mesures des diamètres sont dans un rapport de 0.63 environ ce qui donne un rapport de volumes de matière de 40% ou, si l'on préfère, une réduction de volume de 60%. La fraction de matière organique a donc été au moins fortement diminuée sinon complètement éliminée.

Nous n'avons pas réalisé d'analyse par spectrométrie IR pour détecter un éventuel reliquat de matière organique mais seulement procédé à un examen en microscopie électronique à transmission pour voir si quelques particules  $TiO_2$  de structure anatase avaient précipités dans de la silice. Notons toutefois que d'après HODROJ *et al.* [57], la précipitation de phase  $TiO_2$  anatase dans des mélanges de  $TiO_2$  et  $SiO_2$  préparés par voie sol-gel a bien été observée mais à  $T \geq 700^\circ C$ . La figure 2.11 montre en (c) un champ clair d'un fragment de la structure traitée à  $400^\circ C$  et déposée sur une membrane de carbone à trous, en (d) une image prise dans des conditions de haute résolution sur l'état vitreux du matériau et en (e) le cliché de diffraction électronique correspondant. Ce dernier indique que la matière est amorphe, ce qui n'est pas surprenant si l'anatase ne se forme qu'à  $T \geq 700^\circ C$  au sein d'une matrice  $SiO_2$ . Le premier anneau de diffusion diffuse présente une intensité étalée entre 1.2 et 1.8  $\text{\AA}^{-1}$ . Or d'après la référence [58], le premier anneau de diffusion diffuse de  $SiO_2$  amorphe est centré à 1.5  $\text{\AA}^{-1}$ . De plus, une simulation du spectre de poudre de l'anatase, superposée à ce cliché montre que la position du pic de diffraction le plus intense de l'anatase se situe aussi dans cette plage de transfert de moment, ce qui est juste indicatif d'une similitude sur les ordres atomiques locaux des états amorphe et cristallisé. Le contraste d'image dans le cas d'un matériau amorphe est fonction de l'épaisseur de l'échantillon et du numéro atomique des éléments (i.e. de la densité électronique et de la charge des noyaux). Pour une épaisseur constante, on doit donc s'attendre à observer des domaines en contraste sombre s'il y a des agrégats de  $TiO_2$  ( $Z_{Ti} = 22$ ) dispersées dans une matrice  $SiO_2$  ( $Z_{Si} = 14$ ) de contraste clair. Or sur l'image (d) on observe bien une distribution à peu près homogène de petits domaines en contraste légèrement sombre et de diamètre compris entre 2 et 3 nm, qui peuvent donc correspondre à des agrégats de  $TiO_2$ . Rappelons que les autres variations de contraste observées sur cette image, sur des distances beaucoup plus petites, de l'ordre de 0.2 à 0.3 nm, sont dues à la fonction de transfert du microscope.

## 2.2 Transformations d'un complexe de chélation.

Cette méthode consiste à former des complexes de coordination entre une molécule comportant un cation métallique et une ou plusieurs molécules portants plusieurs fonctions chimiques pouvant jouer le rôle de ligands polydentes<sup>6</sup>. Dans ce cas, on a un effet chélate<sup>7</sup> de stabilisation du complexe si des ligands au minimum bidentes forment des cycles à 5 ou 6 éléments avec le cation. La formation d'un tel complexe par chélation permet donc d'associer une molécule d'alcoxyde de métal à une ou plusieurs molécules organiques comportant des groupements polymérisables.

SEGAWA *et al.* [59–62] ont utilisé à plusieurs reprises ce mode de préparation d'hybride organo-minéral pour fabriquer des réseaux de plots  $TiO_2$  par irradiation dans un réseau

<sup>6</sup>La denticité correspond au nombre d'atomes susceptibles de se lier au métal; elle est supérieure à 1.

<sup>7</sup>L'étymologie de ce mot dérive du grec khêlê : « pince », ce qui révèle son sens.

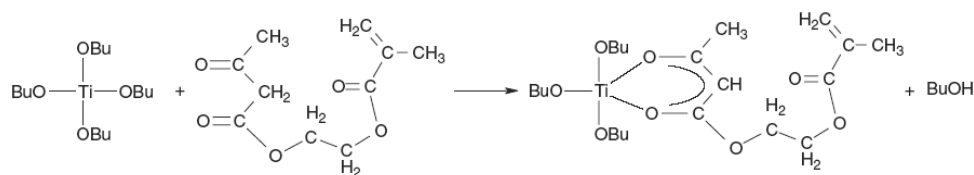


FIG. 2.12 – Réaction de chélation entre  $Ti(O-nC_4H_9)_4$  et 2-(méthacryloyloxy) éthyl acétoacétone.

hexagonal 2D d'interférences de lumière UV. Leur réseau d'interférences était obtenu par la méthode de BERGER *et al.* [27]<sup>8</sup>. Ils ont mélangé du *n*-butoxide de titane avec différents agents chélatants, par exemple avec du 2-(méthacryloyloxy) éthyl acétoacétone (figure 2.12). Le complexe obtenu a ensuite été hydrolysé. La réactivité aux réactions d'hydrolyse et de polycondensation d'agrégats  $TiO_2$  est dans ce cas assez faible à cause des encombrements stériques de l'agent chélatant et des groupes alcoxydes  $O-nC_4H_9$  ainsi que par la diminution du nombre de groupements alcoxydes. Par absorption d'un photon UV, une transition de type  $\pi - \pi^*$  a lieu sur l'anneau de chélation puis des radicaux libres sont (ou seraient) créés par scission d'un des ligands chélatants sur le cation métallique, entraînant une polymérisation au niveau des groupes méthacrylates par ouverture de la double liaison  $-(R)C=CH_2$ . La scission de ce ligand entraînerait aussi une réactivation des réactions d'hydrolyse et de polycondensation. Après dissolution des parties non irradiées dans un solvant, SEGAWA *et al.* [59] ont procédé à une calcination à  $450^\circ C$  sous air de leurs échantillons pour éliminer la partie organique et obtenir une phase pure  $TiO_2$  de structure anatase.

Les différentes résines que nous avons utilisées dans cette étude ont été réalisées selon la méthode proposée par SEGAWA *et al.* [59]. La première étape de préparation est la chélation du butoxide de titane avec le 2-(méthacryloyloxy) éthyl acétoacetate. Différents rapports de chélation  $R_c = \frac{Ti}{MeAcac}$  de 0.5, 1 et 2 ont été essayés. Après mélange intime des deux molécules, de l'eau était ajoutée afin de réaliser l'hydrolyse du butoxide chélaté. Différents rapports en eau ont aussi été expérimentés (i.e.  $R_{eau}$  de 0.5, 1 et 2). Les couches étaient réalisées par spin-coating sur des substrats de verre puis séchées pour éliminer les solvants. L'irradiation des couches était effectuée par la face arrière du dépôt au travers du substrat comme recommandé par SEGAWA *et al.* [59]. Différentes conditions d'irradiation (i.e. nombre de pulses, énergie du pulse) ont été essayées. Après rinçage dans un bain de 2-éthoxyéthanol puis un bain de méthanol, quelques couches ont été calcinées à  $400^\circ C$  ou à  $450^\circ C$ .

Nous ne présentons qu'un seul exemple de résultat d'observation en MEB (figure 2.13) obtenu sur un échantillon de rapport  $R_C = 1$  et  $R_{eau} = 1$  car tous les autres échantillons présentaient des caractéristiques à peu près similaires à celui-ci. Nous n'avons pas réussi à obtenir de structuration 3D mais uniquement 2D à cause d'une trop forte absorption du rayonnement UV à  $355\text{ nm}$ . Cette forte absorption est d'ailleurs la raison pour laquelle SEGAWA *et al.* ont irradié leurs échantillons par l'arrière au travers d'un substrat transparent. Des essais d'irradiation par la face avant n'ont donné aucun dépôt. L'absorption était tellement forte qu'on entendait un claquement lors de l'impact des pulses laser sur l'échantillon, claquement en général caractéristique d'une ablation. Dans notre cas, où les faisceaux traversent d'abord le substrat, cela correspondait à un décollement de la

<sup>8</sup>c'est-à-dire par interférences entre 3 faisceaux diffractés issus de 3 grilles disposées à  $120^\circ$  les unes des autres.

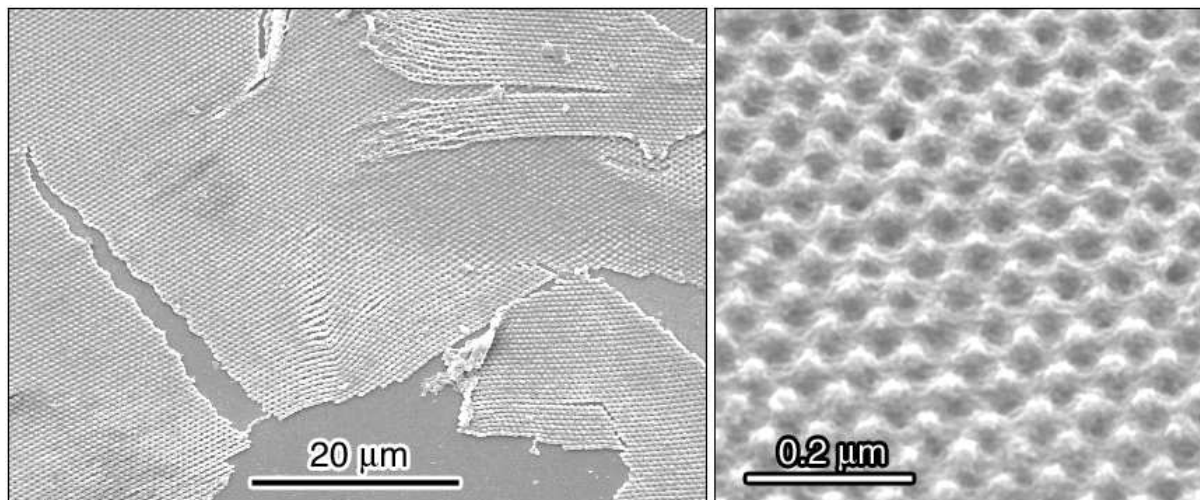


FIG. 2.13 – Images MEB sur la structuration d'un complexe de chélation (voir texte).

couche dans la partie centrale des faisceaux tel qu'on peut le constater sur la figure 2.13. Suite à des traitements thermiques à  $450^{\circ}\text{C}$ , nous avons constaté que les réseaux étaient en partie détruits (i.e. par la disparition de la diffraction dans le visible). L'organisation de ces réseaux 2D était bien conservée après traitement à  $400^{\circ}\text{C}$  mais l'état du matériau était amorphe d'après des observations en microscopie électronique à transmission. Pour la raison de trop forte absorption UV de ce type d'hybride organo-minéral, nous n'avons pas insisté pour développer d'autres investigations. Peut-être qu'une dispersion de ces complexes de chélation dans un milieu chimiquement inerte, de viscosité adapté, au seuil de percolation et transparent aux UV pourrait convenir à une structuration 3D.

### 2.3 Discussion et conclusion du chapitre.

Le premier point de cette étude sur des hybrides organo-minéraux a été de s'assurer qu'une organisation périodique 3D, bien définie sur une surface d'environ  $50\text{ mm}^2$  était obtenue suite à une exposition de plusieurs pulses laser. C'était une condition essentielle pour pouvoir poursuivre des études sur la décomposition de précurseurs gazeux dans un champ d'interférences 3D. Rappelons que CAMPBELL *et al.* [33], MIKLYAEV *et al.* [35] ainsi que SARAVANAMUTTU *et al.* [46] ont réalisé la polymérisation de leurs échantillons par une exposition à un seul pulse laser et que, de ce fait, ils n'avaient pas à se soucier de la stabilité mécanique de leur interféromètre ni de l'influence de variations angulaires sur la direction d'émission des pulses vis-à-vis de la structuration obtenue.

Cette étude a aussi été une occasion pour explorer ce que la technique d'holographie 3D sera susceptible d'apporter à un domaine en plein développement de nouveaux matériaux composites organo-minéraux. Dans ce cas, notre préoccupation était d'aboutir à une fabrication de couches structurées de quelques dizaines de  $\mu\text{m}$  à  $1\text{ mm}$  d'épaisseur, homogènes et sans fissure ni clivage. De telles couches pourraient par exemple être utilisées pour fabriquer des cristaux photoniques 3D par réplique inverse, ainsi que l'ont montré CAMPBELL *et al.* [33]. En effet, en imprégnant une résine époxyde structurée en 3D par un composé sol-gel, ces auteurs ont réussi, après élimination du réseau de matière organique, à obtenir de tout petits cristaux photoniques d'oxyde de titane de quelques  $\mu\text{m}$ .

Nous n'avons pas réussi à produire d'échantillon épais de structure homogène, sans fissure ni clivage. Cette fabrication nécessiterait probablement de mieux ajuster et de mieux contrôler les nombreux paramètres réactionnels dont elle dépend, que ce que nous avons tenté de faire. D'après les présents résultats, il nous semble que la photopolymérisation des solutions d'hybrides étudiées dépend de façon extrêmement critique de leur degré de viscosité. Notre suggestion si cette étude est poussée dans l'avenir, serait de mesurer non seulement la viscosité mais aussi de procéder à la caractérisation des solutions par spectroscopie IR pour la partie organique et par RMN pour la partie minérale.

Notons que quelques pistes intéressantes pour une fabrication de cristaux photoniques ont quand même été établies. En particulier, nous avons montré que des couches structurées en 3D, de 1 à 2  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, homogènes et sans défaut sur substrat de verre, pouvaient être traitées thermiquement pour réduire fortement (ou peut-être éliminer) la fraction organique sans destruction de la structuration 3D. Ce genre de couche pourrait par exemple entrer dans un procédé de fabrication de divers systèmes optiques comme des guides d'ondes ou des filtres.





## Chapitre 3

# Décomposition photolytique.

Rappelons que l'objectif principal de cette étude était de réaliser la croissance de matériaux nanostructurés périodiques par décomposition thermique de molécules organo-métalliques ou minérales sur les points "chauds" d'un substrat placé dans un réseau d'interférences. Le scénario de début de croissance présenté par DUNEAU *et al.* [37] pour analyser le transfert de chaleur dans le substrat est que les premières molécules sont décomposées sur des éléments de surface du substrat en fonction de leur température locale. Pendant le pulse laser, cette température locale augmente par absorption des faisceaux laser et selon la densité locale d'énergie du champ électromagnétique. Mais, simultanément, une diffusion de chaleur dans le substrat commence à effacer le contraste de température, qui se poursuit jusqu'au pulse suivant. D'après ce scénario, remarquons tout d'abord que l'utilisation d'un laser pulsé est effectivement préférable à celle d'un laser continu car les pics de température à chaque pulse sont fonction de la puissance délivrée, c'est-à-dire 5 mégawatts pour un faisceau de  $50 \text{ mm}^2$  de section et de  $50 \text{ mJ}$  par pulse de  $10 \text{ ns}$ . Les paramètres à considérer sont la longueur d'absorption du rayonnement à  $355 \text{ nm}$  du substrat<sup>1</sup>, sa réflectivité, sa chaleur spécifique  $C$  et son coefficient  $D$  de diffusion thermique<sup>2</sup>. Si  $\tau$  est la durée du pulse, une estimation de la longueur de diffusion est  $\delta = \sqrt{D\tau}$ . Une faible diffusion thermique permettra donc d'allonger la durée du contraste thermique. De plus, comme  $\delta$  doit être petit par rapport au paramètre du réseau d'interférences, la durée du pulse est aussi un paramètre critique à considérer dans le choix du laser à utiliser. En supposant que l'énergie  $w$  d'un pulse laser est diffusée dans un volume  $v = A\delta$  où  $A$  correspond à l'aire exposée de substrat, l'augmentation maximale de température à la fin d'un pulse est donnée par

$$\Delta T_{max} \approx \frac{w}{CA\sqrt{D\tau}}$$

Par exemple, dans le cas d'un substrat de cuivre ( $C = 3.4510^6 \text{ Jm}^{-3}\text{K}^{-1}$  et  $D = 1.16.10^{-4} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ ) le  $\Delta T_{max}$  est de  $600^\circ\text{C}$  pour une énergie de  $100 \text{ mJ}$  et une aire de  $50 \text{ mm}^2$ . Dans leur article, DUNEAU *et al.* [37] ont ensuite analysé l'évolution du contraste de température entre deux pulses successifs et montré que le temps d'effacement du contraste est très rapide, de l'ordre de quelques nanosecondes, même pour des matériaux présentant un faible coefficient de diffusion thermique comme le verre par exemple ( $D = 0.38 \times 10^{-6} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ ).

---

<sup>1</sup>en relation avec la partie imaginaire de son indice complexe  $n = n_1 + in_2$

<sup>2</sup>sa conductivité thermique correspond au produit  $DC$ .

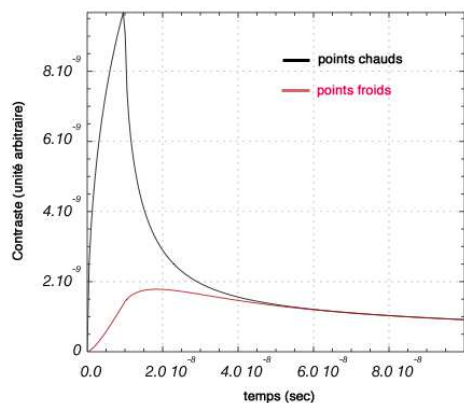


FIG. 3.1 – Évolutions des contrastes thermiques en fonction du temps pour les points chauds et froids ( $D = 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  et  $\tau = 10 \text{ ns}$ ) (d'après DELYON et DUNEAU).

La figure 3.1 montre un exemple d'évolution de ce contraste thermique en fonction du temps pour les points chauds et froids, d'où il ressort que la décomposition thermique de molécules à la surface d'un substrat ne peut guère dépasser une fois la durée du pulse.

Notons que cette analyse d'une décomposition uniquement thermique de précurseur gazeux ne tient pas compte des propriétés du gaz à décomposer et du produit à déposer vis-à-vis de la lumière utilisée. En admettant que ces propriétés soient négligeables, le choix du substrat est alors très critique puisque celui-ci doit pouvoir s'échauffer par une absorption suffisante dans l'UV à  $355 \text{ nm}$ ; il doit être peu ré-

fléchissant et présenter une faible conductivité thermique. Choisir un "bon" substrat en fonction de ces critères est toutefois difficile car si des caractéristiques thermiques et optiques sont disponibles pour beaucoup de matériaux, il n'y a pas (ou peu) de données sur les effets thermiques résultant d'une absorption de lumière.

Au début de ce travail, nous avons réalisé quelques essais pour déposer du carbone à partir de méthane ou de toluène sur différents substrats de verre, de carbone, de zircon ou de fines couches de platine ou d'aluminium évaporées sur verre. La densité d'énergie des pulses laser était comprise entre 100 et  $140 \text{ mJ.cm}^{-2}$  par pulse et les temps d'expériences entre 5 et 15 minutes. Différentes conditions de pression partielle ou totale ont été essayées mais aucun dépôt n'a été obtenu. Par contre, nous avons constaté des phénomènes d'ablation laser sur les substrats métalliques et, plus ennuyeux, une détérioration de la colle "spéciale UV" du premier cube séparateur de faisceaux de l'interféromètre. L'interface de ce cube présentait des petits points noirs caractéristiques d'une brûlure de la colle. La réparation de ce cube, assurée par la société FICHO, a été de réaliser une adhésion moléculaire par simple accollement des deux parties polies, supprimant ainsi le risque d'une nouvelle détérioration à forte puissance. Le risque pour les 2 autres cubes adjacents est moindre car ils ne reçoivent que 2/3 et 1/3 de l'énergie du faisceau primaire.

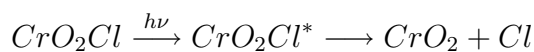
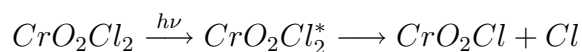
Une conclusion tirée de ces premiers tests est qu'il fallait trouver des précurseurs pouvant être décomposés par photolyse, c'est-à-dire des molécules chimiquement dissociables à partir de l'énergie fournie par l'absorption d'un photon (ou de plusieurs photons), soit une énergie maximale de  $3.5 \text{ eV}$  par photon pour l'UV à  $355 \text{ nm}$  (ou de  $337 \text{ kJ} \times \text{mol}^{-1}$ ). De plus, cette photolyse devait permettre la croissance d'un produit solide à la surface d'un substrat plutôt qu'une décomposition des molécules en phase gazeuse. Notons qu'une énergie de  $3.5 \text{ eV}$  est insuffisante pour casser les liaisons chimiques de nombreux précurseurs d'oxydes métalliques, mais pas tous. Des recherches bibliographiques nous ont permis de constater que plusieurs métaux carbonyles ( $(M(\text{CO})_x)$ ), des acétylacétonates de différents métaux ( $(M(\text{acac})_x$  avec  $\text{acac} = \text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2$ ), du chlorure de chromyle ( $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ ) ou des organo-métalliques du genre diméthyléthylamine alane ( $\text{AlH}_3\text{N}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)$ ) pouvaient être testés [63–66]. Nous avons choisi le chlorure de chromyle pour lequel plusieurs auteurs indiquent avoir obtenu des oxydes  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et  $\text{CrO}_2$  par décomposition photolytique de ce

produit dans un état adsorbé à des longueurs d'onde inférieures à 514 nm.

### 3.1 Bibliographie sur la photolyse du chlorure de chromyle.

La molécule de chlorure de chromyle présente un spectre d'absorption étendue dans le visible et l'UV [67, 68]. EHRlich, ROTHSCHILD et ARNONE [69, 70] ont breveté une méthode pour réaliser des dépôts de  $CrO_2$  par photolyse de  $CrO_2Cl_2$ . Ils ont utilisé un faisceau laser continu Ar-Ion de longueur d'onde ajustable (e.g. 514, 488 ou 458 nm). Le faisceau était focalisé au niveau d'un substrat sur une surface de 2 à 500  $\mu m^2$ . Le substrat était placé dans une enceinte où circulait un mélange de gaz Ar et  $CrO_2Cl_2$ . La pression partielle de  $CrO_2Cl_2$  était ajustable entre  $10^{-3}$  et 3 Torr environ<sup>3</sup>. Les produits gazeux de la réaction étaient analysés en continu par spectrométrie de masse. Cette méthode leur a permis d'obtenir des films de  $CrO_2$  polycristallins et de déposer des lignes de  $CrO_2$  monocristallines par balayage d'un spot laser sur la surface de substrats Si,  $SiO_2$  ou AsGa.

Dans un de leur brevet, EHRlich et ROTHSCHILD notent que la réaction de photolyse a lieu en phase adsorbée. Ils expliquent la formation de  $CrO_2$  par l'absorption de deux photons successifs : un premier photon pour exciter la molécule  $CrO_2Cl_2$  et extraire un atome Cl par rupture d'une liaison Cr - Cl puis un deuxième photon pour exciter la molécule restante  $CrO_2Cl$  et extraire le deuxième Cl :



Ce schéma réactionnel nécessite a priori un minimum de flux en photons pour que la probabilité d'interaction du deuxième photon avec une molécule instable  $CrO_2Cl$  ne soit pas nulle. La probabilité d'interaction est aussi fonction du temps de vie de cette molécule. Ce principe d'une absorption multi-photons se trouve dans deux autres mécanismes de décomposition proposés dans deux travaux précédents ; l'un sur une analyse détaillée des espèces produites à différentes longueurs d'onde par une technique de photolyse flash [71] et l'autre sur la décomposition de  $CrO_2Cl_2$  par absorption multi-photons à une longueur d'onde de 5000 nm (laser  $CO_2$ ) [72]. Toutefois, ce mécanisme réactionnel a été modifié par ARNONE, ROTHSCHILD, BLACK et EHRlich [73] car le flux de chlore produit lors de la décomposition photolytique et analysé par spectrométrie de masse, n'est pas proportionnel au flux lumineux. De même, l'épaisseur de  $CrO_2$  déposée en fonction de la puissance

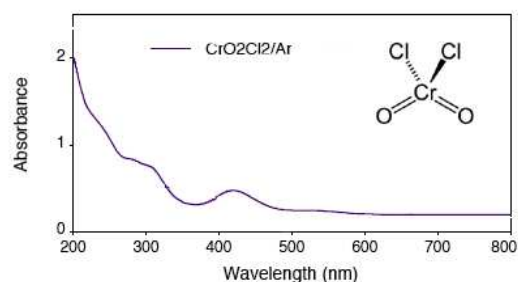


FIG. 3.2 – Spectre UV-Visible d'absorption du mélange  $CrO_2Cl_2/Ar$  donné par GOLDBERG et al. [67] ainsi que la représentation de la molécule.

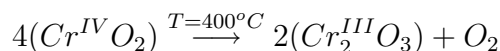
<sup>3</sup>1 Torr = 1 mm Hg = 133.32 Pa.

laser augmente, passe par un maximum et diminue. Leur deuxième proposition de schéma réactionnel est que l'absorption d'un seul photon est suffisante pour obtenir l'oxyde  $CrO_2$  :



Dans ce cas, aucun seuil de flux lumineux n'est requis pour la formation de l'oxyde de chrome  $CrO_2$ .

En étudiant les produits gazeux de réaction, ARNONE *et al.* [73] ont par ailleurs observé qu'après quelques dizaines de secondes de réaction sur un substrat de silice, la décomposition du  $CrO_2Cl_2$  s'accélérait fortement jusqu'à atteindre une vitesse de décomposition constante environ vingt fois plus importante. Cette accélération est due au franchissement d'un seuil d'activation thermique résultant d'une augmentation du nombre de photons absorbés par la couche de  $CrO_2$ , i.e. lorsque celle-ci atteint une épaisseur critique. La décomposition de  $CrO_2Cl_2$  devient pyrolitique et de l'oxyde  $Cr_2O_3$  se forme. En effet, l'oxyde  $CrO_2$  est métastable à basse température sous faible pression partielle d'oxygène et se transforme en  $Cr_2O_3$  à partir d'une température de 400°C environ<sup>4</sup>. Le changement du degré d'oxydation du chrome lors de cette transformation est à l'origine d'un dégagement d'oxygène observé par ces auteurs :



Ces auteurs [70, 73] précisent aussi qu'en utilisant un substrat de silicium, le régime photolytique est maintenu plus longtemps que sur un substrat de verre car la conductivité thermique de ce dernier ( $0.014 \text{ Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) est beaucoup moins importante que celle du silicium ( $1.5 \text{ Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ). Dans ce cas, l'emploi d'un substrat en silicium permet d'atteindre une épaisseur critique de  $CrO_2$  plus importante. Enfin, leurs essais à différentes longueurs d'ondes et différentes puissances laser montrent que les plus grandes vitesses moyennes de décomposition photolytique sont obtenues à 488 nm et que la vitesse obtenue à 514 nm est environ 4 à 5 fois supérieure à celle obtenue à 458 nm. Apparemment ces variations de vitesse ne sont pas en relation avec la variation d'absorption de la molécule  $CrO_2Cl_2$  en fonction de la longueur d'onde et donc de l'énergie des photons (figure 3.2). Comme aucune interprétation n'est proposée, on ne peut pas prévoir le comportement de  $CrO_2Cl_2$  à 355 nm.

Notons que plusieurs auteurs ont réalisé par CVD thermique, à  $330^\circ\text{C} < T < 370^\circ\text{C}$ , des dépôts épitaxiés de  $CrO_2$  sur des substrats monocristallins de rutile  $TiO_2$  (001) ou (110) [78, 79]. La structure de  $CrO_2$  est de type rutile, de groupe d'espace  $P4_2/mnm$  et de paramètres de maille,  $a = 0.4413 \text{ nm}$  et  $c = 0.2908 \text{ nm}$ , proches de ceux de  $TiO_2$  ( $a = 0.4594 \text{ nm}$  et  $c = 0.2958 \text{ nm}$ ) (voir annexe B). L'utilisation d'autres molécules,  $CrO_3$  (de structure semblable à celle de  $CrO_2Cl_2$ ) ou  $Cr(CO)_6$  ont aussi permis à différents auteurs de synthétiser par CVD thermique ou par photolyse des couches épitaxiées de  $CrO_2$  sur  $TiO_2$  (ou de  $Cr_2O_3$ , de structure saphir, sur  $Al_2O_3$ ) [80, 81].

<sup>4</sup>A noter que  $CrO_2$  devient stable à basse température par augmentation de la pression d'oxygène [74]. RANNO *et al.* ont utilisé cette propriété pour produire des films épitaxiés de  $CrO_2$  sur des surfaces (110) et (001) de  $TiO_2$  rutile [75, 76] à partir de la décomposition  $CrO_3 \rightarrow CrO_2 + \frac{1}{2}O_2$  sous forte pression d'oxygène. Notons aussi que  $CrO_2$  est à notre connaissance le seul oxyde ferromagnétique ( $T_C = 123^\circ\text{C}$ ) qui en outre présente la propriété extrêmement intéressante d'être entièrement polarisé en spin au niveau de FERMI pour des applications de "spintronique" [77].

## 3.2 Essais expérimentaux avec le chlorure de chromyle.

Le chlorure de chromyle  $CrO_2Cl_2$  est un liquide rouge foncé à température ambiante et sa vapeur est rouge vive. La société ALFA AESAR fournit ce composé en quantité de 50 g dans des flacons scellés et opaques à la lumière et joint une fiche internationale de sécurité chimique. Comme les vapeurs de  $CrO_2Cl_2$  sont toxiques et cancérigènes, plusieurs précautions ont été prises pour utiliser ce produit. En boîte à gants et à l'abri de la lumière, nous avons transvasé environ 25 g de ce produit dans un container étanche en acier équipé d'un système de 2 vannes pour entraîner des vapeurs de  $CrO_2Cl_2$  par un gaz vecteur (de l'argon)<sup>5</sup>. Étant donné que les flux massiques de  $CrO_2Cl_2$  sont extrêmement faibles dans nos expériences, la récupération des vapeurs a été réalisée par réaction avec de l'eau ( $CrO_2Cl_2 + H_2O \rightarrow H_2CrO_4 + 2HCl$ ). Lors de nos toutes premières expériences nous avons utilisé le dichloro-méthane  $CH_2Cl_2$ , qui est le solvant conseillé.

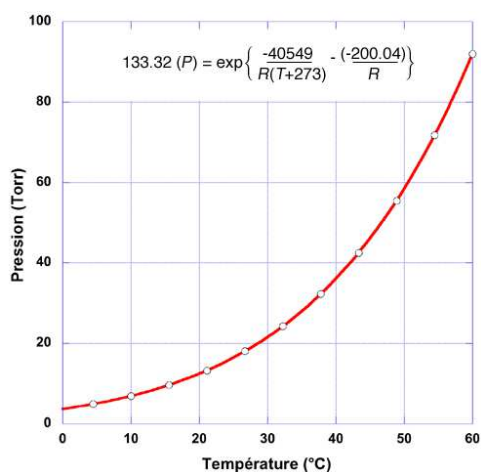


FIG. 3.3 – Évolution de la pression de vapeur saturante du chlorure de chromyle en fonction de la température (data sur [www.chrismannual.com/C/CMC.pdf](http://www.chrismannual.com/C/CMC.pdf)).

mélangeait difficilement à de l'argon. Il fallait donc intervertir l'interféromètre et le réacteur dans le sens vertical. Toutefois, durant la période où nous avons étudié et réalisé les pièces pour effectuer ce changement, nous nous sommes assurés de la possibilité d'obtenir un dépôt par décomposition photolytique de  $CrO_2Cl_2$ . Pour cela, nous avons construit un petit réacteur où un dépôt organisé périodiquement a bien été obtenu mais avec des faisceaux lasers traversant le substrat (voir § 3.2.2). Par la suite, avec la modification de l'installation (voir § 3.2.3), différents systèmes d'injection du précurseur et de son gaz vecteur ont été testés. Les expériences ont été réalisées en légère surpression par rapport à la pression atmosphérique. Finalement, un autre réacteur a été construit pour d'une part, mieux contrôler le mode d'écoulement et la vitesse d'arrivée des gaz au niveau du substrat et d'autre part pour réaliser des tests sous faible pression totale, entre 20 et 40 Torr environ (voir § 3.2.4).

<sup>5</sup>Ce container comporte un joint torique en Téflon car les matières combustibles genre caoutchouc et graisses sont prohibées.

Ces expériences nécessitaient de trouver un système permettant de contrôler indépendamment le flux massique de  $CrO_2Cl_2$  et sa pression partielle (voir § 3.2.1). Avec le réacteur placé au-dessus de l'interféromètre (i.e. dans la première configuration expérimentale présentée au chapitre 1) quelques essais nous ont permis de constater que le chlorure de chromyle ne se décomposait pas au contact du substrat mais tombait par gravitation sur les fenêtres du réacteur où il se décomposait au niveau du passage des faisceaux UV. Comparé à la masse molaire de l'argon (40 g) celle du  $CrO_2Cl_2$ , de 154.9 g, est en effet beaucoup plus importante. Bien que l'état stable doit être un mélange homogène des gaz (i.e. d'après la thermodynamique), il apparaissait que le chlorure de chromyle se

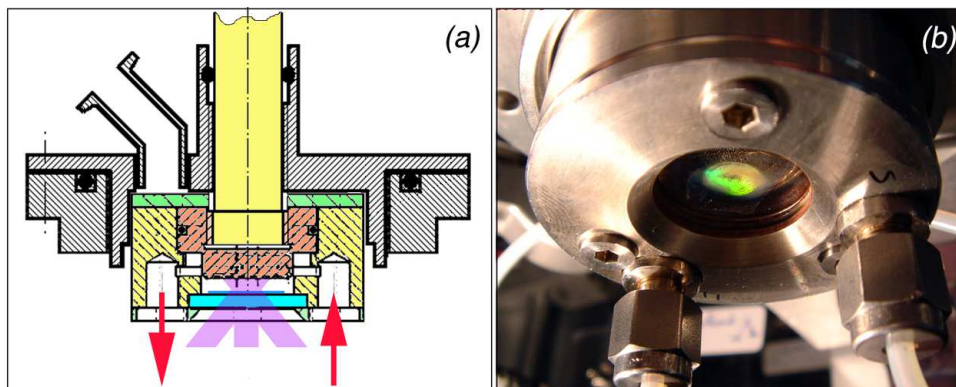


FIG. 3.4 – (a) Schéma du réacteur (voir texte) et (b) diffraction lumineuse d'un dépôt structuré obtenu par irradiation au travers du hublot et du substrat en verre.

### 3.2.1 Contrôle de la pression partielle de $CrO_2Cl_2$ .

La pression de vapeur saturante (ou pression d'équilibre) du chlorure de chromyle  $CrO_2Cl_2$  est élevée et variée<sup>6</sup> de 5 à 90 Torr environ entre 0°C et 60°C (Fig.3.3). La variation de pression en fonction de la température obéit à l'équation de CLAUSIUS-CLAPEYRON

$$\ln P = \frac{-\Delta H_{evap}^0}{RT} + constante$$

où l'enthalpie standard de vaporisation ( $\Delta H_{evap}^0 = 40.55 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) est supposée être indépendante de la température. Cette propriété simplifie l'utilisation de ce précurseur. En effet, il suffit de faire buller un gaz vecteur (de l'argon) dans le chlorure de chromyle liquide, maintenu à une température constante, pour obtenir une pression partielle de  $CrO_2Cl_2$  inférieure ou égale à la pression de vapeur saturante correspondante, par exemple moins de 13 Torr à 20°C ou moins de 5 Torr à 0°C. La pression partielle de  $CrO_2Cl_2$  peut être diminuée si l'on augmente le débit du gaz vecteur. Toutefois, le débit massique de  $CrO_2Cl_2$  et le débit d'argon doivent être aussi contrôlés pour obtenir une faible vitesse de balayage du mélange gazeux au niveau du substrat. Dans ce cas, il faut donc prévoir un système de lignes de gaz pour contrôler à la fois la pression partielle de  $CrO_2Cl_2$  et le débit du mélange gazeux  $Ar$  et  $CrO_2Cl_2$  balayant la surface du substrat (voir § 3.2.3).

### 3.2.2 Premiers essais de décomposition.

Le réacteur montré sur la figure 3.4(a) a été utilisé pour réaliser les premiers tests de décomposition de  $CrO_2Cl_2$ , juste avant de procéder à l'inversion de l'interféromètre et de la chambre CVD dans le sens vertical. Il correspond à la partie colorée de la figure (a) qui s'insère dans la partie haute du réacteur d'origine (voir figure 1.5 du chapitre 1). Les faisceaux laser traversent un hublot en silice possédant de chaque côté des couches anti-reflets sur lequel est placé un substrat de verre avec un goutte d'huile de microscope à l'interface hublot-substrat. Dans ce cas, la proportion d'intensité réfléchiée par ce hublot

<sup>6</sup>[www.chrismanual.com/C/CMC.pdf](http://www.chrismanual.com/C/CMC.pdf)

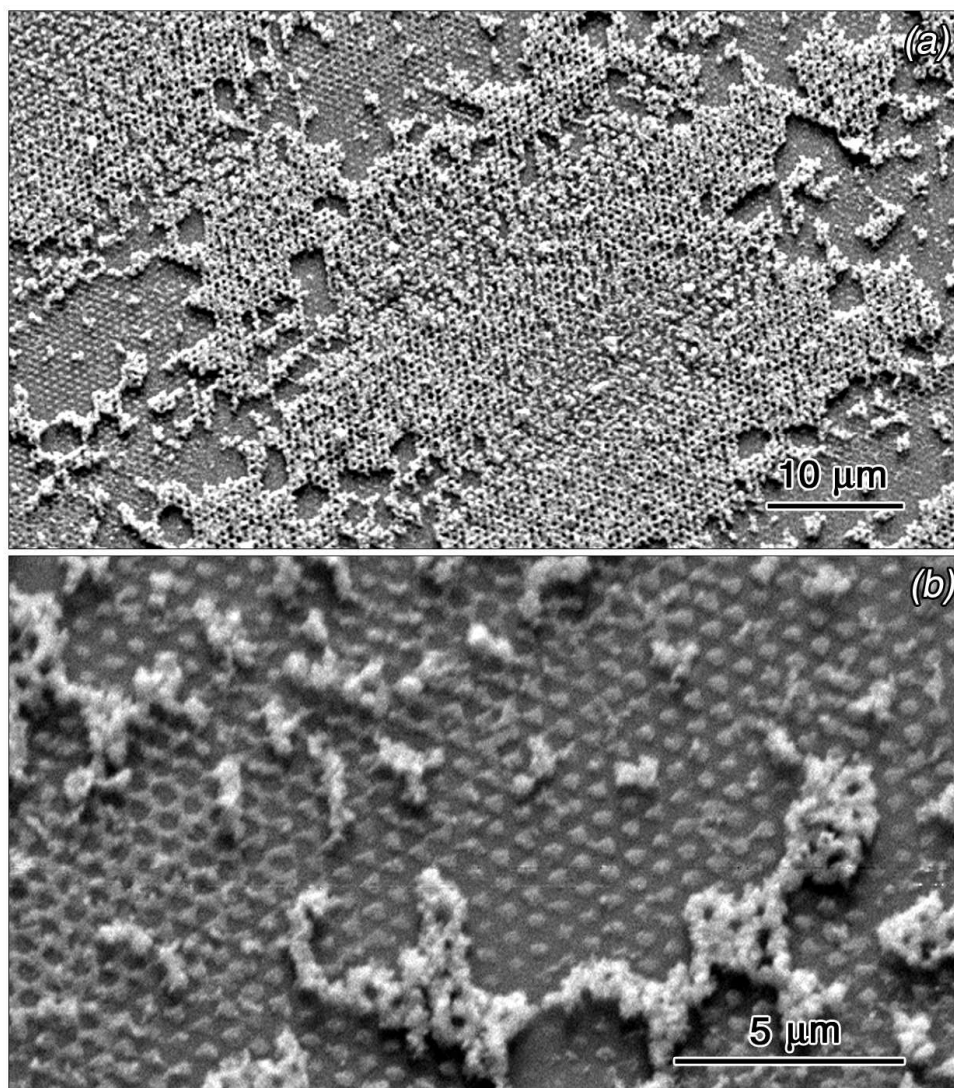


FIG. 3.5 – Images MEB sur les premiers essais de décomposition de  $CrO_2Cl_2$ .

sur les faisceaux inclinés à  $39^\circ$  de la normale demeurent négligeable, aussi bien pour des ondes de polarisation  $p$  que  $s$ . Le volume de la chambre de passage des gaz  $CrO_2Cl_2$  et  $Ar$  est très petit (environ  $2\text{ cm}^3$ ); les flèches indiquent le sens de passage des gaz. Les faisceaux UV (en mauve) traversent le hublot et le substrat de verre et débouchent dans la chambre contenant le chlorure de chromyle.

Ce dernier se décompose sur la surface libre du substrat en verre. Toutefois, notons qu'il est évident qu'un tel système ne peut pas permettre de réaliser des dépôts épais d'organisation tripériodique. L'organisation du dépôt ne peut être au mieux que bi-périodique. Une dizaine d'expériences ont été réalisées dans des conditions d'irradiation de 1200 à 2400 pulses de faible densité d'énergie (8 à  $14\text{ mJ.cm}^{-2}$  par pulse), de  $5\text{ mL.min}^{-1}$  en débit de gaz vecteur argon et d'environ 7 Torr en pression partielle de précurseur  $CrO_2Cl_2$ . Après chaque expérience nous avons observé qu'il y avait un dépôt diffractant dans le visible sans ouvrir le réacteur (figure 3.4 (b)). Toutefois la diffraction de ces échantillons disparaissait très vite lors de leur exposition à l'air, même après une purge du réacteur sous vide. Plusieurs cycles de purge en balayage argon et mise sous vide ont été néces-



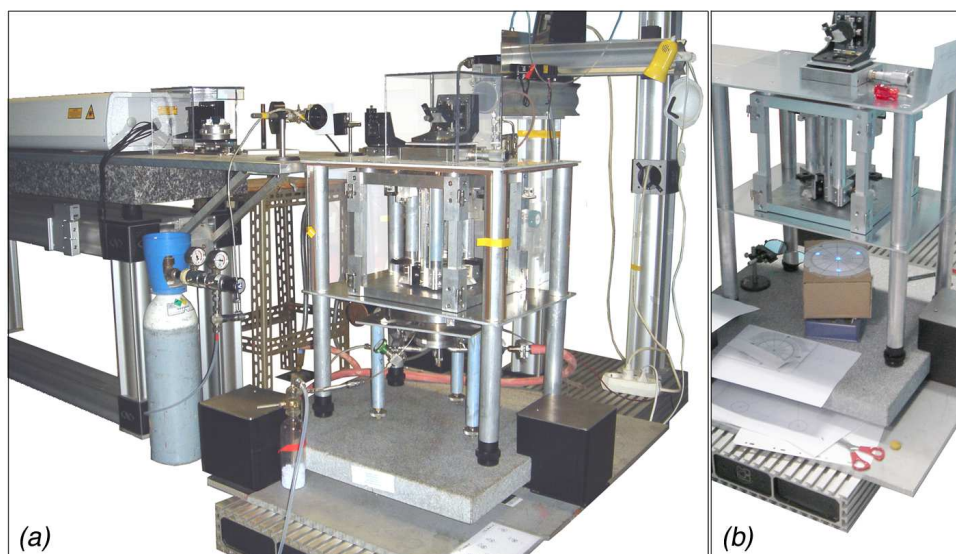


FIG. 3.6 – (a) Photographie de la nouvelle disposition laser-interféromètre-réacteur ; (b) vérification de l'alignement des faisceaux UV sur une cible en papier où l'impact des faisceaux peut être visualisé par luminescence.

saires pour récupérer un échantillon qui conserve en partie sa propriété de diffraction. Des images de microscopie électronique à balayage de cet échantillon sont montrées sur la figure 3.5. On peut constater qu'il y a bien une structuration périodique, qu'une partie du dépôt est a priori fortement adhérent au substrat de verre et qu'une autre partie, plus épaisse et toujours structurée, a probablement été partiellement détruite lors de la mise à l'air. Ces premiers résultats étaient donc très encourageants pour poursuivre notre projet de modification de l'installation.

### 3.2.3 Nouvel agencement expérimental.

Une photographie du nouvel agencement des éléments laser, interféromètre et réacteur est montré sur la figure 3.6(a). L'ensemble interféromètre et réacteur est monté sur un support en marbre reposant sur une table optique séparée de la table supportant le laser. La fixation du réacteur est solidaire de l'interféromètre. Le réacteur est relié à des lignes d'alimentation en gaz précurseur et de balayage des fenêtres de passage des faisceaux UV. Il est aussi relié à une ligne de pompage par trompe à eau. L'alignement des faisceaux et leurs polarisations peuvent être vérifiés avant de monter le réacteur sous l'interféromètre (figure 3.6(b)).

D'après le schéma des lignes de gaz de la figure 3.7, une certaine pression partielle de  $CrO_2Cl_2$  est obtenue en faisant buller un débit constant de gaz vecteur argon (G.V.) dans le pot de précurseur  $CrO_2Cl_2$  (P) maintenu à une température déterminée. La pression partielle de précurseur est inférieure ou égale à la pression d'équilibre à la température du pot. Le débit du gaz vecteur G.V. ( $Q_P$ ) est ajusté à une valeur très faible, entre  $0.5$  et  $7 \text{ mL.min}^{-1}$ , à l'aide d'un débitmètre massique (M.F.) et d'une vanne de réglage (VR1). A ce premier mélange gazeux est ajouté un gaz diluant argon (G.D.) dont le débit, compris entre  $10$  et  $100 \text{ mL.min}^{-1}$ , est ajusté par une vanne de réglage (VR2). Nous avons appliqué cette dilution car d'après ARNONE *et al.* [73] la meilleure gamme de pression

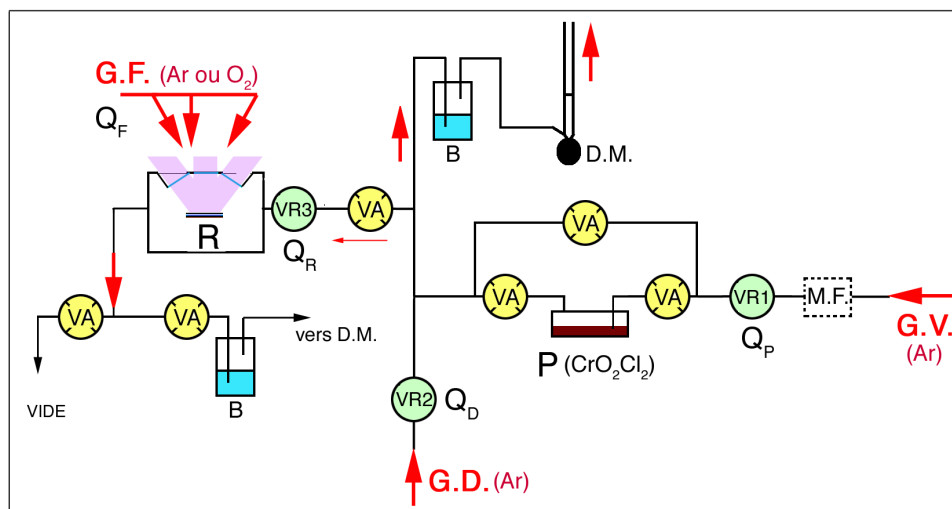


FIG. 3.7 – Schéma des lignes de gaz (voir texte).

partielle pour la croissance de  $CrO_2$  est comprise entre 0.1 et 1 Torr. Le débit  $(Q_D + Q_P)^7$  est mesuré à l'aide d'un chronomètre et d'un débitmètre à bulles de savon (D.M.) ce qui permet de définir un facteur de diminution de la pression partielle en  $CrO_2Cl_2$ .

La valeur de pression partielle en précurseur n'est pas mesurable directement. Pour la connaître, on fait barboter le mélange d'argon et de chlorure de chromyle dans un volume d'eau donné pendant un temps chronométré ; on obtient ainsi une solution contenant une certaine concentration d'acide chromique que l'on dose ensuite par spectrométrie UV-visible. La couleur de la solution est jaune claire à faible concentration et devient jaune-orangée à forte concentration. Nous nous sommes assurés que la réaction entre le chlorure de chromyle et l'eau est complète en vérifiant que l'eau d'un deuxième barboteur placé en série à la suite du premier reste incolore et ne présente aucun changement d'absorption UV-visible. Un étalonnage de la pression partielle  $CrO_2Cl_2$  en fonction de l'absorption UV-visible a été réalisé à partir d'une solution étalon (obtenue en faisant réagir 1 mL de  $CrO_2Cl_2$  liquide dans 100 mL d'eau distillée) (figure 3.8). Cette mesure de pression partielle a été régulièrement répétée, au moins deux fois par jour d'expériences ainsi qu'à chaque changement de condition sur les débits.

Le débit de mélange  $Ar + CrO_2Cl_2$  ( $Q_R$ ) introduit dans le réacteur est ajusté à l'aide d'une vanne de réglage (VR3). Les forts débits  $Q_R$ , de l'ordre de 5 à 8  $mL.min^{-1}$ , étaient déterminés par différence des mesures de  $Q_D + Q_P - Q_R$  et de  $Q_D + Q_P$  au débitmètre à bulles de savon. Pour régler les faibles débits  $Q_R$ , de l'ordre de 0.6 à 5  $mL.min^{-1}$ , la vanne de réglage a été étalonnée à l'aide du débitmètre massique M.F. placé entre cette vanne VR et la vanne d'arrêt VA.

Pour protéger les fenêtres de passage des faisceaux d'une pollution par le précurseur, un débit  $Q_F$  de 60 à 80  $mL.min^{-1}$  d'argon ou d'oxygène est introduit dans le réacteur au niveau des 4 fenêtres. Ce débit, ajusté à l'aide d'une vanne de réglage (non représentée), était mesurée au débitmètre à bulle de savon via un changement de connexion (non représenté). Enfin le réacteur utilisé correspond au réacteur d'origine mais inversé (figure 1.5 du chapitre 1). Deux formes de buse d'introduction du précurseur ont été testés : soit un simple tube coupé en biais et orienté vers la surface du substrat ou un tube terminé

<sup>7</sup>la valeur de  $Q_{CrO_2Cl_2}$  est négligeable par rapport à  $Q_P$ .

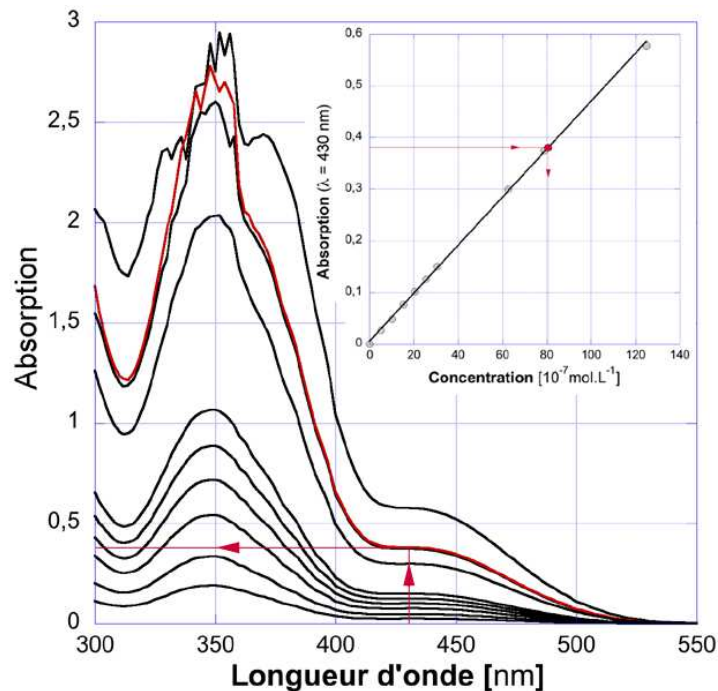


FIG. 3.8 – Spectrométrie UV-Vis. de solutions étalons d'acide chromique entre 300 et 550 nm obtenues par réaction entre  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ ; (en encart) Droite d'évolution de l'absorption de l'acide chromique à 430 nm en fonction de sa concentration et permettant de déterminer la pression partielle et le débit massique de  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  (les lignes en rouge donnent un exemple de détermination).

par un tore percé de plusieurs trous orientés vers la surface du substrat ; l'idée étant de réduire la vitesse de balayage du précurseur sur la surface du substrat en multipliant les orifices d'injection.

### 3.2.4 Résultats sur des essais à pression atmosphérique.

Les résultats présentés ci-après sont relatifs à des échantillons obtenus dans les conditions suivantes : les vapeurs de chlorure de chromyle étaient entraînées par un flux d'argon sec de  $5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  puis mélangées avec un deuxième flux d'argon sec de  $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ . Ce mélange permettait d'abaisser la pression partielle de  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  dans le réacteur à une valeur de l'ordre de  $0.5 \text{ Torr}$ . Le débit de fuite était ajusté à environ  $90 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  pour obtenir par différence un débit dans le réacteur de  $15 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ . Les substrats testés étaient principalement des disques de verre de  $18 \text{ mm}$  de diamètre et  $0.1 \text{ mm}$  d'épaisseur et quelques monocristaux de rutile  $\text{TiO}_2$  (001) ou (110). La pression totale dans le réacteur était légèrement supérieure à la pression atmosphérique. Les temps d'irradiation UV étaient compris entre 5 minutes et 1 heure (i.e. 3000 à 36000 pulses laser) et la densité d'énergie d'irradiation entre  $10$  et  $40 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$  par pulse. Les échantillons étaient ensuite recouvert d'or par sputtering afin de les rendre conducteur pour les observer en MEB. Les structures de quelques matériaux déposés ont été identifiées par microscopie électronique à transmission et par spectroscopie de rayons X en énergie (XEDS).

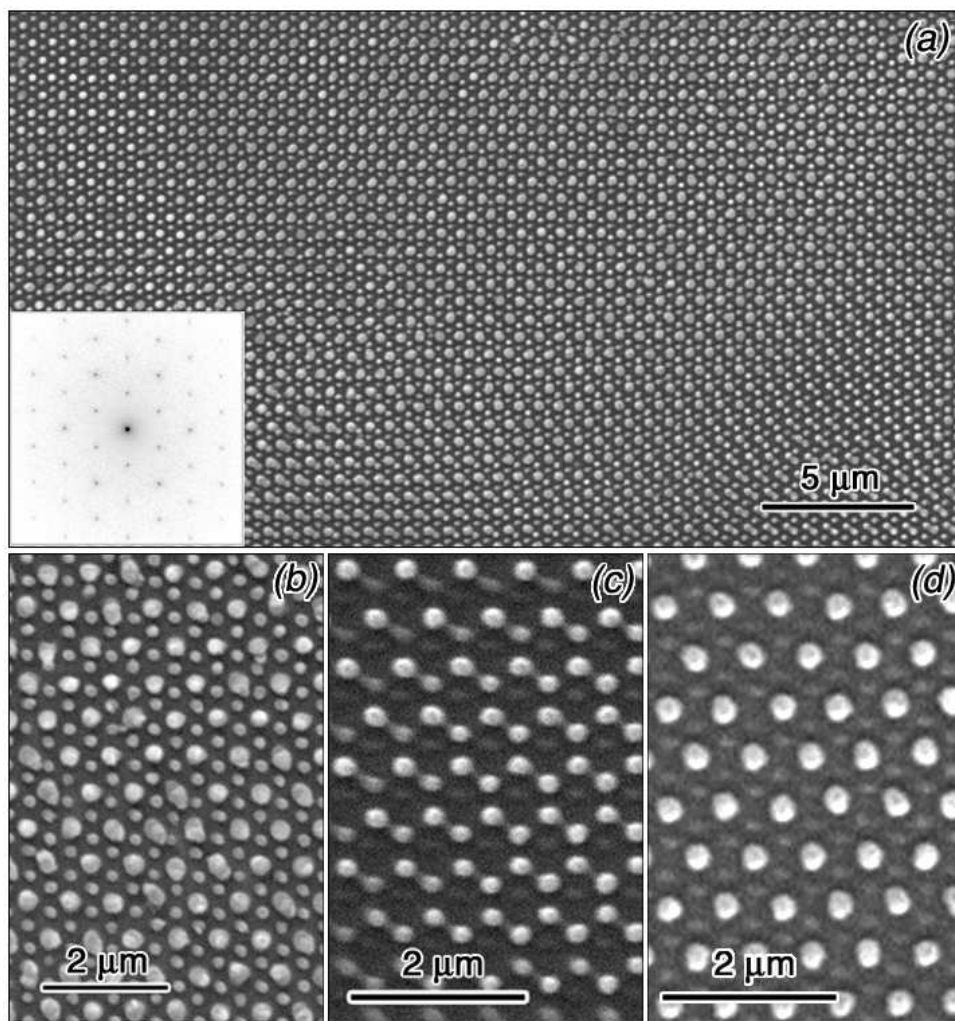


FIG. 3.9 – Images MEB des premières couches de matière déposées sur substrat en verre par décomposition photolytique de  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  à faible densité d'énergie ( $10 \text{ mJ. cm}^{-2}$  par pulse) pendant 5 minutes.

### 3.2.4.1 Dépôts à faible énergie (substrats en verre).

Les dépôts de particules de formes sphériques, observés sur la figure 3.9, ont été obtenus sous une irradiation UV de faible densité d'énergie ( $10 \text{ mJ.cm}^{-2}$  par pulse) pendant 5 minutes. Les dépôts montrés sur les images (a) et (b) se trouvaient vers le centre des faisceaux tandis que ceux montrés sur les images (c) et (d) en étaient éloignés. D'après la transformée de FOURIER de l'image (a) ce réseau correspond exactement à une vue d'axe de zone [111] du réseau cfc. Les différences entre les réseaux montrés sur les images (b), (c) et (d) peuvent être interprétées si l'on considère différents niveaux d'intersection du réseau d'interférences 3D avec la surface du substrat. Bien que les sphères se trouvent sur un même plan (i.e. celui du substrat) il est possible d'attribuer aux dépôts de particules trois couches A, B et C de plans (111) de la structure cfc sur la figure 3.9(b). Si les points correspondant aux centres des sphères de grand diamètre définissent une couche B, on peut estimer que les maxima d'intensité d'un plan (111) du réseau d'interférences se trouvaient exactement au niveau de la surface du substrat alors que les points aux centres des sphères de petit diamètre correspondaient à des couches A et C de maxima

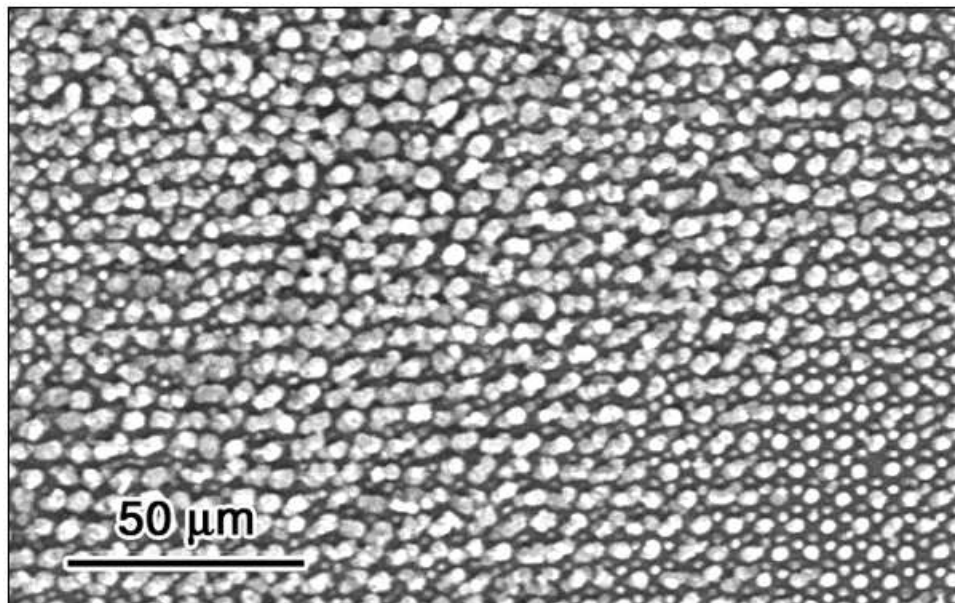


FIG. 3.10 – Image MEB montrant la détérioration de l'arrangement périodique avec l'augmentation de matière déposée sur substrat en verre par décomposition photolytique de  $CrO_2Cl_2$  à faible densité d'énergie ( $10 \text{ mJ. cm}^{-2}$  par pulse); un dépôt similaire à celui montré sur la figure 3.9 (b) est observé dans le coin inférieur droit de l'image.

d'intensité se situant de part et d'autre et à égale distance de la surface du substrat. Pour l'image (c), la surface du substrat se trouvait entre deux plans adjacents (111) de maxima d'intensité, A et B par exemple, ce qui donne lieu à des points de dépôts équivalents; les points de très faibles dépôts correspondent aux deux couches C, plus éloignées et à égales distances de part et d'autre de la surface du substrat. Une interprétation semblable à celle de l'image (b) peut être proposée pour l'image (d). Notons qu'un examen détaillé de ces images permet de constater que plusieurs positions de dépôts présentent des écarts plus ou moins importants par rapport à des décorations parfaitement périodiques d'un réseau hexagonal. Sur l'image (a) ces écarts apparaissent corrélés entre eux sur des domaines plus ou moins étendus (cela se voit mieux lorsqu'on regarde l'image sous un angle d'incidence élevé). A priori de tels écarts peuvent être dus à des fluctuations spatiales de la phase du faisceau laser ou à une mobilité des dépôts pendant leur croissance. Toutefois comme aucun écart à la périodicité n'a été observé dans le cas de la polymérisation des hybrides organo-minéraux, l'hypothèse de très faibles déplacements des dépôts soit en cours de croissance ou après est plus probable. Notons par ailleurs que nous n'avons pas trouvé de zone d'échantillon où la morphologie du dépôt ressemble à un nid d'abeilles, comme cela a pu être observé sur l'image (b) de la figure 3.5 correspondant à nos premiers essais de décomposition de  $CrO_2Cl_2$ . Il semble donc que la forme sphérique des dépôts résulte ici d'un phénomène de condensation de matière et que, dans ce cas, ces dépôts devraient se situer aux niveaux des points froids du réseau d'interférences. Le réseau équivalent au nid d'abeilles correspondrait à l'arrangement de boules observé sur l'image (b). Rappelons que les réseaux de points chauds et de points froids sont équivalents à une translation près et donc indistinguables.

Lorsque la quantité de matière déposée augmente avec le temps d'expérience (ou avec l'énergie, i.e. en fonction de la forme gaussienne du faisceau primaire), la périodicité des dépôts se détériore (figure 3.10). La forme des dépôts devient polygone. Nous verrons

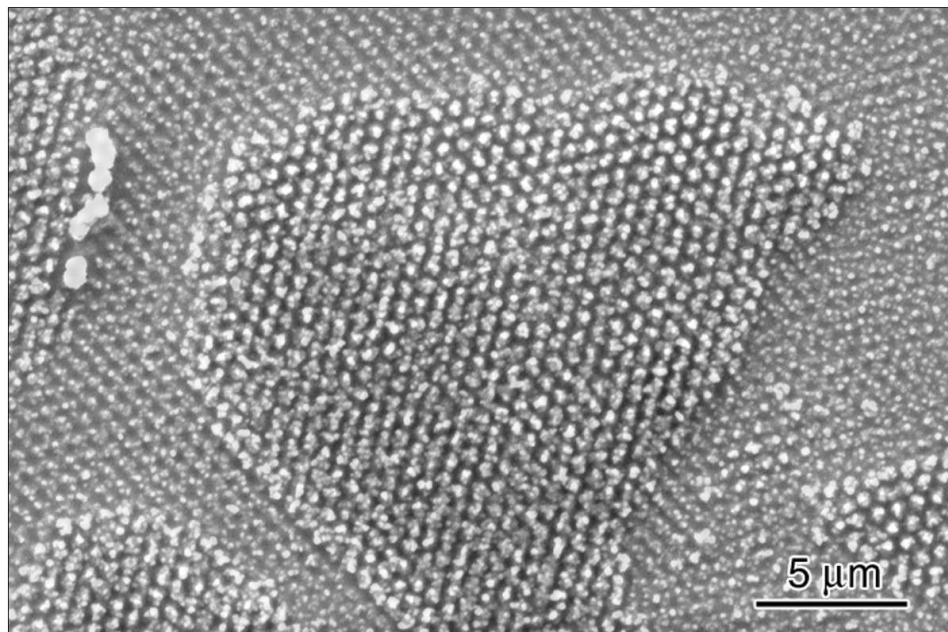


FIG. 3.11 – Premières couches déposées sur substrat en verre à forte densité d'énergie ( $24 \text{ mJ.cm}^{-2}$  par pulse).

par la suite que ce changement de forme de sphérique à polygonale est dû à une transformation de cristallisation de phase amorphe (voir paragraphe sur la caractérisation par microscopie électronique). Si on admet que la matière commence par se condenser sous forme de boules au niveau des points froids, il arrive un moment où les bords des plus grosses boules s'échauffent en rentrant dans des zones de plus grande densité d'énergie électromagnétique au cours de leur développement. L'échauffement est d'autant plus important que le coefficient d'absorption de la lumière UV à  $355 \text{ nm}$  par la matière amorphe est élevé. Une transformation de cristallisation peut donc avoir lieu à partir d'un seuil en température. Toutefois les positions des points de germination et de croissance cristalline ne se répètent pas périodiquement sur les boules amorphes dont les positions présentent de petits écarts par rapport aux noeuds d'un réseau parfait. Enfin lorsque la cristallisation commence, la croissance des dépôts doit se poursuivre non plus par condensation au niveau des points froids mais au niveau du réseau de points chauds.

#### 3.2.4.2 Dépôts à forte énergie (*substrats en verre*).

Le dépôt observé sur la figure 3.11 a été obtenu sous une irradiation UV de  $24 \text{ mJ.cm}^{-2}$  par pulse pendant 30 minutes. Il y a deux couches ; la première couche au contact du substrat de verre correspond à un arrangement en nid d'abeilles de très petites particules et la couche supérieure à des agrégats de petites particules disposés en réseau hexagonal. Comme ces agrégats sont pratiquement en contact entre eux, on peut estimer qu'ils forment bien la première couche hexagonale compact sur laquelle un empilement cfc d'autres couches équivalentes peut être a priori obtenu. Toutefois aucune autre couche superposée à ces deux premières couches n'a été observée lors de l'examen en MEB de cet échantillon. Par contre, nous avons constaté que la couche supérieure était systématiquement formée d'îlots, tel que celui observé sur la figure 3.11, et qu'il y avait de nombreuses poussières de la taille des agrégats sur la surface de l'échantillon. Nous pensons que cette couche supérieure a été partiellement détruite lors de sa croissance par le souffle du gaz

vecteur entraînant la vapeur de précurseur et débouchant sur la surface du substrat par un simple tuyau de 1.5 mm de diamètre intérieur. La vitesse d'arrivée du gaz était d'environ  $14 \text{ cm.s}^{-1}$  compte tenu d'un débit de  $15 \text{ mL.min}^{-1}$ . A l'appui de cette hypothèse, il y avait aussi le fait que des poussières de couleur verte (celle de l'oxyde  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) se déposaient systématiquement dans la canalisation de sortie du réacteur. Nous avons essayé de réduire la vitesse de balayage du précurseur sur la surface du substrat en multipliant les orifices d'injection avec un tore percé de plusieurs trous orientés vers la surface du substrat. Toutefois, malgré l'obtention de dépôts un peu plus homogènes, ce phénomène d'érosion n'a pas pu être supprimé.

La figure 3.12 montre un autre exemple de dépôt obtenu sous une plus forte densité d'énergie de  $30 \text{ mJ.cm}^{-2}$  par pulse pendant 30 minutes et avec une buse d'injection torique. Si la structure apparaît bien organisée à faible grossissement (image (a) et transformée de Fourier correspondante en encart), on constate qu'à plus fort grossissement celle-ci est constituée d'un ensemble de petits grains d'environ 200 nm de diamètre, faiblement liés entre eux (images (b) et (c)). D'après les images réalisées en microscopie optique (figure 3.12(d)), le dépôt est inhomogène et présente la couleur vert clair de l'oxyde  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . La partie marron sur la partie droite du disque de 8 mm de diamètre correspond à une condensation d'oxyde amorphe en regard de l'arrivée du précurseur dans la buse d'injection torique. Cette partie ne diffracte que partiellement la lumière et même pas du tout sur l'extrême bord. Dans ce cas également, nous pensons que de nombreux grains d'oxyde de chrome ont été entraînés par le souffle du gaz vecteur car un dépôt à peu près équivalent à celui-ci a été obtenu en répétant cette expérience mais pour un temps d'irradiation deux fois plus court (i.e. 15 minutes).

### 3.2.4.3 Caractérisations par diffraction des RX et par microscopie électronique à transmission.

Des essais de caractérisation des produits déposés sur substrat de verre ont tout d'abord été tentés par diffraction des rayons X. Toutefois comme les résultats ne nous permettaient d'identifier que l'or déposé pour l'observation en MEB ou bien de l'or plus quelques réflexions de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  pour des dépôts réalisés à forte densité d'énergie, nous avons procédé à des caractérisations par microscopie électronique à transmission (MET). La préparation des échantillons consistait à gratter une partie de la surface du dépôt à l'aide d'une lame de verre (i.e. un morceau de lame couvre objet de microscopie optique) et à déposer des fragments sur une grille de cuivre revêtue d'une membrane de carbone<sup>8</sup>. Pour les dépôts réalisés à faible densité d'énergie, des particules de forme plus ou moins sphérique de 200 à 300 nm de diamètre sont observées sur la figure 3.13(a), ce qui est en accord avec les précédentes observations de MEB. L'or qui avait été déposé pour effectuer des observations en MEB apparaît sous forme de très fines particules en contraste sombre (voir encart). Le cliché de diffraction électronique correspondant à une aire sélectionnant ces particules présente les anneaux de réflexions de la phase cfc de l'or; les particules ne présentent aucune réflexion de diffraction et sont donc amorphes. Quelques analyses par XEDS en MET sur des particules isolées nous ont permis de confirmer les résultats d'analyses XEDS en MEB, c'est-à-dire la présence des éléments or, chrome, oxygène et

<sup>8</sup>Il n'y avait pas de risque de contaminer les pièces polaires de la lentille objectif du MET par d'éventuelles particules d'oxyde ferromagnétiques  $\text{CrO}_2$  ( $T_C = 123^\circ\text{C}$ ) car ces échantillons avaient été caractérisés comme non-ferromagnétiques suite à des mesures en SQUID réalisées par Françoise HIPPERT.

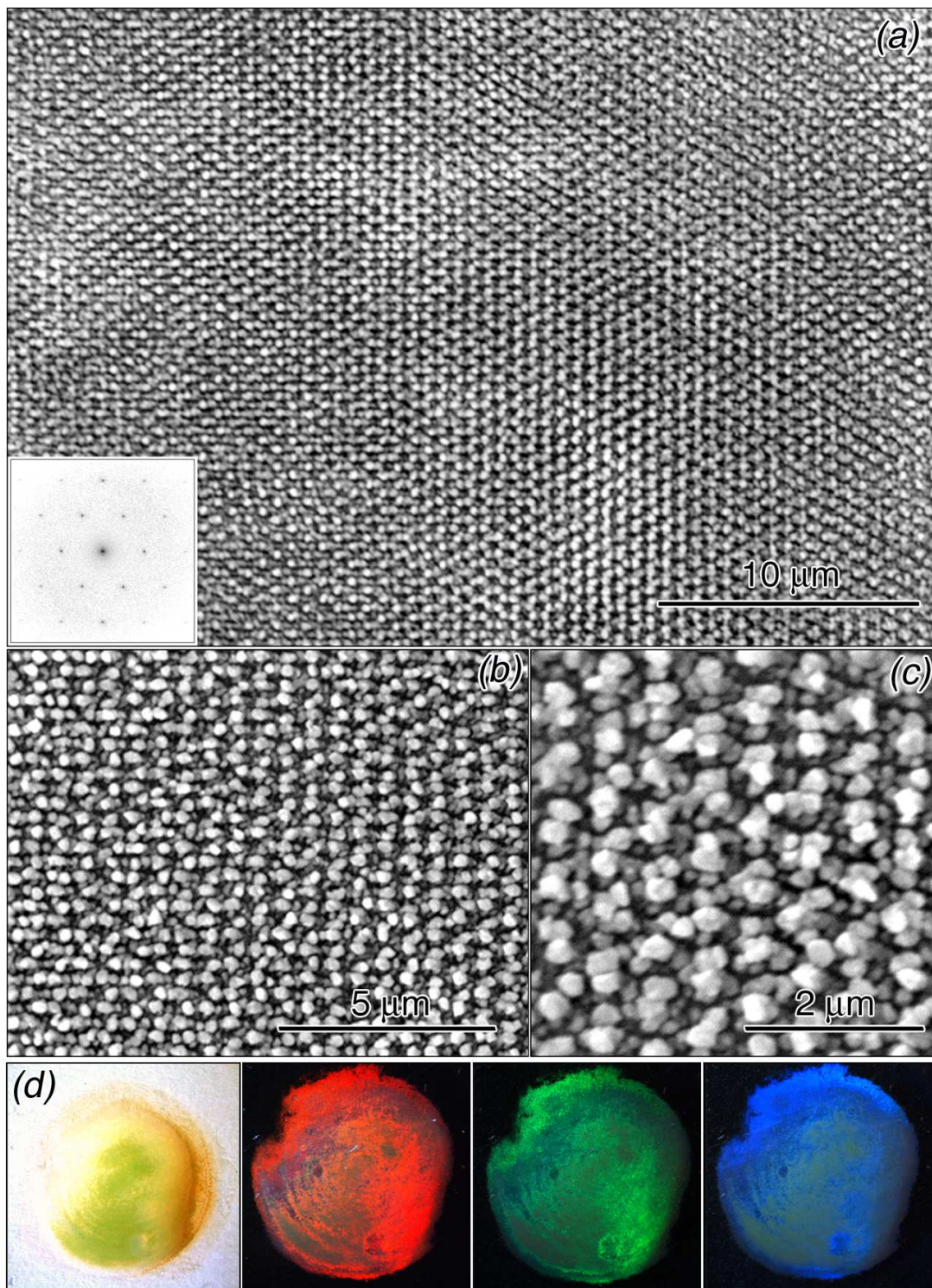


FIG. 3.12 – Structure périodique de matière déposée par décomposition photolytique du  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  pendant 30 min à  $30 \text{ mJ.cm}^{-2}$  par pulse sur un substrat de  $\text{SiO}_2$ .



l'absence de chlore. Ces résultats sont en accord avec ceux présentés par HALONBRENER *et al.* [71]. Toutefois, si la phase amorphe semble bien être constituée uniquement de chrome et d'oxygène, on ne connaît pas le degré d'oxydation du chrome. Notons qu'il est peu probable que ce soit le degré +6 car les cristaux d'oxyde  $CrO_3$  s'hydratent très facilement au contact de l'humidité naturelle de l'air en produit déliquescant d'acide chromique  $H_2CrO_4$ . Sur les produits obtenus à plus forte densité d'énergie, la diffraction des rayons X de la raie  $K_{\alpha 1}$  du cuivre sur un goniomètre  $\theta - 2\theta$  et les observations en MET révèlent la présence de la phase  $Cr_2O_3$  uniquement (figure 3.13(b)). Les différences entre intensités de diffraction des rayons X mesurées et théoriques d'un spectre de poudre indiquent toutefois que les dépôts de  $Cr_2O_3$  sont probablement texturés. En MET, les particules de  $Cr_2O_3$  présentent des formes polygonales caractéristiques d'agrégats de grains monocristallins (figure 3.13(c)). Sur le cliché de diffraction électronique correspondant à une aire sélectionnée de plusieurs grains, le faciès et la continuité des anneaux de diffraction de l'or apparaît différent de ceux des grains d'oxyde de chrome. Par référence aux anneaux de l'or, l'indexation des autres anneaux de réflexions permet aussi d'identifier la maille rhomboédrique de l'oxyde  $Cr_2O_3$ , isomorphe de la structure du saphir  $Al_2O_3$ .

#### 3.2.4.4 Essais de dépôt sur substrats $TiO_2$ (001) ou (110).

Quelques essais ont été réalisés sur des substrats de  $TiO_2$  (001) ou (110) de structure rutile à des densités d'énergie de 30 et 12  $mJ.cm^{-2}$  par pulse. L'objectif était de voir si une croissance épitaxiale de l'oxyde  $CrO_2$  (isomorphe de  $TiO_2$ ) pouvait être réalisée ainsi que l'ont obtenue ARNONE *et al.* [73] dans le cas de la photolyse de  $CrO_2Cl_2$  sur substrats  $TiO_2$  (001) et (110) à des longueurs d'onde de 458, 488 ou 514  $nm$ . A forte densité d'énergie les produits fabriqués pour des temps d'irradiation compris entre 15 et 30 minutes étaient semblables à ceux observés sur substrats de verre (voir figures 3.11 et 3.12). La couleur des couches était vert clair, typique de celle de la phase  $Cr_2O_3$ . A faible densité d'énergie (12  $mJ.cm^{-2}$  par pulse) les dépôts obtenus sur  $TiO_2$  (001) étaient aussi vert clair. Observés en MEB, ils apparaissaient assez bien organisés et cristallisés sur environ 2 couches alors que les dépôts sur verre étaient amorphes pour des densités d'énergie comparables. Un exemple de structuration est montré sur la figure 3.14 où l'on constate que le dépôt est formé de pseudo boules plus ou moins jointives et plus ou moins bien alignées selon les directions  $\langle 110 \rangle$  de la symétrie cfc. Nous avons vérifié par microscopie électronique à transmission que ces pseudo-boules sont constituées de plusieurs grains de phase  $Cr_2O_3$ .

#### 3.2.5 Nouveau réacteur.

Le schéma d'une troisième version de réacteur, conçu et fabriqué pour fonctionner sous faible pression totale, est montré sur la figure 3.15. Le précurseur arrive par un petit tube de 1  $mm$  de diamètre entre les deux plaques supérieures (flèches) et s'écoule par aspiration au travers d'une veine laminaire circulaire. Il tombe ensuite sur la surface du substrat exposée aux faisceaux UV, puis s'écoule vers le bas sur le pourtour circulaire du porte substrat avant d'être évacué. L'aspiration est réalisée par une trompe à eau pour ne pas créer de vibrations mécaniques. Ce système de pompage permet de descendre la pression totale mesurée en amont du réacteur, jusqu'à 1 *Torr* environ. Notons qu'un flacon bulleur vide et inversé est inséré sur la ligne de pompage en aval du réacteur pour éviter un reflux d'eau dans le réacteur. Un reflux d'eau survient en général lorsqu'il y a une légère baisse de pression d'eau dans les canalisations, due par exemple à la mise en

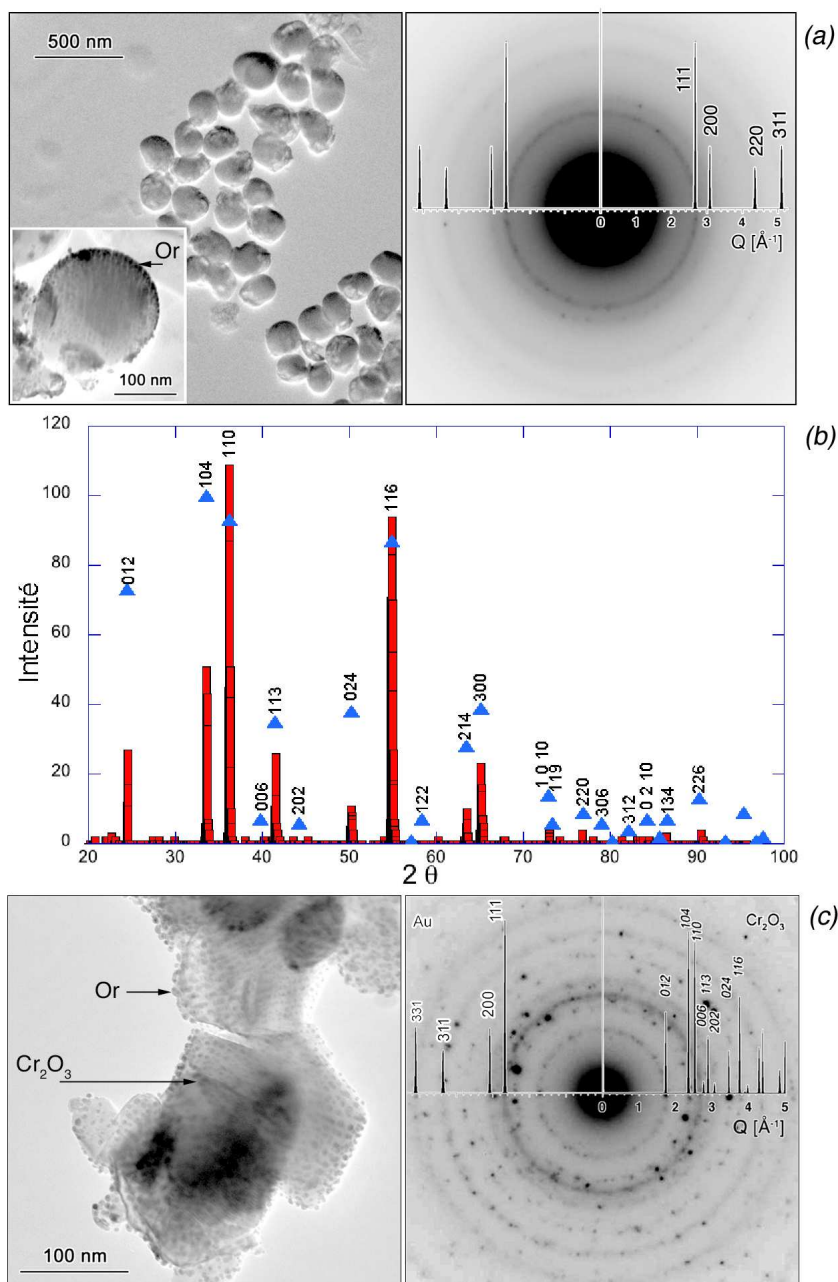


FIG. 3.13 – (a) Caractérisation par microscopie électronique à transmission d'un produit obtenu à faible densité d'énergie ( $10 \text{ mJ.cm}^{-2}$  par pulse) pendant 5 minutes : image champ clair des particules de forme sphérique et diagramme de diffraction correspondant montrant uniquement les anneaux de diffraction de l'or déposé pour l'observation en MEB. Les fines particules d'or sur une sphère d'oxyde de chrome amorphe sont visibles sur l'image en encart. (b) et (c) Spectre de diffraction des rayons X et caractérisation par microscopie électronique à transmission d'un produit obtenu à forte densité d'énergie ( $30 \text{ mJ.cm}^{-2}$  par pulse) pendant 20 minutes. Les intensités mesurées de diffraction des rayons X sont comparées aux intensités théoriques d'un spectre de poudre (points triangulaires); l'intensité diffusée par le substrat en verre a été soustraite. En microscopie électronique à transmission l'image champ clair montre des particules de forme polygonale recouvertes de fines particules d'or et le diagramme de diffraction correspondant montre l'identification de la structure rhomboédrique de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . L'identification a été réalisée à partir d'une simulation des spectres de poudres RX en fonction du module de transfert de moment  $Q$  et par référence aux anneaux de diffraction de l'or.

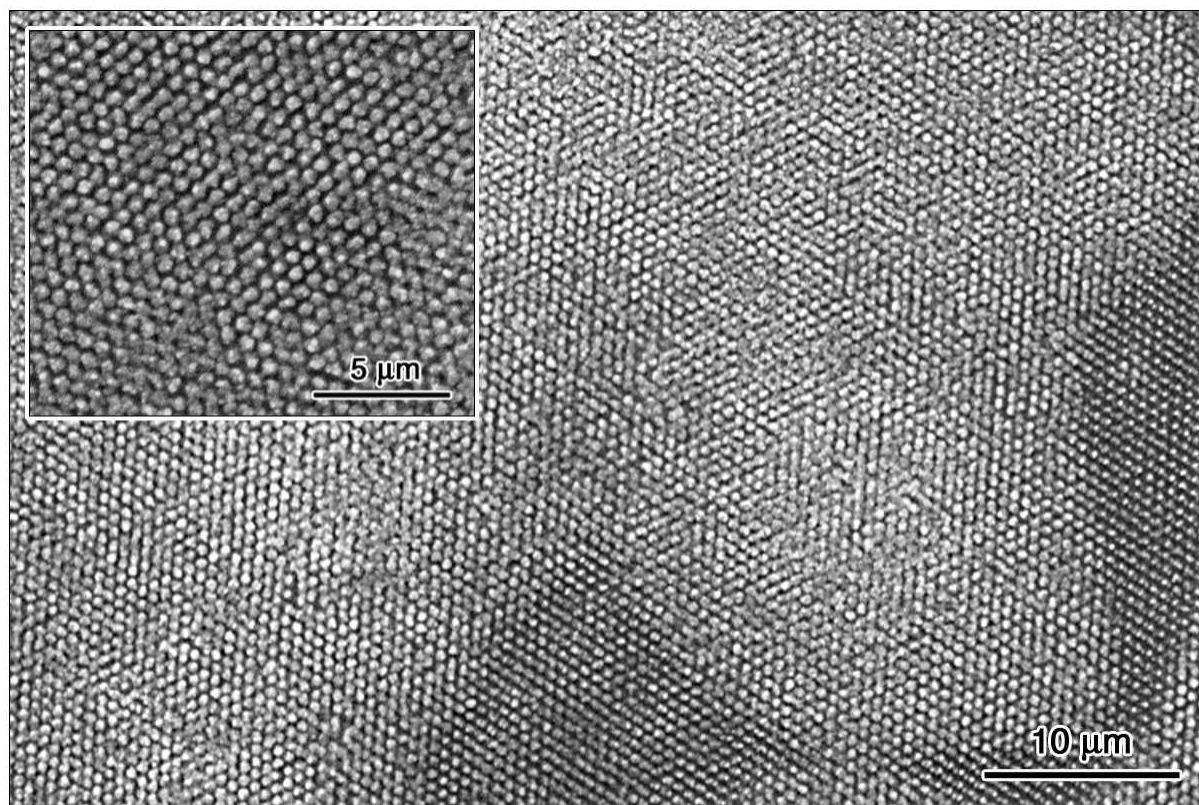


FIG. 3.14 – Images MEB des premières couches de matière déposées sur substrat  $TiO_2$  (001) par décomposition photolytique de  $CrO_2Cl_2$  à faible densité d'énergie ( $12 \text{ mJ cm}^{-2}$  par pulse) pendant 5 minutes.

service d'une autre source d'alimentation en eau dans le voisinage ! Une tresse de cuivre pour un refroidissement du substrat par conduction thermique pouvait être insérée dans la partie tubulaire située sous le porte substrat ou une cartouche chauffante de 100 Watt pour un chauffage du substrat. Précisons que la pression totale pour réaliser des dépôts d'oxyde de chrome n'était pas de 1 Torr mais de 20 ou 40 Torr en raison du balayage des fenêtres de passage des faisceaux UV par un flux d'oxygène de 20 à 30  $\text{mL.min}^{-1}$  en condition NTP. Le gaz précurseur  $CrO_2Cl_2$  était entraîné par un très faible débit de gaz vecteur argon (entre 0.8 et 1.2  $\text{mL.min}^{-1}$  en condition NTP). Le réservoir de précurseur était refroidi à 0°C (i.e. dans un bain de glace fondante) pour obtenir une pression partielle  $CrO_2Cl_2$  inférieure à 3.66 Torr ou 490 Pa (i.e. d'après la formule présentée sur la figure 3.3). Le mélange  $CrO_2Cl_2$  et argon étant ensuite dilué dans de l'oxygène au niveau de la surface du substrat dans un rapport de pression et de débit d'environ 1/20, nous avons estimé qu'on atteignait dans ce cas une pression partielle en précurseur comprise entre 0.1 et 1 Torr ainsi que le recommandent ARNONE *et al.* [73].

### 3.2.6 Résultats (basse pression totale).

Les tout premiers essais de ce nouveau réacteur nous ont permis de constater que le rendement des dépôts sur des substrats en verre étaient beaucoup plus importants (environ 2 à 3 fois plus de matière déposée) et homogènes. Ces essais nous ont aussi permis d'ajuster au mieux des conditions de pression totale, de température du substrat et de débit des gaz vecteur et de balayage des fenêtres pour obtenir des dépôts sans aucune

condensation au niveau de l'impact des faisceaux. Cette condensation au niveau de l'impact des faisceaux a été montrée sur la figure 3.12(d). Sur verre, les dépôts structurés périodiquement étaient cependant constitués d'une agrégation de petits grains monocristallins de  $Cr_2O_3$ . Ils étaient semblables au dépôt montré sur la figure 3.12. D'autres substrats ont été testés :  $Si$  (001), saphir  $Al_2O_3$  (0001) et rutile  $TiO_2$  (001) et (110). Les substrats  $Si$  (001) et  $Al_2O_3$  (0001) n'ont pas permis d'obtenir de meilleurs résultats bien que le saphir  $Al_2O_3$  possède une structure rhomboédrique isomorphe de celle de  $Cr_2O_3$ .

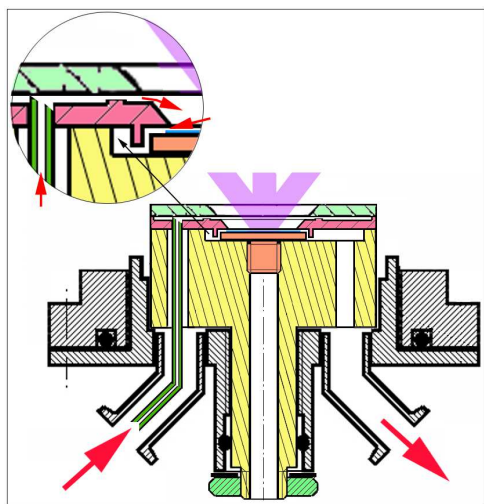


FIG. 3.15 – Schéma d'une troisième (et dernière) version de réacteur utilisé pour réaliser la décomposition photolytique du chlorure de chromyle. Les principales caractéristiques de ce réacteur ont été étudiées pour un fonctionnement sous faible pression totale, assurer si possible un écoulement laminaire du gaz précurseur à la surface du substrat et pouvoir chauffer ou refroidir la surface du substrat.

et déposés sur une membrane de carbone à trous indique que le dépôt est constitué de plusieurs monograins fortement accolés entre eux (figure 3.16 (b)). Toutefois, nous n'avons pas (encore) réussi à identifier la structure cristalline de ces particules par diffraction des électrons ; les diagrammes de diffraction de monograin observés nous permettent cependant d'exclure les structures rhomboédrique  $Cr_2O_3$ , quadratique  $CrO_2$  et cubique  $Cr_3O_4$ .

Plusieurs essais de dépôt ont aussi été réalisés sur des substrats de  $TiO_2$  chauffés à des températures comprises entre 110 et 130°C ; l'idée était d'apporter un complément d'énergie sous forme thermique pour augmenter la vitesse de décomposition du chlorure de chromyle. Toutefois, nous avons alors constaté que les rendements de dépôt devenaient très faibles. Par exemple, les couches obtenues après 30 minutes d'irradiation étaient d'une épaisseur de 1 à 2  $\mu m$  (au lieu de 6 à 7  $\mu m$  pour un substrat à température ambiante) et ne présentaient qu'une légère modulation périodique de surface. Cette baisse de rendement signifiait que si la décomposition photolytique de  $CrO_2Cl_2$  a lieu lorsque les molécules sont adsorbées à la surface du substrat, il vaut mieux refroidir le substrat pour favoriser cette adsorption. A l'appui de cette remarque il y a un des résultats de ARNONE *et al.* [69, 70, 73] montrant que la variation de la vitesse de décomposition de  $CrO_2Cl_2$  en fonction de la pression partielle de précurseur à température ambiante est similaire à celle

Une condensation beaucoup plus importante était observée sur substrat  $Si$  (001) que sur substrat en verre en raison d'une conductibilité thermique du silicium de 148  $W.m^{-1}.K^{-1}$  à température ambiante plus grande que celle du verre d'environ 1 à 1.4  $W.m^{-1}.K^{-1}$  à température ambiante. Les conductibilités thermiques des autres substrats à température ambiante sont d'environ 50  $W.m^{-1}.K^{-1}$  pour le saphir  $Al_2O_3$  et de 3  $W.m^{-1}.K^{-1}$  pour le rutile  $TiO_2$ . Parmi les résultats de ces essais, les substrats de rutile semblaient être mieux adaptés à une croissance organisée. Par exemple, la figure 3.16(a) montre un dépôt obtenu sur substrat de rutile  $TiO_2$  (001) refroidi à 10°C pour un temps d'irradiation UV de 5 minutes à 20  $mJ.cm^{-2}$  par pulse. Nous avons observé en MEB que ce dépôt est homogène sur une aire d'environ 5  $mm^2$  située au centre du disque d'impact des faisceaux. Des observations en MET sur des fragments de ce dépôt, prélevés par grattage

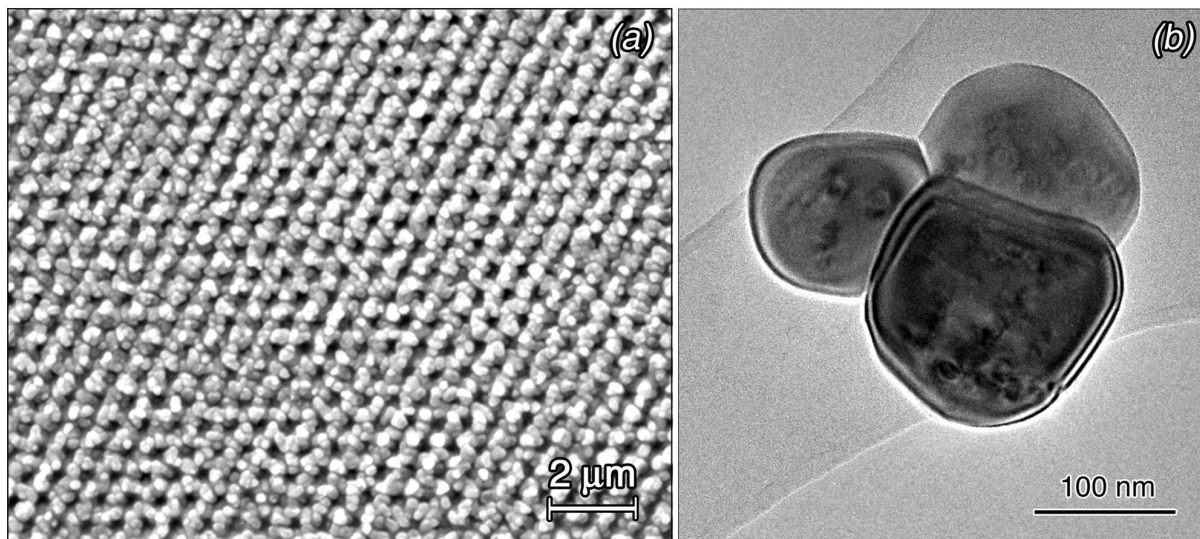


FIG. 3.16 – (a) Image MEB d'un dépôt d'oxyde de chrome sur substrat  $TiO_2$  (001) refroidi à  $10^\circ C$ , pour un débit de gaz vecteur argon de  $1.2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  en condition NTP contenant le gaz précurseur  $CrO_2Cl_2$  à une pression partielle inférieure à 3.66 Torr et pour un débit d'oxygène de balayage des fenêtres de passage des faisceaux UV de  $30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  (NTP); (b) Image MET champ clair d'un fragment de ce même dépôt montrant l'état de liaison entre des monograins.

de la masse adsorbée en fonction du rapport de la pression de  $CrO_2Cl_2$  sur sa pression de vapeur saturante (pression d'équilibre gaz-liquide).

### 3.2.6.1 Croissance 3D sur $CrO_2$ (001).

Rappelons que sur la base d'anciens résultats [74, 80] montrant que la phase  $CrO_2$  devient thermodynamiquement stable sous forte pression d'oxygène et à basse température, au moins entre l'ambiante et  $425^\circ C$ , RANNO *et al.* [75, 82] ont préparé des couches épitaxiales de  $CrO_2$  sur des substrats de  $TiO_2$  (001) et (110) (voir note de bas de page au paragraphe 3.1). Comme nous pensions que l'utilisation d'un substrat monocristallin de  $CrO_2$  pouvait favoriser une croissance épitaxiale de  $CrO_2$ , c'est-à-dire en évitant l'étape de germination de  $CrO_2$ , nous avons appliqué leur méthode. Plusieurs préparations ont été réalisées. A chaque fois une plaquette de  $TiO_2$  (001) ou (110) de  $10 \times 10 \times 1 \text{ mm}$  a été placée dans un container en laiton fermé avec un joint en aluminium qui était au préalable rempli au 3/4 de poudre  $CrO_3$ . L'opération était effectuée en boîte à gants car  $CrO_3$  est très hygroscopique et aussi très toxique. Le volume du container étant d'environ  $3 \text{ cm}^3$ , la pression d'oxygène pouvant être atteinte par une transformation complète de  $CrO_3$  en  $CrO_2$  a été estimée à environ 1000 bar. Ce container était ensuite chauffé dans un four à  $425^\circ C$  à une vitesse de  $1^\circ C\cdot\text{min}^{-1}$ ; la température de  $425^\circ C$  était maintenue pendant 1 heure puis le produit était refroidi très rapidement en retirant le container du four à la température de  $425^\circ C$ . A l'ouverture du récipient, on constatait tout d'abord que la poudre initialement marron foncé était devenue noire avec quelques légers reflets vert olive foncé. Cette poudre était très compacte et il fallait utiliser une pointe d'acier pour dégager la plaquette de  $TiO_2$ . Après brossage, la plaquette initialement transparente conservait sur sa surface une fine couche noire très adhérente. Il était facile de se convaincre de la formation de la phase  $CrO_2$  en vérifiant son ferromagnétisme avec un aimant. Par ailleurs, un simple spectre  $\theta/2\theta$  de diffraction des rayons X de la plaquette permettait de vérifier la

colinéarité des vecteurs de diffraction normaux à la surface entre  $TiO_2$  et  $CrO_2$  (i.e.  $Q_{001}$  ou  $Q_{110}$ ), ce qui indiquait que  $CrO_2$  était vraisemblablement épitaxié sur le substrat de rutile<sup>9</sup>. Ces couches ont été polies sur des disques d'abrasifs diamant jusqu'à obtenir un état de surface de qualité miroir. Le polissage a consisté à frotter doucement la surface des plaquettes sur des disques de granulométries de 3, 1.5 puis 0.5  $\mu m$  mouillés de quelques gouttes d'eau. Notons que d'après des observations en AFM de BARRY *et al.* [82], la phase  $CrO_2$  sur la surface de  $TiO_2$  présente une microstructure de particules aciculaires, c'est-à-dire formée d'aiguilles de 1 à 1.5  $\mu m$  de diamètre et dont les axes sont parallèles à l'axe d'ordre 4 ou [001] du substrat. Par conséquent, malgré le parallélisme entre les vecteurs de base des deux mailles, la couche  $CrO_2$  n'est pas parfaitement continue sur la surface de  $TiO_2$ <sup>10</sup>.

Plusieurs expériences de décomposition photolytique de  $CrO_2Cl_2$  ont été réalisées à des densités d'énergie électromagnétique croissantes, de 20, 40 et 60  $mJ.cm^{-2}$  par pulse pendant des temps variables de 20 ou 30 minutes ou 1 heure. Entre chaque expérience et après l'observation en MEB du dépôt obtenu, les substrats de  $CrO_2$  étaient polis ou repolis pour réaliser d'autres essais. A faible densité d'énergie de 20  $mJ.cm^{-2}$  par pulse, les dépôts étaient épais, constitué de  $Cr_2O_3$  mais peu adhérents et polycristallins; à 40  $mJ.cm^{-2}$  par pulse, ils étaient beaucoup plus adhérents mais toujours polycristallins en apparence. Ce n'est qu'à 60  $mJ.cm^{-2}$  par pulse, que l'aspect d'un dépôt sur  $CrO_2$  (001) a présenté un aspect très différent de ce qui était habituellement observé<sup>11</sup>.

Les figures 3.17 et 3.18 montrent des images MEB du centre de ce dépôt obtenu après 20 minutes d'irradiation. Le substrat était refroidi à une température de l'ordre de 10°C; le débit du gaz vecteur était réglé à un minimum de 0.8  $mL.min^{-1}$  et la pression partielle était inférieure ou égale à la pression de vapeur saturante à 0°C. Sur la première image prise à faible grandissement, la surface du dépôt organisé périodiquement est de contraste gris moyen. Cette surface présente de nombreux trous de contraste gris foncé. Les particules sont jointives (ou presque) aussi bien au niveau de cette surface que dans le fond des trous. Leur organisation en réseau 2D hexagonal est confirmée par la transformée de FOURIER de l'image. Notons toutefois que ces particules présentent un très léger allongement dans le sens vertical, mais qui, d'après l'exacte symétrie 6 de la transformée de Fourier, ne peut pas être dû à une direction de vision en écart par rapport à l'axe de zone ternaire. On observe également sur cette image des particules de contraste très clair dispersées sur la couche supérieure de contraste gris moyen. Leur taille correspond à celle des particules de contraste plus foncé et certains ensembles de particules de contraste clair présentent un début d'arrangement périodique (voir cercle sur la figure 3.17). Il est d'ailleurs remarquable que toutes les particules soient de même taille, qu'il n'y en ait pas de plus petites au moins en surface, et que ces particules présentent un faciès à peu

<sup>9</sup>En toute rigueur une recherche sur d'autres vecteurs de diffraction non-colinéaires à ces vecteurs aurait été nécessaire pour vérifier la relation d'épitaxie mentionnée par RANNO *et al.* [75].

<sup>10</sup>A priori, on pourrait envisager que des joints de domaines soient à l'origine des formes aciculaires. Souvent un joint entre deux domaines de même orientation peut correspondre à un vecteur de translation dont les coordonnées sont des fractions des paramètres de maille. Toutefois, compte tenu du groupe d'espace  $P4_2/mnm$  de  $CrO_2$  [83], la seule translation possible (i.e.  $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ ) implique aussi une rotation de  $\pi/2$  de l'arrangement atomique entre les motifs atomiques des plans de cote  $z = 0$  et  $z = \frac{1}{2}$  selon l'axe  $4_2$ . Comme ces plans n'ont pas une symétrie 4 mais 2, ce type de joint n'est pas envisageable car la relation d'épitaxie ne peut être conservée. En d'autres termes, on ne peut pas intervertir les vecteurs  $a$  et  $b$  de la phase  $CrO_2$  dans leur relation de parallélisme avec les vecteurs  $a$  et  $b$  du substrat  $TiO_2$  (001).

<sup>11</sup>L'expérience n'a pas été répétée à 60  $mJ.cm^{-2}$  par pulse sur  $CrO_2$  (110) car toutes les couches  $CrO_2$  avaient été enlevées par mégarde lors du repolissage des 2 substrats (110) que nous avons préparés.

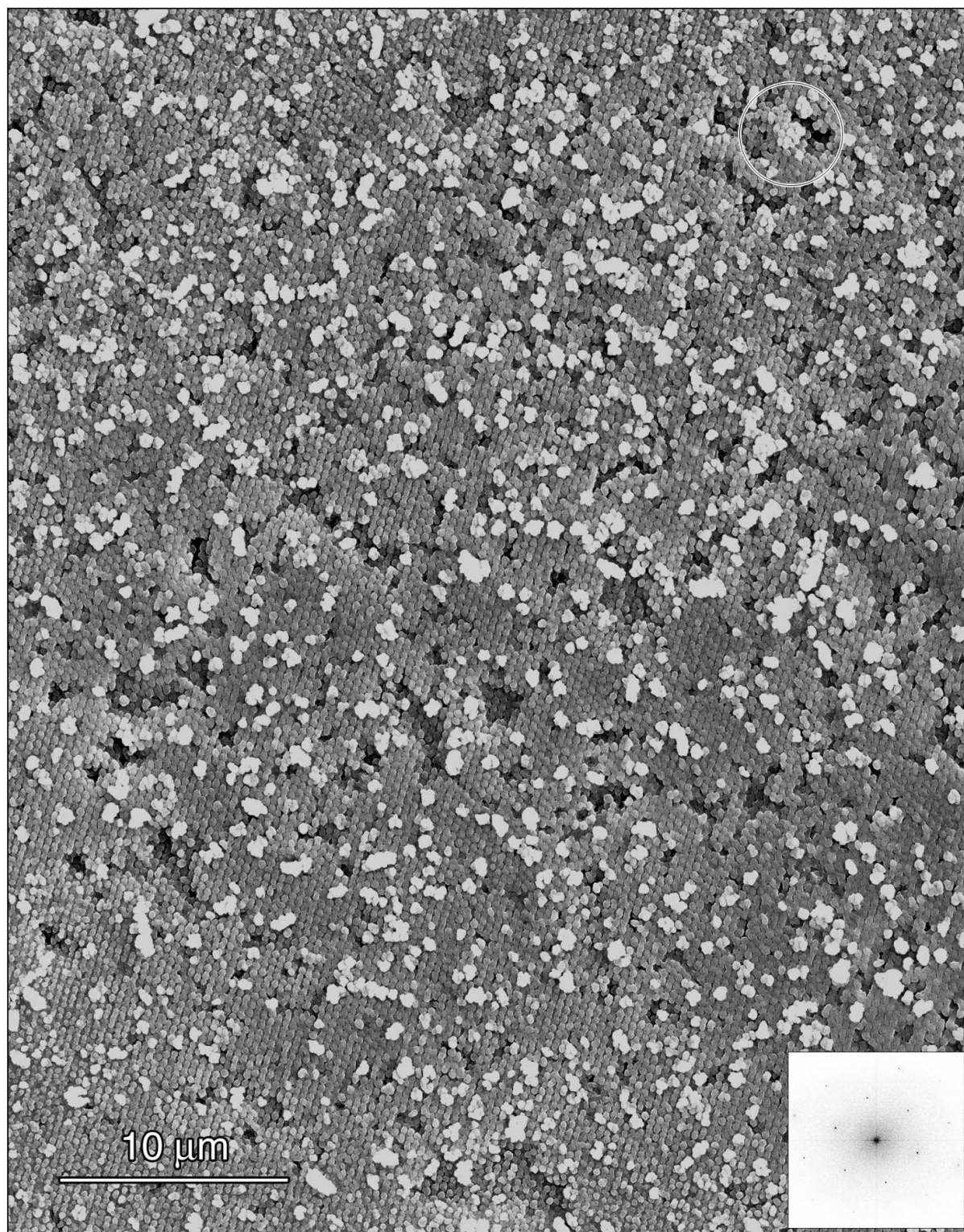


FIG. 3.17 – Image MEB à faible grossissement du dépôt réalisé à  $60 \text{ mJ.cm}^{-2}$  par pulse sur substrat de  $\text{TiO}_2$  (001) recouvert d'une couche épitaxiée et polie de  $\text{CrO}_2$  (001) (avec en encart la transformée de FOURIER de l'image).

près plan en regard des faisceaux. Cette morphologie presque plane permet de penser que la croissance des particules s'est faite couche par couche et que les particules sont non seulement monocristallines mais aussi en relation d'épitaixie (ou d'orientation) avec le substrat  $CrO_2$ . La présence de trous où l'on voit que le dépôt est organisé en profondeur, indique qu'une croissance tri-périodique a bien eu lieu. Sur l'image (a) de la figure 3.18 correspondant à une partie agrandie de la figure 3.17, une analyse des positions relatives des réseaux hexagonaux de particules en fond de trou et en surface est présentée. Dans l'encart situé à droite de l'image (a) et correspondant à un agrandissement de la partie encadrée, un réseau hexagonal de points verts semi-transparents a été superposé au réseau de particules du fond du trou tandis qu'un réseau de points rouges semi-transparents a été superposé en partie sur le réseau de particules de la couche supérieure de surface. Dans ce cas, on constate qu'il y a un décalage correspondant aux  $2/3$  de la hauteur d'un triangle régulier, ce qui semble correspondre d'après les différentes variations de contraste observées, aux couches A et B (ou C) d'un empilement ABCABC (et non à deux couches AB ou BC ou CA successives). D'autres images de trous sont présentés en (b) et (c). La dispersion aléatoire des particules de contraste clair ne semble pas avoir eu lieu en cours de croissance mais plutôt en fin d'expérience. Sinon l'organisation périodique de la croissance en aurait été perturbée. Cette dispersion de particules et la présence de trous sont peut être en relation. Par exemple, il est possible d'imaginer que ces trous se soient formés lorsque la pression dans le réacteur a été remontée de 20 à 760 Torr en fin d'expérience. Une telle remontée de pression réalisée en l'espace d'1 minute environ entraînerait un courant moléculaire d'énergie cinétique suffisante pour éroder l'assemblage périodique. Toutefois, comme c'était une de nos dernières expériences de thèse, cette hypothèse n'a pas été confrontée à un nouveau protocole expérimental de remontée de la pression. Notons enfin que les morphologies de particules observées à la surface de cet échantillon étaient relativement bien homogènes dans la partie centrale du dépôt, jusqu'à environ 2 mm du centre. Au-delà de cette distance, nous avons observé d'autres morphologies. Par exemple, la figure 3.18(d) montre une aire de la surface constituée d'un ensemble de particules à peu près de même forme polygonale, au profil hexagonal et sans face plane en regard des faisceaux. Ici certaines particules de contraste clair semblent avoir été arrachées de la surface en laissant plusieurs empreintes de petits trous. Cette morphologie n'a toutefois été observée que sur une toute petite distance et à environ 2 mm du centre du dépôt. Pour des rayons plus grands, les morphologies des particules avaient les caractéristiques de celles des dépôts polycristallins au niveau des points chauds du réseau d'interférences.

Une analyse par diffraction des rayons X sur un goniomètre  $\theta/2\theta$  a tout d'abord été effectuée pour identifier la structure de la phase formée. Sur le spectre obtenu, les réflexions de la phase  $Cr_2O_3$  ont été identifiées. Les intensités mesurées étaient relativement faibles et ne respectaient pas la hiérarchie des intensités d'un spectre de poudre. Toutefois, étant donné que, dans ce cas, les réflexions observées proviennent de toute la surface de l'échantillon, nous avons prélevé quelques particules dans la zone centrale de l'échantillon pour procéder à une analyse de la structure par diffraction électronique. Le prélèvement a été effectué sous binoculaire en grattant très légèrement (et une seule fois) une toute petite portion de la surface de l'échantillon avec le coin d'une lame de verre couvre-objet de microscopie optique. La surface grattée était d'environ  $0.1 \text{ mm}^2$ .



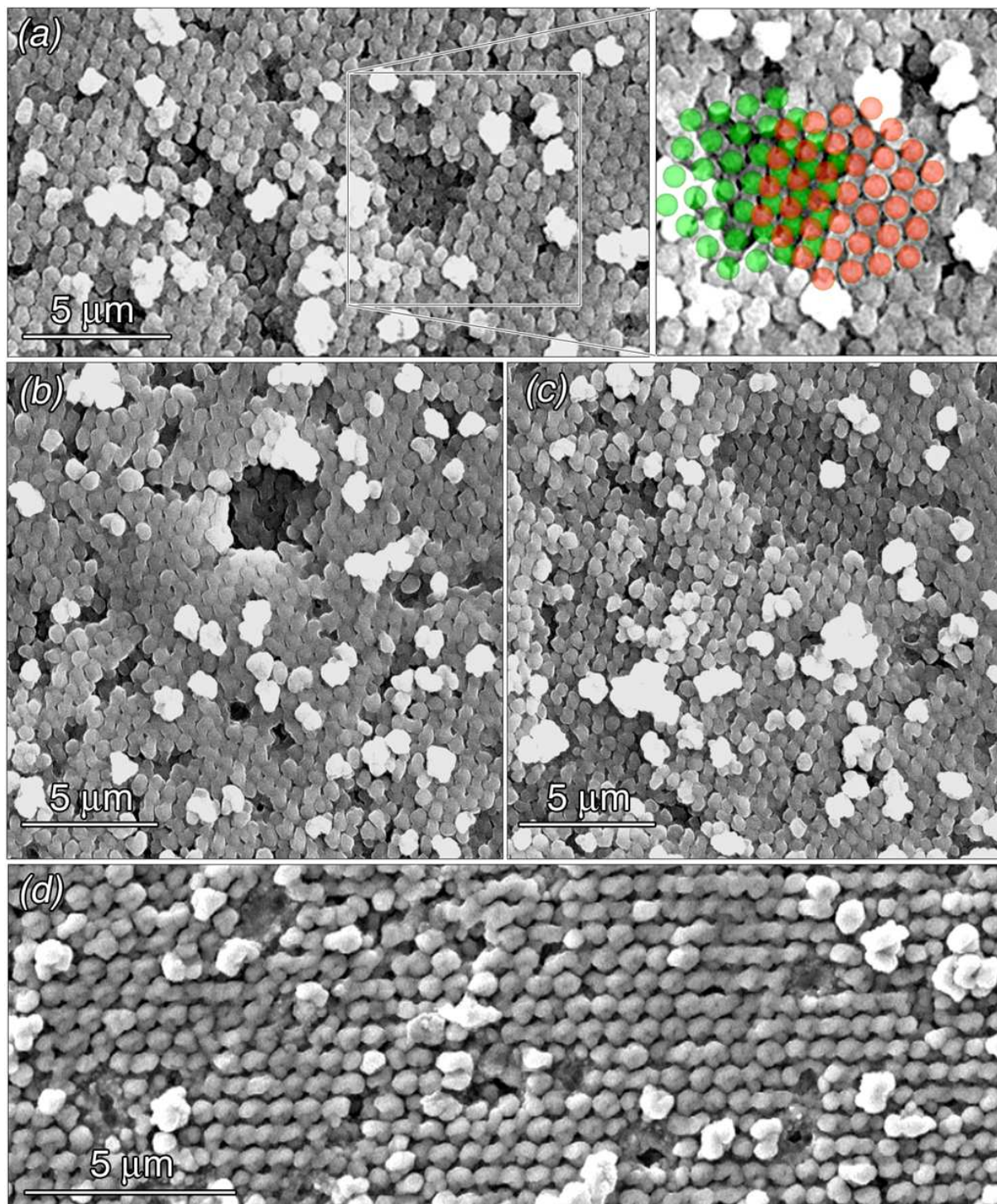


FIG. 3.18 — (a) Image MEB correspondant à une zone agrandie de l'image montrée sur la figure précédente ; Dans l'encart situé à droite de l'image (a) et correspondant à un agrandissement de la partie encadrée, un réseau hexagonal de points verts semi-transparents a été superposé au réseau de particules du fond du trou tandis qu'un réseau de points rouges semi-transparents a été superposé en partie sur le réseau de particules de la couche supérieure de surface, pour mesurer la translation entre ces 2 réseaux. (b) et (c) autres exemples d'images MEB sur des trous et permettant d'estimer grosso modo l'épaisseur de la structuration tridimensionnelle, et (d) aire de la surface située à environ 2 mm du point de croisement des axes de faisceaux et constituée d'un ensemble de particules à peu près de même forme polygonale, au profil hexagonal et sans face plane en regard des faisceaux.

Les quelques particules en adhésion sur le coin de cette lame ont été transférées ensuite sur une grille en cuivre de 3 mm de diamètre revêtue d'une membrane carbone simplement en mettant en contact le coin de la lame sur la grille.

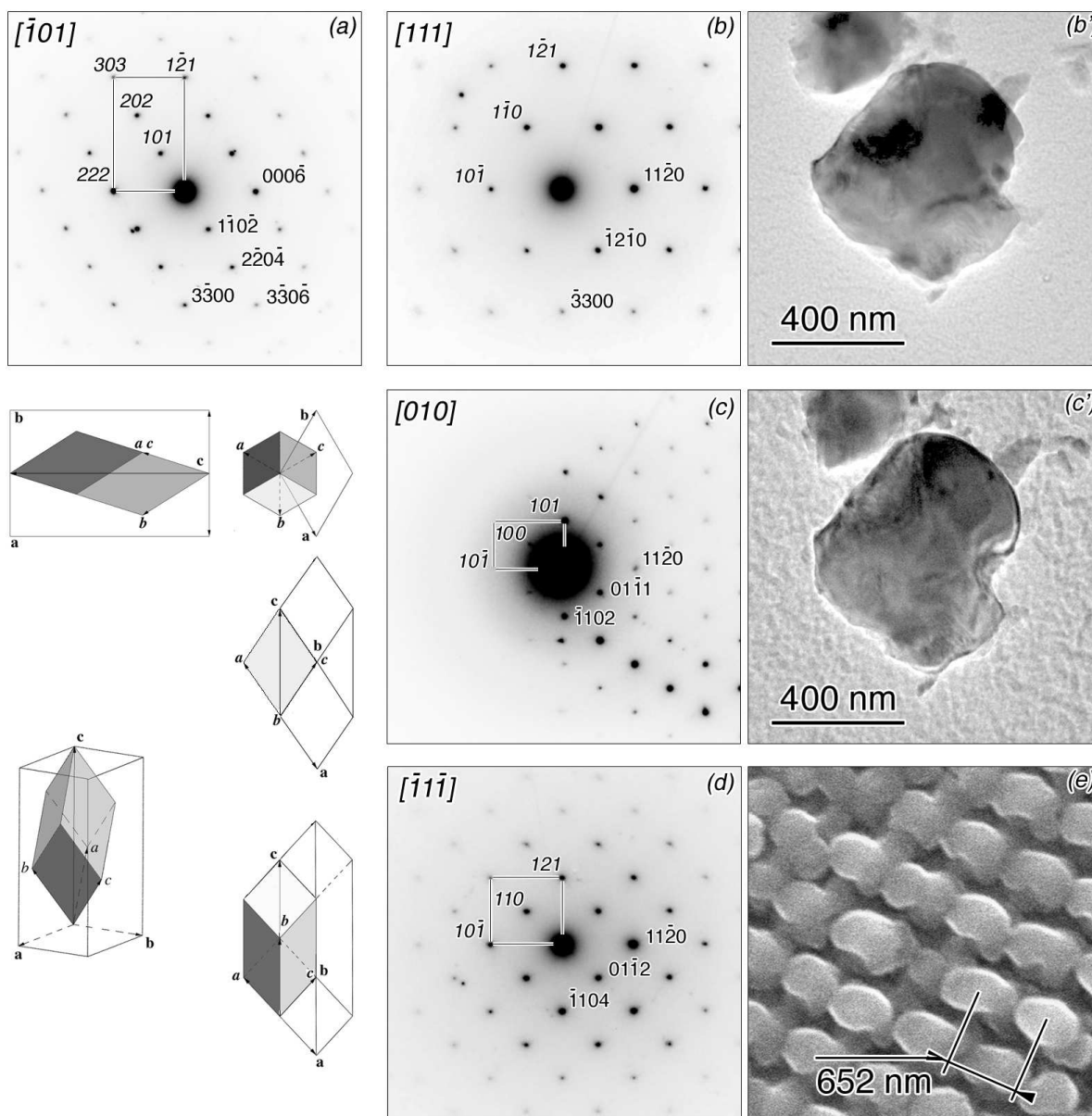


FIG. 3.19 – Identification de la structure rhomboédrique de  $Cr_2O_3$  par microscopie électronique à transmission. De (a) à (d) montage de diagrammes de diffraction électronique en relation les des autres par 2 rotations autour des rangées de réflexions  $h0\bar{h}$  et  $h2\bar{h}h$ ; l'indexation est réalisée dans les deux systèmes de maille : rhomboédrique dans la partie haute et gauche des diagrammes et hexagonale dans la partie basse et droite. Les images champ clair (b') et (c') sont associées aux diagrammes (b) et (c) et correspondent à la rotation de la même particule et dont la morphologie ressemble à celle des particules observées en MEB sur l'image (e). A ces diagrammes sont associés les orientations des mailles hexagonal et rhomboédrique projetées dans l'espace direct dans la partie en bas et à gauche de la figure.

Les particules prélevées étant susceptibles d'être ferromagnétiques, une autre grille de cuivre avec sa membrane carbone a été placée sur la préparation lors de sa fixation sur le porte-objet à double inclinaisons du microscope. Les résultats de cette analyse

sont présentés sur la figure 3.19. Les diagrammes de diffraction électronique montrés sur cette figure ont été obtenus par recouplement entre plusieurs séries d'analyses de différentes particules tournées selon différents axes de rotation (sur deux axes de rotation en général). Par exemple, les diagrammes (b) et (c) proviennent de la rotation autour de la rangée de réflexions horizontales et correspondent aux images champ clair (b') et (c') de la particule. Comme ces deux diagrammes ont aussi été observés au cours de rotations d'autres particules, une construction de l'espace réciproque de la structure a pu être réalisée. Tous les clichés de diffractions observés (62 pour 5 particules) correspondaient systématiquement à des grains monocristallins et leurs indexations à celles de différents axes de zone de la maille rhomboédrique  $Cr_2O_3$ . Cette maille peut être décrite dans une maille hexagonale plus grande. L'indexation a été réalisée dans les deux systèmes de maille : rhomboédrique dans la partie haute et gauche des diagrammes et hexagonale dans la partie basse et droite. A ces diagrammes sont associés les orientations des mailles projetées dans l'espace direct dans la partie en bas et à gauche de la figure ; c'est-à-dire que perpendiculairement à la trace d'un plan ( $hkl$ ) normal à une projection et dont les intersections avec les vecteurs de base de la maille sont  $(\frac{1}{h} \frac{1}{k} \frac{1}{l})$  on trouve le vecteur de diffraction  $Q_{hkl}$  correspondant sur le diagramme de diffraction. Il est à noter que la morphologie de la particule montrée sur l'image (c') ressemble assez bien à ce qui est observée par microscopie électronique à balayage (image (e)). Toutefois, nous n'avons pas réussi à voir si ce genre de particule présente une interface plane. De même, cette étude ne permet pas de savoir s'il y a une ou des relations d'orientations cristallographiques particulières entre particules et substrat.

Par conséquent, ayant identifié la nature de la phase formée et vérifié que les particules sont bien monocristallines, la dernière étape de caractérisation était de voir si ces particules présentaient une ou plusieurs relations d'orientations cristallographiques par rapport au substrat et, éventuellement, une relation d'épitaxie. Nous avons donc réalisé une analyse par diffraction des rayons X sur un goniomètre de texture (ou encore diffractomètre "3 cercles")<sup>12</sup>. Ce type d'analyse consiste à déterminer dans un demi-espace toutes les directions d'un vecteur de diffraction donné  $Q_{hkl}$ , i.e. correspondant à un angle  $2\theta$  fixé entre un faisceau X source et un faisceau diffracté entrant dans un détecteur. L'analyse est faite dans un repère en coordonnées polaires, c'est-à-dire que la direction d'un vecteur de diffraction  $Q_{hkl}$  dans un repère cartésien est déterminée par un angle  $\varphi$  de longitude dans le plan  $xy$  et un angle  $\chi$  de distance polaire par rapport à  $z$ . Normalement l'angle de distance polaire est noté  $\theta$  en mathématique. La représentation des résultats se fait sur une projection stéréographique, où les coordonnées du point d'intersection ( $I$ ) entre une sphère de rayon unité centrée à l'origine et la direction d'un vecteur de diffraction  $Q_{hkl}$  issu du centre de la sphère sont projetées en  $x = tg(\chi/2).cos\varphi$  et  $y = tg(\chi/2).sin\varphi$ . Géométriquement, ce point se construit comme l'intersection du plan  $xy$  par la droite passant par le point  $I$  et le point situé à  $z = -1$ . Notons que l'objet à analyser est positionné sur la platine de rotation en  $\varphi$  et qu'il faut vérifier au préalable que son angle de précession au cours d'une rotation en  $\varphi$  est proche de zéro. Cette vérification est réalisable à partir de la réflexion d'un faisceau laser sur un échantillon réfléchissant (par exemple un substrat nu de  $TiO_2$  (001) ou (110)). Par contre, il est nécessaire d'analyser quelques " $\varphi$  scans en diffraction des rayons X" à des valeurs bien choisies de  $\chi$  lorsqu'il y a un dépôt peu réfléchissant sur le substrat. Le faisceau de rayons X incident était collimaté à 1 mm et un réglage précis du point d'impact de ce faisceau sur la zone d'intérêt de l'échantillon a

<sup>12</sup>Analyse effectuée en collaboration avec Hervé ROUSSEL du LMGP.

été effectué. L'axe de rotation en  $\varphi$  doit aussi passer par le centre de cette zone d'intérêt.

Les mesures présentées sur la figure 3.20(a), à gauche, correspondent à une superposition de quatre  $\varphi - \chi$  scans :

- deux scans partiels, de  $\chi = 54^\circ$  à  $57^\circ$  sur la réflexion de type 211 de  $TiO_2$  (à  $2\theta = 54.344^\circ$ ) et de  $CrO_2$  (à  $2\theta = 56.169^\circ$ ). Ces mesures ont donné à chaque fois 8 réflexions intenses représentées en rouge sur la figure. Compte tenu de l'isomorphisme des deux phases, les projections de ces réflexions se superposent presque parfaitement (parce que les rapport de paramètre de maille  $\frac{a}{c}$  ne sont pas tout à fait égaux).

- un scan complet sur la réflexion de type 121 de  $Cr_2O_3$ , à  $2\theta = 33.597^\circ$  (ou 104 dans le système hexagonal) car cette réflexion est la plus intense du spectre de poudre. La correspondance d'indexation dans les systèmes rhomboédrique et hexagonal est donnée en annexe A. A noter que le fichier de mesures comprend ici un peu plus de 200000 points mais qu'une représentation précise "sans trou et sans effet de moiré" nécessite des interpolations. Le fichier final de tracé contient plus de 800000 points.

- un scan partiel, de  $\chi = 0^\circ$  à  $3^\circ$  sur la réflexion de type  $\bar{1}21$  de la phase  $Cr_2O_3$ , à  $2\theta = 65.106^\circ$  (ou 300 dans le système hexagonal). Cette réflexion se situe au centre de la projection stéréographique. Un agrandissement de la projection de cette réflexion est représenté sur la droite de la figure 3.20(a) sous forme d'un tracé de lignes de niveau et d'une représentation en 3D. Il apparaît que cette réflexion est dédoublée selon une direction correspondant grosso modo à la direction  $[\bar{1}10]$  du substrat.

Notons que les 3 premiers scans ont été effectués à la suite l'un de l'autre et le quatrième après l'interprétation des résultats, comme vérification.

Nous avons utilisé le logiciel de cristallographie "Carine" comme aide à l'interprétation. Connaissant la structure et l'orientation du substrat  $TiO_2$  ainsi que de  $CrO_2$ , on a d'abord commencé par tracer la figure de pôle (211)[001] de  $TiO_2$  en se limitant aux réflexions 211 mesurées puis d'autres réflexions ont été ajoutées pour interpréter plusieurs petits pics de faible intensité, enregistrés au cours du scan complet sur la réflexion 121 de la phase  $Cr_2O_3$ . Dans ce cas un tracé identique a été obtenu pour la figure de pôle de  $CrO_2$ . Le tracé de cette projection est montré sur la figure 3.20(b) et l'on peut constater sur la figure 3.20(d) que les pôles calculés (points en noir) se superposent parfaitement aux positions des intensités expérimentales.

Pour interpréter les positions des réflexions 121 de la phase  $Cr_2O_3$ , nous avons d'abord utilisé un canevas de WULFF<sup>13</sup> pour mesurer les angles entre les réflexions observées car d'après la symétrie d'ordre 4 et les 12 réflexions restantes, sur la figure 3.20(a), il était évident que la phase  $Cr_2O_3$  devait présenter 4 relations d'orientations cristallographiques avec le substrat et, entre elles, une rotation d'ordre 4. En effet, la symétrie ternaire du rhomboèdre, impose une multiplicité de 6 pour des réflexions de type 121, mais comme on n'explore qu'un demi espace, il n'y en a que 3 pour une seule orientation de rhomboèdre (éventuellement 4 ou 5 si des réflexions se trouvent à  $\chi = 90^\circ$ , i.e. sur l'équateur mais ce n'est pas le cas ici). Nous avons pu ainsi repérer les ensembles de 3 réflexions appartenant à une seule orientation de rhomboèdre et surtout noter leur symétrie miroir sur la projection, ce qui a ensuite facilité notre recherche d'axe de zone à l'aide du programme "Carine" ; c'est-à-dire que cette recherche a pu être limitée à celle d'une seule trace de directions passant par les directions [111] et [100]. On trouve ainsi que la direction  $[\bar{1}21]$  de la structure rhomboédrique de  $Cr_2O_3$  est parallèle à l'axe d'ordre 4 de  $TiO_2$  et de  $CrO_2$  (figure 3.20(c)).

<sup>13</sup>téléchargé à partir d'un site Web et transformé en calque avec le logiciel "Photoshop".

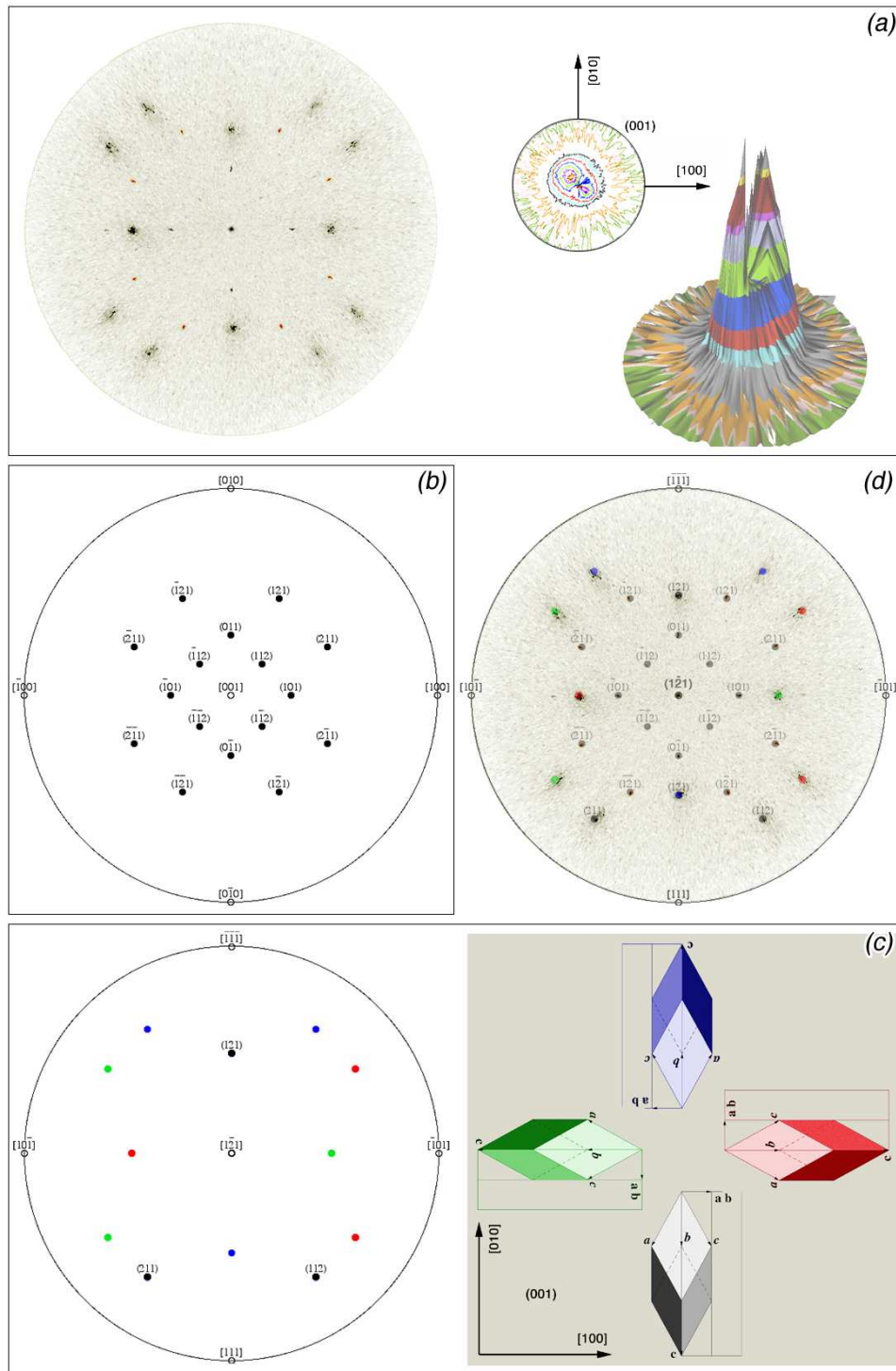


FIG. 3.20 — Résultats des mesures en figure de pôle selon la direction d'axe de zone  $[001]$  du substrat  $\text{TiO}_2$  et interprétation (voir texte) : (a) (à gauche) superposition en projection stéréographique du  $\chi - \varphi$  scan complet sur la réflexion de type 121 de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et deux scans partiels, de  $\chi = 54^\circ$  à  $57^\circ$  sur la réflexion de type 211 de  $\text{TiO}_2$  et de  $\text{CrO}_2$  (en petites taches rouges sur la figure); (à droite) scan partiel, de  $\chi = 0^\circ$  à  $3^\circ$  sur la réflexion de type  $\bar{1}\bar{2}1$  de la phase  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  en projection stéréographique et en représentation 3D; (b) interprétation des réflexions du substrat  $\text{TiO}_2$  et de la couche de  $\text{CrO}_2$ ; (d) interprétation des différentes orientations de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  en projection stéréographique ainsi que dans l'espace direct et (d) comparaisons entre interprétations et résultats expérimentaux.

En appliquant les rotations d'ordre 4, on trouve que les 12 pôles obtenus se superposent bien aux réflexions observées (figure 3.20(d)). Les couleurs attribuées à ces jeux de réflexions sont en correspondance avec les différentes orientations de rhomboèdres colorés montrés sur la figure 3.20(e). La relation d'orientation cristallographique entre les structures rutile  $TiO_2$  ou  $CrO_2$  et  $Cr_2O_3$  de type saphir s'écrit donc :

$$[100]_{Rutile} \parallel [10\bar{1}]_{Saphir}$$

$$[010]_{Rutile} \parallel [111]_{Saphir}$$

$$[001]_{Rutile} \parallel [12\bar{1}]_{Saphir}$$

Comme cette relation d'orientation impose qu'un vecteur de diffraction  $\bar{1}\bar{2}1$  de la phase  $Cr_2O_3$  soit parallèle à l'axe d'ordre 4, nous avons vérifié que ce vecteur existait bien. Il est toutefois surprenant que cette réflexion apparaisse dédoublée selon une direction  $[1\bar{1}0]$  de la phase quadratique car en rupture avec la symétrie d'ordre 4.

Ayant une relation d'orientation cristallographique, on doit aussi se demander s'il y a une relation d'épitaxie, c'est-à-dire un plan d'interface défini entre les phases  $CrO_2$  et  $Cr_2O_3$ . Nous ne sommes pas en mesure de répondre à cette question. Pour tenter d'y répondre il faudrait réaliser un échantillon de lame mince en "cross-section" pour une étude en microscopie électronique à transmission.

Compte tenu de cet ensemble de résultats et aussi de ceux de ARNONE *et al.* [69,70,73], il est possible d'avancer un scénario pour le début de la croissance du dépôt sur  $CrO_2$  (001).  $CrO_2$  est un oxyde noir, assez bon conducteur électrique [82] et, de ce fait, probablement très absorbant dans l'UV sur une très faible épaisseur de matière. Pour une puissance de rayonnement UV suffisante, si l'énergie absorbée devient supérieure à l'énergie évacuée par conduction thermique, il se produit un échauffement du matériau jusqu'à une température suffisante pour activer la réaction de décomposition de  $CrO_2$  en  $Cr_2O_3$ ; peut-être un échauffement jusqu'à  $400^\circ C$  car la transformation a été observée à cette température par plusieurs auteurs (e.g. [74]), mais peut être moins car on ne connaît pas la cinétique ni l'énergie d'activation de cette réaction. Bien que la nature de la transformation de phase de  $CrO_2$  en  $Cr_2O_3$  soit du premier ordre avec diffusion, il y a conservation d'un ordre cristallin d'après les relations d'orientations cristallographiques qui viennent d'être mise en évidence. Comme le groupe de symétries de la structure rhomboédrique est supérieure à celui de la phase quadratique [83], il y a bien une augmentation de la symétrie avec la température, comme c'est généralement le cas. Toutefois, il nous semble a priori prématuré d'envisager un quelconque mécanisme de transformation sans information sur les caractéristiques de l'interface entre les deux phases (voir annexe B). Lorsque des germes de  $Cr_2O_3$  sont formés dans ou sur la couche de  $CrO_2$  et au niveau des points chauds du réseau d'interférences, la croissance de la microstructure périodique se développe en conservant une des 4 orientations de la structure rhomboédrique. Comme les particules observées en MEB semblent présenter une surface plus ou moins plane en regard des faisceaux incidents, la croissance se ferait couche par couche sur un plan cristallographique unique d'indice  $(\bar{1}\bar{2}1)$ .

Après avoir obtenu ces résultats, nous avons effectué une recherche bibliographique pour savoir si ces relations d'orientations cristallographiques avaient déjà été identifiées. Nous avons tout d'abord trouvé un article publié en 2006 par des américains [84] où ces

relations sont mentionnées dans le cas de couches  $CrO_2$  épitaxiées sur  $TiO_2$  (100). Ces couches ont été obtenues par CVD de  $CrO_3$  à pression atmosphérique et  $400^\circ C$ . Dans ce cas, la formation de  $Cr_2O_3$  aurait lieu naturellement à la surface de  $CrO_2$  à température ambiante. Toutefois, en ne présentant pratiquement aucun résultat expérimental, juste une image de STEM sans interprétation, ces auteurs écrivent : "Bien que nous n'ayons pas étudié en détail la relation d'épitaxie entre  $CrO_2$  et  $Cr_2O_3$ , les résultats de diffraction des rayons X et de STEM suggèrent ... (etc...)" et ensuite que "Cette relation d'orientation d'épitaxie est en accord avec ce qui a été observé pour des couches de  $Cr_2O_3$  qui se forment naturellement sur des poudres commerciales de  $CrO_2$  constituées de particules de morphologie aciculaire." en faisant référence à un travail réalisé en 2004 par les chinois ZHENG, HUI LIU, WANG et ZHANG [85]. Ces commentaires nous semblent pour le moins pas très "fair play". L'article de ZHENG *et al.* est par contre très intéressant et nous le commentons en annexe B à l'appui de la reproduction d'une de leur figure montrant une image de MET haute résolution d'une interface entre  $CrO_2$  et  $Cr_2O_3$ .

### 3.2.6.2 Remarque sur un début de croissance orientée sur $TiO_2$ (001).

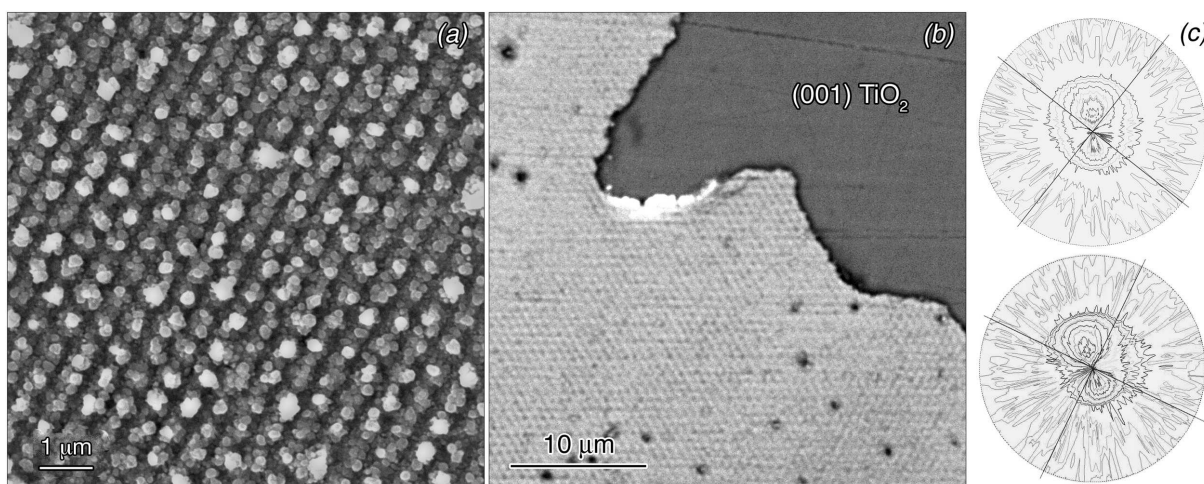


FIG. 3.21 — (a) image MEB d'un dépôt apparemment polycristallin, formé après 1 heure d'irradiation à une densité d'énergie de  $60 \text{ mJ.cm}^{-2}$  par pulse, mais qui, au cours d'une opération de polissage pour récupérer le substrat, a révélé présenter une couche d'interface de forte adhérence sur  $TiO_2$  (001) (image (b)). L'analyse de cette couche par diffraction des rayons X a montré qu'elle est constituée de  $CrO_2$  de même orientation cristallographique que celle du substrat  $TiO_2$  et de  $Cr_2O_3$  présentant les 4 relations d'orientation identiques à celles montrées sur la figure précédente. (c) comparaison des projections stéréographiques sur les dédoublements de la réflexion  $(\bar{1}\bar{2}1)$  observés lors de l'expérience précédente (i.e. voir figure 3.20(a)) et dans le cas présent ; les traits orthogonaux indiquent les positions des axes  $[100]$  et  $[010]$  de la structure quadratique.

En repolissant plusieurs substrats de  $TiO_2$ , sur lesquels des dépôts par photolyse de  $CrO_2Cl_2$  avaient été réalisées, nous nous sommes aperçus que certains dépôts présentaient vers la fin du polissage une couche résiduelle plus difficile à polir qui diffractait ; ce qui pouvait être significatif d'un début de croissance épitaxiée. Nous avons donc décidé d'analyser les caractéristiques de ce type de couche, en prenant toutefois la précaution de noter les références de l'expérience réalisée avant polissage. L'expérience était un essai de dépôt de longue durée, 1 heure, à une densité d'énergie de  $60 \text{ mJ.cm}^{-2}$  par pulse. De même que dans le cas du précédent dépôt sur une couche de  $CrO_2$  (001), le substrat

était refroidi à une température de l'ordre de  $10^{\circ}\text{C}$  et la pression partielle était inférieure ou égale à la pression de vapeur saturante à  $0^{\circ}\text{C}$ ; le débit du gaz vecteur était cependant réglé à une valeur plus élevée de 1.2 au lieu  $0.8 \text{ mL.min}^{-1}$ . Le débit de précurseur balayant la surface du substrat était donc de 50% plus important, si l'on admet que la pression partielle de  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  était sensiblement la même. Sur la figure 3.21 sont montrés deux images MEB, l'une sur l'aspect polycristallin du dépôt obtenu vers le centre de l'échantillon (image (a)) et l'autre sur la couche résiduelle après polissage (image (b)). Cette couche résiduelle présentait de très belles diffractions dans le visible. Comme l'opération de polissage a comblé les canaux de la structure, nous avons dû utiliser l'imagerie en électrons rétrodiffusés, plus sensibles au contraste de numéro atomique, pour voir la régularité de la structuration périodique. Des analyses de diffraction des rayons X sur le goniomètre de texture, identiques à celles précédemment rapportées, ont été réalisées. Les résultats obtenus étaient similaires; nous avons non seulement retrouvé les 4 orientations de la structure rhomboédrique mais aussi détecté la présence de phase  $\text{CrO}_2$  présentant une orientation cristallographique identique à celle du substrat  $\text{TiO}_2$  (001). Une chose plus intrigante et qu'on n'explique pas, est que le dédoublement de la réflexion  $(1\bar{2}1)$  de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  selon une direction  $[110]$  de la structure quadratique apparaît aussi dans ce cas. Les deux cas de dédoublement observés peuvent être comparés sur la figure 3.21(c). Les lignes orthogonales indiquent dans chaque cas les axes parallèles aux vecteurs de base  $a$  et  $b$  de la structure quadratique.

Un début de croissance  $\text{CrO}_2$  en épitaxie sur le substrat  $\text{TiO}_2$  (001) se poursuivant par une croissance de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , correspond finalement à ce qui a été observé par ARNONE *et al.* [69, 70, 73] pour le dépôt photolytique de films minces. La question est cependant de savoir pourquoi les orientations de cristaux  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  du début de croissance ne sont pas ici conservées au cours du dépôt. Une comparaison des conditions expérimentales semble indiquer que le changement du débit de gaz vecteur et donc de débit de précurseur, peut être seul mis en cause. L'introduction d'un flux trop important de précurseur détruirait à la longue la croissance orientée.

### 3.3 Discussion et conclusion du chapitre.

De nombreuses expériences ont été nécessaires pour arriver à la preuve que des dépôts d'oxydes métalliques structurés périodiquement dans les trois dimensions de l'espace, peuvent être obtenus par une réaction de décomposition de précurseur gazeux sur la surface d'un substrat exposé à un champ d'interférences tri-périodique. Dans notre parcours expérimental nous sommes assez rapidement passés du projet initial d'une décomposition thermique à un projet de décomposition photolytique. La raison essentielle de ce changement a été que nous devons sauvegarder notre outil de recherche, l'interféromètre, qui n'est pas adapté pour résister à des pulses de densité de puissance trop importante. Difficile de dire à quelle valeur cette puissance doit rester inférieure car le temps d'exposition est aussi à considérer. Une valeur maximale de  $8 \times 10^6 \text{ Watt.cm}^{-2}$  par pulse pour un temps d'exposition de 15 minutes a été tentée vers la fin des présentes expériences et apparemment sans dégât pour les colles des cubes séparateurs. Pour la photolyse, notre choix de précurseur s'est porté sur le chlorure de chromyle  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ , d'une part pour ses propriétés physiques de tension de vapeur élevée à température ambiante, d'absorption de rayonnement UV à  $355 \text{ nm}$ , a priori suffisante et d'autre part, pour la possibilité de décomposer ce précurseur dans un état adsorbé à des énergies de photon relativement faibles, à partir de



2.3 eV environ. L'installation expérimentale a cependant dû être modifiée car ce gaz de masse moléculaire très élevée ne se mélange que très lentement à d'autres gaz plus légers et subit de ce fait l'influence de la gravitation terrestre. Une solution a donc été de retourner l'ensemble réacteur et interféromètre dans le sens vertical. Ensuite, les caractéristiques du réacteur ont été également modifiées ainsi que les conditions expérimentales. Un nouveau réacteur a été construit pour un fonctionnement à faible pression totale avec la possibilité de refroidir le substrat dans le but de favoriser l'adsorption du précurseur sur la surface des substrats. De plus, les tests de croissance ont été réalisés en majorité sur des substrats monocristallins de rutile  $TiO_2$  qui semblaient mieux convenir que des substrats de verre, de silicium (001) ou de saphir (0001). Tous ces changements nous ont permis d'améliorer sensiblement le rendement et l'homogénéité des dépôts. Toutefois, d'après l'aspect polycristallin des dépôts de  $Cr_2O_3$  obtenus, la structuration ne semblait être que superficielle et donc plutôt bi-périodique que tripériodique. Notre idée a alors été d'essayer des substrats monocristallin de  $CrO_2$ , ce qui d'après des travaux de ARNONE *et al.* [69, 70, 73] correspondait à la première phase formée dans la décomposition photolytique du chlorure de chromyle et par conséquent à l'étape de germination. Éviter cette étape devait a priori faciliter le déroulement des étapes ultérieures, c'est-à-dire une décomposition thermique partielle de  $CrO_2$  en  $Cr_2O_3$  puis le dépôt de ce deuxième composé. La recette de fabrication de substrat monocristallin de  $CrO_2$  a été tirée des travaux de RANNO *et al.* [75, 82] qui se sont eux-mêmes inspirés d'anciens travaux de DeVries [80] et de Kubota [74]. La fabrication de ces couches épitaxiées de  $CrO_2$  sur des substrats monocristallins de  $TiO_2$  est obtenue par décomposition thermique de  $CrO_3$  à  $425^\circ C$ , sous forte pression d'oxygène, d'environ 800 à 1000 bar. Avec un tel substrat refroidi à  $10^\circ C$  environ et sous une faible pression totale, de l'ordre de 20 Torr contenant moins d'1 Torr en pression partielle de  $CrO_2Cl_2$  et un débit de gaz vecteur de  $0.8 mL.min^{-1}$ , nous sommes finalement arrivés à réaliser une croissance 3D pour une densité d'énergie électromagnétique de  $60 mJ.cm^{-2}$  par pulse. Certes, des études plus détaillées sur les conditions de réaction sont encore à faire pour améliorer cette croissance 3D <sup>14</sup> Mais pour l'instant, l'essentiel est de savoir que ce type de croissance est effectivement réalisable. Par ailleurs, la caractérisation de l'échantillon structuré 3D par des techniques de diffraction des rayons X et de microscopie électronique à transmission a confirmé les impressions que nous avons retirées des observations en microscopie électronique à balayage. A savoir que ce produit possède une orientation cristalline définie par rapport à celle du substrat. En réalité ce n'est pas une mais quatre orientations de croissance de  $Cr_2O_3$  par rapport à celle de  $CrO_2$  qui ont été trouvées. Mentionnons encore, que le dépôt préalable d'une couche de  $CrO_2$  épitaxiée sur  $TiO_2$  n'est pas absolument nécessaire. En effet, nous nous sommes aperçu par la suite que des dépôts réalisés directement sur substrat monocristallin de  $TiO_2$  et polycristallin en surface présentent une sous-couche épitaxiée de  $CrO_2$  ainsi que des cristaux orientés de  $Cr_2O_3$ .

Pour terminer ce chapitre, il nous semble intéressant de rapporter ici quelques observations complémentaires sur les réseaux de boules d'oxyde de chrome amorphe ainsi que notre impression sur les phénomènes qui pourraient être mis en jeu. Rappelons tout d'abord que l'organisation de ces réseaux de boules présentent des écarts par rapport à la projection [111] d'un empilement A,B,C de sphères de structure cf $\bar{c}$  et que ces écarts sont corrélés entre eux (cf. paragraphe 3.2.4.1). Cela revient à considérer des décalages entre

<sup>14</sup>Ce résultat a été obtenu à une date très proche de celle de l'échéance de thèse, le 23 mai 2008 pour être exact.

couches A, B et C dans le plan de projection (111), chaque décalage de couche A, B ou C étant défini par un seul vecteur de translation. De telles translations sont effectivement observées sur des domaines plus ou moins étendus (figure 3.9). Une hypothèse a été que ces boules se déplacent soit au cours de leur formation ou après. Mais, dans ce cas, la question est de savoir sous l'action de quelle(s) force(s) ?

Nous n'avons pas exclu la possibilité d'un déplacement en cours de formation car a priori les observations MEB étaient interprétables de différentes façons. Sur la figure 3.22(a) on peut, par exemple, supposer qu'après la fin du dépôt, le réseau hexagonal de grosses boules a subi une translation par rapport au réseau de petites boules en laissant des traces de matière sur la surface du substrat de verre. Initialement les grosses boules devaient se trouver sur des centres de triangles réguliers entre 3 petites boules. Mais et bien que cela soit plus difficile à admettre, on peut supposer que les boules se forment en des endroits intermédiaires entre des points chauds et froids suite à une diffusion superficielle de matière. Rappelons que le réseau constitué de points "chauds" et "froids" est de type NaCl et que les points de projection de ces sites dans le plan normal à un axe [111] sont superposés. On ne peut donc pas distinguer ces deux types de points. L'image (b) de la figure 3.22 indique qu'une translation relative entre deux couches peut amener des boules en contact. A noter qu'ici un léger cisaillement sur une des deux couches peut être considéré car les contacts entre boules sont observés dans le bas de l'image mais pas dans le haut. Par ailleurs, si l'on admet qu'un réseau correspondant à une seule couche A, B ou C ne peut pas subir de translation, on peut alors conclure que le réseau de petites boules sur l'image (b) a bougé.

A priori ces translations de réseau devaient être observables en temps réel. L'observation en MEB d'un échantillon a donc été reprise mais en prenant soin de noter les coordonnées  $x, y$  de différentes zones pour les photographier plusieurs fois avec, entre chaque prise de vue, une petite excursion pour examiner d'autres zones<sup>15</sup>. La figure 3.23 montre une comparaison entre trois prises de vue d'une même zone d'échantillon. Nous avons défini par une croix la position d'une boule qui reste invariante sur ces 3 prises de vue grâce à plusieurs repères de position. L'ensemble de boules coloriées en rouge sur les 2 premières

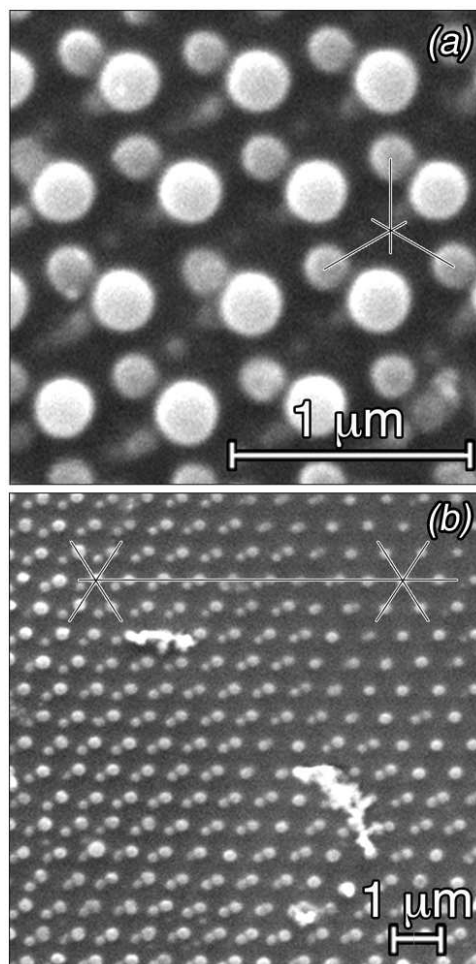


FIG. 3.22 – Images MEB : (a) indiquant que le réseau hexagonal de grosses boules se serait déplacé en laissant des traces de déplacements et (b) indiquant a priori une translation ainsi qu'un léger cisaillement du réseau de petites boules par rapport au réseau de grosses boules (voir texte).

<sup>15</sup>Aucune transformation n'a été observée en répétant des prises de vue pendant environ 5 minutes sur une zone immobile.

images (a) et (b) conserve à peu près la même position. Sinon on voit que les changements d'organisation des boules sont très importants. Elles s'alignent en rangs serrés suivant un des axes de la maille hexagonale 2D ; leur diamètre change et leur forme devient ovoïde. Certaines semblent avoir disparues.

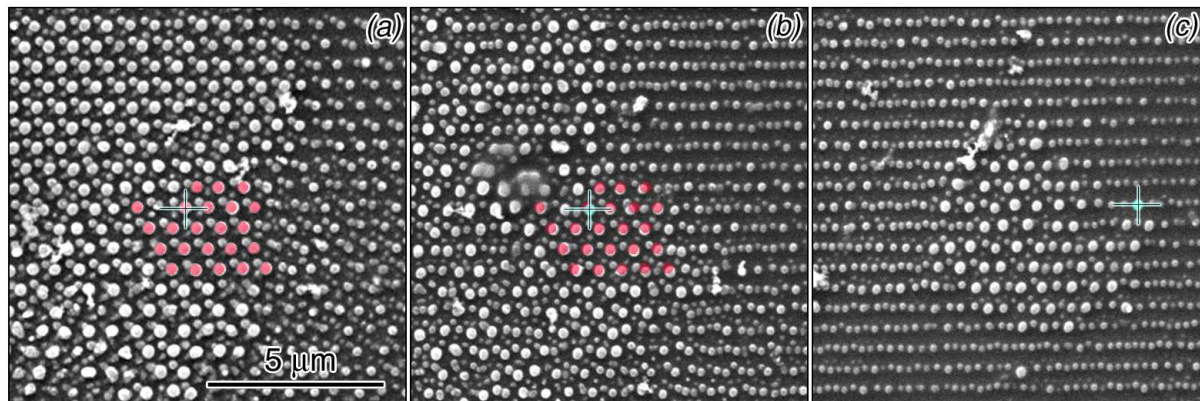


FIG. 3.23 – Comparaison de deux prises de vue d'une même zone d'échantillon. D'autres zones d'échantillons ont été examinées entre les enregistrements des images (a) puis (b). La position de l'ensemble de boules coloriées en rouge a été définie par rapport à des repères de position qui n'apparaissent pas sur ces images.

Nous savons que le matériau est amorphe. C'est probablement un bon isolant car il faut déposer de l'or sur sa surface pour pouvoir l'observer en microscopie électronique à balayage. Toutefois, si on regarde de nouveau la particule montrée dans l'encart de la figure 3.13(a) on peut constater que celle-ci n'est pas entièrement recouverte d'or. Il est donc fort probable que ces boules se chargent quand même électriquement sous le faisceau d'électrons du microscope en l'absence de contact métallique avec le substrat. Dans ce cas, des forces de répulsion coulombienne peuvent s'exercer entre boules. L'énergie potentielle de répulsion coulombienne entre les boules chargées varie de façon inversement proportionnelle à la distance moyenne entre les boules. Mais comme la charge totale des boules peut être neutralisée par une densité de charges positives provenant du substrat recouvert d'or, on peut alors imaginer obtenir un état d'équilibre pour un réseau hexagonal bidimensionnel et régulier de boules chargées de mêmes diamètres et isolées les unes des autres<sup>16</sup>. L'équilibre résulterait de deux interactions électrostatiques de signes opposés : l'une attractive entre des charges de signes opposés d'ions  $Cr$  au contact du substrat recouvert d'or et d'électrons à la surface supérieure des boules (assimilable à une énergie d'accrochage au substrat en quelque sorte) et l'autre répulsive entre ces mêmes électrons provenant des effets de charge sous le faisceau d'électrons du microscope. Une simple couche hexagonale A ou B ou C constituée de boules chargées de diamètres identiques resterait stable tant que l'énergie de répulsion ne l'emporte pas sur l'énergie d'accrochage. Si le réseau hexagonal est constitué de la superposition de 3 couches de boules A+B+C, les positions relatives de ces 3 couches permettant d'atteindre l'équilibre des répulsions coulombiennes dépendent alors de la charge (et donc du diamètre) spécifique des boules de chaque couche. Les positions relatives des couches A, B et C d'un état d'équilibre correspondrait à la projection [111] d'un empilement cfc si tous les diamètres spécifiques sont identiques. Par contre, si ces diamètres sont différents, la formation d'un état d'équilibre

<sup>16</sup>Le cas ressemblerait en partie à celui de l'énergie de liaison d'origine électrostatique des cristaux ioniques (i.e. l'énergie de MADELUNG)

entre répulsions coulombienne nécessiterait une, voire deux translations d'ensembles de boules A, B ou C. De telles translations entraîneraient aussi des changements d'orientation de l'axe dipolaire des boules. Notons que des effets de charge dipolaires sont en effet compatibles avec le fait que des sphères se déforment en ovoïdes allongés, l'axe du dipôle étant parallèle au grand axe de l'ovoïde (figure 3.23 (b) et (c)). Les rangées de petites boules ovoïdales observées sur les images (b) et (c) devraient présenter dans ce cas une alternance de directions dipolaires opposées pour expliquer les rapprochements de particules. Les changements de taille de particules proviendraient peut être d'une adaptation des charges par rapport au pas de réseau. Enfin les déplacements de boules se produiraient au cours d'une variation de la charge électrostatique, c'est-à-dire lorsqu'on passe d'une zone d'échantillon à une autre en MEB.



# Chapitre 4

## Interférences à 3 faisceaux.

De par la conception même de l'interféromètre issue, rappelons-le, de l'analyse théorique, il était très facile de passer de la configuration à 4 faisceaux à celle de 3 faisceaux car des réglages de polarisation de chaque faisceau ont été prévus.

Comme il a été fait au chapitre 1, nous nous intéresserons d'abord à la théorie du réseau d'interférences 2D puis à sa simulation. Coté expérimental, il était tout d'abord intéressant de voir si la photopolymérisation d'hybrides organo-minéraux permettait bien d'obtenir des structurations périodiques en accord avec les résultats de la théorie. Une étude sur l'influence des polarisations de faisceaux, respectant une symétrie ternaire, a aussi été confrontée aux résultats d'une analyse théorique sur les changements d'intensité du réseau de densité électromagnétique 2D.

Une des caractéristiques de ce réseau de densité d'énergie étant de présenter une dissymétrie entre parties "chaude" et "froide", nous avons là un moyen de vérifier si le dépôt de matière issu de la décomposition photolytique de  $CrO_2Cl_2$  à faible énergie se faisait bien dans la partie froide, tel qu'on le pensait (cf. paragraphe 3.2.4.1).

Enfin, de toutes dernières expériences, très simples à effectuer avaient pour objectif de vérifier le comportement de couches  $CrO_2$  épitaxiées sur  $TiO_2$  (001) à une irradiation UV. Un comportement qui est à la base de notre interprétation de la croissance de réseaux 3D par photolyse (cf. paragraphes 3.2.6.1 et 3.2.6.2). Nous l'avons examiné non seulement en interférences à 3 faisceaux mais aussi à 4 faisceaux. Notons que les résultats de ces expériences auraient très bien pu être présentés à la fin du chapitre 3; nous les avons rassemblés dans ce chapitre car a priori des échantillons structurés par irradiation 3 faisceaux pouvaient être intéressants pour des études fondamentales en magnétisme.

### 4.1 Théorie.

Il est indiqué dans la partie théorique de l'interférence à 4 faisceaux du chapitre 1 que les vecteurs

$$\begin{aligned}q_1 &= K_3 - K_2 = (0, -2, 2), \\q_2 &= K_1 - K_3 = (2, 0, -2), \\q_3 &= K_2 - K_1 = (-2, 2, 0).\end{aligned}\tag{4.1.1}$$

donnent un réseau 2D hexagonal dans un plan (111). L'obtention de ce réseau nécessite non seulement d'occulter le faisceau central  $K_0$  mais aussi de changer les polarisations des

faisceaux  $K_i$  pour obtenir un contraste d'interférences maximum. Rappelons en effet qu'à 4 faisceaux, les polarisations étaient réglées pour n'avoir que des termes d'interférences impliquant les vecteurs  $Q = K_0 - K_i$  pour  $1 \leq i \leq 3$  et que les termes d'interférences impliquant les trois autres vecteurs  $q = K_i - K_j$  pour  $1 \leq i \neq j \leq 3$  étaient réglés à 0.

Nous rapportons ci-après une partie de l'approche théorique qui a été développée par DUNEAU et DELYON (communication privée) et dont quelques résultats ont été publiés en Réf. [37]. L'objectif est ici de trouver des vecteurs de polarisation pour un contraste d'interférences maximum. La symétrie ternaire impose évidemment que les intensités des trois faisceaux  $K_i$  soient égales.

Les formules générales Eq. (1.1.2) et Eq.(1.1.3) donnent

$$W_0(R) = \frac{\varepsilon}{2} \sum_{i=1}^3 \mathcal{E}_i \cdot \overline{\mathcal{E}_i},$$

$$W_I(R) = \frac{\varepsilon}{2} \sum_{i \neq j} e^{i(\Phi_i - \Phi_j)} \mathcal{E}_i \cdot \overline{\mathcal{E}_j} = \frac{\varepsilon}{2} \sum_{i \neq j} \cos(\Phi_i - \Phi_j + \theta_{ij}) W_{ij}.$$

où  $W_{ij} = |\mathcal{E}_i \cdot \overline{\mathcal{E}_j}|$  et  $\mathcal{E}_i \cdot \overline{\mathcal{E}_j} = W_{ij} e^{i\theta_{ij}}$ .

La symétrie d'ordre 3 de  $W_I(R)$  entraîne que les modules de  $W_{ij} = |\mathcal{E}_i \cdot \overline{\mathcal{E}_j}|$  soient égaux pour  $i \neq j$ . Dans ce cas

$$W_I(R) = \frac{\varepsilon}{2} |\mathcal{E}_1 \cdot \overline{\mathcal{E}_2}| \sum_{i \neq j} \cos(\Phi_i - \Phi_j + \theta_{ij}),$$

Il s'ensuit que  $\sup_R W_I(R) = 3\varepsilon |\mathcal{E}_1 \cdot \overline{\mathcal{E}_2}|$  et  $\inf_R W_I(R) = -3\varepsilon |\mathcal{E}_1 \cdot \overline{\mathcal{E}_2}|$ .

Le contraste de  $W(R)$  est maximum si  $W_0 + \inf_R W_I(R) = 0$ , i.e.

$$\sum_i \mathcal{E}_i \cdot \overline{\mathcal{E}_i} = 6 |\mathcal{E}_1 \cdot \overline{\mathcal{E}_2}|$$

On définit les trois bases suivantes pour les polarisations recherchées <sup>1</sup>

$$\begin{aligned} u_1 &= (-1, 2 + \tau, 3 - \tau), & v_1 &= (-1, 3 - \tau, 2 + \tau), \\ u_2 &= (3 - \tau, -1, 2 + \tau), & v_2 &= (2 + \tau, -1, 3 - \tau), \\ u_3 &= (2 + \tau, 3 - \tau, -1), & v_3 &= (3 - \tau, 2 + \tau, -1). \end{aligned}$$

où l'on a  $u_i \cdot u_j = v_i \cdot v_j = 0$  pour  $i \neq j$  et  $K_i \cdot u_i = K_i \cdot v_i = 0$ .

On admet maintenant que les polarisations  $\mathcal{E}_i$  présentent entre elles une symétrie ternaire et l'on exprime que

$$\mathcal{E}_i = xu_i + yv_i$$

où  $x$  et  $y$  sont des nombres complexes. Il s'ensuit que

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_i \cdot \overline{\mathcal{E}_i} &= 16(|x|^2 + |y|^2) + 11(x\bar{y} + \bar{x}y), \\ \mathcal{E}_i \cdot \overline{\mathcal{E}_{i+1}} + \overline{\mathcal{E}_i} \mathcal{E}_{i+1} &= 5(x\bar{y} + \bar{x}y), \end{aligned}$$

<sup>1</sup>Ces vecteurs de base correspondent aux deux solutions équivalentes de polarisations des vecteurs  $K_1$ ,  $K_2$  et  $K_3$  de la configuration à 4 faisceaux (voir Eq.1.1.8). Ce choix entraîne une certaine commodité de calcul mais implique aussi la connaissance de la solution à 4 faisceaux. DUNEAU et DELYON ont cependant démontré que d'autres approches théoriques peuvent être développées (communication privée).

et

$$W_0 = 48(|x|^2 + |y|^2) + 33(x\bar{y} + \bar{x}y),$$

$$W_I(R) = 5(x\bar{y} + \bar{x}y) \sum_{i < j} \cos(\Phi_i - \Phi_j + \theta_{ij})$$

Comme le contraste est donné par

$$\frac{\sup_R W(R) - \inf_R W(R)}{\sup_R W(R) + \inf_R W(R)} = \frac{\sup_R W_I(R) - \inf_R W_I(R)}{2W_0 + \sup_R W_I(R) + \inf_R W_I(R)}$$

la condition de contraste maximum devient

$$16(|x|^2 + |y|^2) + 11(x\bar{y} + \bar{x}y) = 5|x\bar{y} + \bar{x}y|$$

Si  $x = re^{i\varphi}$  et  $y = se^{i\psi}$  cette condition s'écrit

$$8(r^2 + s^2) + 11rs \cos(\varphi - \psi) = 5rs |\cos(\varphi - \psi)|$$

Dans ce cas,

si  $\cos(\varphi - \psi) \geq 0$  on obtient la condition que  $8(r^2 + s^2) + 6rs \cos(\varphi - \psi) = 0$  qui n'a pas de solution ;

si  $\cos(\varphi - \psi) \leq 0$ , on obtient la condition que  $r^2 + s^2 = -2rs \cos(\varphi - \psi)$  qui a comme solution  $r = s$  et  $\varphi - \psi = \pm\pi$ , et qui au final donne

$$\mathcal{E}_1 = e(0, 1, -1),$$

$$\mathcal{E}_2 = e(-1, 0, 1),$$

$$\mathcal{E}_3 = e(1, -1, 0),$$

où  $e$  est une constante.

Les polarisations sont linéaires et appartiennent au plan (111). Comme  $E_i^2 = 2e^2$ ,  $E_i \cdot E_j = -e^2$  pour  $i \neq j$ , on obtient

$$W_0(R) = \frac{\varepsilon}{2} \sum_i E_i^2 = 3\varepsilon e^2,$$

$$W_I(R) = -\frac{\varepsilon}{2} e^2 \sum_{i \neq j} \cos((K_i - K_j) \cdot R + \varphi_i - \varphi_j).$$

La modulation d'espace est déterminée par les trois vecteurs  $q_i$  (Eq. (4.1.1)). Le réseau 2D dual est défini par l'ensemble des vecteurs  $R$  tels que  $q_i \cdot R = 2n\pi$ . Dans ce cas on peut utiliser une base redondante de vecteurs appartenant au plan (111) pour exprimer les vecteurs  $q_i$  en fonction composantes  $k_i$  de  $K_i$  (figure 4.1), c'est-à-dire une base  $\{a_1, a_2, a_3\}$  donnée par

$$\begin{aligned} a_1 &= \frac{\pi}{3}(2, -1, -1), \\ a_2 &= \frac{\pi}{3}(-1, 2, -1), \\ a_3 &= \frac{\pi}{3}(-1, -1, 2). \end{aligned} \tag{4.1.2}$$



On peut admettre que  $\varphi_i = 0$ ; la modulation d'énergie électromagnétique de contraste maximal correspond donc à

$$W(R) = \varepsilon e^2 [3 - \cos(q_1 \cdot R) - \cos(q_2 \cdot R) - \cos(q_3 \cdot R)].$$

Le réseau d'interférences est hexagonal dans le plan (111) avec des intensités constantes le long de la direction [111] (i.e. un réseau hexagonal de lignes d'isointensité parallèles entre elles). L'angle entre  $E_i$  et le plan d'incidence de  $K_i$  est de  $90^\circ$ .

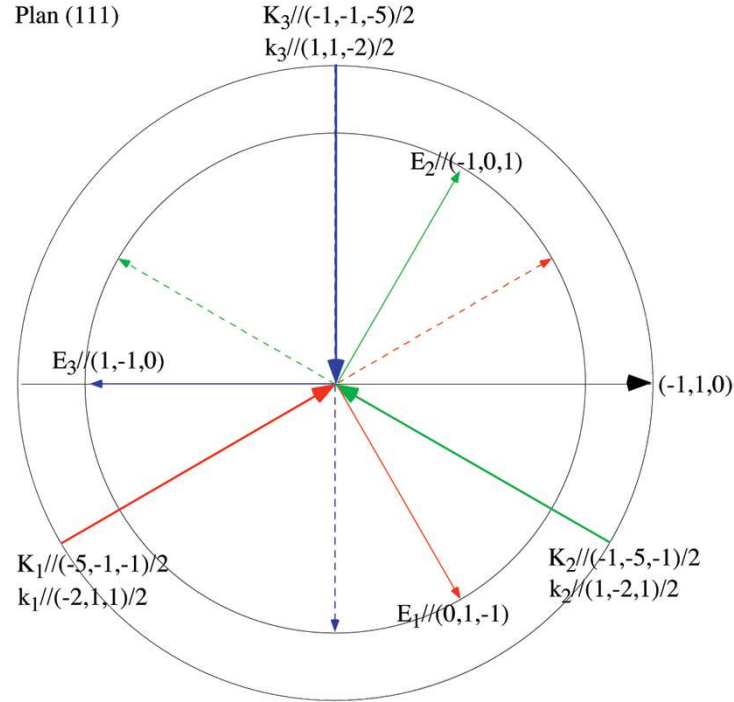


FIG. 4.1 – Projections des vecteurs  $K_i$  et  $E_i$  sur le plan (111) dans le cas d'interférences à trois faisceaux.

#### 4.1.1 Valeurs numériques.

Le facteur d'échelle des vecteurs  $q_i$  défini par Eq. (4.1.1) est  $s = \frac{4\pi}{3\sqrt{3}\lambda}$  et celui des paramètres du réseau d'interférences 2D est  $s^{-1}$ . Le réseau direct est donc généré par

$$\begin{aligned} a_1 &= s^{-1} \frac{\pi}{3} (2, -1, -1) = \frac{\sqrt{3}\lambda}{4} (2, -1, -1), \\ a_2 &= s^{-1} \frac{\pi}{3} (-1, 2, -1) = \frac{\sqrt{3}\lambda}{4} (-1, 2, -1), \\ a_3 &= s^{-1} \frac{\pi}{3} (-1, -1, 2) = \frac{\sqrt{3}\lambda}{4} (-1, -1, 2). \end{aligned} \quad (4.1.3)$$

d'où l'on en déduit que la distance de plus proches voisin est  $|a_i| = \frac{3}{2\sqrt{2}}\lambda$ . Pour  $\lambda = 355$  nm on a  $|a_i| = 376$  nm, ce qui est  $\sqrt{3}$  fois plus court que  $|A_i| = 652$  nm obtenu dans le cas des interférences à 4 faisceaux. On a aussi  $|q_i| = 2\sqrt{2}s = 19.26838 * 10^6$  m<sup>-1</sup>.

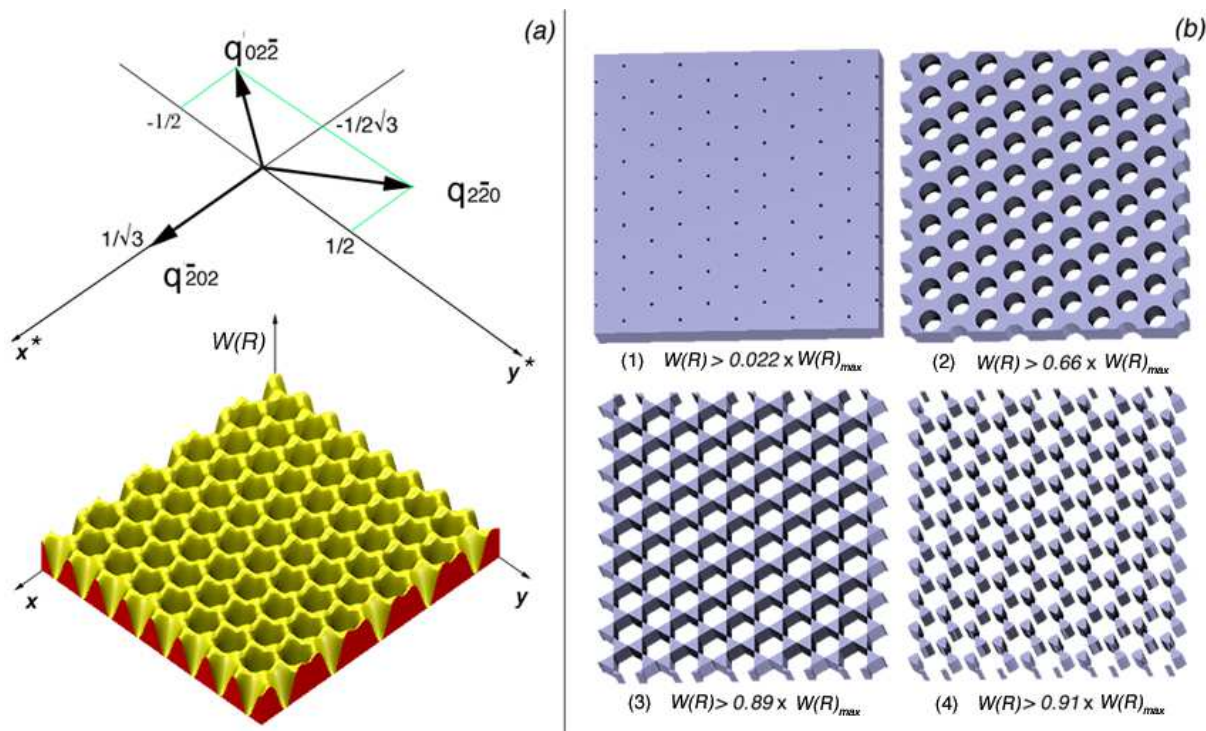


FIG. 4.2 – Simulation de la modulation en énergie du réseau d'interférences à 3 faisceaux dans la condition d'un contraste maximum. (a) relation entre réseaux réciproque et réel, (b) variation de la structure d'une couche de résine polymérisant à différents seuil d'énergie.

## 4.2 Simulations du réseau d'interférences à 3 faisceaux.

Il est assez simple de représenter la variation relative de l'énergie  $W(R) = \varepsilon e^2 [3 - \cos(q_1 \cdot R) - \cos(q_2 \cdot R) - \cos(q_3 \cdot R)]$  en fonction des composantes  $x$  et  $y$  de  $R$  dans un espace 3D. Comme le domaine de la fonction  $\sum_{i=1}^3 \cos(q_i \cdot R)$  correspond à l'intervalle  $[-\frac{3}{2}, 3]$ , la variation de l'énergie  $W(R)$  est comprise entre 0 et 4.5 pour  $\varepsilon e^2 = 1$ . La figure 4.2(a) montre la relation entre les vecteurs  $q_i$  dans l'espace réciproque<sup>2</sup> et la modulation d'énergie dans l'espace réel correspondant  $(x, y, W(R))$ . A priori, la forme de la modulation en énergie ressemble à celle d'un nid d'abeilles. Toutefois, ce n'est pas exactement un nid d'abeilles car il n'y a pas d'alvéoles hexagonales où  $W(R)$  est nulle sur toute la section de l'alvéole. Pour visualiser ce que l'on peut a priori obtenir avec ce réseau d'interférences, imaginons une couche de résine monomère dont la polymérisation sous UV a lieu à partir d'un seuil en énergie, c'est-à-dire que la polymérisation n'a lieu que si  $W(R) \geq x W(R)_{max}$  avec  $0 \leq x \leq 1$ <sup>3</sup>. Si le seuil d'énergie pour polymériser est très faible, par exemple 2.2% de  $W(R)_{max}$ , on obtient un réseau hexagonal de petits trous au travers de l'épaisseur de la couche (figure 4.2(b,1)). La distance entre trous plus proches voisins est de 376 nm. Le diamètre des trous augmente ensuite avec l'énergie du seuil (l'image b,2 correspond au cas où le seuil  $W(R)$  est à 66% de  $W(R)_{max}$ ). Pour une valeur particulière du seuil de  $\frac{8}{9} W(R)_{max}$ , on obtient une structure formée de triangles pleins et d'hexagones vides (i.e.

<sup>2</sup>Les vecteurs  $q_i$  doivent être exprimés dans la base bidimensionnelle  $(x^*, y^*)$ .

<sup>3</sup>Notons qu'une variation de l'énergie de seuil est ici équivalente à une variation du nombre total de photons reçus par l'échantillon.

un réseau de Kagomé) (b,3) puis un réseau de plots de structure type "graphène" pour des énergies de seuil supérieures à  $\frac{8}{9}W(R)_{max}$  (b,4).

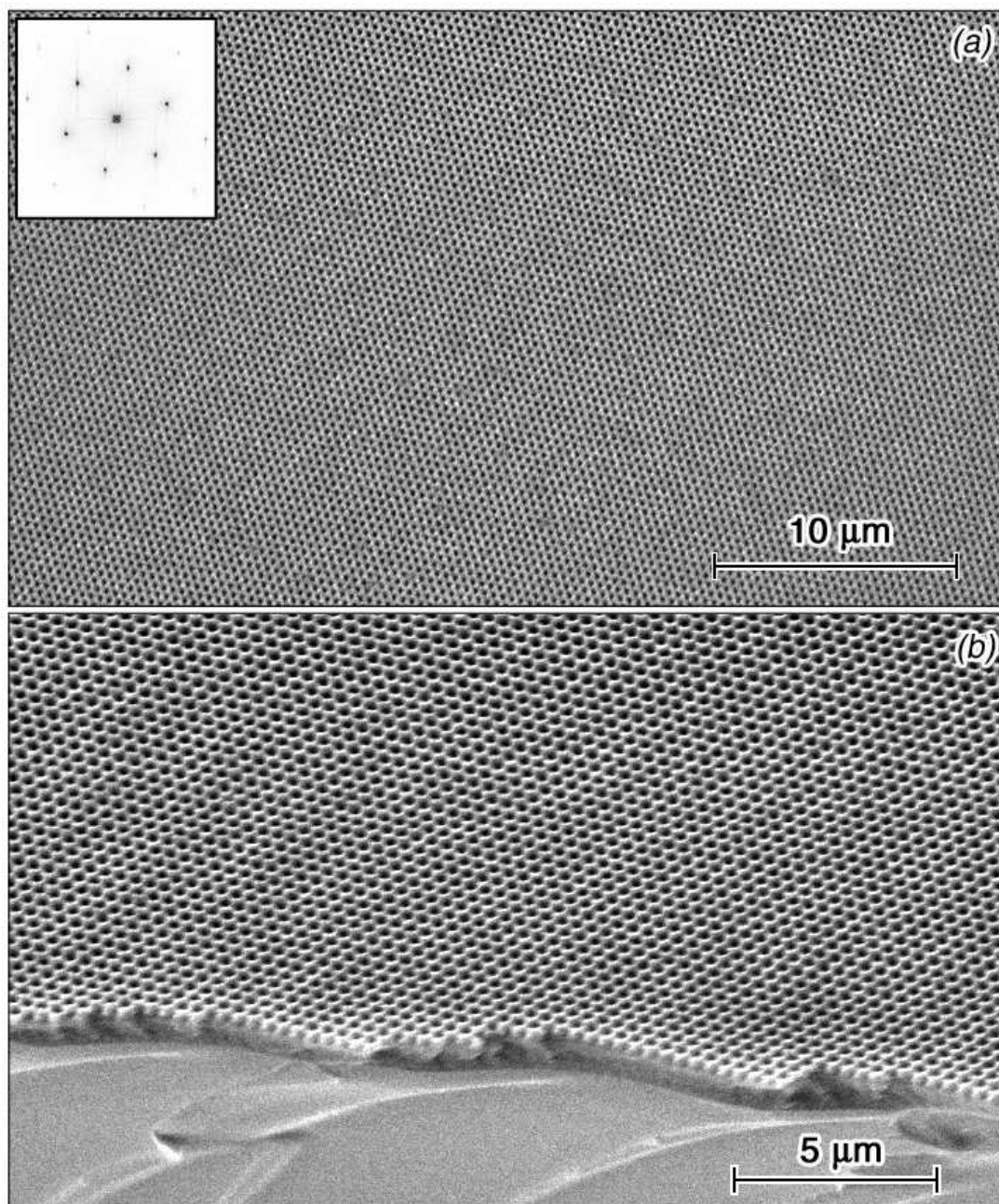


FIG. 4.3 – Couche mince d'hybride organo-minéral sur verre issue d'une polymérisation sous irradiation UV à trois faisceaux.

### 4.3 Expériences d'irradiation en 3 faisceaux sur des hybrides organo-minéraux.

La résine hybride utilisée était du MPTS hydrolysé et polycondensé avec de l'eau acidifiée dans un rapport  $R_w = 1.6$ . Un complexe, obtenu en mélangeant de l'isopropoxyde

de zirconium (dilué à 70% molaire dans du propanol) et de l'acide méthacrylique dans un

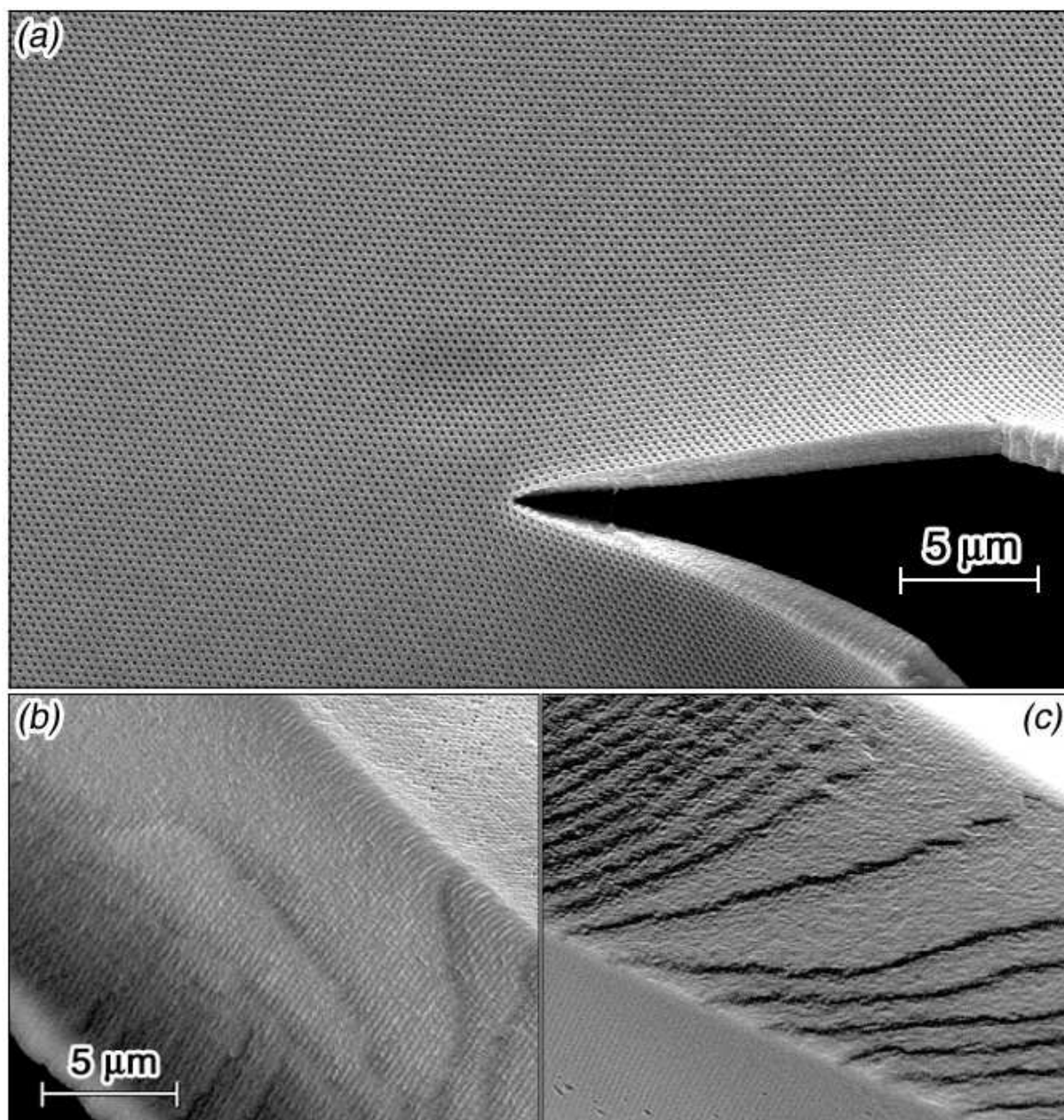


FIG. 4.4 – Cas de 2 couches structurées d'environ (a) 2.5 et (b,c) 25  $\mu\text{m}$  d'épaisseur qui se sont décollées de leur substrat PMMA lors de la révélation. A noter que les canaux traversant toute l'épaisseur des couches correspondent aux minima d'énergie nulle de la fonction d'interférences.

rapport molaire  $\text{Zr}/\text{acide} = 1/1$ , a été ajouté sous agitation au MPTS hydrolysé dans une proportion de 0.45 mole de Zr pour 1 mole de MPTS. Après environ 3 heures d'agitation pour obtenir une solution limpide, 3% en masse de photoinitiateur Irgarcure 819 a été dissous dans cette solution. Des dépôts de différentes épaisseurs ont été réalisés sur des substrats de verre ou de PMMA, par "spin coating" ou par étalement naturel de gouttes. La structuration d'un dépôt très mince d'environ 0.2  $\mu\text{m}$  d'épaisseur a été réalisée à partir une exposition UV de 10 pulses à une densité d'énergie de 40  $\text{mJ.cm}^{-2}$  par pulse suivie d'une révélation dans l'isopropanol (figure 4.3). La symétrie de la structure obtenue

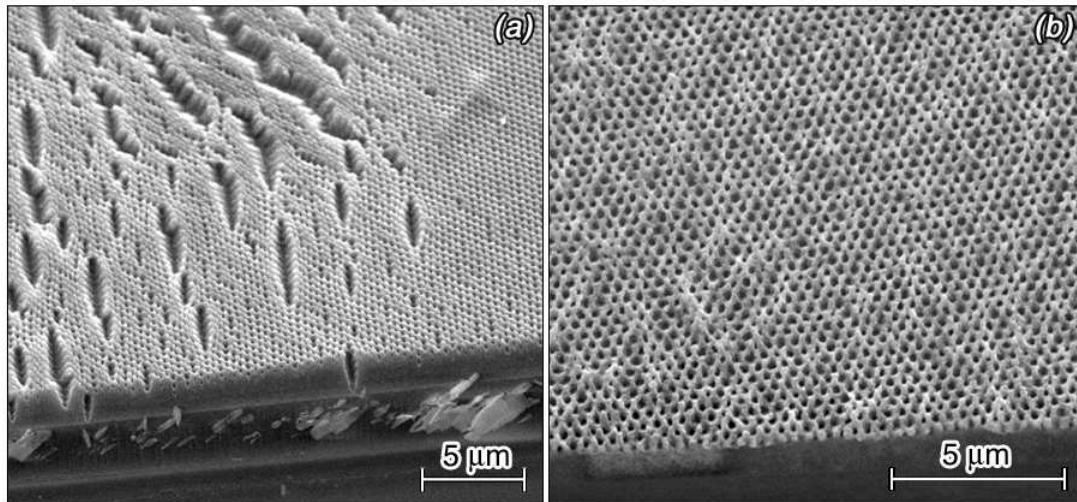


FIG. 4.5 – (a) Défauts observés sur une couche de  $2.5 \mu\text{m}$  d'épaisseur environ qui est restée collée à son substrat de verre et (b) érosion de surface d'une couche faiblement irradiée qui a eu lieu lors de sa révélation en milieu ultrasonore. A noter que les diamètres des trous de la structure sont plus grands en raison d'une plus faible dose d'irradiation.

peut être considérée comme parfaitement hexagonale lorsque le plan de la couche est exactement placé perpendiculairement à l'axe ternaire du réseau d'interférences et observé de la même façon en microscopie électronique à balayage. Une analyse par transformée de FOURIER de l'image permet de vérifier cette symétrie hexagonale (encart de la figure 4.3(a)). Nous avons aussi vérifié que la structure obtenue était homogène sur pratiquement tout le domaine d'interférences (i.e. grosso modo sur un disque de  $8 \text{ mm}$  de diamètre). L'échantillon sur son substrat de verre a ensuite été cassé pour mesurer son épaisseur (figure 4.3(b)). Dans ce cas, on constate que le relief de la structure ressemble très bien à la simulation de la modulation en énergie (figure 4.2(a)). Les valeurs de paramètre de maille, déduites de mesures sur les images (a) et (b), sont respectivement de  $389$  et  $382 \text{ nm}$ , c'est-à-dire un peu plus grand d'environ  $1.6$  à  $1.8\%$  que le paramètre théorique<sup>4</sup> de  $376 \text{ nm}$ . Ces écarts sont toutefois compatibles avec les incertitudes sur les valeurs de grossissements du microscope. Par conséquent, on peut estimer qu'une éventuelle contraction latérale de la résine a été dans ce cas empêchée par la très bonne adhésion de la couche sur son substrat de verre. Par contre, une contraction suivant la normale au plan de la couche a probablement eu lieu.

Sur des couches plus épaisses, de  $2.5$  et  $25 \mu\text{m}$  environ et initialement déposées sur des substrats PMMA, les structurations ont été réalisées à  $10$  et  $30$  pulses d'exposition UV de  $30 \text{ mJ.cm}^{-2}$  par pulse, respectivement (figure 4.4(a) et (b, c)). L'image (b) montre la face d'entrée des faisceaux ainsi que la section de couche et l'image (c) montre la face de sortie des faisceaux et aussi la section de couche. Ces deux échantillons se sont décollés de leur substrat de PMMA lors de leur révélation dans l'isopropanol. Dans la partie déchirée de la couche de  $2.5 \mu\text{m}$  ainsi que dans les sections de la couche de  $25 \mu\text{m}$ , les canaux de structuration sont visibles sur toute l'épaisseur, ce qui est en bon accord avec des minima d'énergie nulle (ou au moins très proche de zéro). D'après la valeur de paramètre de maille de  $340 \text{ nm}$ , déduite de mesures sur l'image (a), la contraction latérale du polymère est de l'ordre de  $10\%$ .

<sup>4</sup>Ce paramètre est indépendant de l'indice du milieu.

De nombreux défauts, tels que ceux montrés sur la figure 4.5(a), ont été observés sur des échantillons de plus d'un micron d'épaisseur qui restaient collés à leur substrat de verre. Ces défauts correspondent pour beaucoup d'entre eux à des clivages selon des plans (100) de la structure hexagonale 2D et résultent d'une relaxation entre les contraintes d'interface couche-substrat et de la contraction de la phase polymérisée. Enfin des structures avec des diamètres de trous plus importants, mais aussi en partie érodées en surface lors de leur révélation dans l'alcool en milieu ultrasonore, ont été observées en diminuant l'énergie d'irradiation (e.g. figure 4.5(b)), ce qui semble être en accord avec l'hypothèse d'une polymérisation dépendante d'un seuil d'énergie. La diminution de la fraction de matière polymérisée provoque toutefois une grande fragilisation de ces structures.

### 4.3.1 Influence d'un changement des polarisations en symétrie ternaire.

L'étude d'une variation des polarisations, conservant la symétrie d'ordre 3, est tout d'abord un moyen de vérifier la condition de contraste maximum mais aussi de voir comment la modulation périodique de l'énergie évolue. La conception de notre montage interférométrique ne permet que de changer les directions des polarisations linéaires dans des plans perpendiculaires aux vecteurs d'ondes  $K_i$ . A différents facteurs d'échelles près, les vecteurs de polarisation sont donc définis par des combinaisons de deux vecteurs non colinéaires et orthogonaux à chaque vecteur  $K_i$  (figure 4.6(a)).

$$\begin{aligned}\mathcal{E}_1 &= (-2, 5, 5) + z(0, 1, -1), \\ \mathcal{E}_2 &= (5, -2, 5) + z(-1, 0, 1), \\ \mathcal{E}_3 &= (5, 5, -2) + z(1, -1, 0),\end{aligned}\tag{4.3.1}$$

où  $z$  est un réel. Les directions des vecteurs de type  $(0, 1 - 1)$  correspondent à celles des polarisations de contraste maximum et les vecteurs de type  $(-2, 5, 5)$  aux produits vectoriels des  $(0, 1, -1)$  et  $K_i$ .

D'après les expressions de  $W_0(R)$  et  $W_I(R)$ , précédemment établies, on obtient

$$\begin{aligned}\mathcal{E}_i \cdot \overline{\mathcal{E}_i} &= 2(27 + z^2), \\ \mathcal{E}_i \cdot \overline{\mathcal{E}_{i+1}} &= 5 - z^2, \\ W_0(R, z) &= 3\varepsilon(27 + z^2), \\ W_I(R, z) &= \varepsilon(5 - z^2) \sum_i \cos(q_i \cdot R).\end{aligned}$$

Les polarisations linéaires peuvent être repérées par un angle  $\alpha$  entre  $\mathcal{E}_1$  et  $(0, 1, -1)$ . Nous avons

$$\tan(\alpha) = \frac{\sqrt{27}}{z}, \quad z = \sqrt{27} \frac{\cos(\alpha)}{\sin(\alpha)}.$$

$z = 0$  correspond à  $\alpha = \pi/2$  et des polarisations de type  $p$ .

$z = \infty$  correspond à  $\alpha = 0$  et des polarisations de type  $s$ .

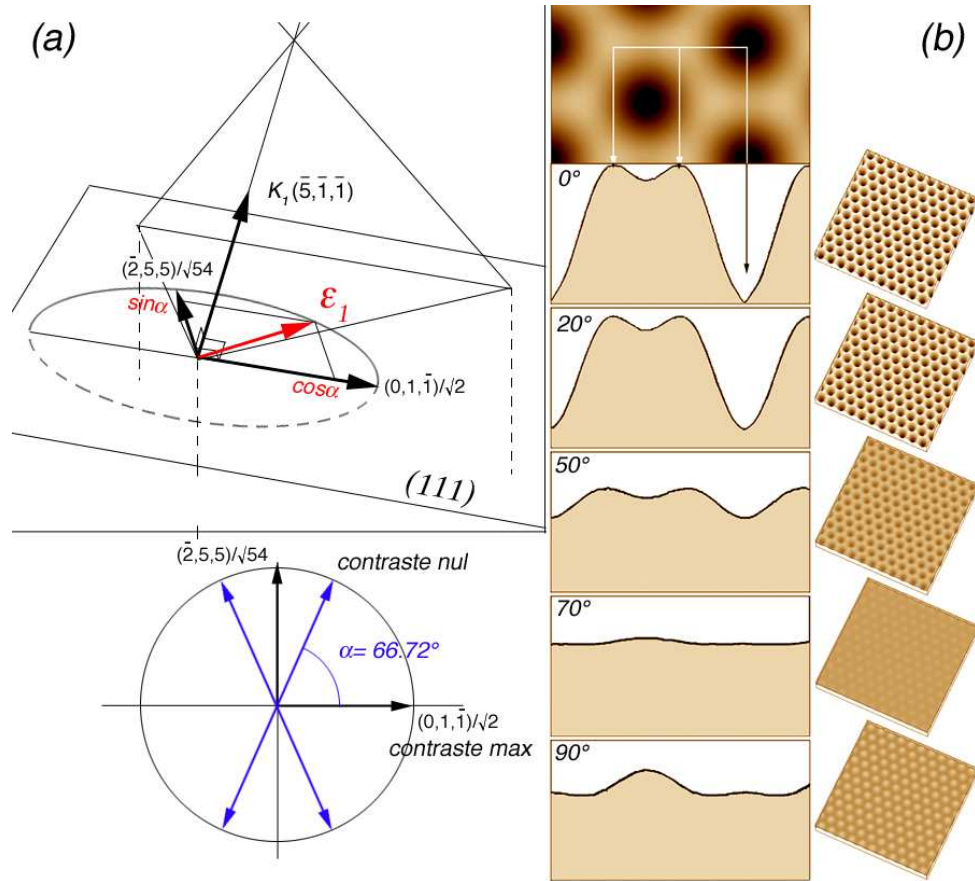


FIG. 4.6 – (a) Schéma sur la rotation  $\alpha$  de la polarisation linéaire  $\mathcal{E}_1$  dans le plan perpendiculaire à  $K_1$  et défini par les vecteurs  $(0,1,-1)$  et  $(-2,5,5)$  (les deux autres polarisations sont tournées d'un même angle); (b) Variations du profil d'énergie au niveau de ses extrema en fonction de la rotation  $\alpha$  des polarisations linéaires. Le schéma en bas et à gauche indique les angles de contraste nul.

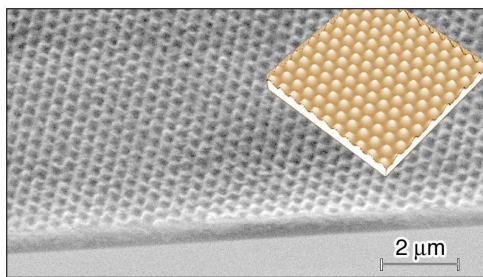


FIG. 4.7 – Structuration d'un hybride organo-minéral avec des polarisations de faisceaux  $K_1$ ,  $K_2$  et  $K_3$  réglées à des angles  $\alpha$  de  $70^\circ$  (voir texte).

Une simulation des changements des modulations d'énergie en fonction de l'angle  $\alpha$  a été réalisée à partir du logiciel Smile [40]. La figure 4.6(b) montre différents profils en énergie en fonction de l'angle  $\alpha$ . Ces profils passent par les maxima et minima d'énergie indiqués sur l'image du haut. Le contraste est maximum et présente des minima d'énergie nulle pour  $\alpha=0^\circ$ , c'est-à-dire quand les polarisations sont dans le plan (111). Le contraste diminue ensuite lorsque  $\alpha$  augmente. Nous avons vérifié que le contraste s'annule pour un angle critique de  $66.72^\circ$ ; angle pour lequel on avait un contraste maximum à 4 faisceaux. Le contraste augmente de nouveau avec  $\alpha$  pour  $90^\circ \geq \alpha \geq 66.72^\circ$  mais avec une inversion : les minima deviennent des maxima d'énergie. Les variations de contraste sont symétriques par rapport aux directions  $[01\bar{1}]$  et  $[\bar{2}55]$  pour  $\alpha > 90^\circ$  ou  $\alpha < 0^\circ$ . Les angles critiques de contraste nul sont donc  $+66.72^\circ$ ,  $-66.72^\circ$ ,  $\pi - 66.72^\circ$  et  $-\pi + 66.72^\circ$  (voir schéma en bas à gauche de la figure 4.6).

Une simulation des changements des modulations d'énergie en fonction de l'angle  $\alpha$  a été réalisée à partir du logiciel Smile [40]. La figure 4.6(b) montre différents profils en énergie en fonction de l'angle  $\alpha$ . Ces profils passent par les maxima et minima d'énergie indiqués sur l'image du haut. Le contraste est maximum et présente des minima d'énergie nulle pour  $\alpha=0^\circ$ , c'est-à-dire quand les polarisations sont dans le plan (111). Le contraste diminue ensuite lorsque  $\alpha$  augmente. Nous avons vérifié que le contraste s'annule pour un angle critique de  $66.72^\circ$ ; angle pour lequel on avait un contraste maximum à 4 faisceaux. Le contraste augmente de nouveau avec  $\alpha$  pour  $90^\circ \geq \alpha \geq 66.72^\circ$  mais avec une inversion : les minima deviennent des maxima d'énergie. Les variations de contraste sont symétriques par rapport aux directions  $[01\bar{1}]$  et  $[\bar{2}55]$  pour  $\alpha > 90^\circ$  ou  $\alpha < 0^\circ$ . Les angles critiques de contraste nul sont donc  $+66.72^\circ$ ,  $-66.72^\circ$ ,  $\pi - 66.72^\circ$  et  $-\pi + 66.72^\circ$  (voir schéma en bas à gauche de la figure 4.6).

Un essai de polymérisation sur une préparation de MPTS hydrolysée à  $R_w = 0.5$  et contenant 23% de mélange équimolaire d'isopropoxyde de Zr et d'acide méthacrylique a été réalisé avec des polarisations réglées à un angle  $\alpha$  de  $70^\circ$ . Le taux de photoinitiateur Irgarcure 819 était de 1% en masse et l'irradiation UV de 10 pulses à une énergie de  $15 \text{ mJ.cm}^{-2}$  par pulse. Le résultat montré sur la figure 4.7 est que la couche d'environ  $1 \mu\text{m}$  d'épaisseur sur son substrat de verre présente une structuration superficielle ressemblant à la simulation de la modulation de l'énergie électromagnétique pour  $\alpha=70^\circ$ . Il n'y a plus de canaux traversant toute l'épaisseur car il n'y a plus de minima d'énergie nulle. Cette structuration superficielle, issue d'une modulation de la fraction de matière polymérisée, apparaît donc par contraction perpendiculairement au plan de la couche lors de la dissolution du monomère dans l'alcool.

## 4.4 Dépôts par photolyse de $CrO_2Cl_2$ .

Plusieurs expériences de décomposition photolytique de  $CrO_2Cl_2$  ont été réalisées dans le réseau d'interférences à 3 faisceaux. Nous avons en particulier examiné l'influence de différents substrats de verre, silicium (001), saphir (0001) et de rutile (001) en conservant les mêmes conditions expérimentales de pression, de débits et d'irradiation. La procédure expérimentale suivie était celle décrite au paragraphe 3.2.3 pour des dépôts sous une pression totale légèrement supérieure à la pression atmosphérique. Les différents débits étaient :

précurseur :  $Q_{CrO_2Cl_2} = 6.05 \cdot 10^{-3} \text{ mL.min}^{-1}$

gaz vecteur :  $Q_{Ar} = 6.5 \text{ mL.min}^{-1}$

gaz diluant (Ar) :  $Q_D = 97.5 \text{ mL.min}^{-1}$

gaz fenêtres (Ar) :  $Q_F = 80.1 \text{ mL.min}^{-1}$

réacteur :  $Q_R = 14 \text{ mL.min}^{-1}$

et la densité d'énergie électromagnétique par pulse de  $12 \text{ mJ.cm}^{-2}$ .

Nous ne montrons sur la figure 4.4 que le résultat d'une observation MEB du dépôt obtenu sur un substrat  $TiO_2$  (001). Celui sur verre était très similaire à ce dépôt. Par contre, nous avons constaté que sur les autres substrats de silicium (001) et de saphir (0001), il y avait non seulement des plots plus ou moins bien organisés en réseau hexagonal mais aussi les traces d'une importante condensation de précurseur. La condensation peut s'expliquer par les conductibilités thermiques beaucoup plus importantes des substrats  $Si$  et  $Al_2O_3$ . Les images de la figure 4.4 indiquent qu'un réseau hexagonal de plots a été formé. Notons qu'il y a quelques petites variations de distances entre plots sur la vue d'axe de symétrie d'ordre 6.

Par conséquent, en comparant ces images aux précédentes sur la structuration 2D d'hybrides organo-minéraux, il semble évident que le dépôt d'oxyde de chrome à faible énergie ne peut que correspondre à une condensation aux niveaux des points froids du réseau hexagonal 2D. Ces dépôts étaient amorphes d'après leur caractérisation en microscopie électronique à transmission. Nous avons essayé d'obtenir des dépôts dans un état cristallisé pour voir si une structuration en nid d'abeilles avait lieu à plus forte densité d'énergie. Toutefois, en augmentant la densité d'énergie jusqu'à une valeur de  $20 \text{ mJ.cm}^{-2}$  par pulse, les produits étaient toujours amorphes, même sur des substrats de rutile. Des valeurs de densité plus élevées n'ont pas été essayées car l'énergie disponible en 3 faisceaux



ne représente que 50% de l'énergie du faisceau primaire. Le faisceau central  $K_0$  est occulté mais après passage de tous les faisceaux dans l'interféromètre.

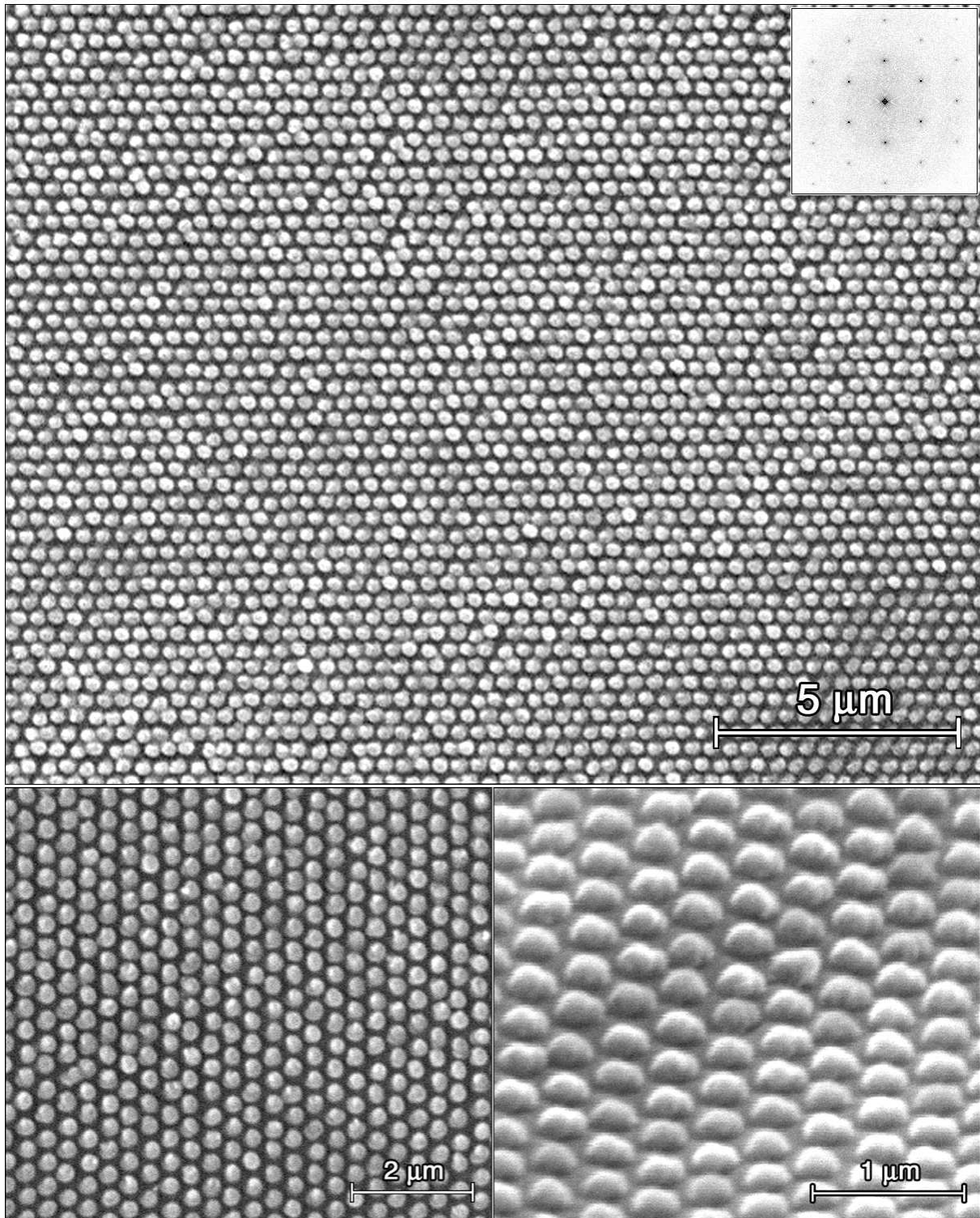


FIG. 4.8 – Image MEB d'un réseau hexagonal 2D de plots d'oxyde de chrome amorphe formé par décomposition photolytique de  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  dans le réseau hexagonal 2D d'interférences. L'image du haut correspond à une zone proche du point de croisement des axes de faisceaux et les images à des zones proches de la bordure du dépôt.

## 4.5 Transformation de $CrO_2$ en $Cr_2O_3$ .

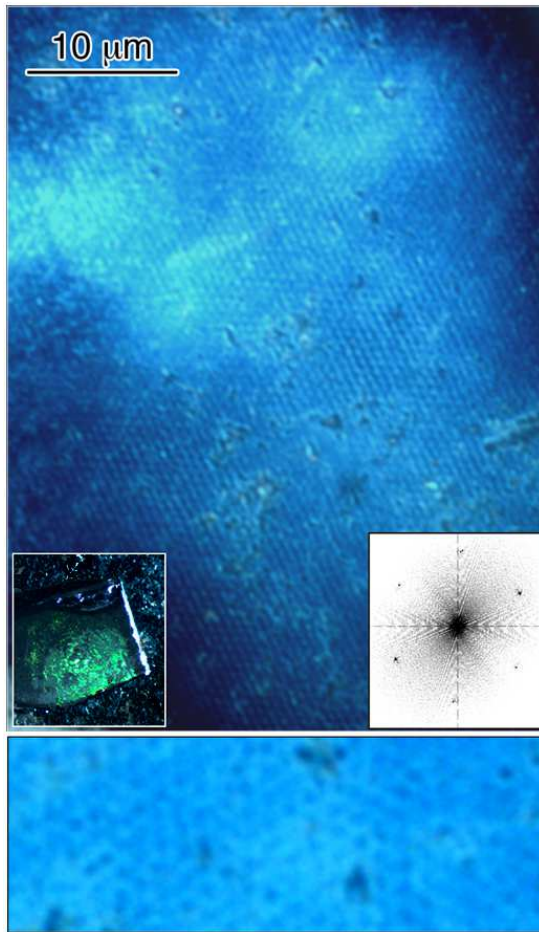


FIG. 4.9 – Images de microscopie optique montrant la structuration de surface d'un film de  $CrO_2$  épitaxié sur  $TiO_2$  (001) et localement transformé en  $Cr_2O_3$  par irradiation dans le champ d'interférences 3D. Les différents encarts montrent la transformée de Fourier de l'image, la diffraction de couleur verte de l'échantillon observée sous binoculaire et un agrandissement du réseau superficiel. Notons que d'après des observations en bordure de réseau la phases  $CrO_2$  et  $Cr_2O_3$  sont respectivement de contraste clair et foncé.

$CrO_2$  a bien été localement transformée, très probablement en phase  $Cr_2O_3$ , au niveau du réseau 3D de points chauds. Une analyse de cet échantillon par diffraction des rayons X sur le goniomètre de texture reste encore à faire.

Il est indiqué dans le tableau 4.1 que deux essais d'irradiation en 3 faisceaux (i.e. en interférences 2D) n'ont pas donné lieu à l'observation d'une diffraction dans le visible. Il semble que dans ce cas la densité d'énergie électromagnétique n'était pas suffisante pour réaliser la transformation de  $CrO_2$  en  $Cr_2O_3$ , ce qui a priori peut sembler contradictoire avec le fait que la transformation ait lieu en interférences 3D pour une même densité

Les toutes dernières expériences qui ont été réalisées au cours de ces travaux de thèse avaient pour principal objectif de vérifier si localement, au niveau d'un point chaud du réseau d'interférences 3D la phase  $CrO_2$  se transforme en  $Cr_2O_3$ . Dans le cas de l'interférence à 3 faisceaux, il nous semblait aussi extrêmement intéressant de voir si un réseau hexagonal 2D de domaines ferromagnétiques  $CrO_2$  entourés de phase antiferro  $Cr_2O_3$  pouvait être réalisable.

De telles expériences étaient très simples à effectuer puisqu'il s'agissait de soumettre des couches de  $CrO_2$  épitaxiées sur  $TiO_2$  (001) à des irradiations de différentes densité d'énergie, pendant des temps variables, en interférences de 4 faisceaux puis de 3 faisceaux. Les résultats de ces différents essais sont rapportés dans le tableau 4.1 à partir desquels on constate qu'il y a un seuil d'énergie en 4 faisceaux. Le premier échantillon de ce tableau a été observé sous un microscope optique équipé d'un objectif à immersion d'huile de grossissement 100 et d'ouverture numérique de 1.4, c'est-à-dire d'une résolution de 200 à 300 nm d'après le critère de RAYLEIGH (i.e.  $d = 0.61\lambda/N.A.$ ) (figure 4.9). La raison pour utiliser un microscope optique au lieu d'un microscope électronique à balayage est que le contraste en "Z moyen" des phases  $CrO_2$  et  $Cr_2O_3$  est insuffisant et que cette transformation ne crée aucun changement topologique de surface. Malgré une résolution nettement moins bonne qu'en microscopie électronique à balayage, cette imagerie optique prouve que la phase

Configuration de l'interféromètre	Densité d'énergie par pulse	Temps d'irradiation	Diffraction optique
4 faisceaux	$60 \text{ mJ.cm}^{-2}$	3 minutes	oui, sur $\phi = 8 \text{ mm}$
4 faisceaux	$30 \text{ mJ.cm}^{-2}$	3 minutes	non
4 faisceaux	$30 \text{ mJ.cm}^{-2}$	30 minutes	non
4 faisceaux	$40 \text{ mJ.cm}^{-2}$	3 minutes	oui, sur $\phi \simeq 4 \text{ mm}$
4 faisceaux	$40 \text{ mJ.cm}^{-2}$	30 minutes	oui, sur $\phi \simeq 4 \text{ mm}$
3 faisceaux	$40 \text{ mJ.cm}^{-2}$	3 minutes	non
3 faisceaux	$40 \text{ mJ.cm}^{-2}$	1 heure	non

TAB. 4.1 – Résultats des essais d'irradiation de couches  $\text{CrO}_2$ .

d'énergie. L'explication de cette différence est que les valeurs des maxima d'énergie des réseaux d'interférences 3D et 2D ne sont pas les mêmes. En effet, d'après les équations de densité d'énergie en 4 et 3 faisceaux, le rapport des maxima d'énergie est  $6/4.5$ . La température des points chauds du réseau 3D doit par conséquent être plus élevée que celle du "nid d'abeilles" du réseau 2D.

Rappelons que l'énergie utilisable en 3 faisceaux correspond à 50% de l'énergie du faisceau primaire entrant dans l'interféromètre. Or une dernière tentative d'essai à  $50 \text{ mJ.cm}^{-2}$  par pulse en 3 faisceaux (i.e.  $100 \text{ mJ.cm}^{-2}$  par pulse pour le faisceau primaire) s'est révélée être de trop pour la colle "spéciale UV" des éléments optiques recevant les  $2/3$  de l'énergie du faisceau primaire (soit  $66 \text{ mJ.cm}^{-2}$  par pulse). La colle a brûlé!

## 4.6 Discussion et conclusion du chapitre.

L'interférence en 3 faisceaux nous a permis de vérifier que les résultats sur la photopolymérisation d'hybrides organo-minéraux s'accordent bien aux prédictions théoriques. Pour la condition de contraste d'interférence maximum, les structurations obtenues ont la particularité de présenter de fins canaux, au moins sur une épaisseur de plusieurs dizaines de microns d'après l'un de nos résultats. Or cette propriété correspond à celle recherchée dans la fabrication de cristaux photoniques 2D.

Par ailleurs, en comparant ces résultats de photopolymérisation d'hybrides organo-minéraux à ceux d'une décomposition photolytique de  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  à faible énergie nous avons confirmé que des dépôts avaient lieu par condensation au niveau des zones froides des réseaux d'interférences.

Enfin, des transformations de  $\text{CrO}_2$  localisées aux niveau des points chauds du réseau d'interférences 3D ont bien été mises en évidence, confirmant ainsi une des étapes réactionnelles de la décomposition photolytique du chlorure de chromyle.

Nous aurions bien aimé réaliser ce type de transformation par irradiation à 3 faisceaux car, dans ce cas, on peut espérer obtenir un réseau de plots ferromagnétiques polarisés en spin au niveau de FERMI où chaque plot est inséré dans une matrice isolante anti-ferromagnétique. Les propriétés physiques d'un tel échantillon seront probablement très intéressantes à étudier. Toutefois, pour tenter de nouveau cette expérience, il nous faudra auparavant trouver une solution de modification de l'interféromètre permettant un fonctionnement à plus forte densité d'énergie électromagnétique.

# Conclusion

L'objectif de ce travail de thèse était d'examiner la possibilité de réaliser une croissance de structures tri-périodiques par décomposition de précurseurs en phase gazeuse dans un champ d'interférences 3D. Comme la structuration 3D d'une résine par photopolymérisation avait été démontrée par CAMPBELL *et al.* en 2000 [33], nous avons utilisé leur technique d'interférences entre faisceaux laser.

Nous avons réussi à atteindre cet objectif. En effet, la croissance directe d'oxyde métallique organisée de façon tri-périodique, par décomposition d'une phase gazeuse dans un champ d'interférences 3D a été prouvée. L'oxyde métallique était l'oxyde de chrome  $Cr_2O_3$  issu de la décomposition photolytique du chlorure de chromyle  $CrO_2Cl_2$ . De plus comme cette décomposition était réalisée sur un substrat monocristallin de  $TiO_2$ , il a été trouvé que la structuration de  $Cr_2O_3$  présentait des relations d'orientations cristallographiques par rapport à celle du substrat. La croissance de cette structuration 3D commence par une croissance épitaxiale de l'oxyde  $CrO_2$  dont la structure cristalline est isomorphe de celle du rutile  $TiO_2$ . L'oxyde  $CrO_2$  se décompose ensuite partiellement en  $Cr_2O_3$ , lui-même cristallographiquement orienté par rapport à  $CrO_2$ . Puis une croissance de la phase  $Cr_2O_3$  se poursuit selon les modulations de densité d'énergie électromagnétique du réseau d'interférences.

Plusieurs étapes ont été nécessaires pour arriver à ce résultat :

L'objectif de la première étape était de s'assurer de la stabilité du réseau d'interférences. En effet, c'était une condition essentielle pour obtenir une croissance organisée par répétition de pulses laser. Au début de ce travail de thèse, nous disposions d'une installation expérimentale constituée d'un laser pulsé et d'un interféromètre couplé à une chambre de réaction. La conception de cette installation avait été réalisée sur la base d'une étude théorique du réseau d'interférences 3D. Nous avons donné au chapitre 1 un exposé de cette théorie, produite par DUNEAU *et al.* [37]. La stabilité du réseau d'interférences a tout d'abord été étudiée par vidéo caméra. Une modification de l'installation a été nécessaire pour obtenir la condition de stabilité du réseau d'interférences. La dimension minimale des détails de ce réseau d'interférences ainsi que son homogénéité spatiale a fait l'objet d'une étude en photopolymérisation d'hybrides organo-minéraux. Nous avons observé que la résolution de certains détails ainsi que l'homogénéité superficielle des échantillons polymérisés sont excellentes. Cette étude s'est par ailleurs révélée être extrêmement intéressante pour essayer de fabriquer des cristaux photoniques de grandes dimensions. Toutefois, notre objectif dans ce domaine était peut-être trop ambitieux. Des matériaux composites structurés 3D, de grandes dimensions et sans fissure, ont bien été obtenus, mais ceux-ci présentaient aussi un fort gradient de polymérisation au travers de leur épaisseur. Quelques produits intéressants ont quand même été obtenus, en particulier des couches minces structurées, formées principalement d'oxydes de silicium et

de titane qui pourraient entrer dans des procédés de fabrication d'éléments optiques ou opto-électroniques [17–21].

L'objectif de la deuxième étape a été de choisir la réaction de décomposition en phase gazeuse à tester. Initialement, le projet était de réaliser la décomposition thermique d'un précurseur gazeux. Dans ce cas, l'effet thermique devait résulter uniquement d'une absorption d'énergie électromagnétique par le substrat. Mais différents essais n'ont donné aucun dépôt. Par ailleurs nous avons constaté une dégradation de l'interféromètre qui ne pouvait pas résister à un fonctionnement sous une trop forte densité d'énergie. Nous nous sommes alors repliés sur une réaction de décomposition photolytique, c'est-à-dire la possibilité de dissocier des molécules de précurseur adsorbées à la surface d'un substrat, grâce à l'énergie du photon (i.e.  $3.5 \text{ eV}$  pour l'UV à  $355 \text{ nm}$ ).

La troisième étape a été d'étudier les conditions expérimentales de la décomposition photolytique du chlorure de chromyle. Les valeurs des paramètres à définir étaient les pressions partielles et les débits du précurseur dans la chambre, la pression totale de l'enceinte ainsi que la nature du substrat et sa température.

La quatrième et dernière étape a été de comprendre par quels processus de transformation le produit est obtenu, suite à des caractérisations d'échantillons par diffraction des rayons X et microscopie électronique. Nous avons déjà mentionné que la croissance impliquait la transformation partielle d'une couche monocristalline de  $\text{CrO}_2$  en  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ; la phase  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  présente des relations d'orientations cristallographiques avec  $\text{CrO}_2$ . Cette transformation a été vérifiée expérimentalement en irradiant une couche  $\text{CrO}_2$  dans le réseau d'interférences. Nous avons montré qu'il y a une formation d'îlots, très probablement de phase  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , arrangés en réseau hexagonal dans la couche monocristalline de  $\text{CrO}_2$ .

Remarquons cependant que l'organisation tri-périodique du dépôt de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  n'a été obtenue qu'à partir d'une densité de puissance par pulse laser de  $8 \times 10^6 \text{ Watt.cm}^{-2}$ . Or malgré le ré-assemblage du premier cube séparateur de faisceaux par adhésion moléculaire, nous avons constaté que la colle "spéciale UV" d'un deuxième cube exposé aux  $2/3$  de la densité de puissance nominale, se détériorait à  $6.6 \times 10^6 \text{ Watt.cm}^{-2}$  (i.e. pour une densité nominale de  $10^7 \text{ Watt.cm}^{-2}$ ). Il nous semble par conséquent que le mode d'assemblage de plusieurs éléments optiques (cubes et lames de retard  $\lambda/2$  fixes) devra être modifié si l'on veut réaliser des expériences à des densités d'énergie plus élevées. En effet, compte tenu de nos présents résultats, une augmentation de la densité d'énergie devrait permettre d'obtenir des produits de meilleure qualité et peut-être, à une vitesse de croissance plus rapide. Notre projet de fabrication d'un réseau hexagonal de domaines  $\text{CrO}_2$  cristallographiquement orientées et insérés dans une matrice  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  par irradiation en 3 faisceaux, devrait être alors réalisable. Précisons que l'énergie maximale délivrée par le laser est comprise entre  $50$  et  $65 \text{ mJ}$  par pulse, en fonction de l'état des lampes flash et de l'alignement des divers composants du laser. Comme les lentilles de l'expandeur de faisceau peuvent être changées pour réduire le diamètre du faisceau de  $8$  à  $6 \text{ mm}$ , une densité de puissance maximale par pulse de l'ordre de  $2 \times 10^7 \text{ Watt.cm}^{-2}$  sera utilisable.

# Bibliographie

- [1] E. YABLONOVITCH, *Physical Review Letters* **58**, 2059 (1987).
- [2] S. JOHN, *Physical Review Letters* **58**, 2486 (1987).
- [3] E. YABLONOVITCH, *Journal of the Optical Society of America B* **10**, 283 (1993).
- [4] K. M. HO, C. T. CHAN, and C. M. SOUKOULIS, *Physical Review Letters* **65** (1990).
- [5] R. D. MEADE, K. D. BROMMER, A. M. RAPPE, and J. D. JOANNOPOULOS, *Applied Physics Letters* **61**, 495 (1992).
- [6] R. D. MEADE, A. M. RAPPE, K. D. BROMMER, J. D. JOANNOPOULOS, and O. L. ALERHAND, *Physical Review B* **48**, 8434 (1993), Erratum : *ibid.*, vol. 55, p. 15942 (1997).
- [7] S. JOHN, Preface, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2006.
- [8] K. BUSCH, M. DIEM, M. FRANK, A. GARCIA-MARTIN, F. HAGMANN, D. HERMANN, S. MINGALEEV, S. PEREIRA, M. SCHILLINGER, and L. TKESHELASHVILI, On the Solid-State Theoretical Description of Photonic Crystals, in *Photonic Crystals, Advances in design, fabrication and characterization*, edited by K. BUSCH, S. LÖLKES, R. B. WEHRSPORN, and H. FÖLL, pp. 1–22, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2006.
- [9] G. BOEDECKER, C. HENKEL, C. HERMANN, and O. HESS, Spontaneous Emission in Photonic Structures : Theory and Simulation, in *Photonic Crystals, Advances in design, fabrication and characterization*, edited by K. BUSCH, S. LÖLKES, R. B. WEHRSPORN, and H. FÖLL, pp. 23–42, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2006.
- [10] T. MEIER and S. W. KOCH, Semiconductor Optics in Photonic Crystal Structures, in *Photonic Crystals, Advances in design, fabrication and characterization*, edited by K. BUSCH, S. LÖLKES, R. B. WEHRSPORN, and H. FÖLL, pp. 43–62, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2006.
- [11] R. B. WEHRSPORN, J. SCHILLING, J. CHOI, Y. LUO, S. MATTHIAS, S. L. SCHWEIZER, F. MÜLLER, U. GÖSELE, S. LÖLKES, S. LANGA, J. CARSTENSEN, and H. FÖLL, Electrochemically-Prepared 2D and 3D Photonic Crystals, in *Photonic Crystals, Advances in design, fabrication and characterization*, edited by K. BUSCH, S. LÖLKES, R. B. WEHRSPORN, and H. FÖLL, pp. 63–84, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2006.
- [12] M. EGEN, R. ZENTEL, P. FERRAND, S. EIDEN, G. MARET, and F. CARUSO, Preparation of 3D Photonic Crystals from Opals, in *Photonic Crystals, Advances in design, fabrication and characterization*, edited by K. BUSCH, S. LÖLKES, R. B. WEHRSPORN, and H. FÖLL, pp. 109–131, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2006.

- [13] A. BLANCO, K. BUSCH, M. DEUBEL, C. ENKRICH, G. VON FREYMAN, M. HERMATSCHWEILER, W.-P. KOCH, S. LINDEN, D. C. MEISEL, and M. WEGENER, Three-Dimensional Lithography of Photonic Crystals, in *Photonic Crystals, Advances in design, fabrication and characterization*, edited by K. BUSCH, S. LÖLKES, R. B. WEHRSPORN, and H. FÖLL, pp. 153–173, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2006.
- [14] A. CHRIST, S. LINDEN, T. ZENTGRAF, K. SCHUBERT, D. NAU, S. G. TIKHODEEV, N. A. GIPPIUS, J. KUHL, F. SCHINDLER, A. W. HOLLEITNER, J. STEHR, J. CREWETT, J. LUPTON, T. KLAR, U. SCHERF, J. FELDMANN, C. DAHMEN, G. VON PLESSEN, and H. GIESSEN, Optical Properties of Planar Metallo-Dielectric Photonic Crystals, in *Photonic Crystals, Advances in design, fabrication and characterization*, edited by K. BUSCH, S. LÖLKES, R. B. WEHRSPORN, and H. FÖLL, pp. 85–108, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2006.
- [15] S. G. ROMANOV, N. GAPONIK, A. EYCHMÜLLER, A. L. ROGACH, V. G. SOLOVYEV, D. N. CHIGRIN, and C. M. S. TORRES, Light Emitting Opal-Based Photonic Crystal Heterojunctions, in *Photonic Crystals, Advances in design, fabrication and characterization*, edited by K. BUSCH, S. LÖLKES, R. B. WEHRSPORN, and H. FÖLL, pp. 132–152, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2006.
- [16] H.-S. KITZEROW and J.-P. REITHMAIER, Tunable Photonic Crystals Using Liquid Crystals, in *Photonic Crystals, Advances in design, fabrication and characterization*, edited by K. BUSCH, S. LÖLKES, R. B. WEHRSPORN, and H. FÖLL, pp. 174–197, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2006.
- [17] V. SANDOGHDAR, B. BUCHLER, P. KRAMPFER, S. GÖTZINGER, O. BENSON, and M. KAFESAKI, Scanning Near-Field Optical Studies of Photonic Devices, in *Photonic Crystals, Advances in design, fabrication and characterization*, edited by K. BUSCH, S. LÖLKES, R. B. WEHRSPORN, and H. FÖLL, pp. 215–237, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2006.
- [18] J. KIRCHHOF, J. KOBELKE, K. SCHUSTER, H. BARTELT, R. ILIEW, C. ETRICH, and F. LEDERER, Photonic Crystal Fibers, in *Photonic Crystals, Advances in design, fabrication and characterization*, edited by K. BUSCH, S. LÖLKES, R. B. WEHRSPORN, and H. FÖLL, pp. 266–288, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2006.
- [19] R. B. WEHRSPORN, S. L. SCHWEIZER, J. SCHILLING, T. GEPPERT, C. JAMOIS, R. GLATTHAAR, P. HAHN, A. FEISST, and A. LAMBRECHT, Application of Photonic Crystals for Gas Detection and Sensing, in *Photonic Crystals, Advances in design, fabrication and characterization*, edited by K. BUSCH, S. LÖLKES, R. B. WEHRSPORN, and H. FÖLL, pp. 238–246, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2006.
- [20] M. KAMP, T. HAPP, S. MAHNKOPF, A. FORCHEL, S. ANAND, and G.-H. DUAN, Photonic Crystal Based Active Optoelectronic Devices, in *Photonic Crystals, Advances in design, fabrication and characterization*, edited by K. BUSCH, S. LÖLKES, R. B. WEHRSPORN, and H. FÖLL, pp. 329–346, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2006.
- [21] R. MÄRZ, S. BURGER, S. GOLKA, A. FORCHEL, C. HERMANN, C. JAMOIS, D. MICHAELIS, and K. WANDEL, Planar High Index-Contrast Photonic Crystals for Telecom Applications, in *Photonic Crystals, Advances in design, fabrication and characterization*, edited by K. BUSCH, S. LÖLKES, R. B. WEHRSPORN, and H. FÖLL, pp. 308–328, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2006.

- [22] T. F. KRAUSS and R. M. DE LA RUE, *Progress in Quantum Electronics* **23**, 51 (1999).
- [23] Y. A. VLASOV, X.-Z. BO, J. C. STURM, and D. J. NORRIS, *Nature* **414**, 289 (2001).
- [24] A. POLMANN and P. WILTJUS, *MRS Bull.* **26**, 608 (2001).
- [25] V. L. COLVIN, *Material Research Society Bulletin* **26**, 637 (2001).
- [26] H. S. SOZUER, J. W. HAUS, and R. INGUVA, *Phys. Rev. B* **45**, 13962 (1992).
- [27] V. BERGER, O. GAUTHIER-LAFAYE, and E. COSTARD, *Journal of Applied Physics* **82**, 60 (1997).
- [28] I. B. DIVLIANSKY, A. SHISHIDO, I. C. KHOO, T. S. MAYER, D. PENNA, S. NISHIMURA, C. D. KEATING, and T. E. MALLOUK, *Applied Physics Letters* **79**, 3392 (2001).
- [29] H. B. SUN, S. MATSUO, and H. MISAWA, *Applied Physics Letters* **74**, 786 (1999).
- [30] J. SERBIN, A. EGBERT, A. OSTENDORF, B. N. CHICHKOV, R. HOUBERTZ, G. DOMMANN, J. SCHULZ, C. CRONAUER, L. FREHLICH, and M. POPALL, *Optics Letters* **28**, 301 (2003).
- [31] K. AOKI, H. T. MIYAZAKI, H. HIRAYAMA, K. INOSHITA, T. BABA, N. SHINYA, and Y. AOYAGI, *Applied Physics Letters* **81**, 3122 (2002).
- [32] O. TOADER and S. JOHN, *Science* **292**, 1133 (2001).
- [33] M. CAMPBELL, D. N. SHARP, M. T. HARRISON, R. G. DENNING, and A. J. TURBERFIELD, *Nature* **404**, 53 (2000).
- [34] D. N. SHARP, M. CAMPBELL, E. R. DEDMAN, M. T. HARRISON, R. G. DENNING, and A. J. TURBERFIELD, *Optical and Quantum Electronics* **34**, 3 (2002).
- [35] Y. V. MIKLYAEV, D. C. MEISEL, A. BLANCO, G. VON FREYMAN, K. BUSCH, W. KOCH, C. ENKRICH, M. DEUBEL, and M. WEGENER, *Applied Physics Letters* **82**, 1284 (2003).
- [36] J. M. SHAW, J. D. GELORME, N. C. LABIANCA, W. E. CONLEY, and S. J. HOLMES, *IBM Journal of Research and Development* **41**, 81 (1997).
- [37] M. DUNEAU, F. DELYON, and M. AUDIER, *Journal of Applied Physics* **96**, 2428 (2004).
- [38] POV-RAY, Persistence of Vision (TM) Raytracer, Persistence of Vision Pty. Ltd., Williamstown, Victoria, Australia, <http://www.povray.org/>, 2004.
- [39] SMI, 2.1.2 by Satimage, copyright 2004 Satimage-software.
- [40] SMILE, 3.2.0b (build 386) full edition by Satimage-software, Copyright 2007 Satimage-software.
- [41] J. LIVAGE, M. HENRY, and C. SANCHEZ, *Progress in Solid State Chemistry* **18**, 259 (1988).
- [42] J. LIVAGE, C. SANCHEZ, and F. BABONNEAU, *Chemistry of advanced materials : An overview.*, L.V. Interrande & M.J. Hampden-Smith. 389, 1998.
- [43] M. YOSHIMURA and J. LIVAGE, *MRS Bull.* **25**, 12 (2000).
- [44] C. SANCHEZ, B. JULIAN, P. BELLEVILLE, and M. POPALL, *Journal of Materials Chemistry* **15**, 3559 (2005).



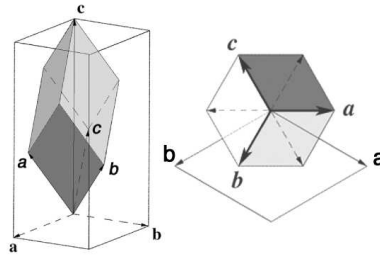
- [45] H. SCHMIDT, H. KRUG, R. KASEMANN, and F. TIEFENSEE, Development of optical waveguides by sol-gel techniques for laser patterning, volume 1590, p. 36, SPIE, 1991.
- [46] K. SARAVANAMUTTU, C. BLANFORD, D. SHARP, E. DEDMAN, A. TURBERFIELD, and R. DENNING, *Chemistry of Materials* **15**, 2301 (2003).
- [47] J. BRINCKER and G. SCHERER, *Sol-gel science, The physics and chemistry of sol-gel processing*, Academic Press, 1990.
- [48] M. A. FARDAD, O. V. MISHECHKIN, and M. FALLAHI, *Journal of Lightwave Technology* **19**, 84 (2001).
- [49] O. SOPPERA, C. CROUTXE-BARGHORN, and D. J. LOUGNOT, *New Journal of Chemistry* **25**, 1006.
- [50] J. SERBIN, A. OVSIAKOV, and B. CHICHKOV, *Optics Express* **12**, 5221 (2004).
- [51] C. F. BOHREN and D. R. HUFFMAN, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2004.
- [52] H. KRUG, F. TIEFENSEE, P. W. OLIVEIRA, and H. K. SCHMIDT, Organic-inorganic composite materials : optical properties of laser-patterned and protective-coated waveguides, in *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, volume 1758, p. 448, San Diego, CA, USA, 1992, SPIE.
- [53] G. KICKELBICK and U. SCHUBERT, *Monatshefte für Chemie / Chemical Monthly* **132**, 13 (2001).
- [54] A. POMOGAILO, *Colloid Journal* **67**, 658 (2005).
- [55] O. SOPPERA, C. CROUTXÈ-BARGHORN, C. CARRÈ, and D. BLANC, *Applied Surface Science* **186**, 91 (2002).
- [56] C. E. HOYLE, C. H. CHANG, and M. A. TRAPP, *Macromolecules* **22**, 3607 (1989).
- [57] A. HODROJ, O. CHAIX-PLUCHERY, M. AUDIER, U. GOTTLIEB, and J.-L. DESCHANVRES, *Journal of Materials Research* **3**, 755 (2008).
- [58] M. MODREANU, E. APERATHITIS, M. ANDROULIDAKI, M. AUDIER, and O. CHAIX-PLUCHERY, *Optical Materials* **27**, 1020 (2005).
- [59] H. SEGAWA, N. ABRAMS, T. E. MALLOUK, I. DIVLIANSKY, and T. S. MAYER, *Journal of the American Ceramic Society* **89**, 3507 (2006).
- [60] H. SEGAWA, K. TATEISHI, Y. ARAI, K. YOSHIDA, and H. KAJI, *Thin Solid Films* **466**, 48 (2004).
- [61] H. SEGAWA, S. MATSUO, and H. MISAWA, *Applied Physics A : Materials Science & Processing* **79**, 407 (2004).
- [62] H. SEGAWA, S. ADACHI, Y. ARAI, and K. YOSHIDA, *Journal of the American Ceramic Society* **86**, 761 (2003).
- [63] P. MURAOKA, D. BYUN, and J. I. ZINK, *Coordination Chemistry Reviews* **208**, 193 (2000).
- [64] H. S. COLE, Y. S. LIU, J. W. ROSE, and R. GUIDA, *Applied Physics Letters* **53**, 2111 (1988).
- [65] G. E. BUONO-CORE, M. TEJOS, J. LARA, F. AROS, and R. H. HILL, *Materials Research Bulletin* **34**, 2333 (1999).
- [66] I. P. HERMAN, *Chemical Reviews* **89**, 1323 (1989).

- [67] N. GOLDBERG and B. S. AULT, *Journal of Molecular Structure* **749**, 84 (2005).
- [68] T. DUNN and A. FRANCIS, *Journal of Molecular Spectroscopy* **25**, 86 (1968).
- [69] D. J. EHRLICH, C. ARNONE, and M. ROTHSCHILD, Method and apparatus for photodeposition of films on surfaces, 1987, patent n° 4668528.
- [70] D. J. EHRLICH and M. ROTHSCHILD, Method and apparatus for photodeposition of films on surfaces, 1988, patent n° 4748045.
- [71] R. HALONBRENNER, J. R. HUBER, U. WOLD, and H. H. GUNTARD, *Journal of Physical Chemistry* **72**, 3929 (1968).
- [72] N. L. OWEN, R. BHATNAGAR, and W. A. GUILLORY, *Chemical Physics* **93**, 485 (1985).
- [73] C. ARNONE, M. ROTHSCHILD, J. G. BLACK, and D. J. EHRLICH, *Applied Physics Letters* **48**, 1018 (1986).
- [74] B. KUBOTA, *Journal of the American Ceramic Society* **44**, 239 (1961).
- [75] L. RANNO, A. BARRY, and J. M. D. COEY, Production and magnetotransport properties of CrO<sub>2</sub> films, volume 81, p. 5774, Atlanta, Georgia (USA), 1997, AIP.
- [76] J. M. D. COEY, A. E. BERKOWITZ, L. BALCELLS, F. F. PUTRIS, and A. BARRY, *Physical Review Letters* **80** (1998).
- [77] Y. JI, G. J. STRIJKERS, F. Y. YANG, C. L. CHIEN, J. M. BYERS, A. ANGUELOUCH, G. XIAO, and A. GUPTA, *Physical Review Letters* **86** (2001).
- [78] W. J. DESISTO, P. R. BROUSSARD, T. F. AMBROSE, B. E. NADGORN, and M. S. OSOFSKY, *Applied Physics Letters* **76**, 3789 (2000).
- [79] Y. N. CHO and W. J. DESISTO, *Chemical Vapor Deposition* **9**, 121 (2003).
- [80] R. C. DEVRIES, *Materials Research Bulletin* **1**, 83 (1966).
- [81] S. ISHIBASHI, T. NAMIKAWA, and M. SATOU, *Materials Research Bulletin* **14**, 51 (1979).
- [82] A. BARRY, J. M. D. COEY, L. RANNO, and K. OUNADJELA, Evidence for a gap in the excitation spectrum of CrO<sub>2</sub>, volume 83, pp. 7166–7168, San Francisco, California (USA), 1998, AIP.
- [83] T. HAHN, Space group symmetry, in *International tables for crystallography*, edited by T. HAHN, volume A, D. Reidel publishing company, 1983.
- [84] N. A. FREY, S. SRINATH, H. SRIKANTH, M. VARELA, S. PENNYCOOK, G. X. MIAO, and A. GUPTA, *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* **74**, 024420 (2006).
- [85] R. K. ZHENG, H. LIU, Y. WANG, and X. X. ZHANG, *Applied Physics Letters* **84**, 702 (2004).
- [86] R. E. NEWNHAM and Y. M. DE HAAN, *Zeitschrift für Kristallographie* **117**, 235 (1962).
- [87] R. W. G. WYCKOFF, *Crystal Structures*, volume 1, pp. 239–444, Interscience Publishers, New York, 1963.
- [88] MOLVIEW, J. M. Cense, ENSCP, Paris (France), Copyright 1991-1998.



## Annexe A

# Changement de base hexagonal - rhomboédrique.



Les relations entre les vecteurs de base des deux systèmes de maille sont :

$$\begin{aligned} \vec{a}_h &= \vec{a}_r - \vec{c}_r & \vec{a}_r &= \frac{1}{3}\vec{a}_h - \frac{1}{3}\vec{b}_h + \frac{1}{3}\vec{c}_h \\ \vec{b}_h &= -\vec{a}_r + \vec{b}_r & \text{ou } \vec{b}_r &= \frac{1}{3}\vec{a}_h + \frac{2}{3}\vec{b}_h + \frac{1}{3}\vec{c}_h \\ \vec{c}_h &= \vec{a}_r + \vec{b}_r + \vec{c}_r & \vec{c}_r &= -\frac{2}{3}\vec{a}_h - \frac{1}{3}\vec{b}_h + \frac{1}{3}\vec{c}_h \end{aligned}$$

Pour un point M repéré par un vecteur  $O\vec{M}$ , on a :

$$\begin{aligned} x_m\vec{a}_h + y_m\vec{b}_h + z_m\vec{c}_h &= x_m(\vec{a}_r - \vec{c}_r) + y_m(-\vec{a}_r + \vec{b}_r) + z_m(\vec{a}_r + \vec{b}_r + \vec{c}_r) \\ &= (x_m - y_m + z_m)\vec{a}_r + (y_m + z_m)\vec{b}_r + (-x_m + z_m)\vec{c}_r \end{aligned}$$

ou

$$\begin{aligned} X_m\vec{a}_r + Y_m\vec{b}_r + Z_m\vec{c}_r &= X_m\left(\frac{1}{3}\vec{a}_h - \frac{1}{3}\vec{b}_h + \frac{1}{3}\vec{c}_h\right) + Y_m\left(\frac{1}{3}\vec{a}_h + \frac{2}{3}\vec{b}_h + \frac{1}{3}\vec{c}_h\right) + Z_m\left(-\frac{2}{3}\vec{a}_h - \frac{1}{3}\vec{b}_h + \frac{1}{3}\vec{c}_h\right) \\ &= \frac{1}{3}(X_m + Y_m - 2Z_m)\vec{a}_h + \frac{1}{3}(-X_m + 2Y_m - Z_m)\vec{b}_h + \frac{1}{3}(-X_m + Y_m + Z_m)\vec{c}_h \end{aligned}$$

D'où les matrices permettant d'obtenir les coordonnées du point dans le système rhomboédrique ou le système hexagonal :

$$\begin{pmatrix} X_m \\ Y_m \\ Z_m \end{pmatrix}_R = \begin{pmatrix} 1 & \bar{1} & 1 \\ 0 & 1 & 1 \\ \bar{1} & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_m \\ y_m \\ z_m \end{pmatrix}_H \quad \text{ou} \quad \begin{pmatrix} x_m \\ y_m \\ z_m \end{pmatrix}_H = \frac{1}{3} \begin{pmatrix} 1 & 1 & \bar{2} \\ \bar{1} & 2 & \bar{1} \\ \bar{1} & 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X_m \\ Y_m \\ Z_m \end{pmatrix}_R$$

## Transformation des paramètres de maille.

D'après la figure ci-dessus, le vecteur  $\mathbf{b}$  du rhomboédrique se projette au tiers de l'axe  $\mathbf{c}$  et au  $\frac{2}{3}$  de la hauteur d'un triangle équilatéral de la base  $\mathbf{ab}$  du système hexagonal.

On en déduit que les paramètres  $a_r$  et  $\alpha_r$  sont :

$$a_r = \sqrt{\frac{c_h^2 + 3a_h^2}{9}}$$

et

$$\alpha_r = 2 \cdot \arcsin \left( a_h / 2 \sqrt{\frac{c_h^2 + 3a_h^2}{9}} \right)$$

$h$	$k$	$j$	$l$	$h$	$k$	$l$	$d_{hkl}(\text{Å})$	$2\theta(^{\circ})$	$I(\%)$
0	1	-1	2	1	1	0	3.6305144	24.5	73
-1	0	1	4	2	1	1	2.6649792	33.602	100
1	1	-2	0	-1	0	1	2.4793799	36.201	93
0	0	0	6	2	2	2	2.2657001	39.752	7
1	1	-2	3	2	1	0	2.1750796	41.482	35
2	0	-2	2	2	0	0	2.0474732	44.199	6
0	2	-2	4	2	2	0	1.81525	50.219	38
1	1	-2	6	3	2	1	1.67254	54.846	87
2	1	-3	1	2	0	-1	1.61168	57.103	1
1	2	-3	2	2	1	-1	1.57874	58.408	7
2	1	-3	4	3	1	0	1.46466	63.461	28
3	0	-3	0	-1	-1	2	1.43147	65.111	39
-1	0	1	10	4	3	3	1.29603	72.933	14
1	1	-2	9	4	3	2	1.28994	73.333	6
2	2	-4	0	-2	0	2	1.23968	76.832	9
3	0	-3	6	3	3	0	1.21017	79.066	6
2	2	-4	3	3	1	-1	1.19574	80.211	1
3	1	-4	2	3	0	-1	1.17318	82.081	4
0	2	-2	10	4	4	2	1.14857	84.235	7
0	0	0	12	4	4	4	1.13285	85.682	2
1	3	-4	4	3	2	-1	1.12402	86.519	7
2	2	-4	6	4	2	0	1.08753	90.193	13
0	4	-4	2	2	2	-2	1.06045	93.168	1
2	1	-3	10	5	3	2	1.04218	95.313	1
1	1	-2	12	5	4	3	1.03038	96.763	1
4	0	-4	4	4	0	0	1.02373	97.604	2

TAB. A.1 – Correspondance des indexations de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  dans les deux systèmes de maille hexagonale et rhomboédrique pour un spectre de poudre.

## Annexe B

### Structures atomiques $CrO_2$ et $Cr_2O_3$ .

D'après les données cristallographiques sur les composés  $CrO_2$  et  $Cr_2O_3$  [86,87] rapportées dans le tableau B.1, les arrangements des motifs octaédriques  $CrO_6$  dans les mailles correspondantes ont été représentées sur la figure B.1 à l'aide du logiciel de cristallographie "MOLVIEW" [88]. Les octaèdres, presque parfaits de la phase quadratique  $CrO_2$  sont liés entre eux par des sommets et des arêtes ; par exemple une translation entière de la maille suivant  $z$  montrera sur la figure que les deux octaèdres aux centres des 2 mailles sont reliés par une arête. Les octaèdres de la phase rhomboédrique  $Cr_2O_3$  sont quant à eux liés par des sommets, des arêtes et faces triangulaires.

$CrO_2$ type rutile			$Cr_2O_3$ type saphir		
$a = 4.421\text{Å}$		$\alpha = 90^\circ$	$a = 5.36004\text{Å}$		$\alpha = 55.1058^\circ$
$b = a$		$\beta = 90^\circ$	$b = a$		$\beta = 55.1058^\circ$
$c = 2.916\text{Å}$		$\gamma = 90^\circ$	$c = a$		$\gamma = 55.1058^\circ$
Groupe d'espace : $P4_2/mnm$ n°136			Groupe d'espace : $R\bar{3}c$ n°167		
Positions atomiques					
$2a$	Cr	0, 0, 0	$4c$	Cr	0.3521, 0.3521, 0.3521
$4f$	O	0.3053, 0.3053, 0	$6e$	O	0.9435, 0.5565, $\frac{1}{4}$

TAB. B.1 – Données sur les structures de  $CrO_2$  et  $Cr_2O_3$ .

Étant donné les relations d'orientations cristallographiques observées entre la phase  $CrO_2$  en épitaxie sur la plan (001) d'un substrat monocristallin de  $TiO_2$  et la phase  $Cr_2O_3$  aux paragraphes 3.2.6.1 et 3.2.6.2 , c'est-à-dire :

$$[100]_{Rutile} \parallel [10\bar{1}]_{Saphir}$$

$$[010]_{Rutile} \parallel [111]_{Saphir}$$

$$[001]_{Rutile} \parallel [1\bar{2}1]_{Saphir}$$

Nous avons examiné si une épitaxie entre les plans (001) de  $CrO_2$  et ( $1\bar{2}1$ ) de  $Cr_2O_3$  était à envisager. D'après les arrangements des octaèdres  $CrO_6$  dans ces plans, représentés en couleurs renforcées sur la figure B.2, on peut constater que cette épitaxie ne peut pas être réalisée.

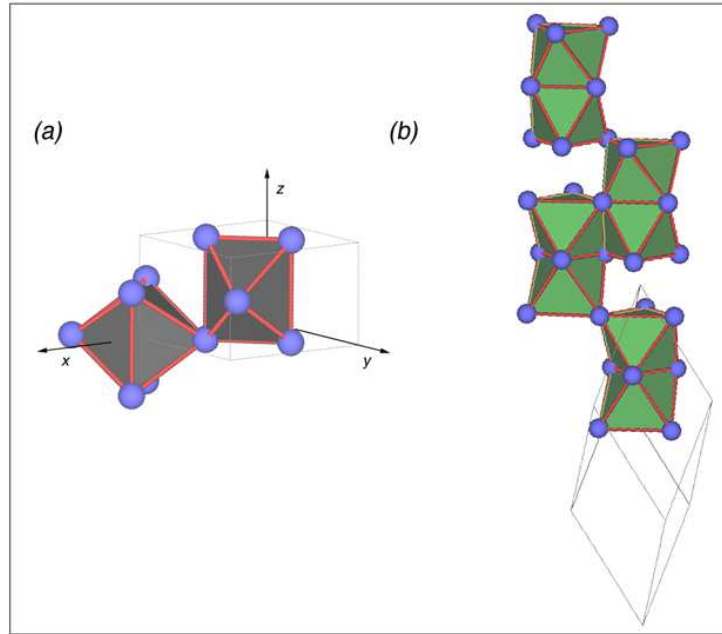


FIG. B.1 – Arrangements des motifs octaédriques  $CrO_6$  dans les mailles quadratique de  $CrO_2$  et rhomboédrique de  $Cr_2O_3$ .

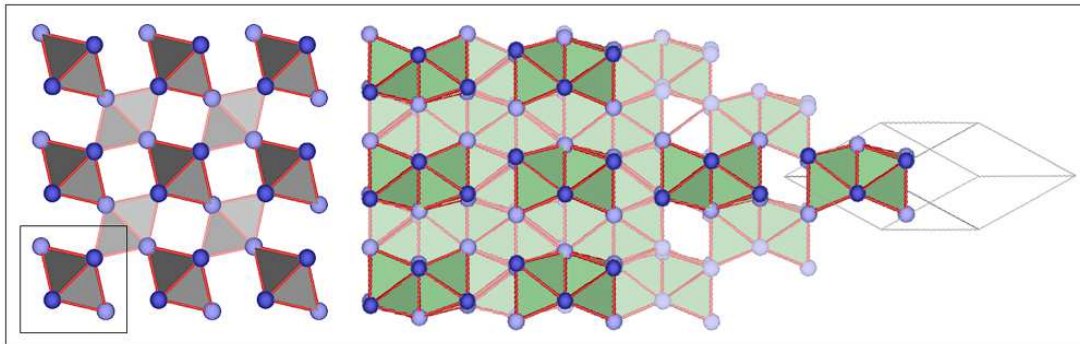


FIG. B.2 – Comparaison des arrangements d'octaèdres dans les plans  $(001)$  de  $CrO_2$  et  $(\bar{1}21)$  de  $Cr_2O_3$ .

Les relations d'orientations cristallographiques entre phases  $CrO_2$  et  $Cr_2O_3$  avaient été déterminées par ZHENG *et al.* [85], en 2004, sur des poudres commerciales de  $CrO_2$  constituées de particules de morphologie aciculaire sur lesquelles une couche de  $Cr_2O_3$  se forme naturellement. Nous avons recopié sur la figure B.3 leurs images de microscopie électronique à transmission. L'image de gauche montre la forme aciculaire des particules de  $CrO_2$  ainsi que le diagramme de diffraction correspondant, indexé dans le système de maille quadratique. L'image haute résolution de droite montre des systèmes de franges de réseaux différents pour les deux phases, surtout dans la partie supérieure de l'image et, en encart, les transformées de FOURIER de ces réseaux de franges. Ceux-ci sont indexés comme correspondant à un axe de zone  $[100]$  de la structure quadratique de  $CrO_2$  et un axe de zone  $[001]$  (correspondant à  $[111]$  dans le système rhomboédrique) de la phase  $Cr_2O_3$ . D'autre part, l'axe horizontal de l'aiguille  $CrO_2$  est parallèle à l'axe d'ordre 4. Il suffit pour cela de sommer les vecteurs de diffraction  $011$  et  $0\bar{1}1$ . Cet axe  $[001]$  d'ordre 4 est parallèle à un vecteur de diffraction  $[\bar{3}30]$  de la structure  $Cr_2O_3$  (correspondant à une direction  $[1\bar{2}1]$  dans le repère rhomboédrique). La troisième relation se détermine soit à

partir du parallélisme des vecteurs de diffraction  $[020]$  de  $CrO_2$  et  $[110]$  de  $Cr_2O_3$  ou par des produits vectoriels entre les directions des 2 premières relations.

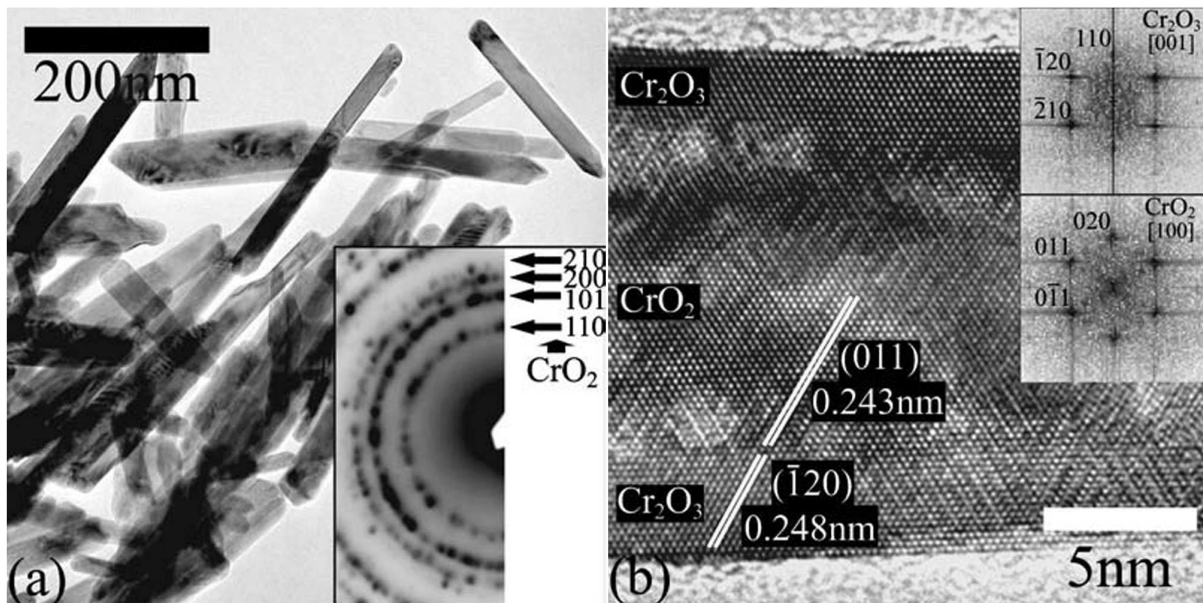


FIG. B.3 – *Reproduction des images de microscopie électronique à transmission obtenues par ZHENG et al. [85].*

Même si ces relations d'orientations ne font aucun doute, il semble que le réseau de franges de  $CrO_2$  présente des défauts qui pourraient être dûs à une détérioration partielle de la structure sous le faisceau d'électrons. Toutefois, il y a une autre interprétation. L'interface entre  $CrO_2$  et  $Cr_2O_3$  ne semblant pas être définie par un plan particulier, on ne peut donc pas conclure à une relation d'épitaxie mais seulement à des relations d'orientations cristallographiques. Nous aurions été intéressé par d'autres images haute résolution selon le même axe de zone  $[100]$  pour voir si la phase  $Cr_2O_3$  présente une deuxième orientation (c'est-à-dire d'axe de zone  $[1\bar{2}1]$  dans le rhomboédrique) mais ces auteurs n'ont publié que cette image.

Remarquons que dans la partie inférieure gauche de l'image, le réseau de franges est aussi typique d'un axe de zone ternaire de  $Cr_2O_3$  tandis que sur la partie inférieure droite on pourrait penser qu'il n'y a pas de phase  $Cr_2O_3$ . Or un examen plus attentif semble indiquer qu'il y a une couche de  $Cr_2O_3$  et que son orientation correspond probablement à une orientation d'axe de zone  $[1\bar{2}1]$ . Comme nous pensons qu'une couche de  $Cr_2O_3$  entoure complètement l'aiguille de  $CrO_2$  (peut-être de section circulaire), on doit dans ce cas considérer que les franges de  $CrO_2$  sont superposées à des réseaux de franges de la phase  $Cr_2O_3$  située au-dessus et en dessous de l'âme de l'aiguille  $CrO_2$ . Une telle superposition doit entraîner des réseaux de franges de moiré entre 3 réseaux, qui compte tenu des différentes relations d'orientations spécifiques entre les structures, peuvent être simulés a priori. Nous ne l'avons pas encore fait.

Un dernier point de commentaire est relatif aux joints de domaines  $CrO_2$  qui doivent exister dans une couche  $CrO_2$  fabriquée selon la méthode de RANNO *et al.* [75]. En effet, puisqu'une couche de  $Cr_2O_3$  se forme naturellement à la surface de  $CrO_2$ , il n'est pas improbable qu'une telle couche se forme dès le début de croissance de  $CrO_2$  sur un substrat de  $TiO_2$  (001) ou (110). Dans ce cas, les germes ou îlots de  $CrO_2$  seraient recouvert d'un film superficiel de  $Cr_2O_3$  qui se déplacerait selon les directions de croissance radiale et



longitudinale des aiguilles. Des joints de domaine, créés lorsque les aiguilles arrivent en contact, seraient simplement dûs à des sandwiches de films  $Cr_2O_3$ . Notons que cette hypothèse est en accord avec la plus grande résistivité de couches  $CrO_2$  sur  $TiO_2$  (001) que sur  $TiO_2$  (100) ou (110) car l'axe des aiguilles étant toujours parallèle à l'axe d'ordre 4, la densité des joints de domaine est plus élevée sur une couche (001) [82].



## Croissance d'oxyde métallique par photolyse dans un réseau d'interférences 3D.

---

L'objectif de ce travail de thèse était d'examiner la possibilité de réaliser une croissance des structures tri-périodiques par décomposition d'une phase gazeuse dans un champ d'interférences 3D. La croissance directe de l'oxyde de chrome  $Cr_2O_3$  organisée de façon tri-périodique a été prouvée. Celle-ci a lieu par décomposition photolytique du chlorure de chromyle  $CrO_2Cl_2$ . De plus, comme cette décomposition a été réalisée sur un substrat monocristallin de  $TiO_2$ , il a été trouvé que la structuration de  $Cr_2O_3$  présentait des relations d'orientations cristallographiques par rapport à celle du substrat. Le processus commence par une croissance épitaxiale de l'oxyde  $CrO_2$  de structure cristalline isomorphe de celle du rutile  $TiO_2$ . L'oxyde se décompose ensuite partiellement en  $Cr_2O_3$ , lui-même cristallographiquement orienté par rapport à  $CrO_2$ . Puis une croissance de la phase  $Cr_2O_3$  se poursuit selon les modulations de densité d'énergie électromagnétique du réseau d'interférences.

Ce manuscrit contient aussi un rappel de la théorie du réseau d'interférences, la description du montage expérimental et la vérification de la stabilité et de sa résolution par photopolymérisation d'hybrides organo-minéraux. Une étude sur l'influence des différents paramètres de la photopolymérisation de ces hybrides est également présentée.

### Mots clés :

Cristaux Photoniques, Interférométrie, Photolyse, Photopolymérisation, hybrides organo-minéraux.

## Metallic oxide growth by photolysis in a 3D interferences network.

---

The objective of this thesis was to examine the possibility of carrying out a growth of three-dimensional periodic structures by chemical vapour decomposition in a 3D interference field. The direct growth of chromium oxide  $Cr_2O_3$  of 3D periodic organization was proven. This one takes place by photolytic decomposition of chromyle chloride  $CrO_2Cl_2$ . Moreover, as such a decomposition was realized on  $TiO_2$  single-crystal substrate, it was found that the structuring of  $Cr_2O_3$  exhibits crystallographical orientational relationships with respect to the substrate. The process starts with an epitaxial growth of  $CrO_2$  which the crystal structure is isomorphous with that of  $TiO_2$  rutile ;  $CrO_2$  oxide decomposes partially into  $Cr_2O_3$ , itself cristallographically oriented with respect to  $CrO_2$ . Then a growth of  $Cr_2O_3$  phase continues according to the electromagnetic energy density modulations of the 3D interference network.

This manuscript contains also a recall of the interferences network theory , the description of the breadboard construction and the checking of the stability and its resolution by photopolymerization of organic/inorganic hybrids. A study on the influence of various parameters of the photopolymerization of these hybrids is also presented.

### Keywords :

Photonic crystals, Interferometry, Photolysis, Photopolymerization, organic-inorganic hybrids.