



HAL
open science

Elaboration et caractérisation de films ultraporeux de silice par voie sol-gel _ Application à des systèmes de biodétection et de microchauffage

Caroline Desfours

► **To cite this version:**

Caroline Desfours. Elaboration et caractérisation de films ultraporeux de silice par voie sol-gel _ Application à des systèmes de biodétection et de microchauffage. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc, 2009. Français. NNT: . tel-00690714

HAL Id: tel-00690714

<https://theses.hal.science/tel-00690714>

Submitted on 24 Apr 2012

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.

**UNIVERSITE MONTPELLIER II
SCIENCES ET TECHNIQUES DU LANGUEDOC**

THESE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE MONTPELLIER II

Discipline : PHYSIQUE DES MATERIAUX

Ecole Doctorale : SCIENCES PHYSIQUES

présentée et soutenue publiquement

par

Caroline DESFOURS

Le 17 Décembre 2009

Elaboration et caractérisation de films ultraporeux de silice par voie sol-gel – Application à des systèmes de biodétection et de microchauffage

JURY

M. A. Hafidi Alaoui	Professeur, Université de Tanger	Rapporteur
M. Y. Arntz	Maitre de conférences, Université de Strasbourg	Rapporteur
Mme S. Calas-Etienne	Maitre de conférences, Université Montpellier II	Examinatrice
M. F. Cuisinier	Professeur, Université Montpellier I	Examinateur
Mme. I. Beurroies	Maitre de conférences, Université Montpellier II	Examinatrice
M. P. Combette	Maitre de conférences, Université Montpellier II	Examinateur
Mme. C. Gergely	Professeur, Université Montpellier II	Directrice
M. P. Etienne	Professeur, Université Montpellier II	Directeur

**UNIVERSITE MONTPELLIER II
SCIENCES ET TECHNIQUES DU LANGUEDOC**

THESE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE MONTPELLIER II

Discipline : PHYSIQUE DES MATERIAUX

Ecole Doctorale : SCIENCES PHYSIQUES

présentée et soutenue publiquement

par

Caroline DESFOURS

Le 17 Décembre 2009

Elaboration et caractérisation de films ultraporeux de silice par voie sol-gel – Application à des systèmes de biodétection et de microchauffage

JURY

M. A. Hafidi Alaoui	Professeur, Université de Tanger	Rapporteur
M. Y. Arntz	Maitre de conférences, Université de Strasbourg	Rapporteur
Mme S. Calas-Etienne	Maitre de conférences, Université Montpellier II	Examinatrice
M. F. Cuisinier	Professeur, Université Montpellier I	Examinateur
Mme. I. Beurroies	Maitre de conférences, Université Montpellier II	Examinatrice
M. P. Combette	Maitre de conférences, Université Montpellier II	Examinateur
Mme. C. Gergely	Professeur, Université Montpellier II	Directrice
M. P. Etienne	Professeur, Université Montpellier II	Directeur

A ma Maman,
A mon Papie Albert,
A ma Mamie Paulette,
A ma Mamie Roseline

Ce travail de thèse a été réalisé au sein du Groupe d'étude des Semi-conducteurs, dirigé par Bernard Gil. Je le remercie de m'avoir accueilli dans son laboratoire.

Ce mémoire est le fruit de plusieurs collaborations.

Tout d'abord, entre les équipes Matériaux hybrides et nanostructurés et Biophysique et bionanophotonique, encadré par Sylvie Calas-Etienne et Csilla Gergely. La collaboration entre les trois femmes que nous sommes fut tantôt sereine, tantôt houleuse, toujours productive. Je remercierai tout d'abord Sylvie, pour m'avoir communiqué son savoir-faire sur les aérogels, que j'ai pu appliquer à la réalisation de couches ultraporeuses. Je remercierai ensuite Csilla, grâce à laquelle j'ai obtenu ma bourse de thèse et par laquelle j'ai pu découvrir de nouveaux horizons, en particulier dans le domaine de la biologie. Mon étude a également été attentivement suivie et encouragée par Messieurs Pascal Etienne et Frédéric Cuisinier. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma gratitude pour m'avoir transmis leurs connaissances et pour leur implication tout au long de ces trois années.

La seconde collaboration a réuni l'équipe Matériaux hybrides et nanostructurés et Philippe Combette, de l'équipe MITEA de l'Institut d'Electronique du Sud. Je lui suis gré de sa disponibilité, sa patience et son soutien au quotidien.

Mes remerciements vont aux membres de mon jury de thèse, mes rapporteurs, Messieurs Adil Hafidi Aloui et Youri Arntz, et Madame Isabelle Beuroies. Aux premiers, merci d'avoir jugé mon travail, amélioré par vos critiques constructives. A la seconde, merci d'avoir examiné avec intérêt mon manuscrit.

Un grand nombre de personnes a participé à la réalisation de ces travaux, en particulier Marta Martin (AFM), Petre Buzatu, Thierry Cloitre ou encore Frédéric Pichot (salle blanche).

Une mention spéciale à Raphael Kada Kribich, à l'origine impliqué dans aucune de ces collaborations, mais qui a pourtant pris le temps de m'expliquer et me transmettre ses connaissances en optique.

Sans doute ne prendra-t-il jamais connaissance de ces remerciements, mais je tiens pourtant à le citer car il a inspiré et soutenu mon travail, il s'agit de Robert Horvath.

A tous les membres de mon équipe un grand merci pour leur bonne humeur, leur soutien et leur enthousiasme (Florence Despetis, Annelise Faivre, Nathalie Olivi-Tran, Pierre Solignac, Rémi Courson, Laurent Bonnet et Sissi la benjamine, plus une amie qu'une collègue). Une pensée particulière pour les anciens : Jihane ma p'tite libanaise bientôt maman, Liz fraîchement Docteur avec qui j'ai passé les meilleurs mois de ma rédaction, Karim et Florent.

Vous, qui avez jalonné mon parcours (Alain Foucaran, Yvan Cuminal, Sylvie Condom, Michel Wong-Chi Man, Joël Moreau), vous m'avez fait découvrir un autre monde que celui de la recherche, le gout d'apprendre et de transmettre, et ces expériences m'ont enrichie.

Parce que sans eux je ne serais pas en train d'écrire ces remerciements, je me dois de tous les citer.

Merci à Claire, Hanan, Sandrine et Christelle. Compagnes de Master, compagnes de rires et compagnes de pleurs, vous m'avez soutenue jusqu'au bout, et encore maintenant vous restez mes plus fidèles supportrices. A toi Claire, une dédicace spéciale, comme tu les détestes, merci de m'avoir portée pendant ces mois où je n'y croyais plus.

Merci à Valérie Gi, Valérie Ga, Anne-Marie et Stéphanie. Pour votre engagement auprès de votre boulet préféré, et aussi pour tous ces moments de purs bonheurs passés et à venir.

Merci à Pauline et Magali, mes plus vieilles et fidèles amies, toujours là.

Merci à Romain, tu as été un vrai pilier pour moi et ta soif de connaissances a été un moteur à ma recherche.

Merci à Thibault, petit frère, pour toutes ces soirées où je travaillais et tu faisais la fête au-dessus, me donnant envie de m'arracher les cheveux ! Je t'aime fort.

Merci à Roland, ce père pas toujours présent, de m'avoir fait l'immense joie d'assister à ma soutenance, j'espère que tu es fier de moi.

Merci à vous qui êtes partis si tôt, trop tôt, de m'avoir inculqué ces valeurs qui ont fait de moi ce que je suis et qui m'ont permis chaque jour d'aller de l'avant. Vous me manquez.

Introduction générale

15

Chapitre 1 : Bibliographie

Le procédé sol-gel	21
1. Introduction générale.....	21
2. Gélification du sol	22
2.1. Définitions.....	22
2.2. L'hydrolyse.....	22
2.3. La condensation.....	23
2.4. La transition sol-gel.....	24
2.5. Le précurseur ou monomère	25
2.6. Le solvant.....	26
2.7. Le catalyseur	27
2.8. Le réactif	31
2.9. La température	32
3. Le vieillissement du gel.....	32
4. Le séchage du gel	34
4.1. Obtention des xérogels par séchage évaporatif	35
4.2. Obtention d'aérogels par séchage supercritique	36
4.3. Obtention de matériaux ultraporeux type aérogels par séchage autre que supercritique.....	37
5. La mise en forme du matériau	39
5.1. Le dip-coating (ou trempage-tirage).....	39
5.2. Le spin-coating (ou centrifugation).....	41
5.3. Le roll-coating (ou enduction lamellaire).....	42
5.4. Le spray-coating (ou aérosol-gel)	43
Les propriétés des films ultraporeux	44
1. Propriétés texturales.....	45
2. Propriétés optiques	46
3. Propriétés thermiques.....	47
3.1. Transfert _ Généralités	50
3.2. Transferts dans les matériaux poreux	52
Nos applications des films ultraporeux.....	58
1. Les guides d'ondes optiques	58
1.1. Rappels d'optique.....	59
1.2. Etude de la propagation guidée	61
2. Les microsystèmes thermiques	74

Chapitre 2 : Matériels et Méthodes

La couche ultraporeuse	81
1. Matériels	81
2. Méthodes.....	83
2.1. L'analyse thermogravimétrique (ATG)	83
2.2. La résonance magnétique nucléaire (RMN)	84
2.3. La spectroscopie infrarouge (IR)	87
2.4. L'ellipsométrie porosimétrique (EP)	89
2.5. La microscopie à force atomique (AFM).....	94
 Le guide d'onde	 96
1. Matériels	97
1.1. Protocole expérimental	97
1.2. Le profilomètre	99
1.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)	99
1.4. Les produits de construction	101
1.5. Le réfractomètre d'Abbe	104
2. Méthodes.....	104
2.1. Principe de la spectroscopie par guide d'ondes in situ	104
2.2. Dispositif expérimental	110
2.3. La construction de films multicouches de polyélectrolytes	112
 Le microsysteme de chauffage	 113
1. Matériels	113
2. Méthodes.....	114

Chapitre 3 : Résultats et Discussions

La couche ultraporeuse	121
1. Caractérisation structurale.....	121
1.1. Analyse ThermoGravimétrique	121
1.2. Analyse par spectroscopie ²⁹ Si RMN	122
1.3. Analyse par spectroscopie IR.....	126
2. Caractérisation texturale.....	129
2.1. Ellipsométrie porosimétrique.....	129
2.2. Microscopie à force atomique.....	131

Le guide d'ondes	133
1. Introduction	133
1.1. Caractérisations	133
1.2. Mesures	135
Le microsystème de chauffage	160
1. Caractérisations	160
2. Mesures	161

Conclusion générale

Références bibliographique



Introduction
Générale

À l'heure actuelle du tout miniature, de nombreux capteurs présentant des dimensions de l'ordre du millimètre, du micromètre voire du nanomètre, sont utilisés pour la détection ou la transmission d'informations dans des domaines d'application divers et variés tels que la micromécanique, la microoptique, la microthermique, ou bien encore la microélectronique.

La fabrication de ces différents capteurs est basée sur un principe d'empilement de couches, ces couches étant choisies en fonction de leurs caractéristiques optiques, texturales ou thermiques. En raison de la forte demande de capteurs adaptables à la santé de l'homme, il est de plus en plus important d'être capable de travailler à l'interface de la chimie, de la physique et de la biologie. Le problème actuel concernant la détection de molécules réside dans le fait qu'il est difficile de contrôler une quantité de l'ordre du microgramme adsorbée sur une surface biologique.

Les guides d'onde optiques planaires sont utilisés depuis des années pour détecter des matériaux biologiques à la surface du capteur en milieu aqueux. Ces systèmes sont basés sur le phénomène de variation de l'indice de réfraction effectif du mode de surface induit par une variation de l'indice de réfraction du milieu aqueux. Ce changement est détecté par un champ évanescent optique diminuant exponentiellement à partir de la surface du capteur. Dans un guide d'onde conventionnel, la profondeur de pénétration du champ évanescent est limitée à 150 nm.

Récemment, un nouveau design de guide d'onde avec la symétrie dite inversée a été mis en place par R. Horvath et al. ^[1] afin d'augmenter la sensibilité et, plus important encore, la profondeur de pénétration du champ évanescent dans le milieu aqueux. Dans ce système, l'indice de réfraction du substrat n_s est très inférieur à l'indice de réfraction du milieu aqueux n_c , c'est-à-dire inférieur à 1,2. Il est difficile de trouver un tel substrat, à part utiliser l'air ou des matériaux poreux tels les aérogels.

Les aérogels de silice sont les solides les plus poreux connus, avec une fraction volumique de l'ordre de 98%. Ils sont obtenus par procédé sol-gel. Le principe de ce procédé, autrefois appelé « chimie douce », repose sur l'utilisation d'une succession de réactions d'hydrolyse-condensation, à température ambiante, pour préparer des réseaux d'oxydes, qui peuvent être à leur tour traités thermiquement. La méthode de synthèse utilisée a été proposée par S. S. Prakash et al. ^[2] en 1995 et permet d'atteindre une porosité maximale des gels déposés en couches minces ultraporeuses.

Les films multicouches sont étudiés depuis les années 1930 et consistent en l'assemblage de molécules selon une architecture prédéterminée. Ces films sont notamment destinés au recouvrement de matériaux pour leur conférer des propriétés de surface spécifiques. En vue d'une application dans le domaine des biomatériaux (recouvrement de surface d'implants dentaires), nous nous sommes intéressés à la caractérisation de films à base de polyélectrolytes, notamment la poly-L-lysine (cationique) et la caséine (anionique).

Grâce à sa grande sensibilité, sa polyvalence et la transparence de la théorie sous-jacente, les usages de la spectroscopie par guide d'onde *in situ* dans les domaines biologiques et biomédicaux sont multiples. Cette technique est particulièrement précieuse pour l'analyse détaillée de mécanismes physico-chimiques lors de l'adsorption de polyélectrolytes. En parallèle, vu les demandes sans cesse croissantes en matière de contrôle de la sensibilité, de la sélectivité, de la reproductibilité et de la rapidité pour des applications telles que les biocapteurs, les puces à ADN, il est essentiel que chaque étape dans un processus de liaison moléculaire soit comprise dans le détail quantitatif. C'est ce que la spectroscopie optique est prête à offrir.

Une autre propriété remarquable des aérogels de silice est leur très faible conductivité thermique, due à leurs pores de taille nanométrique limitant les transferts thermiques via la phase gaz (contenue dans la porosité). Leur mise en forme en tant que couche mince va permettre de l'intégrer à un système de capteur thermique, isolant une résistance métallique de son support. A l'origine, la structure typique est une structure suspendue utilisant des micropiliers en céramique très fragiles. L'alternative proposée est de les remplacer par une couche mince ultraporeuse afin d'isoler de façon homogène le substrat.

Le travail de thèse présenté ici se divise en trois parties :

Le premier chapitre traite de la problématique du sujet et présente l'état de l'art du procédé sol gel ainsi que certaines de ses propriétés remarquables pour l'utilisation de films ultraporeux, propriétés indispensables à connaître et à maîtriser pour en avoir une parfaite application. Dans le chapitre seront également évoqués les deux types d'applications de ces films d'aérogels que nous avons choisi de développer.

Le second chapitre décrit par principe les différentes méthodes de travail et de caractérisations entreprises pour décrire les structures réalisées. L'ensemble des caractérisations y est répertorié, indiquant les avantages et les inconvénients de chaque technique et leur apport dans la connaissance des propriétés texturales, structurales, optiques et

thermiques. L'accent est mis sur les propriétés optiques du matériau qui par la suite vont devenir l'application phare de ces films d'aérogel.

Enfin les résultats obtenus seront présentés dans le troisième et dernier chapitre. Concernant l'application des couches ultraporeuses dans la réalisation d'un guide d'onde, l'adsorption alternée de poly-L-lysine et de caséine sera étudiée, et des conclusions seront tirées quant à l'efficacité de notre matériau. Une étude sur la couche ultraporeuse en tant qu'isolant thermique est également décrite et caractérisée.

Chapitre I

Le procédé sol-gel.....	21
1. Introduction générale.....	21
2. Gélification du sol.....	22
2.1. Définitions.....	22
2.2. L'hydrolyse.....	22
2.3. La condensation.....	23
2.4. La transition sol-gel.....	24
2.5. Le précurseur ou monomère.....	25
2.6. Le solvant.....	26
2.7. Le catalyseur.....	27
2.8. Le réactif.....	31
2.9. La température.....	32
3. Le vieillissement du gel.....	32
4. Le séchage du gel.....	34
4.1. Obtention des xérogels par séchage évaporatif.....	35
4.2. Obtention d'aérogels par séchage supercritique.....	36
4.3. Obtention de matériaux ultraporeux type aérogels par séchage autre que supercritique.....	37
5. La mise en forme du matériau.....	39
5.1. Le dip-coating (ou trempage-tirage).....	39
5.2. Le spin-coating (ou centrifugation).....	41
5.3. Le roll-coating (ou enduction lamellaire).....	42
5.4. Le spray-coating (ou aérosol-gel).....	43
Les propriétés des films ultraporeux.....	44
1. Propriétés texturales.....	45
2. Propriétés optiques.....	46
3. Propriétés thermiques.....	47
3.1. Transfert _ Généralités.....	50
3.2. Transferts dans les matériaux poreux.....	52
Nos applications des films ultraporeux.....	58
1. Les guides d'ondes optiques.....	58
1.1. Rappels d'optique.....	59
1.2. Etude de la propagation guidée.....	61
2. Les microsystèmes thermiques.....	74

<i>Figure 1 : Schéma théorique de gélification selon le modèle de la percolation par un treillis quadratique</i>	25
<i>Figure 2 : Influence du pH sur les phénomènes d'agrégation lors de la synthèse des gels de silice^[20]</i>	28
<i>Figure 3 : Influence de la durée de l'étape d'hydrolyse (t_{hydro}) sur le temps de prise de gel réduit ($t_{\text{g}}^{\text{réduit}}$)^[25] avec $t_{\text{g}}^{\text{réduit}}$ = temps de gélification à partir du moment où le catalyseur basique est introduit dans la solution.....</i>	31
<i>Figure 4 : Représentation des phénomènes de synérèse : a) condensation entre groupements réactifs proches, b) condensation entre groupements réactifs initialement éloignés</i>	33
<i>Figure 5 : Mécanismes de dissolution-reprécipitation au cours du vieillissement</i>	33
<i>Figure 6 : Solides obtenus en fonction du séchage</i>	34
<i>Figure 7 : Evolution du rayon poreux au cours du séchage</i>	35
<i>Figure 8 : Naissance de fissures dans le gel sous tension</i>	36
<i>Figure 9 : Représentation schématique du principe du séchage supercritique</i>	37
<i>Figure 10 : Dip-coating</i>	39
<i>Figure 11 : Etat d'équilibre schématique du procédé de dip-coating^[35]</i>	40
<i>Figure 12 : Spin-coating</i>	41
<i>Figure 13 : Roll-coating</i>	43
<i>Figure 14 : Etapes du spray coating</i>	43
<i>Figure 15 : Schéma d'un grain poreux^[39]</i>	45
<i>Figure 16 : Représentation schématique de la couche limite</i>	52
<i>Figure 17 : Conductivité thermique d'un matériau ultraporeux en fonction de sa porosité^[45]</i>	53
<i>Figure 18 : Effets de la pression du gaz sur la conductivité thermique totale d'un matériau ultraporeux..</i>	55
<i>Figure 19 : Guide d'onde plan</i>	59
<i>Figure 20 : Réflexion sur une interface 1/2</i>	59
<i>Figure 21 : Directions relatives des lignes de champ et du sens de propagation de l'onde électromagnétique appropriées</i>	61
<i>Figure 22 : Modes d'air</i>	62
<i>Figure 23 : Propagation en zigzag dans un guide plan</i>	64
<i>Figure 24 : Distribution du champ électrique des modes dans une structure guidante</i>	70
<i>Figure 25 : Propagation en zigzag du rayon optique</i>	73
<i>Figure 26 : Plusieurs types de détecteurs thermiques</i>	76
<i>Figure 27 : Exemple de détecteur pyroélectrique</i>	76
<i>Figure 28 : Structure avec isolation par micro-pont</i>	77
<i>Figure 29 : Structure avec isolation par aérogel</i>	78

Le procédé sol-gel

1. Introduction générale

La première polymérisation sol-gel a été réalisée par Ebelmen^[3], qui décrit dès 1845 « la conversion en verre solide de l'acide silicique exposé à l'air humide ». Le procédé sol-gel était né mais il fallut attendre près d'un siècle pour que cette idée soit reprise par l'industrie verrière. Dans les années 1930, la société allemande Schott-Glaswerke^[4] utilisa pour la première fois le procédé de polymérisation sol-gel pour la fabrication de récipients en verre puis de rétroviseurs. Le premier brevet sol-gel a été déposé en 1939.

Le principe du procédé sol-gel, également appelé « chimie douce », repose sur la succession de réactions d'hydrolyse-condensation de précurseurs alcoxy-silanes, à température ambiante, qui conduit à l'obtention d'un gel d'oxydes, poreux. Ces gels peuvent être traités thermiquement pour modifier leur porosité.

En 1931, Kistler^[5] parvint à sécher des gels en conservant la structure du réseau solide. Le premier rapport concernant la synthèse de tels matériaux appelés aérogels a été publié la même année à l'Université de Stanford (Etats-Unis). Pour obtenir ces matériaux, Kistler a substitué le liquide d'un gel humide par de l'air, en contournant le point critique du liquide contenu dans les pores. Les premières expériences furent effectuées avec des gels de silice remplis d'eau. Pour les synthétiser, Kistler a fait réagir du silicate de sodium avec de l'acide chlorhydrique.

Les matériaux ainsi élaborés étaient extrêmement légers avec une porosité pouvant atteindre plus de 98%. Malgré leurs propriétés remarquables, les aérogels ne trouvèrent pas d'application à l'époque. Ceci semble être dû en partie à leur procédé de fabrication long et fastidieux.

Ce n'est qu'au début des années 1960 que Teichner^[6] et son équipe de l'Université Claude Bernard à Lyon reprirent les travaux de Kistler et améliorèrent la synthèse des aérogels. En effet, ils hydrolysèrent du tetraméthoxysilane avec de l'eau dans une solution de méthanol, le liquide remplissant les pores étant un mélange d'alcool et d'eau qui allait être retiré ultérieurement.

En 1990, Brinker et Scherer^[7], dans leur ouvrage « Sol Gel Science » présentèrent les principes physiques et chimiques fondamentaux du procédé sol-gel ainsi que la mise en forme des matériaux réalisés.

En 1992, Smith et al.^[8] mirent au point un protocole permettant de synthétiser des matériaux ultraporeux sans avoir recours au séchage hypercritique. Pour cela, ils effectuèrent

une modification de surface, diminuant ainsi la pression capillaire dans les pores. Suite à ces travaux, Prakash et al.^[2] développèrent un procédé d'élaboration de couches minces ultraporeuses à pression ambiante.

La réalisation des films ultraporeux peut être divisée en quatre étapes qui seront détaillées dans les paragraphes suivants : la transition sol-gel, le vieillissement du gel, le séchage du gel et la mise en forme du matériau (monolithe, film, fibre, poudre...).

2. Gélification du sol

2.1. Définitions

Un sol^[7] est une suspension colloïdale de particules solides dans un liquide. La phase dispersée est si petite (~ 1-1000 nm) que les forces gravitationnelles sont négligeables et que les interactions sont dominées par des forces à courte distance, telles que l'attraction de Van der Waals et les charges de surface.

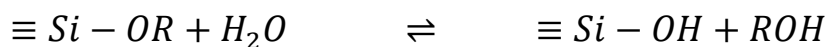
On appelle transition sol-gel^[7] le passage du sol à un gel par le biais de réactions chimiques à température ambiante. Un gel est un milieu biphasé constitué par un solide et un liquide. On a alors un réseau tridimensionnel solide contenant le solvant dans ses pores^[7]. La cohésion mécanique du matériau est assurée par des liaisons chimiques qui lui donnent un caractère rigide.

Les gels de silice peuvent être synthétisés de deux manières différentes intégrées au procédé sol-gel : la voie minérale ou la voie organique^[7]. La première méthode procède à la déstabilisation de solution colloïdale de silice, tandis que la seconde procède à deux réactions successives : l'hydrolyse et la condensation^[7] (alcoolique et/ou aqueuse). Ces réactions sont des réactions de réticulation. Elles correspondent à la mise en place d'un pontage entre les monomères. Les gels sont le plus souvent obtenus par hydrolyse de précurseurs alcoxydes tétrafonctionnels. C'est cette dernière méthode que nous avons utilisée dans le cas particulier d'alcoxydes de silicium.

2.2. L'hydrolyse

La réaction d'hydrolyse (1) remplace les groupements alcoxydes (OR) par des groupements hydroxydes (OH). L'hydrolyse se fait par l'attaque nucléophile (SN2) de l'oxygène contenu dans l'eau sur l'atome silicium et produit de l'alcool.

Hydrolyse (1)



Estérification (2)

L'hydrolyse se fait progressivement et les quatre sites réactionnels ne sont hydrolysés ni simultanément, ni systématiquement.

Comme l'eau et les alcoxysilanes (tels que le TétrathoxySilane $Si-(OC_2H_5)_4$ (TEOS) ou le TétraméthoxySilane $Si-(OCH_3)_4$ (TMOS), précurseurs commerciaux les plus répandus) sont partiellement immiscibles, un solvant additionnel (généralement l'alcool produit par les réactions d'hydrolyse) est nécessaire pour rendre le mélange homogène. Dans le cas des alcools, il doit être noté que bien qu'ils soient utilisés comme solvants, ils peuvent participer à une réaction d'estérification (2) et ainsi réduire le taux d'hydrolyse.

2.3. La condensation

La réaction de condensation, mettant en jeu les groupements silanols (Si-OH), produit des liaisons siloxanes (Si-O-Si) ainsi que de l'alcool (ROH) ou de l'eau (H₂O). Il y a donc création d'un réseau de silice tridimensionnel. De manière générale, sans ajout de catalyseur, la condensation commence avant que l'hydrolyse ne soit complète. Deux types de condensations sont possibles : la condensation alcoolique (alcoxolation) et la condensation aqueuse (oxolation).

La réaction d'alcoxolation (3) se produit entre deux alcoxydes métalliques dont l'un seulement a été partiellement hydrolysé. Son mécanisme réactionnel est semblable à celui de l'hydrolyse.

Condensation alcoolique (3)



Alcoolise (4)

La réaction d'oxolation (5) se produit entre deux alcoxydes partiellement hydrolysés. Le mécanisme réactionnel reste le même si ce n'est que le groupement partant est une molécule d'eau.

Condensation aqueuse (5)



Hydrolyse (1)

Le pH de la solution d'hydrolyse joue un rôle prépondérant dans les réactions d'hydrolyse et de condensation.

2.4. La transition sol-gel

Sous l'effet des réactions d'hydrolyse et de condensation, les monomères s'agrègent tridimensionnellement pour former des particules puis des amas de particules et enfin des agrégats. Par poursuite de ces réactions, ces entités se lient en des chaînes ramifiées pour aboutir à un macro-agrégat. On parle alors de géométrie fractale des gels. Cette notion, introduite par Mandelbrot^[9] dans les années 1970, permet de caractériser des objets présentant des irrégularités à toutes les échelles. Cette évolution structurale s'accompagne de modifications du comportement rhéologique de la solution. En effet, sa viscosité augmente lentement et tend brusquement vers l'infini : le sol ne s'écoule plus si on renverse le récipient qui le contient. C'est à ce moment précis que l'on considère le gel comme formé. Ce phénomène s'appelle la percolation.

Le modèle mathématique de la percolation a été introduit par John Hammersley^[10] pour la première fois en 1957. Il s'est intéressé aux caractéristiques des milieux aléatoires, plus précisément aux ensembles de sommets connectés dans un graphe aléatoire. Ce modèle permet de bien décrire les changements soudains de la matière à l'échelle macroscopique à partir de l'évolution progressive des interactions entre molécules ou clusters. Cette évolution se fait en utilisant une sorte de damier ou treillis régulier (Figure 1).

Les éléments voisins (clusters et/ou monomère) forment des liaisons entre eux au hasard. Ce qui caractérise la gélification ce n'est pas le nombre de liaisons totales créées sur le treillis

mais la formation, parmi un ensemble d'agrégats finis, d'un agrégat infini (S_∞) permettant de passer d'une manière continue d'un bord à l'autre du treillis.

Le modèle de percolation se caractérise par l'existence d'une concentration critique des réactifs appelée seuil de percolation p_c . En dessous de ce seuil il n'est pas possible d'obtenir cet amas infini et donc un gel [11].

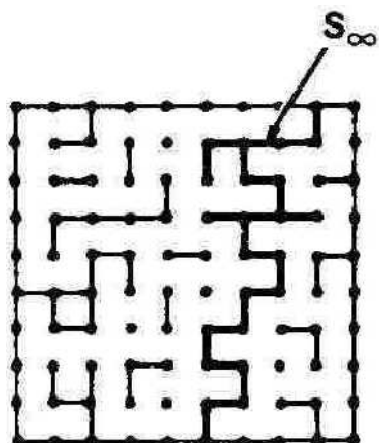


Figure 1 : Schéma théorique de gélification selon le modèle de la percolation par un treillis quadratique

Le temps nécessaire à l'obtention du gel après ajout d'eau est appelé temps de gélification, et est noté t_g .

Les mécanismes d'hydrolyse et de condensation, et par la suite, la transition sol-gel dépendent de plusieurs paramètres réactionnels tels que la nature du solvant de synthèse, la catalyse, la concentration en eau, la concentration en précurseur, la température, ...

2.5. Le précurseur ou monomère

Les monomères organométalliques les plus utilisés sont les alcoxysilanes, de formule brute $\text{Si}(\text{OR})_4$, où R est un groupement alkyle. Il impose non seulement la composition chimique du réseau mais influe également sur les cinétiques des réactions d'hydrolyse et de condensation.

Pour des raisons d'encombrement stérique pouvant ralentir la cinétique des réactions de réticulation, le groupement alkyle contient rarement plus de deux carbones[12, 13]. Par ailleurs, le TEOS est privilégié par rapport au TMOS, qui dégage au cours de la condensation du méthanol, un alcool toxique[14].

La concentration en précurseur du sol influence significativement les mécanismes réactionnels gérant le processus sol-gel et notamment les réactions de condensation. Celles-ci sont favorisées par l'augmentation de la concentration en précurseur. En effet, en réduisant l'espace entre les groupements réactifs (hydroxyle et éthoxy), leur probabilité de rencontre et donc de réaction augmente. Le temps de gélification s'en voit ainsi réduit^[15].

Chen^[16] a étudié l'influence de différents précurseurs sur le temps de gélification ainsi que sur la structure des gels de silice formés. Plus récemment, Wagh^[17] après comparaison de trois précurseurs (dont le TEOS et le TMOS) a montré que le TMOS conduit à des pores moyens (diamètre centré sur 100 nm) et uniformes et à une plus grande surface spécifique (1100 m²/g contre 1000 m²/g) que le TEOS.

2.6. Le solvant

Le solvant joue un rôle important dans le procédé sol-gel. A cause de la non-miscibilité de l'eau et des alcoxysilanes, il est utilisé comme milieu réactionnel permettant de solubiliser les espèces réactives. La densité apparente des gels est simplement modifiée en variant la concentration du précurseur dans la solution mère.

La nature du solvant utilisé a une forte influence sur les cinétiques de réactions. Il influence les réactions de formation des particules et du réseau de par sa viscosité et sa polarité. La **polarité** détermine la capacité à solvater des espèces polaires et non polaires. Elle peut être décrite en utilisant le moment dipolaire de la molécule. Généralement, pour solvater les silicates tétrafonctionnels, les solvants polaires tels que les alcools sont utilisés^[7].

La plupart des solvants utilisés dans le procédé sol-gel sont classés par catégories^[18] : polaire protique, polaire aprotique et non polaire (Tableau 1).

Solvants polaires protiques	Solvants polaires aprotiques	Solvants apolaires
méthanol	diméthylsulfoxyde	dioxane
éthanol	diméthylformamide	benzène
formamide	acétonitrile	hexane
eau	acétone	chloroforme

Tableau 1: Classification de différents types de solvants

Les solvants **protiques** contiennent au moins un atome d'hydrogène lié à un atome d'oxygène ou d'azote et, ont, ainsi, un caractère acide. De plus, en libérant un proton labile, ils favorisent les réactions d'estérification, d'alcoolyse et d'hydrolyse.

Un solvant **aprotique** ne donne pas de proton. Il solvate très fortement les cations, et rend les anions très encombrés et réactifs.

Les plus mauvais solvants sont les **apolaires** aprotiques qui ne stabilisent pas les intermédiaires réactionnels et qui solvatent mal les catalyseurs.

2.7. Le catalyseur

Les cinétiques des réactions d'hydrolyse et de condensation étant lentes à température ambiante, un catalyseur, acide ou basique, est généralement ajouté à la solution. Le type et la proportion du catalyseur influencent grandement les propriétés structurales des gels (Tableau 2). Ils agissent sur la cinétique de gélification et donc sur la texture du gel. Ils imposent le pH et apportent un contre-ion qui active plus ou moins le silicium. Le pH de la solution d'hydrolyse permet de favoriser soit l'hydrolyse, soit la condensation.

Nature du catalyseur	pH initial de la solution	t_g (h)
HF	1,9	12
HCl	0,01<<0,05	92
HBr	0,2	285
HI	0,3	400
HNO ₃	0,01<<0,05	100
H ₂ SO ₄	0,01<<0,05	106
HOAc (acide acétique)	3,7	72
NH ₄ OH	9,95	107
Absence de catalyseur	5	1000

Tableau 2 : Influence de la nature du catalyseur sur le temps de gel^[19]

La proportion molaire relative des constituants précurseur/solvant (éthanol)/eau/catalyseur est 1/4/4/0,05

- **Catalyse acide** : l'hydrolyse est favorisée

L'hydrolyse peut être complète avant que la polycondensation ne débute. Il se forme un réseau polymérique très ramifié, constitué d'entités élémentaires^[20] de petite taille (Figure 2).

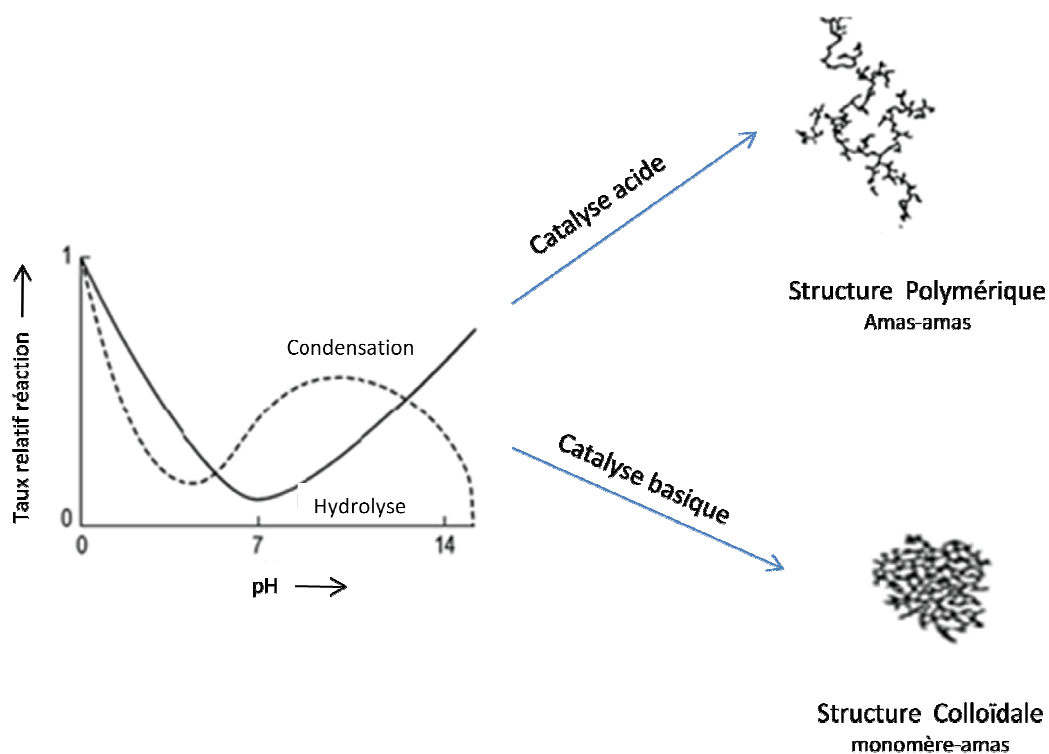
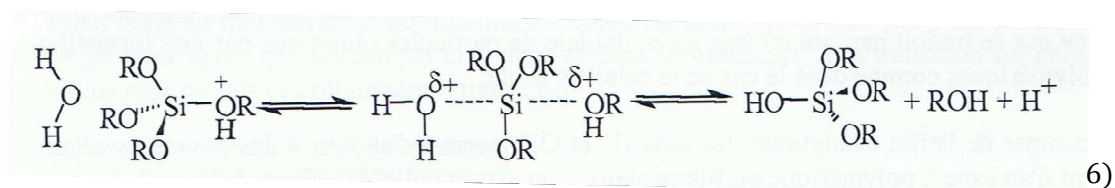
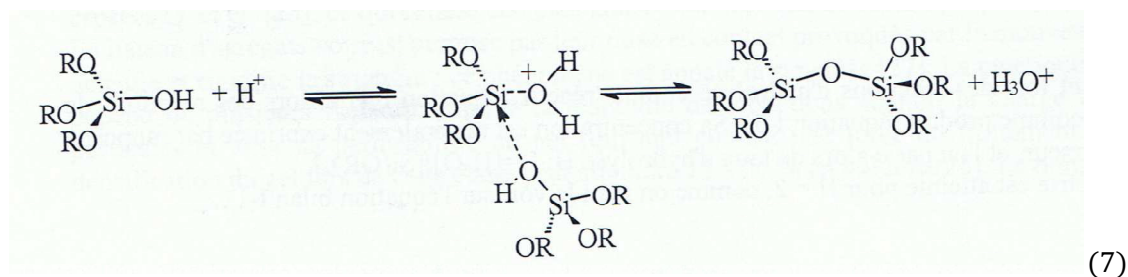


Figure 2 : Influence du pH sur les phénomènes d'agrégation lors de la synthèse des gels de silice^[20]

Dans le cas de l'hydrolyse ^[7], un groupement alcoxyde est facilement protoné dans une première étape rapide (6). La densité électronique du centre métallique est diminuée, ce qui le rend plus électrophile et donc plus susceptible d'être attaqué par l'eau. La protonation augmente ainsi le caractère nucléofuge du groupement partant et la vitesse d'hydrolyse est accélérée.



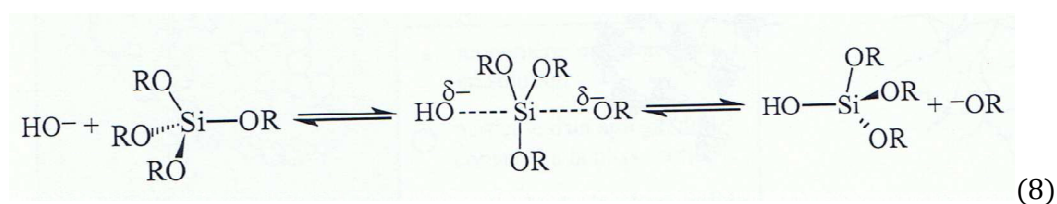
A pH acide, la réaction de condensation^[7] fait intervenir un groupement silanol protoné(7).



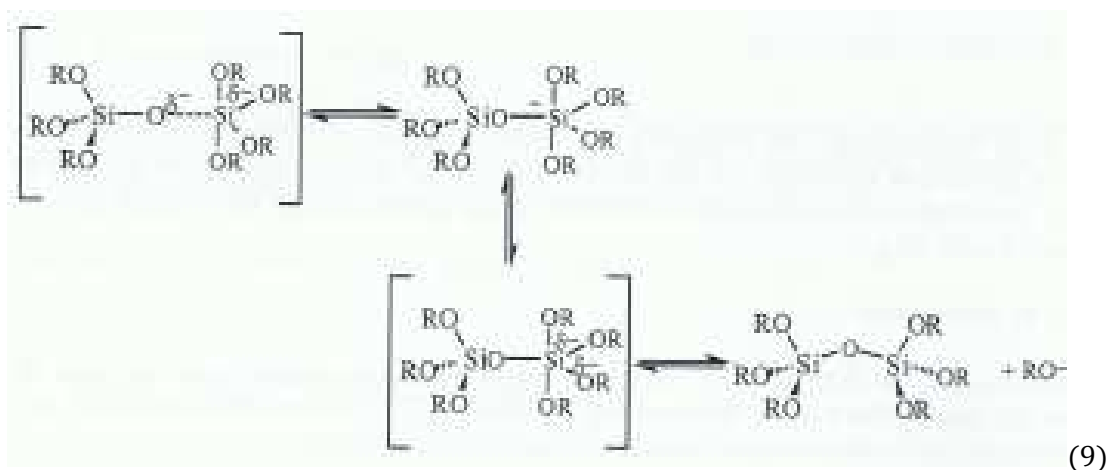
- **Catalyse basique** : la condensation est favorisée

Les monomères même partiellement hydrolysés commencent à se condenser. Les agrégats sont donc de grande taille, créant ainsi des espaces vides plus importants et donc un réseau plus fragile mécaniquement (Figure 2).

Dans le cas de l'hydrolyse^[7], l'ion hydroxyde remplace l'eau comme agent nucléophile car il est plus réactif (8). Il y a donc formation de groupements OR⁻ par attaque nucléophile des OH⁻ sur les groupements alcoxydes.



Le mécanisme le plus largement accepté pour la réaction de condensation basique^[7] implique l'attaque d'un silanol nucléophile déprotoné sur des espèces silicates neutres, comme cela a été proposé par Iler^[21] pour expliquer la condensation dans les systèmes silicates aqueux (9).



D'un point de vue cinétique, en raison de la rapidité des réactions d'hydrolyse et de condensation en milieu basique, la transition sol-gel a lieu plus rapidement qu'en milieu acide^[7].

- Catalyse acide puis basique (*Two-step process*)

La technique qualifiée par le terme anglais « *two step process* » peut se traduire par « double catalyse ». Elle s'applique à des synthèses faisant intervenir au moins deux étapes successives chimiques et/ou physico-chimiques différentes. Son principe consiste à combiner l'hydrolyse acide et l'hydrolyse basique, et à contrôler ainsi la microstructure finale des gels.

Dans une première étape, l'alcoxyde de silicium, en l'occurrence pour notre étude le $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$ est pré-hydrolysé avec une quantité sous-stœchiométrique de réactif (nous verrons par la suite qu'il s'agit de l'eau) en conditions acides (HCl 1M). Il en résulte la formation de petits clusters d'acide silicique^[22]. La durée ainsi que les conditions opératoires (concentration en précurseur, concentration en catalyseur, température) de la première étape influent directement sur le temps de gélification

Dans une seconde étape, une quantité définie de base est ajoutée. Cette hydrolyse supplémentaire du précurseur de silice est conduite dans notre cas en milieu basique (NH_4OH), où les polymères condensent plus vite que les monomères siliciques.

A l'issue de cette double catalyse de l'hydrolyse, le gel obtenu est un mélange de polymères linéaires et de particules colloïdales. Ce procédé augmente la réticulation, conduisant à la diminution de la microporosité et à une distribution plus large de gros pores dans les gels de silice^[23]. Les réseaux formés de cette façon ont une microstructure située entre celle des gels catalysés acides et ceux catalysés basiques.

L'explication probable^[24] est que les clusters réactifs formés lors de la première étape sont responsables de la formation et plus précisément de la structure du réseau, indépendamment du

type de catalyseur utilisé dans la seconde étape. Un procédé en deux étapes permet un meilleur contrôle de la microstructure et donc des tailles de pores et particules des gels.

L'incidence de la double catalyse sur le temps de prise de gel de solutions d'alcoxyde de silicium a fait l'objet d'une étude complète^[25]. La Figure 3 montre la variation du temps de prise de gel réduit (t_g réduit) correspondant à la durée de gélification, l'origine étant prise au début de la seconde étape. Cette courbe révèle l'existence d'une durée optimale pour l'étape d'hydrolyse conduisant à un temps de prise de gel minimal.

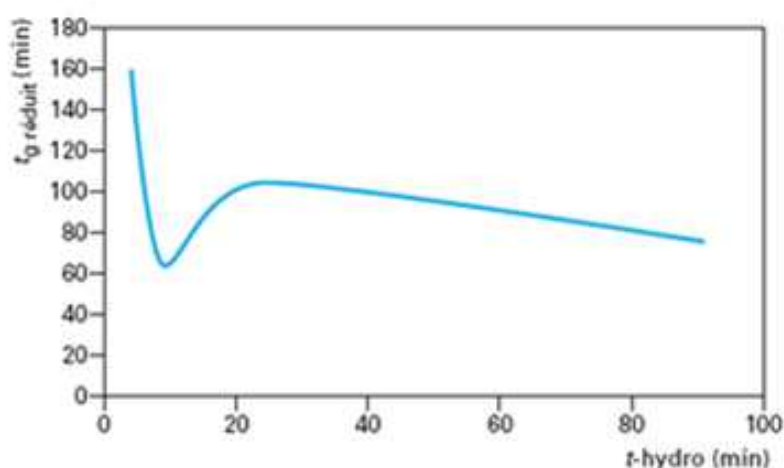


Figure 3 : Influence de la durée de l'étape d'hydrolyse (t_{hydro}) sur le temps de prise de gel réduit (t_g réduit)^[25] avec t_g réduit = temps de gélification à partir du moment où le catalyseur basique est introduit dans la solution

Les grandes quantités d'entités polymériques dans le gel expliquent les temps de gélification plus courts nécessaires au procédé en deux étapes^[26]. L'influence du pH sur les propriétés du gel à chaque étape de la double catalyse a été étudiée^[27]. Le pH au cours de la gélification est le paramètre le plus important dans la structure de l'aérogel.

2.8. Le réactif

Le rapport r entre la concentration en eau (le réactif) et en alcoxyde (le précurseur) dans le sol ($r = \frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{Si}(\text{OR})_4]}$) influe sur la structure du gel et son taux de réticulation (nombre de jonctions par monomère, il rend directement compte du degré d'avancement des réactions). L'augmentation de ce rapport favorise l'hydrolyse des monomères $\text{Si}(\text{OR})_4$ ^[28], et donc une structure de gels plus colloïdale. La quantité d'eau détermine la distribution et le nombre de

monomères hydrolysés formés. Ce rapport agit également sur les réactions de condensation en favorisant la condensation d'alcool pour un rapport $r < 2$ et celle d'eau pour un rapport $r > 2$ ^[29].

Comme décrit plus haut, deux types différents de condensation peuvent se produire : la condensation alcoolique (5) et la condensation aqueuse (6). La condensation aqueuse se produit si la majorité des liaisons Si-OR sont hydrolysées et donc, dépend directement du taux d'hydrolyse. Pour des rapports molaires H₂O/TEOS < 6 , la condensation alcoolique domine, tandis qu'à haute concentration en eau la condensation aqueuse domine, parce qu'il existe plus de silanols hydrolysés dans le système^[30]. Ainsi, augmenter la concentration en H₂O augmente l'hydrolyse, mais (à un certain point) décélère la condensation.

En agissant sur les réactions d'hydrolyse et de condensation, ce rapport influe évidemment sur le temps de gélification associé^[31].

2.9. La température

L'augmentation de la température augmente la cinétique des réactions d'hydrolyse et de condensation et conduit à une réduction du temps de gélification. La dépendance de ce paramètre avec la température peut être classiquement représentée par une loi d'Arrhenius.

3. Le vieillissement du gel

Lorsqu'on laisse vieillir un gel, du liquide apparaît et le gel occupe moins de volume. A ce stade, les réactions chimiques ne sont pas terminées, et le réseau continue à évoluer selon le pH, la température et la composition des gels^[7]. De nombreux sites réactionnels sont encore disponibles, et le réseau est encore flexible.

Les phénomènes intervenant dans le vieillissement sont classés en trois catégories : la polymérisation, la synérèse et la dissolution-reprécipitation.

La polymérisation^[7] correspond à la poursuite des réactions de condensation. Il va y avoir une augmentation de la connexité du réseau par la création de nouvelles liaisons covalentes.

Ce phénomène de réticulation conduit au retrait du matériau avec expulsion de solvant : on parle alors de synérèse^[7] (Figure 4). On observe également une densification du réseau solide.

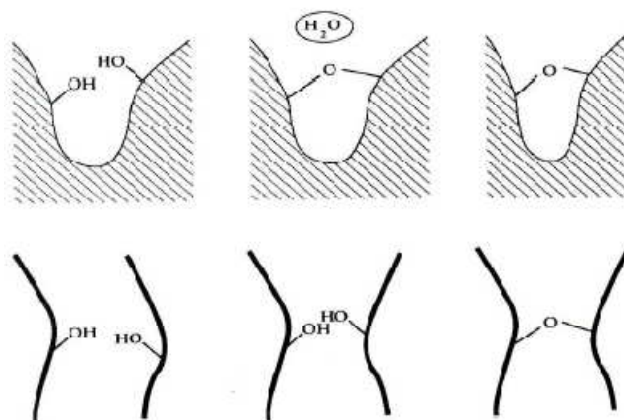


Figure 4 : Représentation des phénomènes de synérèse : a) condensation entre groupements réactifs proches, b) condensation entre groupements réactifs initialement éloignés

Une fraction solide est dissoute à partir de régions non favorables thermodynamiquement, et les solutés condensent dans les régions les plus favorables thermodynamiquement, en particulier dans les pores, fissures et cols de particules. Ce phénomène est dirigé par les différences de solubilité entre les surfaces possédant différents rayons de courbures. Il s'agit du phénomène de dissolution-reprécipitation^[7]. Le résultat de la dissolution-reprécipitation est la réduction de la courbure nette de la phase solide : les petites particules disparaissent et les petits pores sont remplis, donc la surface interfaciale diminue et la taille moyenne de pore augmente. Il y a renforcement du gel^[24].

Deux mécanismes de dissolution-reprécipitation sont possibles^[32] (Figure 5).

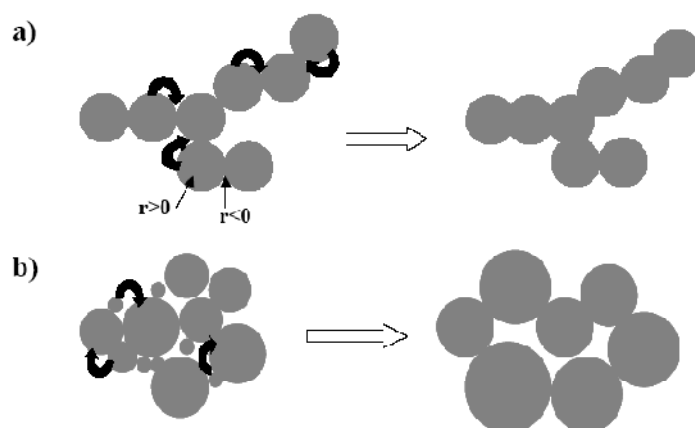


Figure 5 : Mécanismes de dissolution-reprécipitation au cours du vieillissement

- (a) Dissolution de la silice de la surface des particules (convexe, $r > 0$) et reprécipitation au niveau des jonctions interparticulaires (concave, $r < 0$),
- (b) Dissolution des particules de petites tailles et reprécipitation au sein des plus grosses (de rayon de courbure plus élevé).

Les changements structuraux qui se produisent durant le vieillissement ont un effet important sur les conséquences du séchage. La pression capillaire qui se développe durant le séchage est proportionnelle à la tension interfaciale du fluide dans les pores du gel. Plus le réseau du gel devient résistant, mieux il supportera la pression capillaire. Les gels vieilliss présentent donc un retrait faible et craquent moins au séchage.

4 - Le séchage du gel

Les gels de silice se présentent sous la forme d'un réseau solide tridimensionnel nanoporeux délimitant des pores remplis de solvant. La problématique de la phase de séchage consiste à extraire ce solvant afin de le remplacer par de l'air sans modifier la porosité des gels. Cette opération est très délicate à réaliser car les risques d'altération de la structure de la phase solide sont nombreux.

Différents modes de séchage^[7] sont possibles. Les deux principaux sont l'évaporation de la phase liquide (séchage évaporatif) ou son extraction en contournant son point critique (séchage supercritique). Dans les deux cas, on obtient un réseau plus ou moins dense sans solvant, appelé « xérogel » dans le premier cas, et « aérogel » dans le second (Figure 6).

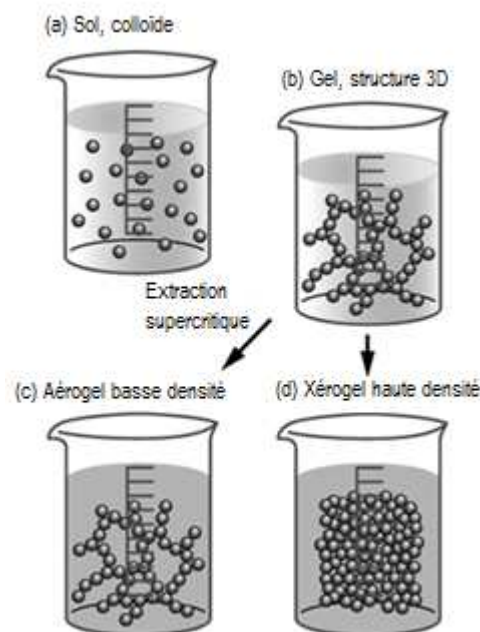


Figure 6 : Solides obtenus en fonction du séchage

4.1. Obtention des xérogels par séchage évaporatif

Dans de telles conditions, on observe généralement un retrait important du matériau, dû à la pression capillaire du liquide qui entraîne un effondrement complet de la structure avec une densification considérable, et ce, quelle que soit la composition du gel.

Les fissures qui se développent sont dues aux tensions capillaires induites par l'évaporation du liquide, formant un ménisque concave à la surface du pore. Scherer^[30] a étudié ces contraintes de séchage. La pression capillaire est définie d'après l'équation suivante :

$$P_c = -\frac{2\gamma_{LV} \cos \theta}{r} \quad [1.1]$$

Avec γ_{LV} la tension de surface du fluide présent dans les pores, θ l'angle de mouillage et r le rayon du pore.

Ce procédé de séchage peut être divisé en plusieurs étapes^[24] :

- 1) Le gel se rétracte d'une quantité égale au volume de liquide qui s'évapore. Le liquide afflue de l'intérieur du corps du gel à sa surface. Dans le cas des gels dérivés d'alcoxydes, les gels se déforment. Durant ce retrait, les groupements OH peuvent réagir entre eux. Il y a alors formation de nouveaux ponts siloxanes. Tandis que le séchage se déroule, le réseau devient très rigide et la tension de surface dans le liquide augmente en conséquence, parce que les rayons des pores deviennent plus petits (Figure 7).

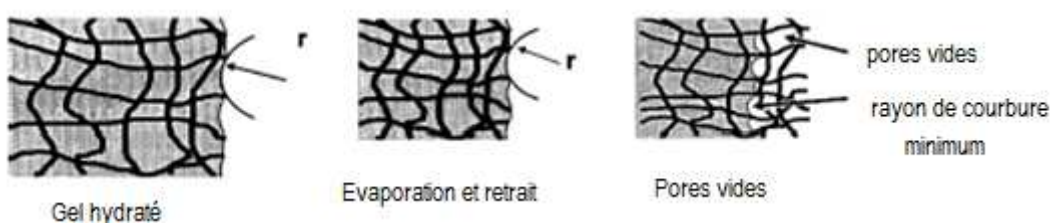


Figure 7 : Evolution du rayon poreux au cours du séchage

- 2) Lorsque la tension de surface ne déforme plus le réseau et que le corps du gel devient trop rigide pour une contraction supplémentaire, le seuil de résistance mécanique à la tension imposée est atteint. Au-delà, le risque de fissuration est maximal (Figure 8). L'interface liquide/gaz rentre dans le gel, laissant les pores remplis d'air près de la

surface. Néanmoins, un film liquide reste sur les murs des pores ; la plus grande partie du liquide s'évapore encore de la surface externe au corps du gel.

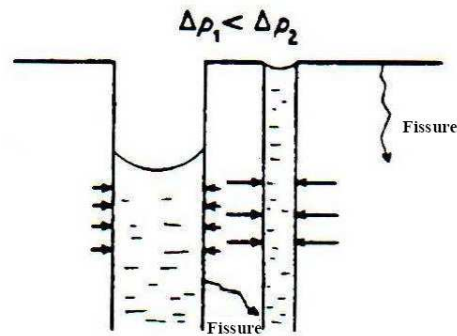


Figure 8 : Naissance de fissures dans le gel sous tension

- 3) Eventuellement seules quelques cavités isolées contiennent du liquide, qui peut quitter le réseau seulement par diffusion dans la phase gazeuse.

Le gel sec obtenu dans ces conditions est appelé xérogel.

Indépendamment de la tension capillaire, la probabilité de rupture peut être réduite en augmentant la résistance mécanique du réseau solide, en ralentissant la vitesse de séchage, en augmentant la perméabilité du gel ou en diminuant la viscosité du fluide qui circule à travers les pores. Une autre méthode pour réduire la fracture consiste à diminuer la tension capillaire. Cet effet peut être obtenu en élargissant la taille du pore. Enfin, la technique la plus efficace est d'agir directement sur l'énergie de surface liquide-vapeur γ_{LV} ^[22]. La technique rapportée la plus connue consiste à modifier chimiquement la surface du gel, le rendant hydrophobe.

4.2. Obtention d'aérogels par séchage supercritique

La technique permettant d'éviter les contraintes capillaires dues à l'interface liquide-vapeur consiste à travailler en conditions supercritiques^[24]. Dans le diagramme de phase pression-température, il existe un domaine dans lequel la phase gaz et la phase liquide ne sont plus discernables et ne forment plus qu'une seule phase.

Le gel est placé dans un autoclave et couvert avec des solvants additionnels. La température est lentement élevée, résultant en une augmentation de la pression. A la fois la température et la pression sont ajustées à des valeurs au-dessus du point critique du solvant correspondant (T_c , P_c) et y sont maintenues pendant le temps nécessaire à la transformation complète du solvant en fluide supercritique (Figure 9). Le fluide est ensuite évacué lentement à température constante, ce qui entraîne une chute de pression. Quand la pression atmosphérique

est atteinte, l'autoclave est refroidi à température ambiante, puis ouvert. Le séchage est parfois réalisé de telle sorte que l'autoclave soit pré-pressurisé avec de l'azote pour éviter l'évaporation du solvant. La frontière entre la phase liquide et le gaz ne doit pas être franchie au cours de séchage.

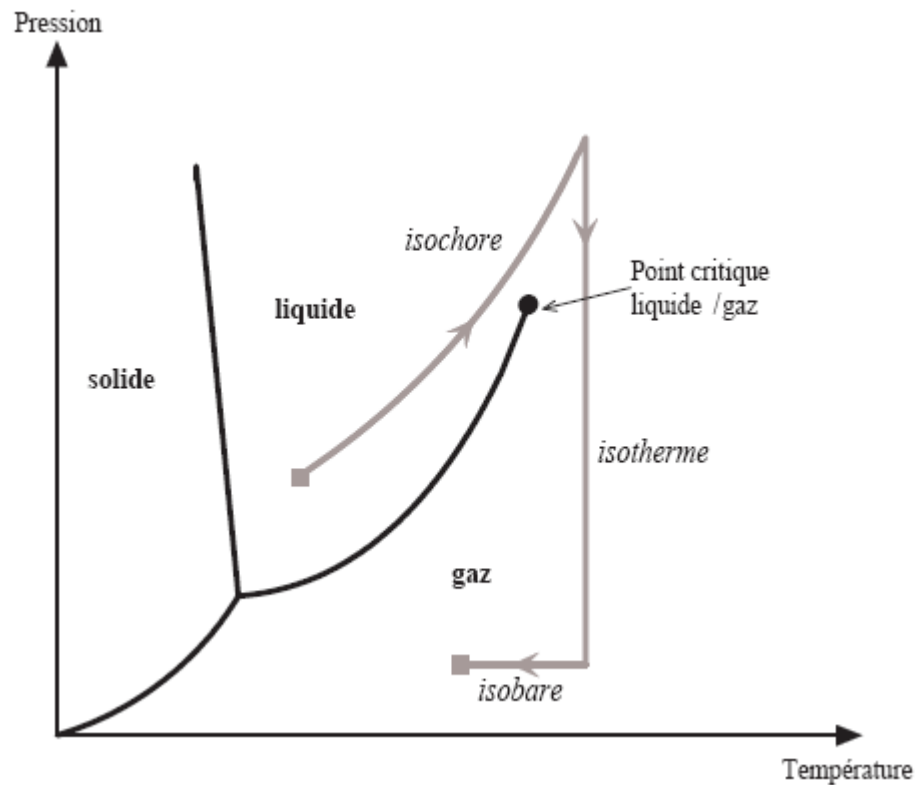


Figure 9 : Représentation schématique du principe du séchage supercritique

L'aérogel ainsi élaboré a sensiblement la même structure que le gel de départ. Il extrêmement poreux (>98%), avec une masse volumique extrêmement faible, de l'ordre de 0,01 g/cm³.

4.3. Obtention de matériaux ultraporeux type aérogels par séchage autre que supercritique

Pour réaliser des matériaux ultraporeux intéressants à plus grande échelle en vue d'applications industrielles, il faut éviter l'étape la plus coûteuse et risquée dans le cadre de la préparation : le séchage supercritique.

Dans un séchage classique, les forces capillaires exercées par le ménisque du liquide des pores et le gradient de pression sur le retrait important du réseau sont les principales raisons de l'effondrement de la structure. Pour élaborer des matériaux ultraporeux dans des conditions ambiantes de séchage, on doit renforcer le réseau afin d'éviter son effondrement^[2].

Smith, Brinker et Deshpande^[33] ont publié la première synthèse de couches de silice ultraporeuses séchées à pression ambiante en 1992. Leur procédure implique une série d'échanges de solvants et une modification chimique de la surface. Le mélange eau/alcool dans les pores du gel est d'abord échangé par un solvant exempt d'eau. Les groupements Si-OH à la surface sont ensuite silylés (par exemple avec du triméthylchlorosilane). La réactivité de la surface du gel est ainsi réduite, et la surface rendue hydrophobe. Comme prévu, le gel se rétracte fortement au cours de l'évaporation du solvant contenu dans les pores. Cependant, en raison de la silylation, il n'y a pas de formation de liaisons Si-O-Si possible. C'est pourquoi, après avoir atteint le seuil de contraction maximal, le gel reprend sa taille d'origine. C'est ce qu'on appelle l'effet élastique (springback effect). Un des pré-requis pour cette procédure est également le renforcement du réseau par un contrôle exact des conditions de vieillissement. Le réseau des gels modifiés doit être assez résistant pour tolérer un retrait réversible à 28% de son volume initial.

Einarsrud et al.^[34] ont obtenu des résultats similaires avec un autre procédé. Ils ont augmenté la résistance et la rigidité du réseau drastiquement en vieillissant les gels humides dans des solutions alcooliques et aqueuses de tetraalkoxysilanes, et ont ainsi été capable d'éviter le retrait au cours du séchage complet. Les monomères ajoutés au cours du séchage condensent principalement dans les très petits pores et dans les cols des particules ; la microporosité des gels disparaît. Les gels peuvent aussi être séchés à pression ambiante entre 20°C et 180°C grâce à la résistance du réseau.

Suivant les applications envisagées des matériaux ultraporeux, les formes requises peuvent être très différentes. Par exemple, des matériaux ultraporeux monolithiques de larges dimensions sont requis pour l'isolation thermique. En optique, le matériau ultraporeux sera déposé en couche mince sur un substrat à partir d'une solution. Ce sont en particulier ces propriétés de transparence et d'isolation qui seront utilisées.

5. La mise en forme du matériau

Le procédé sol-gel permet de mettre le matériau final sous diverses formes, parmi lesquelles les monolithes (matériaux massifs de quelques mm^3 à quelques dizaines de cm^3) et les films minces (de quelques nanomètres à quelques dizaines de micromètres d'épaisseur).

Différentes techniques permettant la formation d'une couche homogène en phase liquide sont recensées dans la littérature. Le choix de la méthode de dépôt dépend essentiellement des caractéristiques du substrat (sa géométrie, sa taille, ...).

Les quatre principales techniques de dépôt dans le cadre du procédé sol-gel sont les suivantes :

5.1. Le dip-coating (ou trempage-tirage)

Cette méthode consiste à plonger le substrat dans la solution et à le retirer à vitesse constante pour obtenir un film d'épaisseur uniforme ^[35] (Figure 10).

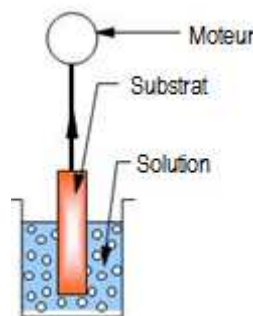


Figure 10 : Dip-coating

Lors de la remontée, le liquide va s'écouler le long du substrat (drainage). A la fin de l'écoulement, le substrat est recouvert d'un film uniforme et poreux. Ce procédé peut se diviser en cinq étapes : l'immersion, le début du tirage, le dépôt, le drainage, et l'évaporation.

La figure suivante (Figure 11) montre les changements structuraux du film déposé par dip-coating, changements produit par le drainage de la solution, l'évaporation des solvants, la condensation et les forces capillaires. Tous ces phénomènes physico-chimiques se produisent simultanément.

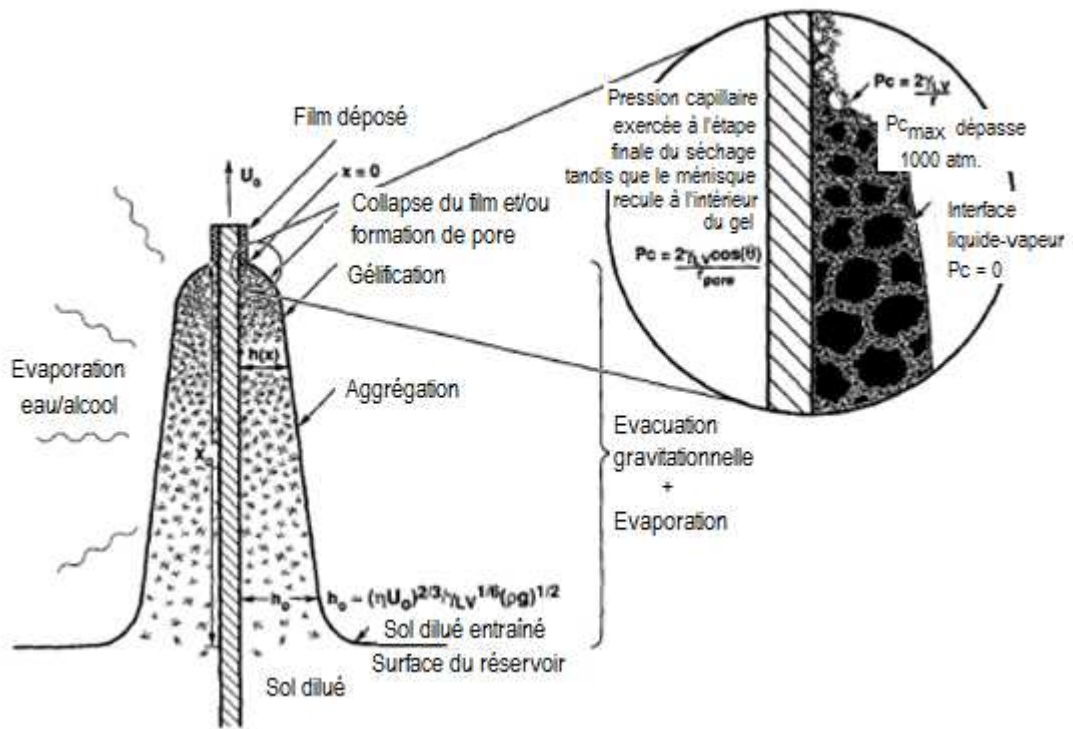


Figure 11 : Etat d'équilibre schématique du procédé de dip-coating^[35]

L'épaisseur du film augmente avec la vitesse de tirage. Elle est fonction de la compétition de quatre forces principales :

- la force de tirage,
- la force de pesanteur,
- la résultante des forces de tension superficielle dans la concavité du ménisque,
- le gradient de tension de surface.

Pendant, quand la viscosité η du liquide et la vitesse de tirage v_0 sont suffisamment élevées pour minimiser la courbure du ménisque, l'épaisseur déposée h est celle qui équilibre la force de tirage et la force de pesanteur g :

$$h = C \sqrt{\frac{\eta v_0}{\rho g}} \quad [1.2]$$

Où ρ est la masse volumique et C une constante égale à 0,8 pour les liquides Newtoniens. En fait, dans la plupart des systèmes sol-gel, les vitesses de tirages sont lentes et l'équilibre est modulé par le rapport entre la force de tirage et la tension superficielle γ_{LV} selon la loi :

$$h = 0,94 \cdot \frac{(\eta v_0)^{2/3}}{\gamma_{LV}^{1/6} (\rho g)^{1/2}} \quad [1.3]$$

5.2. Le spin-coating (ou centrifugation)

Cette méthode consiste à déposer une goutte de solution sur un substrat en rotation. Au cours de la rotation, le liquide se répand à la surface et le solvant s'évapore (Figure 12). Cette technique a l'avantage d'être facilement mise en œuvre, tout comme le dip-coating. Elle donne d'excellents résultats sur les substrats plans de petites surfaces (quelques cm²). Cette méthode de dépôt peut être décomposée en quatre phases^[36] :

- Le dépôt de la solution
- Le début de la rotation : la phase d'accélération provoque l'écoulement du liquide vers l'extérieur du support
- La rotation à vitesse constante permet l'éjection de l'excès de liquide sous forme de gouttelettes et la diminution de l'épaisseur du film de façon uniforme
- L'évaporation des solvants les plus volatils qui accentue la diminution de l'épaisseur du film déposé.

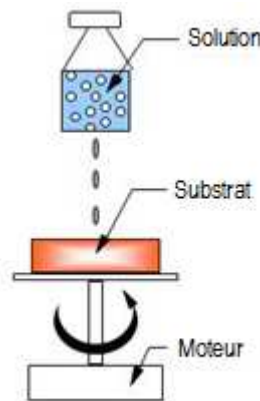


Figure 12 : Spin-coating

Contrairement au dip-coating, l'épaisseur du film diminue lorsque la vitesse de rotation augmente. Elle est décrite par la relation suivante :

$$h(t) = \frac{h_0}{1 + \frac{4\rho\omega^2 h_0^2 t}{3\eta}} \quad [1.4]$$

Où h_0 est l'épaisseur initiale, t le temps, ω est la vitesse angulaire, η la viscosité et ρ la masse volumique : ρ et ω sont considérés comme constants.

Si l'on considère que le taux d'évaporation est constant, il est possible de construire un autre modèle dans lequel intervient l'évaporation^[37]. Pour cela, l'amincissement du film durant la période à vitesse constante est divisé en deux étapes. Dans la première étape, la majeure partie du flux de matière évacuée est essentiellement liquide et ce, jusqu'à une certaine valeur limite ($e \cdot \rho_A / \rho_A^0$) où ρ_A est la masse de solvant volatil par unité de volume total de la solution, ρ_A^0 est la valeur initiale et e le flux initial de liquide. A la fin de cette première étape, l'épaisseur du film est alors la suivante :

$$h_i = \left(\frac{3\eta e}{2\rho_A^0 \omega^2} \right)^{1/3} \quad [1.5]$$

Débutent alors la deuxième étape constituée par l'évaporation. Dans ces conditions, quand le solvant s'est totalement évaporé, l'épaisseur finale est décrite par la relation suivante :

$$h_f = h_i - \frac{\rho_A^0}{\rho_A} \left(\frac{3\eta m}{2\rho_A^0 \omega^2} \right)^{1/3} \quad [1.6]$$

Où m est le taux d'évaporation du solvant.

5.3. Le roll-coating (ou enduction lamellaire)

Le substrat défile sur un rouleau dont une partie baigne dans la solution^[36] (Figure 13). Ce procédé permet de traiter de grandes surfaces, ce qui conduit à son utilisation dans le domaine industriel.

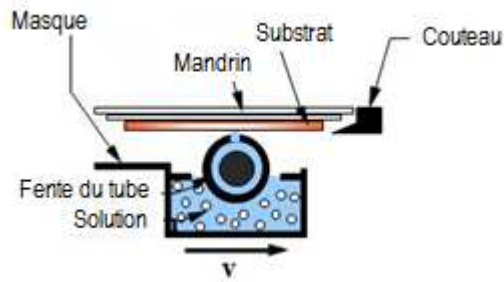


Figure 13 : Roll-coating

5.4. Le spray-coating (ou aérosol-gel)

Ce procédé consiste à générer un brouillard de solution et à l'amener jusqu'au support où il se dépose [36].

La solution est pulvérisée sur le substrat préchauffé qui se déplace perpendiculairement au jet à une vitesse constante (Figure 14). Les propriétés optiques ainsi obtenues dépendent étroitement de la température du substrat qui doit être optimisée. On utilise généralement des alcoxydes ou des halogénures [37].

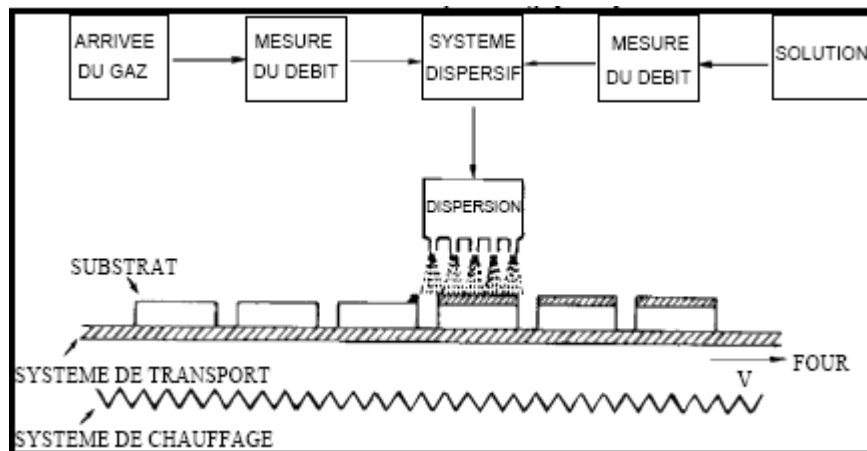


Figure 14 : Etapes du spray coating

Les propriétés des films ultraporeux

Ces matériaux sont mécaniquement fragiles en raison de leur forte porosité mais résistent tout de même à de fortes charges. Leurs capacités de tenue à de fortes charges sont dues à la microstructure dendritique, dans laquelle des particules sphériques d'une taille moyenne de 2 à 5 nm sont unifiées ensemble en clusters. Ces clusters forment une structure tridimensionnelle poreuse de chaînes fractales, avec des pores de taille inférieure à 100 nm. La taille et la densité moyenne des pores peuvent être contrôlées au cours du procédé de fabrication.

Avec 99% d'air, un aérogel apparaît semi-transparent. Sa couleur est due à la diffusion de Rayleigh de longueur d'onde plus courte que la lumière visible par la structure dendritique. Ceci fait qu'il apparaît bleuâtre sur un fond sombre et blanchâtre sur un fond clair.

Enfin, les aérogels sont des isolants thermiques remarquables parce qu'ils inhibent quasiment les trois modes de transfert de chaleur : convection, conduction et rayonnement. En effet, ce sont de bons inhibiteurs convectifs parce que l'air ne peut pas circuler à travers le réseau. En effet, bien qu'extrêmement poreux, un aérogel possède une très faible perméabilité au gaz^[38]. Un aérogel de silice est un bon isolant conductif parce que la silice est un faible conducteur de chaleur.

Quelques propriétés des aérogels sont listées dans le tableau ci-dessous (Tableau 3):

Propriétés	Valeur
Densité apparente	0,003-0,35 g/cm ³
Surface spécifique	600-1000 m ² /g
% Solide	0,13-15%
Diamètre poreux moyen	~20 nm
Indice de réfraction	1,0-1,15
Tolérance thermique avant densification	Jusqu'à 600 °C
Coefficient de dilatation thermique	2 - 4.10 ⁻⁶ °C ⁻¹

Tableau 3 : Propriétés caractéristiques des aérogels

1. Propriétés texturales

Les matériaux poreux possèdent des cavités appelés pores, dont la surface des parois représente la surface spécifique développée par le matériau. Par définition, un pore est une cavité plus profonde que large qui existe dans un grain de matière : on parle aussi de pore intragranulaire.

La Figure 15 schématise un grain poreux. On peut y voir :

- Les irrégularités se trouvant à la surface du grain (a) caractéristiques de sa rugosité ;
- Les pores ouverts qui débouchent à la surface du grain (b, c, d et e) ou fermés (f). Dans ce dernier cas, ils sont inaccessibles aux liquides et à certains gaz ;
- Les pores borgnes, c'est-à-dire ouverts à une seule extrémité (b et e) ;
- Les pores en intercommunication (c et d).



Figure 15 : Schéma d'un grain poreux [39]

Le réseau poreux a une nature ouverte et interconnectée.

Les caractéristiques texturales principales sont :

- Le volume poreux spécifique V_p , défini à partir du volume poreux. Il s'agit du volume de vide rapporté à un gramme de matière (cm^3/g). Il n'est donc caractéristique que de la porosité ouverte.
- La surface développée par unité de masse $S_{spé}$ ou surface spécifique pouvant atteindre jusqu'à $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ dans les aérogels. La détermination de la surface spécifique s'effectue à partir du volume d'azote adsorbé en surface à basse température. Elle peut aussi être connue par des techniques de diffusion centrale des rayonnements.

- La distribution en tailles de pores qui peut s'exprimer sous la forme d'un volume poreux différentiel dV/dR en fonction d'une taille moyenne de pores. La très faible perméabilité des aérogels indique que les pores de ces matériaux ont des tailles vraisemblablement inférieures à 50 nm (micropores : taille inférieure à 2 nm, mésopores : $2 < \text{taille} < 50$ nm). On trouve rarement des macropores (taille > 50 nm). La technique d'adsorption-désorption d'azote permet d'évaluer cette distribution poreuse.

A ces caractéristiques s'ajoutent les principales grandeurs macroscopiques mesurables :

- La masse volumique apparente ρ_a , $\rho_a = \frac{m}{V}$ où m représente la masse du squelette et V le volume total. Elle est mesurable par simple pesée de l'échantillon.
- La masse volumique de la phase solide ρ_s . En raison de la porosité totalement ouverte, elle est évaluée par pycnométrie à hélium.
- La porosité Π définie par $\Pi = \frac{\text{Volume poreux}}{\text{Volume total}}$. [1.7]
- La surface développée non plus par unité de masse mais par unité de volume du matériau : surface volumique S_V (en m^2/cm^3).

Il existe, entre ces grandeurs, des relations pratiques couramment utilisées :

$$\Pi = V_P \cdot \rho_a = 1 - \frac{\rho_a}{\rho_s} \quad [1.8]$$

$$V_P = \frac{1}{\rho_a} - \frac{1}{\rho_s} \quad [1.9]$$

$$S_{\text{vol}} = S_{\text{spé}} \cdot \rho_a \quad [1.10]$$

2. Propriétés optiques

Les propriétés optiques des couches ultraporeuses de silice sont souvent étudiées sous l'aspect de leur transparence spectrale, c'est à dire en termes de transmission de la lumière. En effet, ces matériaux n'absorbent pas la lumière dans le domaine visible (longueur d'onde 380-780 nm) et sont donc considérés comme transparents. Les couches ultraporeuses de silice

présentent un indice de réfraction proche de celui de l'air. Les phénomènes de réflexion de la lumière sont donc très faibles (voire négligeables).

Cependant, la transparence peut être perturbée par les phénomènes de diffusion de la lumière en volume et en surface^[40]. La diffusion volumique, appelée diffusion de Rayleigh, apparaît notamment en raison des hétérogénéités du réseau solide et poreux. Parallèlement, plus la taille des amas et/ou agrégats de particules formant le réseau solide est élevée, plus ceux-ci interagissent avec le rayonnement incident. Les diffusions multiples ainsi générées dégradent d'autant la transparence des matériaux ultraporeux. La diffusion surfacique quant à elle résulte de la rugosité et des imperfections de la surface des matériaux ultraporeux. Cette diffusion altère la visibilité à travers le matériau ^[41].

C'est essentiellement l'organisation structurale du matériau ultraporeux qui régit ces phénomènes de diffusion de Rayleigh (en volume). Par conséquent, le procédé sol-gel influence considérablement la transparence du matériau. Plus précisément, le pH de l'eau d'hydrolyse de la solution d'alcoxysilane initiale joue un rôle essentiel dans cette propriété. La synthèse des gels selon un procédé incluant deux étapes catalytiques (acide puis basique) permet de mieux contrôler leur arrangement structural et d'améliorer considérablement leur transparence^[42].

La diminution de la transmission lorsque la longueur d'onde décroît et tend vers le rayonnement UV est due à la diffusion Rayleigh. L'intensité varie avec $1/\lambda^4$ (avec λ la longueur d'onde). Cette légère diffusion se traduit par une légère coloration bleue lorsque le matériau ultraporeux est observé à 90° de la lumière.

Ces matériaux ultraporeux sont donc susceptibles de présenter des propriétés optiques d'intérêt pour des applications dans le domaine du visible. Ils sont utilisés depuis de nombreuses années sous forme de monolithes comme détecteurs de Cerenkov^[43] ou depuis plus récemment sous forme de couches minces en tant que capteurs guides d'ondes^[44].

3. Propriétés thermiques

La thermodynamique permet de prévoir la quantité totale d'énergie qu'un système doit échanger avec l'extérieur pour passer d'un état d'équilibre à un autre. La thermique (ou thermocinétique) se propose de décrire quantitativement (dans l'espace et dans le temps) l'évolution des grandeurs caractéristiques du système, en particulier la température, entre l'état d'équilibre initial et l'état d'équilibre final.

Un transfert thermique, appelé plus communément chaleur, est un transfert d'énergie microscopique désordonnée. Cela correspond en réalité à un transfert d'agitation thermique entre particules, au gré des chocs aléatoires qui se produisent à l'échelle microscopique.

L'exemple le plus courant de situation mettant en jeu un transfert thermique est le système constitué de deux corps en contact et ayant des températures différentes. Le corps le plus chaud cède de l'énergie sous forme de chaleur au corps le plus froid. Il y a transfert thermique entre les deux corps.

Si l'on fournit une quantité de chaleur dQ (J) à un corps monophasique homogène de masse m (kg), on sait que, toute autre grandeur d'état restant constante, sa température s'élève. Si le corps se trouve initialement à une température uniforme T_0 et si on attend que la température redevienne uniforme, soit $T_f = T_0 + dT$, on peut poser :

$$dQ = m \cdot C_p \cdot dT \quad [1.11]$$

Avec C_p , la chaleur massique à pression constante (en J/kg.K). C'est une propriété physique du matériau et elle caractérise sa capacité à emmagasiner de la chaleur.

Si C_p est constante entre T_0 et T_f ,

$$Q = m \cdot C_p \cdot (T_f - T_0) \quad [1.12]$$

L'étude de ces transferts s'effectue dans le cadre de la discipline thermodynamique en s'appuyant sur les deux premiers principes.

Si l'on met en présence deux corps à des températures uniformes T_1 et T_2 sans frottement entre eux, on constate que leur température s'établit au bout d'un temps plus ou moins long à une valeur commune T , intermédiaire entre T_1 et T_2 .

Ceci signifie que le corps le plus chaud s'est refroidi : il a donc cédé de la chaleur. Le corps le plus froid s'est réchauffé : il a reçu de la chaleur. La chaleur passe du corps chaud au corps froid en l'absence d'intervention extérieure. Ceci est une conséquence du deuxième principe de la thermodynamique. En effet, si l'on imagine un système isolé constitué de deux corps, l'entropie de ce système (somme des entropies des deux corps) ne peut qu'augmenter :

$$dS = dS_1 + dS_2 = \frac{dQ_1}{T_1} + \frac{dQ_2}{T_2} \geq 0 \quad [1.13]$$

Or, selon le premier principe de la thermodynamique, le système étant isolé :

$$dQ = dQ_1 + dQ_2 = 0 \quad [1.14]$$

On en déduit donc que :

$$dQ_1 \cdot (T_2 - T_1) \geq 0 \quad [1.15]$$

Si le corps 2 a une température supérieure au corps 1 ($T_2 > T_1$), alors dQ_1 est positif ce qui veut dire que le corps 1 reçoit de la chaleur. En l'absence d'intervention extérieure, la chaleur passe toujours du corps chaud au corps froid.

Le flux thermique total ϕ (W) représente la chaleur transférée à travers une surface donnée dans une unité de temps :

$$\phi = \frac{dQ}{dt} \quad [1.16]$$

Le flux thermique surfacique ou la densité du flux de chaleur φ (W/m^2) à travers une surface S représente le flux thermique total rapporté à l'unité de surface ou la chaleur transférée dans une unité de temps par l'unité de surface :

$$\varphi = \frac{d\phi}{dS} \quad [1.17]$$

Si la densité de flux est uniforme sur la surface de transfert thermique, on peut écrire :

$$\varphi = \frac{\phi}{S} \quad [1.18]$$

Le transfert thermique est un processus complexe qui est réalisé par la superposition des trois modes fondamentaux : conduction, convection et rayonnement. Du fait de la simultanéité des ces trois phénomènes, les conductances thermiques K s'additionnent.

$$K = K_{\text{cond}} + K_{\text{conv}} + K_{\text{ray}} \quad [1.19]$$

La conductance est reliée à la conductivité par la relation suivante :

$$K = k * A \quad [1.20]$$

Avec k la conductivité thermique et A l'aire de la surface.

3.1. Transfert _ Généralités

✓ Conduction thermique

La conduction représente le processus de propagation de la chaleur par le contact direct entre les particules d'un corps ou entre des corps ayant des niveaux énergétiques - donc des températures - différents, suite au mouvement de ces particules élémentaires.

D'un point de vue atomique, la conductivité thermique k est liée à deux types de comportement :

- Le mouvement des porteurs de charges, électrons ou trous : conductivité électrique
- L'oscillation des atomes autour de leur position d'équilibre : structure du matériau

Dans un fluide (gaz ou liquide), l'énergie se propage par contact direct entre molécules au gré des chocs aléatoires à l'échelle microscopique. Dans un solide, la vibration des atomes autour de leur position d'équilibre dans le solide, se transmet de proche en proche. Les cristaux disposent d'un mode de transfert thermique supplémentaire particulier associé aux vibrations du réseau.

La loi de Fourier (1822) traduit la relation existant, en chaque point d'un corps, entre le flux de chaleur ϕ (W) et le gradient de température $\frac{dT}{dx}$:

$$\phi = -k_{\text{cond}} \cdot S \cdot \frac{dT}{dx} \quad [1.21]$$

k est la conductivité thermique (W/m.K), S la section (m²) et $\frac{dT}{dx}$ le gradient de température (K/m). La conductivité thermique k est la capacité d'un matériau à conduire la chaleur, c'est une propriété intensive du matériau. Elle est fonction de la température et de la pression (seulement pour des gaz) du milieu environnant.

✓ *Rayonnement thermique*

Le phénomène de rayonnement thermique constitue une forme particulière de transfert thermique dans laquelle le porteur d'énergie n'est plus représenté par des particules de substances, mais par des ondes électromagnétiques ayant pour origine l'agitation atomique à la surface d'un corps. Le mécanisme de rayonnement est créé par l'émission et l'absorption des ondes électromagnétiques porteuses d'énergie rayonnante et par la transformation de celles-ci en chaleur avec le changement d'état énergétique – énergie interne – des corps qui la retiennent.

Le rayonnement thermique n'exigeant pas un support matériel, il peut se produire même dans le vide. L'exemple caractéristique de ce type de transfert est le rayonnement du soleil dans l'espace.

Le modèle de Rosseland décrit avec une approche simplificatrice le phénomène de conduction radiatif dans les matériaux. Il consiste à considérer le matériau comme une plaque infinie d'épaisseur e avec les hypothèses suivantes :

→ Le matériau est optiquement épais, c'est-à-dire que l'épaisseur de l'isolant est bien supérieure au libre parcours des photons ;

→ Le phénomène de diffusion du rayonnement thermique est isotrope dans tout le volume du matériau ;

→ L'émission et la réflexion aux interfaces présentent une symétrie azimutale.

Dans ces conditions et loin des interfaces, le transfert radiatif peut être traité suivant un formalisme similaire à celui de la loi de Fourier :

$$\varphi = -k_{\text{ray}} \cdot \frac{dT}{dx} \quad [1.22]$$

Avec k_r la composante radiative de la conductivité (W/m.K), φ la densité de flux de chaleur (W/m²) et dT/dx le gradient de température.

✓ *Convection thermique (transfert d'énergie calorifique)*

La convection est le transfert de chaleur d'un point à un autre dans un fluide (gaz ou liquide) par déplacement des particules de ce fluide. La convection est naturelle si le mouvement du fluide résulte uniquement des différences de masse volumique causées par les différences de

température. La convection est forcée si le mouvement du fluide est provoqué par des moyens mécaniques.

$$\varphi_{\text{surface}} = -k_{\text{sol}} \cdot \frac{\partial T}{\partial x}|_{x=0} = -k_{\text{fl}} \cdot \frac{\partial T}{\partial x}|_{x=0} = -k_{\text{fl}} \cdot \frac{T_{\infty} - T_s}{\xi} \quad [1.23]$$

Avec ξ fonction de la nature de l'écoulement d'après le concept de la couche limite (Figure 16).

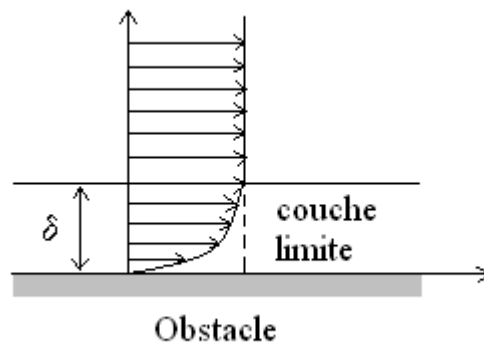


Figure 16 : Représentation schématique de la couche limite

Pour un écoulement à une température T_{∞} autour d'une structure à une température uniforme T_s de surface S , l'expression du flux de chaleur en convection est la suivante :

$$\phi = h \cdot S \cdot (T_s - T_{\infty}) \quad \text{Loi de Newton} \quad [1.24]$$

h est le coefficient d'échange thermique ou coefficient de transfert convectif.

Le transfert thermique dans un corps poreux présente certaines limitations qui n'apparaissent pas dans le cas de corps denses. En particulier, un matériau isolant minimise le transfert thermique entre un métal et son substrat. En effet, un matériau isolant présente un coefficient de conductivité thermique faible et c'est cette propriété que nous allons exploiter.

3.2. Transferts dans les matériaux poreux

Parmi les matériaux isolants, on trouve :

- Les isolants fibreux,

- Les isolants cellulaires,
- Les isolants pulvérulents, nodulaires ou granulaires,
- Les super isolants.

C'est à cette dernière classe de matériaux que nous nous sommes intéressés, et plus précisément, nous avons travaillé avec les couches ultraporeuses de silice.

Parmi les propriétés thermiques des couches ultraporeuses, la plus spécifique est celle qui exprime le caractère d'isolant thermique. En effet, du fait de leur texture (porosité, surface spécifique, tortuosité et distribution des dimensions de grains et de pores), les couches ultraporeuses présentent des conductivités très faibles pouvant être inférieures à la conductivité de l'air (Figure 17). Le matériau est alors considéré comme un super isolant.

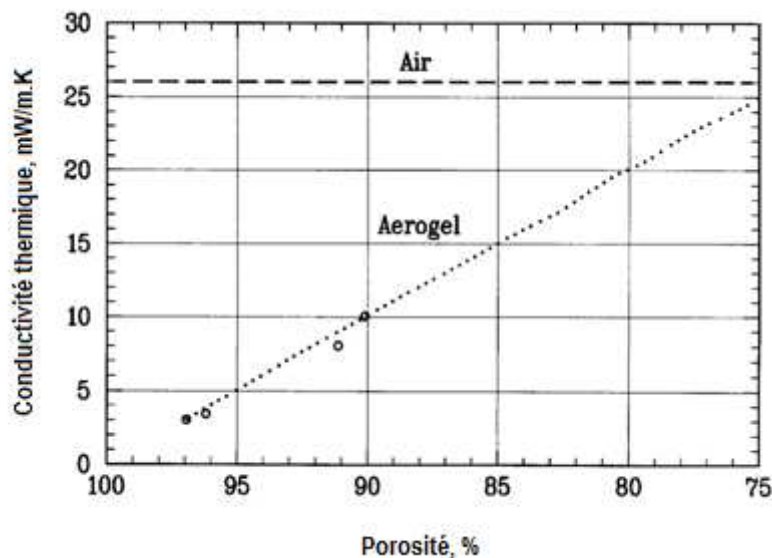


Figure 17 : Conductivité thermique d'un matériau ultraporeux en fonction de sa porosité^[45]

La conductivité thermique apparente d'un matériau ultraporeux est issue de la contribution de trois modes de transport différents, la conduction thermique solide (k_s), la conduction thermique gazeuse (k_g) et la radiation thermique (k_r).

$$k = k_{\text{cond}} + k_{\text{conv}} + k_{\text{ray}} \quad [1.25]$$

$$k_{\text{cond}} = k_s + k_g$$

$$k_{\text{conv}} = 0$$

$$k = k_s + k_g + k_{\text{ray}} \quad [1.26]$$

Différents modèles permettant d'estimer la contribution de chacune de ces composantes sont proposés ci-après. Bien qu'approximatifs, ils permettent d'apprécier les évolutions des modes de conductivité en fonction de paramètres texturaux simplifiés (taille moyenne de pore) ou macroscopiques (surface spécifique, masse volumique apparente).

✓ *Conduction*

*****Contribution de la phase solide*

La conductivité thermique de la phase solide est une propriété intrinsèque d'un matériau spécifique. Pour la silice dense, la conductivité thermique est élevée (1,3 W/m.K). Cependant, les couches ultraporeuses de silice possèdent une très petite fraction de silice solide (1-15%). De plus, la partie solide consiste en de très petites particules liées dans un réseau en trois dimensions avec de nombreux pores fermés. Donc, le transport thermique à travers la portion solide de l'aérogel de silice se produit à travers un chemin très tortueux et peu efficace.

La contribution du réseau solide (squelette) de la couche ultraporeuse à la conductivité globale peut être donnée par l'expression suivante^[46] :

$$k_s = \frac{\rho_a \cdot v \cdot k_{s0}}{\rho_s \cdot v_s} \quad [1.27]$$

k_s est la contribution du réseau solide de la couche ultraporeuse à la conductivité (W/m.K), k_{s0} est la conductivité du matériau massif (W/m.K), ρ_a la masse volumique apparente de la couche ultraporeuse (kg/m³), ρ_s la masse volumique du matériau constituant le squelette (kg/m³), v la vitesse du son dans la couche ultraporeuse (m/s) et v_s la vitesse du son dans le matériau massif (m/s).

La conductivité thermique est donc fonction de la masse volumique apparente de la couche ultraporeuse de silice. On montre que cette conduction peut être négligée si le matériau a une très forte porosité.

*****Contribution de la phase gazeuse*

Les pores d'une couche ultraporeuse de silice sont ouverts et permettent le passage du gaz (quoique avec difficulté) à travers le matériau. On observe un phénomène de transport avec

énergie cinétique conduit par la collision des molécules gazeuses dans l'air sous un gradient de température.

Les paramètres les plus souvent étudiés, car prépondérants, pour apprécier la contribution de la phase gazeuse à la conductivité globale des couches ultraporeuses sont la pression du gaz contenu dans la couche ultraporeuse pour une texture de matériau donnée ou réciproquement la texture à pression donnée.

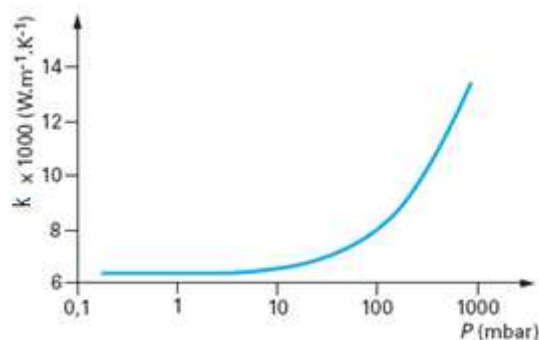


Figure 18 : Effets de la pression du gaz sur la conductivité thermique totale d'un matériau ultraporeux

La Figure 18 montre les effets de la pression du gaz sur la conductivité thermique totale à température ambiante d'un matériau ultraporeux organique^[47] et révèle ainsi l'efficacité du confinement puisque la conductivité thermique due au gaz est estimée à 0,007 W/m.K au lieu de 0,026 W/m.K en milieu non confiné hors convection. Elle correspond ainsi, dans ce cas, à 50 % de la conductivité totale à température ambiante du matériau ultraporeux, ce qui justifie en particulier les différentes études menées pour exprimer la contribution de la phase gazeuse en fonction des paramètres texturaux accessibles et mesurables du matériau ultraporeux (taille moyenne de pore, surface spécifique). Pour cela, il faut déterminer l'incidence du confinement sur le libre parcours moyen des molécules gazeuses. Deux approches conduisant à des expressions différentes sont proposées ci-après.

■ La première, suivant un modèle classique de théorie cinétique des gaz, fait intervenir le nombre de Knudsen, Kn , et relie la conductivité de la phase gazeuse en milieu confiné à celle du gaz libre hors convection. Elle implique pour la détermination du nombre de Knudsen, de définir une dimension linéaire caractéristique de l'état de confinement du gaz :

$$k_g = \frac{k_{g0} \cdot \left(1 - \frac{\rho_a}{\rho_s}\right)}{1 + \alpha \cdot Kn} = \frac{k_{g0} \cdot \Pi}{1 + \alpha \cdot Kn} \quad [1.28]$$

k_g est la conductivité gazeuse dans la couche ultraporeuse (W/m.K), k_{g0} la conductivité du gaz dans un état non confiné à la température et à la pression considérée (W/m.K), Π la porosité ($=1 - \rho_a/\rho_s$) et α une constante dépendant de la nature du gaz (≈ 2 pour l'air) qui prend en compte le transfert d'énergie entre les molécules de gaz et la structure limitante. Kn est le nombre de Knudsen, rapport entre le libre parcours moyen des molécules de gaz l_g à la température et à la pression considérées et d une dimension linéaire représentative de l'espace de confinement. Dans notre cas, d représente le diamètre des mésopores.

La théorie cinétique des gaz permet d'exprimer l_g en fonction de la température T , de la pression P et du diamètre de la molécule de gaz d_m . La relation est donnée par l'expression :

$$l_g = \frac{k_B \cdot T}{\sqrt{2} \cdot \pi \cdot d_m^2 \cdot P} \quad [1.29]$$

k_B est la constante de Boltzmann.

Dans le cas des matériaux ultraporeux, d (1-100 nm) est souvent de l'ordre, voire inférieur, au libre parcours moyen des molécules l_g (70 nm), Kn est alors ≥ 1 et le régime du flux gazeux est appelé régime de Knudsen.

Plus la densité augmente et plus la contribution de la conductivité de la phase gazeuse diminue, ce qui s'explique aisément par la diminution de la taille des pores (Kn augmente).

■ Une seconde approche^[48] consiste à calculer la conductivité à partir des mécanismes de transport dans les matériaux poreux plutôt que d'essayer de déterminer une dimension caractéristique de confinement d . L'expression de la conductivité par voie gazeuse ne fait alors intervenir que les paramètres texturaux suivants : porosité, surface spécifique, masse volumique apparente et de squelette. La conductivité de la phase gazeuse dans la couche ultraporeuse peut alors être estimée au moyen de la relation suivante.

$$k_g = \frac{60,22 \cdot 10^{-4} \cdot P \cdot T^{-0,5} \cdot \Pi}{0,25 \cdot S_{spé} \cdot \rho_a \cdot \Pi^{-1} + 4,01 \cdot 10^9 \cdot P \cdot T^{-1}} \quad [1.30]$$

Avec Π la porosité, P la pression (MPa), T la température (K) et $S_{spé}$ la surface spécifique (m^2/kg).

C'est généralement la première méthode de calcul qui est la plus employée en présence de volume raréfié.

✓ Rayonnement

La conductivité thermique de rayonnement dans le cas d'un corps gris (matériau dont les propriétés radiatives ne dépendent pas de la longueur d'onde dans le domaine optique considéré) peut être déterminée par la relation suivante^[49] :

$$k_{ray} = \frac{16.n^2.\sigma.T^3}{3.\beta^R(T)} \quad [1.31]$$

n est l'indice de réfraction (≈ 1 pour les matériaux ultraporeux), σ la constante de Stefan-Boltzmann ($= 5,67.10^{-8} W/m^2.K^4$) et $\beta^R(T)$ le coefficient d'extinction moyen de Rosseland à la température considérée. $\beta^R(T)$ se déduit du spectre d'absorption du matériau poreux^[46]. Il peut s'exprimer en fonction du coefficient d'extinction du matériau constituant le squelette de la couche ultraporeuse à la même température $\beta_s^R(T)$, de la masse volumique de ce matériau ρ_s et de la masse volumique apparente de la couche ultraporeuse considéré ρ_a suivant la relation :

$$\beta^R(T) = \frac{\rho_a.\beta_s^R(T)}{\rho_s} = \beta_s^R(T). (1 - \Pi) \quad [1.32]$$

$\beta_s^R(T)$ est le coefficient d'extinction moyen de Rosseland du matériau constituant le squelette de la couche ultraporeuse (m^{-1}) et Π la porosité de l'aérogel.

Le transfert thermique par rayonnement va être influencé par la conduction à travers l'aérogel de silice. A basse température, la composante radiative du transport thermique est faible, à haute température, c'est le mode de transport dominant.

✓ Convection

Il est important de noter que, dans ces matériaux ultraporeux, la convection est négligeable en raison de la présence dominante des mésopores. Le calcul du nombre de Rayleigh R_a permet de confirmer cette hypothèse. Dans une cavité quelconque,

$$R_a = \frac{g \cdot \sigma (\Delta T) \cdot L^3}{a \cdot \nu_c} \quad [1.33]$$

g est l'accélération de la pesanteur, σ est le coefficient d'expansion thermique, ΔT est la différence de température entre les parois de la cavité, L est une dimension caractéristique, a est la diffusivité thermique du fluide et ν_c est sa viscosité cinématique.

Dans le cas d'un pore de 50 nm de diamètre rempli d'air à température ambiante et d'une différence de température de 1 K avec l'extérieur du pore, le nombre de Rayleigh est environ égal à 10^{-14} . Les mouvements convectifs dans une couche fluide horizontale (pore rempli) à laquelle un gradient thermique est appliqué sur les parois de la cavité ne débutent que lorsque le nombre de Rayleigh est supérieur à 1700.

Nos applications des films ultraporeux

1. Les guides d'ondes optiques

Les guides d'ondes optiques ^[50] sont des structures à trois couches permettant le confinement et la propagation de la lumière dans une direction bien déterminée à l'intérieur de la couche centrale (Figure 19).

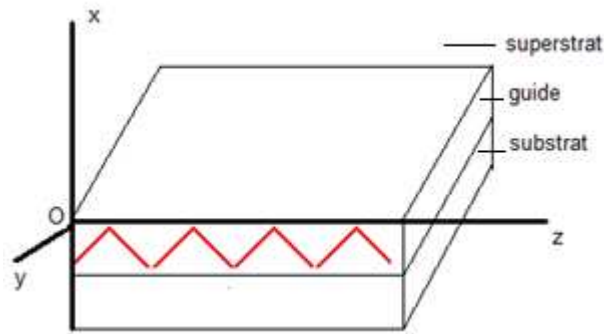


Figure 19 : Guide d'onde plan

Le confinement de l'onde optique s'effectue par des réflexions totales successives sur les deux interfaces guide-substrat et guide-superstrat.

La propagation de l'onde optique est régie par un phénomène d'interférence qui se produit à l'intérieur du guide entre deux ondes dont l'une subit deux réflexions totales successives.

1.1. Rappels d'optique

Considérons une interface séparant deux milieux 1 et 2, diélectriques, sans perte, homogènes et isotropes, d'indice de réfraction n_1 et n_2 , respectivement. Soit une onde électromagnétique plane (supposée cohérente et monochromatique) se propageant du milieu 1 vers le milieu 2, faisant un angle θ_i avec la normale sur l'interface 1/2 (Figure 20).

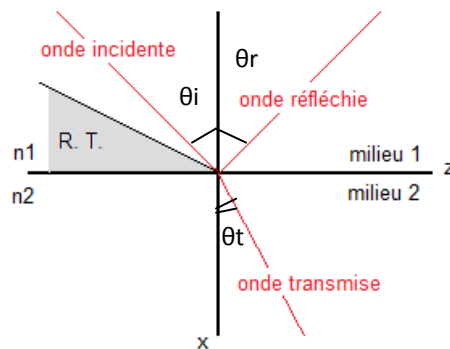


Figure 20 : Réflexion sur une interface 1/2

Le champ électrique de l'onde incidente est donné par :

$$\vec{E}_i = \vec{E}_{i0} e^{i(n_1 \vec{k}_i \vec{r} - \omega t)} \quad [1.34] \quad \text{avec} \quad \vec{k}_i \vec{r} = k(x \cos \theta_i + z \sin \theta_i) \quad [1.35]$$

$\vec{k} = k\vec{u} = \frac{2\pi}{\lambda}\vec{u}$ est le vecteur d'onde dans le vide (λ : la longueur d'onde dans le vide) et \vec{E}_{i0} est l'amplitude de l'onde incidente. On peut également écrire les champs des ondes réfléchi (loi de la réflexion) et transmise (loi de la réfraction – Snell) de la manière suivante :

$$\vec{E}_r = \vec{E}_{r0} e^{i(n_1 \vec{k}_r \vec{r} - \omega t)} = \vec{E}_{r0} e^{i(n_1 k(-x \cos \theta_r + z \sin \theta_r) - \omega t)} \quad [1.36]$$

$$\vec{E}_t = \vec{E}_{t0} e^{i(n_1 \vec{k}_t \vec{r} - \omega t)} = \vec{E}_{t0} e^{i(n_1 k(x \cos \theta_t + z \sin \theta_t) - \omega t)} \quad [1.37]$$

En outre, la loi de la réfraction peut s'écrire :

$$n_1 \sin \theta_i = n_2 \sin \theta_t \quad [1.38]$$

D'où :

$$\sin \theta_i = \frac{n_2}{n_1} \sin \theta_t \quad [1.39]$$

Dans le cas où $n_1 > n_2$, il existe un angle limite θ_i , tel que :

$$\sin \theta_i = \frac{n_2}{n_1} \quad [1.40]$$

Pour $\theta_i > \theta_i$, l'onde incidente est totalement réfléchi dans le milieu 1 (réflexion totale) et l'angle θ_t de l'onde transmise est complexe^[51, 52] :

$$\cos \theta_t = (1 - \sin^2 \theta_t)^{1/2} = (1 - (\frac{n_1}{n_2})^2 \sin^2 \theta_i)^{1/2} = \frac{i}{n_2} (n_1^2 \sin^2 \theta_i - n_2^2)^{1/2} = i\chi \quad [1.41]$$

D'après [1.37], on obtient une onde transmise en :

$$e^{j(\vec{k}_t \vec{r} - \omega t)} = e^{j(k_{zt}z - \omega t)} e^{j(-\chi x)} \quad [1.42]$$

C'est une onde qui se propage dans la direction Oz avec une amplitude qui décroît exponentiellement dans la direction Ox et elle est appelée onde évanescente.

D'après les formules de Fresnel, l'onde réfléchie subit également un déphasage par rapport à l'onde incidente (Figure 21), donnée par^[51] :

$$\Phi_{TE} = 2 \tan^{-1} \left[\frac{n_1^2 \sin^2 \theta_i - n_2^2}{n_1^2 - n_2^2 \sin^2 \theta_i} \right]^{1/2} \quad (\text{Onde incidente polarisée TE}) \quad [1.43]$$

$$\Phi_{TM} = 2 \tan^{-1} \left[\left(\frac{n_1}{n_2} \right) \left(\frac{n_1^2 \sin^2 \theta_i - n_2^2}{n_1^2 - n_1^2 \sin^2 \theta_i} \right) \right]^{1/2} \quad (\text{Onde incidente polarisée TM}) \quad [1.44]$$

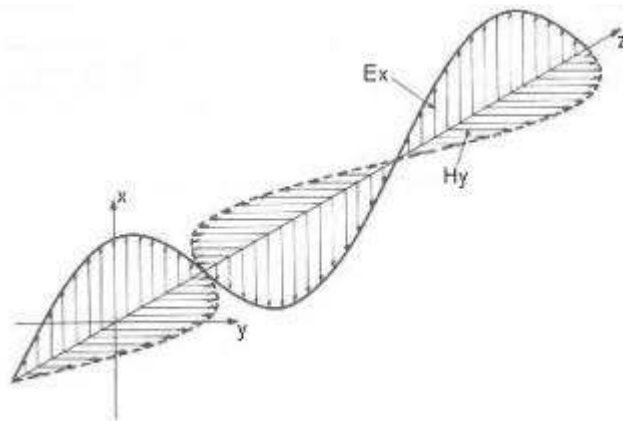


Figure 21 : Directions relatives des lignes de champ et du sens de propagation de l'onde électromagnétique appropriées

1.2. Etude de la propagation guidée

1.2.1. Description générale

Considérons le cas d'une structure à trois milieux avec une couche centrale d'indice n_f supérieur aux deux couches environnantes d'indices n_s et n_c que l'on pourrait appeler le substrat et le superstrat respectivement.

Le confinement de la lumière dans une telle structure (guide d'onde), est basé sur le phénomène de la Réflexion Totale Interne (R.T.I.) sur les deux interfaces (n_f-n_s) et (n_f-n_c). D'où l'existence de deux angles critiques θ_{c1} et θ_{c2} où la lumière passe d'une onde se propageant normalement à l'interface à une onde interne totalement réfléchie et définie par :

$$\sin \theta_{c1} = \frac{n_c}{n_f} \quad [1.45]$$

$$\sin \theta_{c2} = \frac{n_s}{n_f} \quad [1.46]$$

Dans le cas où $n_f > n_s > n_c$, on aura $\theta_{c1} < \theta_{c2}$ et on peut distinguer trois situations, suivant l'angle de propagation θ .

→ $\theta < \theta_{c1}$: *modes d'air* (si $n_c = 1$).

Dans ce cas, les conditions de réflexion totale sur les deux interfaces ne sont pas satisfaites et il n'y a pas de confinement de la lumière. On parle de modes de radiation substrat-superstrat.

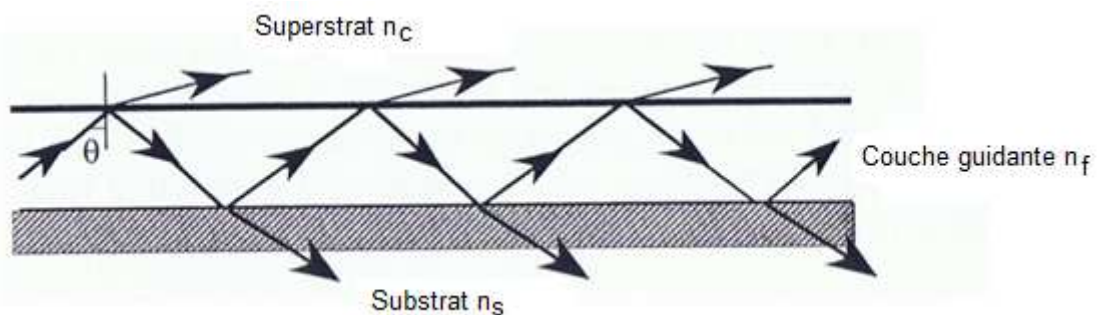


Figure 22 : Modes d'air

→ $\theta_{c1} < \theta < \theta_{c2}$: *modes du substrat*.

La réflexion totale de la lumière se réalise uniquement sur l'interface couche guidante-substrat (air). Une partie de la lumière est réfractée à travers l'interface couche guidante-superstrat. On parle de modes à fuite dans le substrat.

→ $\theta > \theta_{c2}$: *modes guidés*.

Dans cette situation, la lumière est en réflexion totale sur les deux interfaces, couche guidante-superstrat et couche guidante-substrat. Elle reste confinée entre elles. On parle de modes guidés bien confinés. Les modes d'air et de substrat sont appelés les modes fuyants et ont été traités par plusieurs auteurs^[53, 54]. Ils peuvent être utilisés pour caractériser les propriétés optiques des guides d'ondes plans.

Les modes guidés permettent, théoriquement, une propagation sans perte de la lumière dans la couche guidante et jouent un rôle très important en optique intégrée.

Le profil d'indice de réfraction de la couche guidante (n_f) nous permet de distinguer deux types de guides d'ondes plans :

→ Les guides d'ondes à gradient d'indice, où la variation de l'indice est graduelle et donc dépend de x . On peut alors écrire : $n_f = n_f(x)$,

→ Les guides d'ondes à saut d'indice, où la valeur de l'indice le long de la profondeur x reste constante et donc, on peut écrire : $n_f = \text{constante}$.

1.2.2. Guides d'ondes plans à gradient d'indice

La plupart des guides d'ondes actifs utilisés en optique intégrée, en particulier pour réaliser des modulateurs électro-optiques, par exemple, sont à gradient d'indice, c'est-à-dire que l'indice de réfraction varie en fonction de l'épaisseur.

La résolution de ce problème plan est complexe et ne se fait analytiquement que pour quelques profils d'indices simples (linéaire, exponentiel, ...). Toutefois, la résolution de cette équation peut être effectuée en utilisant des méthodes approximatives telles que :

- a) l'approximation des multicouches ;
- b) l'approximation des rayons optiques ;
- c) la méthode Wentzel Kramer Brillouin.

Les deux dernières méthodes sont couramment utilisées du fait de leur simplicité.

1.2.3. Guides d'ondes plans à saut d'indice

- a) Equation de dispersion des modes guidés

✓ *Traitement par les rayons optiques*

Il s'agit de modéliser le guidage de la lumière en faisant l'approximation que la lumière correspond à un rayon ($d > \lambda$).

Considérons un guide d'ondes plan et infini tel que les indices du superstrat, de la couche guidante et du substrat sont respectivement : n_c , n_f et n_s .

Soit une onde plane se propageant suivant Oz. Dans l'approche utilisant les rayons optiques, la propagation de la lumière s'effectue par la superposition de plusieurs ondes planes se propageant en zigzag, entre les deux interfaces (n_f, n_c) et (n_f, n_s), dans la direction Oz (Figure 23). Le rayon optique est défini comme la direction du flux de l'énergie optique (direction du vecteur de Poynting).

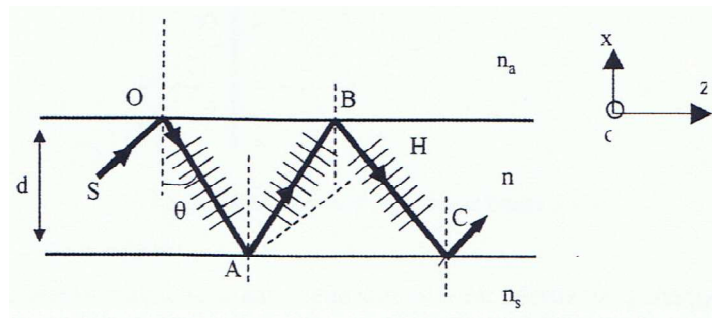


Figure 23 : Propagation en zigzag dans un guide plan

Le déphasage pour une telle onde entre les points A et H, est composé de trois termes : le déphasage $\Delta\Phi$ dû à la différence de chemin optique et les deux déphasages dus à la réflexion totale sur les deux interfaces $\Phi_{(nf, nc)}$ et $\Phi_{(nf, ns)}$.

Avec :

$$\Delta\Phi = 2nkd \cos \theta = \frac{4\pi}{\lambda} nd \cos \theta \quad [1.47]$$

Et $\Phi_{(nf, nc)}$ et $\Phi_{(nf, ns)}$ sont donnés par les deux expressions [1.43] et [1.44].

Pour que la lumière ne s'annule pas à l'intérieur du guide, il faut qu'elle subisse des interférences constructives. Pour cela, il faut que le déphasage total soit un multiple de 2π .

Par conséquent, on peut écrire :

$$2nkd \cos \theta - \Phi_{(nf, nc)} - \Phi_{(nf, ns)} = 2m\pi \quad [1.48]$$

m : ordre du mode, entier ≥ 0 ;

d : épaisseur de la couche guidante ;

k : nombre d'onde ($2\pi/\lambda$).

Ou encore :

$$2kd\sqrt{(n^2 - N_m^2)} = \Phi(n_f, n_c) + \Phi(n_f, n_s) + 2m\pi \quad [1.49] \quad \text{avec} \quad N_m = n \sin \theta_m$$

$$\Phi(n_f, n_j) = \tan^{-1} \left[\left(\frac{n_f}{n_j} \right)^{2\rho} \left(\frac{(N_m^2 - n_j^2)}{(n_f^2 - N_m^2)} \right)^{1/2} \right] \quad [1.50]$$

$$\rho = 0 \text{ en polarisation TE, } \rho = 1 \text{ en polarisation TM} \quad [1.51]$$

$i = c$ (milieu couvrant ou superstrat), s (substrat)

D'une part, d'après la relation [1.49] tout se passe comme si l'onde se propageait dans un milieu d'indice $n \sin \theta_m$ appelé indice effectif, N_m . D'autre part, l'expression [1.49] impose des valeurs discrètes de θ qui correspondent aux diverses valeurs de m . Ces valeurs déterminent la suite des modes guidés de la structure.

La relation [1.49] est appelée **équation de dispersion de modes guidés**. Elle représente la condition à satisfaire pour qu'il y ait confinement et propagation de la lumière dans la couche guidante. Elle exprime la condition de résonance selon laquelle la phase de l'onde en A et H est la même à m fois 2π près [55-60].

Cependant, il est clair que cette approche ne permet d'obtenir l'expression du champ électrique du mode considéré. Pour cela, un traitement par les équations de Maxwell est nécessaire.

✓ *Traitement par les équations de Maxwell*

La structure guidante est formée de trois milieux diélectriques, homogènes, isotropes, linéaires et sans pertes. La perméabilité magnétique est constante et égale à μ_0 . La propagation de l'onde est suivant Oz et la structure est considérée infinie et de propriétés invariantes dans la direction Oy. L'étude de ce problème consiste à chercher les solutions des équations de Maxwell qui satisfont les conditions aux limites du problème.

L'onde électromagnétique dans cette structure est décrite dans chaque milieu par les équations de Maxwell suivantes :

$$\vec{\nabla} \wedge \vec{E} = -\mu_0 \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} \quad [1.52]$$

$$\vec{\nabla} \wedge \vec{H} = \varepsilon_0 n^2 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \quad [1.53]$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = 0 \quad [1.54]$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{H} = 0 \quad [1.55]$$

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H} \quad [1.56]$$

$$\vec{D} = \varepsilon \vec{E} \quad [1.57]$$

Avec :

- \vec{E} : le vecteur champ électrique;
- \vec{D} : le vecteur déplacement électrique,
- \vec{H} : le vecteur champ magnétique,
- \vec{B} : le vecteur induction magnétique.

On cherche, donc, une solution de la forme :

$$\vec{E} = \vec{E} e^{i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})} = \vec{E} e^{i(\omega t - \beta z)} \quad [1.58]$$

$$\vec{H} = \vec{H} e^{i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})} = \vec{H} e^{i(\omega t - \beta z)} \quad [1.59]$$

La structure étant infinie suivant Oy, le problème ne dépend pas de y ($\frac{\partial}{\partial y} = 0$).

On peut décomposer tout champ sous la forme d'une somme de deux champs polarisés TE et TM correspondant à une onde TE (transverse électrique) dont le champ E est parallèle à Oy et une onde TM (transverse magnétique) dont le champ H est transverse, les équations de Maxwell permettent alors d'écrire :

$$\frac{\partial^2 E_y}{\partial x^2} + (k^2 n^2 - \beta^2) E_y = 0 \quad [1.60]$$

$$H_x = -\frac{\beta}{\omega \mu_0} E_y \quad \text{En mode TE} \quad [1.61]$$

$$H_z = -\frac{1}{i\omega\mu_0} \frac{\partial E_y}{\partial x} \quad [1.62]$$

$$\frac{\partial^2 H_y}{\partial x^2} + (k^2 n^2 - \beta^2) H_y = 0 \quad [1.63]$$

$$E_x = -\frac{\beta}{\omega\mu_0} H_y \quad \text{En mode TM} \quad [1.64]$$

$$E_z = -\frac{1}{i\omega\mu_0} \frac{\partial H_y}{\partial x} \quad [1.65]$$

Il faut noter que la séparation précédente en TE et TM ne peut être effectuée que dans le cas d'un guide plan qui possède un profil d'indice $n_f(x)$ qui ne dépend que d'une seule coordonnée transverse.

D'une manière générale, l'équation à résoudre est l'équation d'Helmholtz donnée par :

$$\frac{\partial^2 F}{\partial x^2} + (k^2 n^2 - \beta^2) F = 0 \quad [1.66]$$

Avec : $F = E$ ou H selon la polarisation de l'onde.

La résolution de cette équation doit être établie dans tout l'espace, c'est-à-dire pour les trois milieux n_f , n_s et n_c .

****Résolution en mode TE

L'équation [1.66] s'écrit pour les trois milieux formant la structure guidante de la manière suivante :

$$\frac{\partial^2 E_y}{\partial x^2} - q^2 E_y = 0 \quad \text{Dans le milieu d'indice } n_c \quad [1.67]$$

$$\frac{\partial^2 E_y}{\partial x^2} + h^2 E_y = 0 \quad \text{Dans le milieu d'indice } n_f \quad [1.68]$$

$$\frac{\partial^2 E_y}{\partial x^2} - p^2 E_y = 0 \quad \text{Dans le milieu d'indice } n_s \quad [1.69]$$

Avec :

$$q^2 = \beta^2 - k^2 n_c^2 \quad [1.70]$$

$$h^2 = k^2 n_f^2 - \beta^2 \quad [1.71]$$

$$p^2 = \beta^2 - k^2 n_s^2 \quad [1.72]$$

β est la constante de propagation donnée par :

$$\beta = kN = kn_f \sin \theta$$

(**N étant l'indice effectif** vu par l'onde dans le guide)

La condition de guidage dans le milieu n_f impose l'existence d'une solution sinusoïdale dans ce dernier ($h^2 \geq 0$) avec évanescence du champ dans les milieux d'indices n_c et n_s (q^2 et $p^2 \geq 0$)^[55-60]. Donc :

$$kn_f \geq \beta \geq kn_s \geq kn_c$$

Le champ E_y s'écrit :

$$E_y(x) = \begin{cases} Ce^{-qx}, & 0 \leq x \leq \infty \\ A \cos(hx) + B \sin(hx), & -d_f \leq x \leq 0 \\ De^{p(x+d)}, & -\infty \leq x \leq -d_f \end{cases} \quad [1.73]$$

A l'interface séparant deux milieux d'indices différents, seules les composantes tangentielles des champs \vec{E} et \vec{H} sont continues. Rappelons aussi que pour les inductions \vec{D} et \vec{B} ce sont les composantes normales qui sont continues. Donc aux interfaces (n_f, n_c) et (n_f, n_s) , on peut écrire :

$$E_y|_{n_f} = E_y|_{n_c} \quad [1.74]$$

$$\frac{\partial E_y}{\partial x} \Big|_{n_f} = \frac{\partial E_y}{\partial x} \Big|_{n_c}$$

$$E_y|_{n_f} = E_y|_{n_s} \quad [1.75]$$

$$\frac{\partial E_y}{\partial x}|_{n_f} = \frac{\partial E_y}{\partial x}|_{n_s}$$

Ces conditions permettent de transformer le système d'équation précédent sous la forme suivante :

$$E_y(x) = \begin{cases} Ce^{-qx}, 0 \leq x \leq \infty \\ C[\cos(hx) - (q/h)\sin(hx)], -d_f \leq x \leq 0 \\ C[\cos(hd) - (q/h)\sin(hd)]e^{p(x+d)}, -\infty \leq x \leq -d_f \end{cases} \quad [1.76]$$

\vec{H} peut être trouvé facilement à partir de l'équations [1.59].

Ce système d'équations permet de déterminer le profil du champ électrique pour chaque mode se propageant dans la structure. Cependant, il reste à déterminer les constantes C et β . Pour déterminer β , on utilise la continuité de la dérivée du champ électromagnétique dans le vide. On trouve :

$$\tan(hd) = \frac{p+q}{h - \frac{pq}{h}} \quad [1.77]$$

Cette relation se transforme de la manière suivante :

$$dh = \tan^{-1}\left(\frac{q}{h}\right) + \tan^{-1}\left(\frac{p}{h}\right) + m\pi \quad [1.78]$$

m est un entier ≥ 0 . Il définit l'ordre du mode guidé.

Elle représente l'**équation de dispersion des modes guidés TE**. En remplaçant p, q et h dans [1.77], on retrouve l'équation [1.48] obtenue en utilisant le traitement par des rayons optiques.

Il reste à présent à déterminer la constante C pour avoir une description complète des modes guidés qui se propagent dans la structure. Pour cela on utilise la condition de normalisation^[60]. Le calcul montre que^[61] :

$$C_m = 2h_m \left[\frac{\omega \mu_0}{|\beta_m| \left(d + \frac{1}{q_m} + \frac{1}{p_m} \right) (h_m^2 + q_m^2)} \right]^{1/2} \quad [1.79]$$

Les solutions mathématiques du problème sont illustrées sur le diagramme suivant :

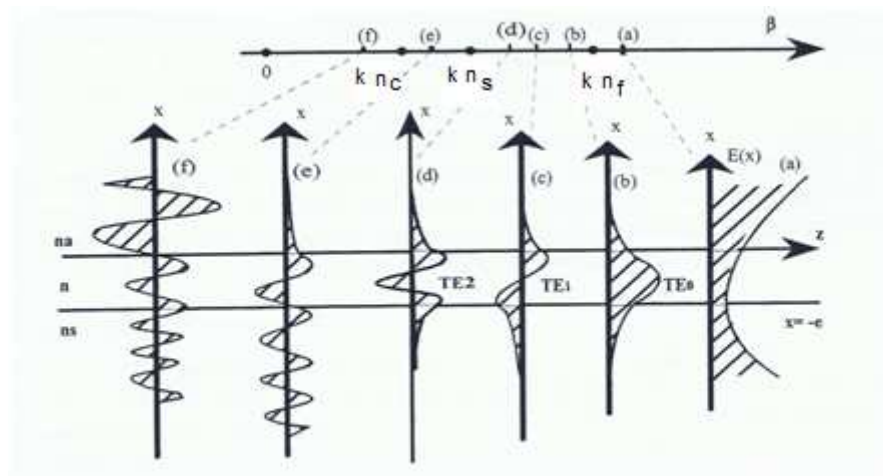


Figure 24 : Distribution du champ électrique des modes dans une structure guidante

*****Résolution en mode TM

Dans ce cas, on a :

$$\vec{H} = (0, H_y, 0) \text{ et } \vec{E} = (E_x, 0, E_z) \quad [1.80]$$

Et l'équation d'Helmholtz s'écrit :

$$\frac{\partial^2 H_y}{\partial x^2} + (k^2 n^2 - \beta^2) H_y = 0 \quad [1.81]$$

De la même manière, on peut montrer que le champ H s'écrit :

$$H_y(x) = \begin{cases} -\left(\frac{h}{\bar{q}}\right) C e^{-qx}, & 0 \leq x \leq \infty \\ C \left[-\left(\frac{h}{\bar{q}}\right) \cos(hx) + \sin(hx) \right], & -d \leq x \leq 0 \\ -C \left[\left(\frac{h}{\bar{q}}\right) \cos(hd) + \sin(hd) \right] e^{p(x+d)}, & -\infty \leq x \leq -d \end{cases} \quad [1.82]$$

De la même manière que pour la polarisation TE, la continuité des champs E et H donne l'équation de dispersion des modes TM :

$$\tan(hd) = \frac{h(\bar{p}+\bar{q})}{h^2-\bar{p}\bar{q}} \quad [1.83] \quad \text{avec} \quad \bar{p} = \frac{n^2}{n_s^2}p \quad \text{et} \quad \bar{q} = \frac{n^2}{n_a^2}q$$

L'équation [1.83] se transforme aisément sous la forme :

$$dh = \arctan\left(\frac{q}{h} \frac{n}{n_a}\right) + \arctan\left(\frac{p}{h} \frac{n}{n_s}\right) + m\pi \quad [1.84]$$

De même, en remplaçant p, q et h, dans [1.84], on retrouve l'équation modale [1.47] obtenue dans le paragraphe précédent. La condition de normalisation permet d'obtenir :

$$C_m = 2 \sqrt{\frac{\omega \epsilon_0}{\beta_m d_{\text{eff}}}} \quad [1.85]$$

Avec :

$$d_{\text{eff}} \equiv \frac{\bar{q}^2+h^2}{q^2} \left[\frac{d}{n_c^2} + \frac{q^2+h^2}{q^2+h^2} \frac{1}{n_c^2 q} + \frac{p^2+h^2}{p^2+h^2} \frac{1}{n_s^2 p} \right] \quad [1.86]$$

L'équation de dispersion permet de lier d'une façon transcendante les paramètres opto-géométriques de la structure guidante (indice du guide n_f et son épaisseur d_f), aux constantes de propagation β_m des modes guidés qu'elle peut supporter.

La constante de propagation $\beta = kN_m$ et, donc, l'indice N_m ($N_m = n \sin \theta_m$), caractérisent, particulièrement, les modes guidés d'ordre m (aspect discret de N_m à partir de l'équation de dispersion).

L'indice effectif est un paramètre primordial dans la caractérisation des guides d'ondes planaires du fait qu'il constitue le paramètre directement mesurable.

L'indice de la couche guidante doit être supérieur aux indices des deux couches environnantes. Il définit les propriétés guidantes de la structure et constitue l'élément de base pour la fabrication des guides d'ondes.

En ce qui concerne l'épaisseur de la couche guidante, elle est également un paramètre essentiel du fait qu'elle détermine les propriétés optiques du guide, notamment le nombre de modes guidés.

b) Epaisseur de coupure

A partir des équations de dispersion [1.77] et [1.83] pour les modes TE et TM respectivement, on peut, pour un indice du guide donné, tracer l'indice effectif N_m en fonction de l'épaisseur pour différents modes d'ordres m (l'indice du substrat et du superstrat étant connus).

On constate que l'indice effectif d'un mode guidée d'ordre m croit en fonction de l'épaisseur et tend vers sa valeur maximale n_f (propagation libre). La valeur minimale $N_m=n_s$ correspond à une épaisseur en dessous de laquelle le mode m ne peut pas exister dans le guide. Cette épaisseur est dite épaisseur de coupure pour le mode d'ordre m et peut être calculée à partir des équations de dispersion obtenues précédemment.

On trouve :

$$dc(TE) = \frac{m\pi + \arctan\left(\frac{n_s^2 - n_c^2}{n_f^2 - n_s^2}\right)^{1/2}}{k(n_f^2 - n_s^2)^{1/2}} \quad [1.87]$$

$$dc(TM) = \frac{m\pi + \arctan\left[\left(\frac{n_f}{n_c}\right)^2 \left(\frac{n_s^2 - n_c^2}{n_f^2 - n_s^2}\right)^{1/2}\right]}{k(n_f^2 - n_s^2)^{1/2}} \quad [1.88]$$

En outre, les deux équations [1.87] et [1.88] permettent de calculer le nombre de modes supportés par une structure guidante donnée.

Pour cela, il suffit de chercher l'ordre du mode guidé dont l'épaisseur de coupure est la plus proche de l'épaisseur du guide considéré.

Ainsi on peut écrire [62]:

$$\begin{aligned} \text{nbr}_m &= 1 + m_{\max} \\ &= 1 + \text{PE} \left\{ \frac{1}{\pi} \left[kd(n_f^2 - n_s^2)^{1/2} - \text{artg} \left(\left(\frac{n_f}{n_c} \right)^{2p} \left(\frac{n_s^2 - n_c^2}{n_f^2 - n_s^2} \right)^{1/2} \right) \right] \right\} \end{aligned} \quad [1.89]$$

PE : Partie entière.

ρ : 0 pour le cas TE et 1 pour le cas TM.

On constate que le nombre de modes varie d'une manière proportionnelle en fonction de l'épaisseur et plutôt exponentielle en fonction de la variation d'indice de la structure.

Remarquons, finalement, que pour un guide symétrique (fibre optique) le mode fondamental ($m=0$) existe toujours car il a une épaisseur de coupure nulle.

c) Epaisseur effective

Le cas des guides d'ondes à saut d'indice, comme nous l'avons vu, est facile à traiter. La propagation de l'onde est totalement décrite par les équations de dispersion [1.77] pour le cas TE et [1.83] pour le cas TM.

En réalité, lors de sa propagation, l'onde pénètre dans le substrat et le superstrat, comme l'indique la Figure 25. Elle interagit avec la structure guidante à travers les ondes évanescentes créées lors des réflexions totales successives. Tout se passe comme si l'onde "voit" une nouvelle épaisseur dite épaisseur effective du guide [62].

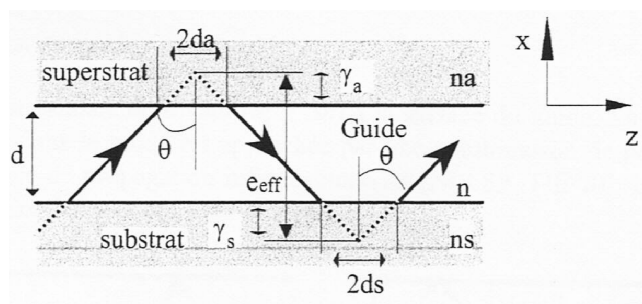


Figure 25 : Propagation en zigzag du rayon optique

L'épaisseur effective peut être donnée par la relation suivante :

$$d_{\text{eff}} = d_f + \gamma_c + \gamma_s \quad [1.90]$$

Avec :

$$\gamma_i = k_0^{-1} (N_m^2 - n_i^2)^{-\frac{1}{2}} \quad \text{cas TE} \quad [1.91]$$

$$\gamma_i = k_0^{-1} (N_m^2 - n_i^2)^{-\frac{1}{2}} \left(\frac{N_m^2}{n_i^2} + \frac{N_m^2}{n_f^2} - 1 \right)^{-1} \quad \text{cas TM} \quad [1.92]$$

$i = c$ (milieu couvrant ou superstrat), s (substrat)

Cette épaisseur effective correspond à l'épaisseur vue par le mode guidé m qui se propage dans la structure guidante. Le mode pénètre de $1/\gamma_c$ et $1/\gamma_s$ dans le superstrat et le substrat respectivement (Figure 25). Par conséquent, la lumière subit un déplacement latéral de $2d_s$ et $2d_c$ sur les deux interfaces $x=0$ et $x=-d_f$ respectivement. Ces deux déplacements sont dus à la réflexion totale et sont connus sous le nom des déplacements de Goos-Hänchen. Ils sont donnés par l'expression suivante :

$$d_i = \frac{1}{\gamma_i} \tan\theta = \frac{1}{\gamma_i} \frac{N_m}{(n_f^2 - N_m^2)^{1/2}} \quad [1.93]$$

$i = c$ (milieu couvrant ou superstrat), s (substrat)

Le déplacement de Goos-Hänchen qui apparait lors de la réflexion totale sur une interface diélectrique est un cas où le rayon optique se comporte différemment du vecteur d'onde \vec{k} , comme dans le cas des matériaux anisotropes.

Enfin, l'épaisseur effective dépend également de l'ordre du mode guidé.

2. Les microsystèmes thermiques

Nous proposons de réaliser une structure de détecteur infrarouge (IR) monolithique qui permet l'intégration de films minces pyroélectriques sur des films minces ultraporeux de basse conductivité thermique. La couche ultraporeuse peut offrir une conductivité thermique plus basse que celle de l'air, tout en fournissant une alternative monolithique beaucoup plus forte que les structures en porte-à-faux ou suspendues^[63].

Il existe deux principaux types de détecteurs IR : les détecteurs de photons (quantiques) et les détecteurs thermiques. Les principales applications de ces détecteurs de rayonnement infrarouge portent principalement sur l'imagerie thermique, la mesure de température sans contact, la détection de présence,...

Détecteurs de photons

Les détecteurs quantiques (Tableau 4) sont ceux pour lesquels le signal correspond à la mesure de l'excitation directe de ses particules par les photons incidents (détecteurs photoélectriques).

Le rapport Q entre le nombre d'électrons libérés i et le nombre de photons reçus F est appelé efficacité quantique du détecteur.

Avantages	Inconvénients
Bonne sensibilité	Sensible aux effets de bruit thermique → refroidissement cryogénique (unités chères et encombrantes)
Temps de réponse rapides	Variation du signal pixel-pixel → traitement de signal afin d'obtenir une résolution inférieure à 1°C
Haute résolution spatiale	
Bas coût (semi-conducteur standard)	

Tableau 4 : Avantages et inconvénients des détecteurs de photons

Détecteurs thermiques

Le mode de détection de ces capteurs est basé sur la conversion séquentielle d'un rayonnement thermique en chaleur et ensuite de la chaleur (ou du flux de chaleur) en un signal électrique à l'aide des méthodes classiques de détection (Tableau 5). En principe, tous les capteurs de température peuvent être utilisés comme détecteurs thermiques.

La mesure de la variation de température du matériau soumis à un rayonnement intermittent, délivre le signal électrique. Le retour à la température initiale, après extinction du rayonnement incident, définit la périodicité de rafraîchissement du détecteur.

Avantages	Inconvénients
Excellente performance à température ambiante	Difficile à fabriquer
Pas de refroidissement nécessaire	Cher à fabriquer
Adapté aux petits systèmes de détection légers, fiables et nécessitant une puissance minimum	

Tableau 5 : Avantages et inconvénients des détecteurs thermiques

Tous les détecteurs thermiques peuvent être divisés en deux classes : les passifs et les actifs. Les détecteurs passifs absorbent le rayonnement et le convertissent directement en chaleur, alors que les détecteurs actifs génèrent un flux à l'aide d'un circuit d'excitation. Ce flux de chaleur va ensuite être perturbé par tout événement extérieur.

Nous nous consacrerons exclusivement aux détecteurs passifs dont quelques exemples sont décrits sur la Figure 26 et plus particulièrement aux détecteurs pyroélectriques.

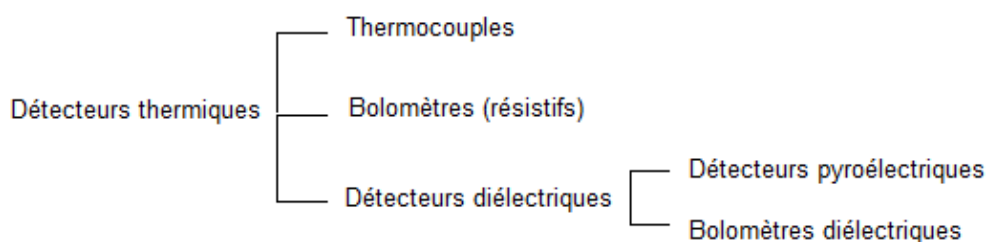


Figure 26 : Plusieurs types de détecteurs thermiques

Les détecteurs pyroélectriques sont constitués par des lames cristallines ou polycristallines qui, sous l'action d'un échauffement, produisent des charges électriques de surface (Figure 27). Le signal électrique correspond au prélèvement des charges par des électrodes conductrices déposées sur le cristal.

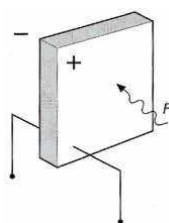


Figure 27 : Exemple de détecteur pyroélectrique

Une variation de température dT provoque une variation de polarisation et donc de charges dq à la surface du matériau. Un tel détecteur donne un signal électrique proportionnel à dq/dT et ne peut pas être utilisé pour un flux continu.

Afin d'augmenter la sensibilité de l'élément pyroélectrique, il est nécessaire de l'isoler thermiquement de son support, diminuant ainsi les pertes thermiques avec l'environnement.

Première possibilité : la structure suspendue

C'est la structure typique utilisée pour les détecteurs thermiques.

Des micro-piliers (5) suspendent l'élément pyroélectrique (2) au-dessus du substrat (1). Ensuite, il est collé sur un circuit intégré par la technique du « bump-bonding » (Figure 28). Cette étape est très délicate et génère souvent des destructions de la céramique. Le niveau de production est faible, le coût de produit très élevé et la résolution spatiale limitée à une taille de pixel voisine de $50\ \mu\text{m}$.

- Elle assure l'isolation thermique de la sonde par rapport au substrat.
- C'est une technologie monolithique.
- Compatibilité avec la lecture CMOS.

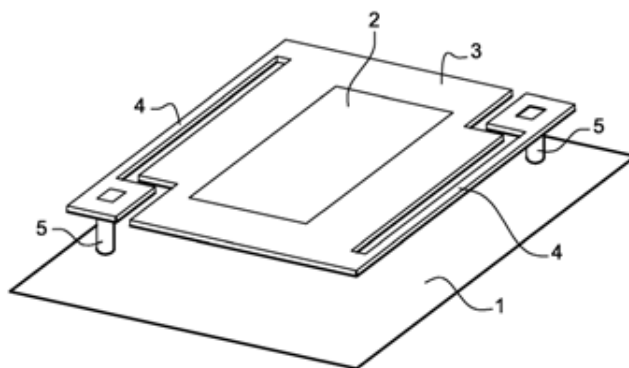


Figure 28 : Structure avec isolation par micro-pont

Seconde possibilité : les couches ultraporeuses

Le projet est d'intégrer sur silicium une couche ultraporeuse, laquelle servirait ensuite de support pour le dépôt d'un matériau pyroélectrique (Figure 29). Cette dernière étape permettrait d'appréhender l'intégration de tels détecteurs afin de les produire en grande quantité.

Les avantages de cette technique sont le faible coût de production et une meilleure performance d'isolation. Rappelons que la conductivité thermique de l'aérogel est de l'ordre de $0,02 \text{ W/m.K}$. Il est stable jusqu'à une température de 600°C et une pression de 300 KPa .

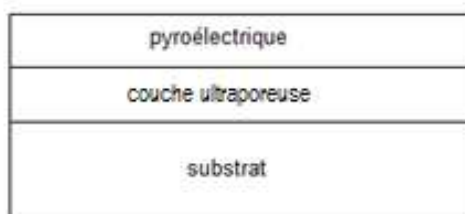


Figure 29 : Structure avec isolation par aérogel

Les applications visées dans ce travail sont associées à la détection thermique. Elles peuvent également conduire à la fabrication de microplaques chauffantes à faible consommation et c'est cette application qui sera décrite dans la suite du document.



Chapitre II

La couche ultraporeuse.....	81
1. Matériels.....	81
2. Méthodes.....	83
2.1. L'analyse thermogravimétrique (ATG).....	83
2.2. La résonance magnétique nucléaire (RMN)	84
2.3. La spectroscopie infrarouge (IR)	87
2.4. L'ellipsométrie porosimétrique (EP)	89
2.5. La microscopie à force atomique (AFM).....	94
Le guide d'onde.....	96
1. Matériels.....	97
1.1. Protocole expérimental	97
1.2. Le profilomètre	99
1.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)	99
1.4. Les produits de construction	101
1.5. Le réfractomètre d'Abbe	104
2. Méthodes.....	104
2.1. Principe de la spectroscopie par guide d'ondes in situ	104
2.2. Dispositif expérimental.....	110
2.3. La construction de films multicouches de polyélectrolytes.....	112
Le microsystème de chauffage.....	113
1. Matériels.....	113
2. Méthodes.....	114

Figure 30 : Montage ATG classique.....	84
Figure 31 : Effet Zeeman.....	85
Figure 32 : Sauts d'énergie d'une molécule.....	87
Figure 33 : Vibrations de la molécule -CH ₂	88
Figure 34 : Classification des isothermes d'adsorption physique ^[68]	91
Figure 35 : Montage schématique expérimental de l'EP ^[69]	92
Figure 36 : Représentation schématique de l'angle formé entre le solvant et le mur du pore.....	93
Figure 37 : Principe de l'AFM.....	94
Figure 38 : Représentation schématique du guide d'onde final.....	97
Figure 39 : Dépôt du film guidant sur le substrat ultraporeux ^[76]	98
Figure 40 : Moulage du réseau de diffraction sur le film guidant ^[76]	99
Figure 41 : Représentation schématique d'un microscope électronique à balayage.....	100
Figure 42 : Poly-L-lysine.....	101
Figure 43 : Composition des protéines du lait.....	102
Figure 44 : Représentation schématique d'une micelle de caséine ^[78]	102
Figure 45 : Modèles moléculaires des caséines alpha et beta ^[79]	103
Figure 46 : Schéma du biocapteur : a) Propagation de la lumière par RTI dans le film guidant ; b) Profil transversal du mode lumineux : onde guidée dans F et onde évanescente dans C et S.....	105
Figure 47 : Schéma explicatif de la géométrie caractéristique de la réalisation d'une onde évanescente dans un montage simple.....	105
Figure 48 : Profondeur de pénétration du champ évanescent dans le milieu couvrant en fonction de la symétrie du guide d'onde utilisé ^[84]	107
Figure 49 : Schéma de la structure finale du guide d'onde à symétrie inversée avec adsorption d'une fine couche de molécules en milieu aqueux.....	107
Figure 50 : Montage expérimental avec zoom sur la cellule de mesure.....	111
Figure 51 : Méthode de dépôt couche par couche ^[89]	113
Figure 52 : Représentation schématique des étapes de fabrication du microsystème de chauffage.....	115
Figure 53 : Schéma du dispositif final.....	116

Dans ce chapitre, nous présentons les différentes techniques que nous avons utilisées lors de nos expériences. Pour commencer, nous décrivons la synthèse de la solution de silice ultraporeuse, son dépôt en couche mince et les caractérisations relatives à sa structure et à sa texture. Par la suite, cette « couche ultraporeuse », c'est ainsi qu'il conviendra de la nommer dans les paragraphes suivants, va être utilisée dans deux applications distinctes. D'abord, en tant que substrat à bas indice de réfraction dans le cas des guides d'ondes à symétrie inversée. La réalisation du guide d'onde sera exposée et caractérisée en détail, puis sera décrite la préparation des solutions à adsorber sur le guide. Le principe de fonctionnement de l'appareillage de spectroscopie optique est expliqué à partir de la théorie développée dans le chapitre bibliographique. Ensuite, la seconde application de la couche ultraporeuse est fondée sur les propriétés isolantes du matériau. La technique d'élaboration d'un microsystème de chauffage sera définie puis celui-ci est caractérisé avant les tests.

La couche ultraporeuse

1. Matériels

La synthèse des couches ultraporeuses se déroule suivant une catalyse en 2 étapes. D'abord, on hydrolyse du TEOS en milieu acide HCl 1M en présence d'éthanol (EtOH) suivant le rapport molaire 1 TEOS : 3,8 EtOH : 1,1 H₂O : 7.10⁻⁴ HCl. Le mélange est porté à 70°C à reflux et sous forte agitation pendant 90 minutes. Il a été mis en évidence^[64] que, dans ces conditions, l'hydrolyse est rapide et toute l'eau ajoutée est consommée au cours des quelques premières minutes de réaction. La solution obtenue est appelée solution mère.

A cette solution mère est ensuite ajouté un mélange d'éthanol et d'ammoniaque (NH₄OH 0,05M) dans la proportion volumique 10 solution mère : 1 NH₄OH : 44 EtOH afin de passer en catalyse basique. Après agitation pendant 20 minutes à température ambiante, le sol est placé à l'étuve à 50°C.

Le sol gélifie au bout de 48h ; on laisse alors vieillir le gel obtenu pendant 48h supplémentaires à l'étuve afin de renforcer les propriétés mécaniques du réseau poreux. En effet, comme nous l'avons vu dans la partie bibliographique, le gel continue d'évoluer au cours du vieillissement. En particulier, il va y avoir formation de nouveaux ponts siloxanes, induisant une augmentation du degré de réticulation et donc un accroissement de la rigidité du gel.

L'étape clé dans la réalisation des couches ultraporeuses consiste à retirer le solvant contenu dans le gel tout en maintenant l'intégrité du réseau solide et sa forte porosité. Comme on souhaite travailler à pression atmosphérique, il faut réduire au maximum la pression capillaire dont on sait qu'elle provoque un retrait important du gel^[64]. Ce retrait peut avoir deux conséquences : la fissuration du réseau solide si la contrainte générale est trop importante et la formation de nouveaux ponts siloxanes si deux groupements silanols venaient à se trouver à proximité du fait du retrait. Pour diminuer ces contraintes capillaires, il faut réduire la tension de surface. Ce peut être réalisé en changeant de solvant. Pour éviter la condensation des liaisons silanols, il faut effectuer un traitement chimique de surface, les remplaçant par des groupements hydrophobes. Le TriMéthylChloroSilane (TMCS) est bien connu pour sa très forte réactivité avec les groupements silanols. Le groupement OH réagit avec le groupement Cl du TMCS pour former une liaison Si-O-Si libérant une molécule d'HCl. La surface est alors tapissée de groupements Méthyl (CH₃) hydrophobes et non réactifs entre eux.

Cependant, il n'est pas possible de tremper les gels dans le TMCS car il réagit très violemment avec l'eau résiduelle. Une série de lavage est donc nécessaire; d'abord dans l'éthanol puis dans l'hexane pour ôter l'eau contenue dans les pores. Le TMCS, utilisé pour la modification de surface, est stable avec le n-hexane qui possède par ailleurs une faible tension de surface, favorable à une baisse des contraintes capillaires.

Le gel est immergé pendant 24h dans un mélange en proportions volumiques 5TMCS/95hexane. Ce traitement est nécessaire pour parvenir à une silylation suffisante du gel pour réduire la tension de surface induite par le séchage.

On effectue un lavage post-silylation dans l'hexane pour réduire l'énergie de surface solide-vapeur du fluide. En conséquence, la pression capillaire est considérablement diminuée lorsque le fluide entre dans les pores.

Afin de déposer le gel en film mince, on le liquéfie aux ultra-sons dans l'hexane (environ 20g dans 50mL). On obtient une solution transparente et homogène que l'on va concentrer à l'évaporateur rotatif jusqu'à l'obtention d'une viscosité adaptée (10-15 cP) pour un dépôt par dip-coating. La vitesse de dépôt est comprise entre 0,5 et 1 cm/sec pour des épaisseurs de l'ordre de 1µm.

La silylation prend tout son sens lors du séchage du film au cours du dip-coating en évitant la condensation des silanols. Le gel se contracte lors de l'évaporation puis reprend sa dimension initiale. C'est ce qu'on appelle l'effet « springback ».

Enfin, pour augmenter la porosité de la couche ultraporeuse, on la traite thermiquement à 500°C pendant 1h pour éliminer les groupements organiques issus de la silylation. On atteint ainsi un volume poreux de plus de 75%.

2. Méthodes

Afin de suivre l'évolution du matériau ultraporeux tout au long des étapes de sa synthèse, nous avons utilisé différentes techniques de caractérisation.

L'ensemble de ces techniques expérimentales est regroupé ci-dessous, chacune permettant de mettre en avant une caractéristique du matériau. Ainsi, la thermogravimétrie, la résonance magnétique nucléaire et la spectroscopie infrarouge nous renseignent sur la structure de notre matériau pour la détermination des différentes liaisons chimiques. La microscopie à force atomique et la microscopie électronique à balayage permettent de caractériser la morphologie des films ultraporeux. L'ellipsométrie-porosimétrie renseigne sur les propriétés optiques des films, et à travers elles, sur la texture.

2.1. *L'analyse thermogravimétrique (ATG)*

L'analyse thermogravimétrique ou thermogravimétrie a pour objectif la caractérisation des matériaux par mesure directe de leur perte ou gain en masse en fonction de la température et/ou du temps. L'ATG permet sur de longues périodes d'avoir des mesures de masse continues et précises et, en conséquence, une détermination précise de la cinétique de transformation.

Un appareil se compose typiquement d'une enceinte étanche permettant de contrôler l'atmosphère de l'échantillon, d'un four permettant de réguler la température, d'un module de pesée (microbalance), d'un thermocouple pour mesurer la température et d'un ordinateur permettant de contrôler l'ensemble et d'enregistrer les données.

La solution est introduite dans un creuset en alumine attaché à la microbalance avec un fil en platine dans un four vertical (Figure 30). On augmente la température de 20°C à 550°C à la vitesse de 3,5°C/min.

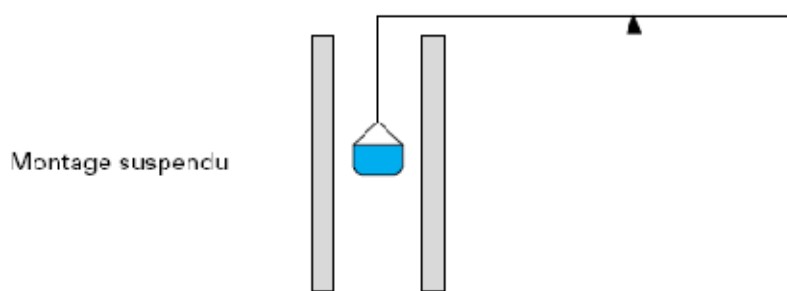


Figure 30 : Montage ATG classique

Il est alors possible de mesurer la variation de masse de l'échantillon liée à la transition et à la dégradation thermique lors du chauffage. Des courbes thermo gravimétriques caractéristiques sont établies pour les matériaux spécifiques.

Cette expérience a été réalisée afin de déterminer la température optimale de pyrolyse des groupements organiques de la structure.

Les solutions de silice ultraporeuse obtenues ont séché à l'air et à température ambiante. Les solides résultants ont été broyés en poudre fine à l'aide d'un mortier puis passés à l'ATG.

2.2. La résonance magnétique nucléaire (RMN)

La RMN est une technique d'étude de la matière à partir de laquelle il est possible de déterminer la structure d'une molécule. Elle consiste en l'observation de transitions entre des niveaux d'énergie et doit permettre de suivre les transitions entre les deux niveaux magnétiques $m=+1/2$ et $m=-1/2$.

L'originalité de la RMN par rapport aux autres techniques spectroscopiques réside dans le fait d'apporter une information précise et individuelle sur la très grande majorité des atomes constitutifs de la molécule, de fournir la possibilité d'identifier les liaisons entre atomes de diverses entités, squelette, groupes fonctionnels et finalement de permettre de les situer dans l'espace les uns par rapport aux autres. La spectroscopie RMN peut être effectuée soit sur des échantillons à l'état solide et l'état liquide. L'échantillon sous forme de poudre (10 à 500mg) est placé dans un rotor de un à quelques millimètres de diamètre. Le rotor est ensuite fermé avec un bouchon à ailettes en téflon permettant de le faire tourner à grande vitesse dans la sonde.

Les noyaux sont caractérisés par un spin nucléaire et un moment magnétique nucléaire qui sont tous deux quantifiés : ils sont équivalents à de petits aimants.

$\mu = \gamma I$ avec I : spin, μ : moment magnétique nucléaire, γ : rapport gyromagnétique du noyau considéré.

Seuls les noyaux de spin non nul peuvent être étudiés en RMN, les plus courants étant ceux de spin $\frac{1}{2}$ comme ^1H , ^{13}C , ^{31}P .

En l'absence de champ magnétique extérieur, tous les noyaux ont la même énergie. En présence d'un champ magnétique B_0 , les spins ont $2I+1$ niveaux d'énergie différents ce qui permet l'absorption ou l'émission d'énergie dans le domaine des radiofréquences (Figure 31).

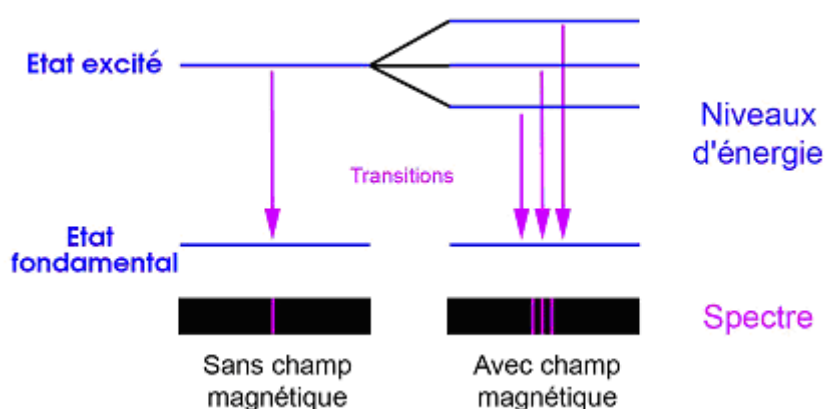


Figure 31 : Effet Zeeman

La fréquence exacte de résonance des spins dépend essentiellement du noyau étudié et de l'intensité du champ magnétique. Elle varie légèrement en fonction de l'environnement du noyau étudié, car le nuage électronique autour de l'atome considéré constitue un écran magnétique. De la mesure de la constante d'écran, on peut déduire quels sont les voisins de l'atome observé. Par exemple, un carbone lié à un oxygène résonnera à une fréquence plus élevée qu'un carbone lié à un silicium : la différence est de quelques centaines d'Hertz, sur une valeur de quelques centaines de MHz. Pour avoir une mesure indépendante du champ magnétique, et donc de l'appareillage utilisé, on exprime cette différence en ppm par rapport à la valeur exacte de fréquence de résonance d'un composé de référence, le tétraméthyl silane dans le cas du ^1H , ^{13}C et ^{29}Si . C'est cet écart qui va permettre de caractériser l'environnement des noyaux étudiés.

$$\delta = \frac{(\nu_{\text{ech}} - \nu_{\text{ref}})}{\nu_{\text{ref}} \times 10^6}$$

[2.1]

Avec ν =fréquence d'émission en Hz et δ =déplacement chimique en ppm

Il existe de nombreuses sondes, les atomes de base étant l'Hydrogène et le Carbone, qui possèdent des isotopes de spin $\frac{1}{2}$ (^1H et ^{13}C). Nous nous sommes intéressés à l'étude de l'isotope naturel de l'atome de Silicium ^{29}Si (4,71%) actif en RMN également de spin $\frac{1}{2}$ afin d'identifier l'environnement proche de l'atome de Silicium. En fonction du nombre de liaisons siloxanes autour de l'atome de Si, une certaine nomenclature normalisée (Tableau 6) a été établie dans la littérature.

En raison de leur environnement chimique différent, les atomes de Si ne résonnent pas à la même fréquence. La juxtaposition de groupes de densité électronique plus faible provoque un déblindage sur le noyau de silicium concerné. La conséquence est le déplacement du pic du noyau vers les champs plus faibles. Lors des réactions d'hydrolyse et de condensation du procédé sol-gel, on observe donc un déplacement chimique vers les champs faibles quand il y a substitution d'un groupement OR par un groupement OH (hydrolyse) et déplacement vers les champs plus forts lorsque les groupements OH disparaissent au profit des groupements Si-O-Si^[65].

Espèce	Environnement	Déplacement chimique δ (ppm)
Monofonctionnelle M	$\text{R}'_3\text{Si}(\text{OR})$	+10 à -10
Bifonctionnelle D	$\text{R}'_2\text{Si}(\text{OR})_2$	-10 à -40
Trifonctionnelle T	$\text{R}'\text{Si}(\text{OR})_3$	-40 à -80
Tétrafonctionnelle Q	$\text{Si}(\text{OR})_4$	-80 à -120

Tableau 6 : Nomenclature des déplacements chimiques en RMN du ^{29}Si

Afin de différencier les espèces portées par l'atome de silicium, on utilise la notation $X_{i,j}$, avec i le nombre de groupements silanols et j le nombre de groupements siloxanes par noyau de Si.

Par exemple, le TEOS se note Q_0^0 . Après hydrolyse, on observe l'apparition des espèces Q_1^0 , Q_2^0 , Q_3^0 et Q_4^0 . Et après condensation, des espèces Q^1 , Q^2 , Q^3 et Q^4 .

Le précurseur de départ a été analysé en phase liquide et passé dans l'appareillage Bruker RMN AVANCE 300 Mhz

Les solutions de silice ultraporeuse obtenues ont séché à l'air à température ambiante, puis les poudres ont été analysées.

2.3. La spectroscopie infrarouge (IR)

Le domaine de l'infrarouge s'étend de 0,8 à 800 μm de longueur d'onde, soit un nombre d'onde de 12,5 à 12500 cm^{-1} . Notre étude a été menée dans le moyen IR, soit entre 400 et 4000 cm^{-1} .

La spectroscopie infrarouge est l'étude de l'interaction rayonnement (radiation électromagnétique)-matière. Par action d'une radiation lumineuse (Figure 32), il est possible de faire passer une molécule d'un état d'énergie E_1 vers un état d'énergie supérieure E_2 (transition d'énergie $E = h\nu$). Si le rayonnement incident est dans l'infrarouge, l'énergie vibrationnelle et l'énergie rotationnelle de la molécule sont modifiées.

Dans le cas d'un phénomène d'absorption, on observe l'affaiblissement du faisceau traversant le milieu. En effet, certaines fréquences de la radiation sont absorbées par les atomes constituant la molécule, conduisant aux vibrations moléculaires. Ces vibrations résultent en un changement de moment dipolaire de la molécule.

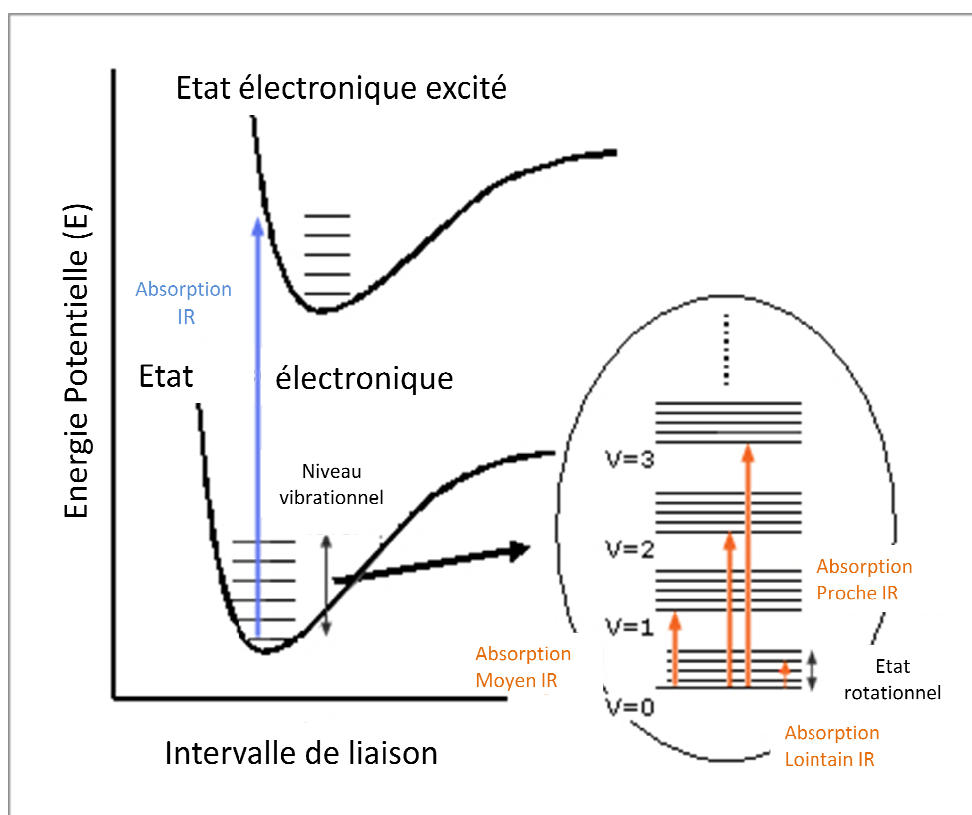


Figure 32 : Sauts d'énergie d'une molécule

Une molécule formée de N atomes possède $3N$ degrés de liberté, dont 3 rotations et 3 translations de la molécule elle-même. On a donc $3N-6$ degrés de liberté vibrationnels ($3N-5$ si la molécule est linéaire). On peut classer ces vibrations en deux groupes (Figure 33) : élongation (symétrique et asymétrique) et déformation (rotation, cisaillement, balancement et torsion).

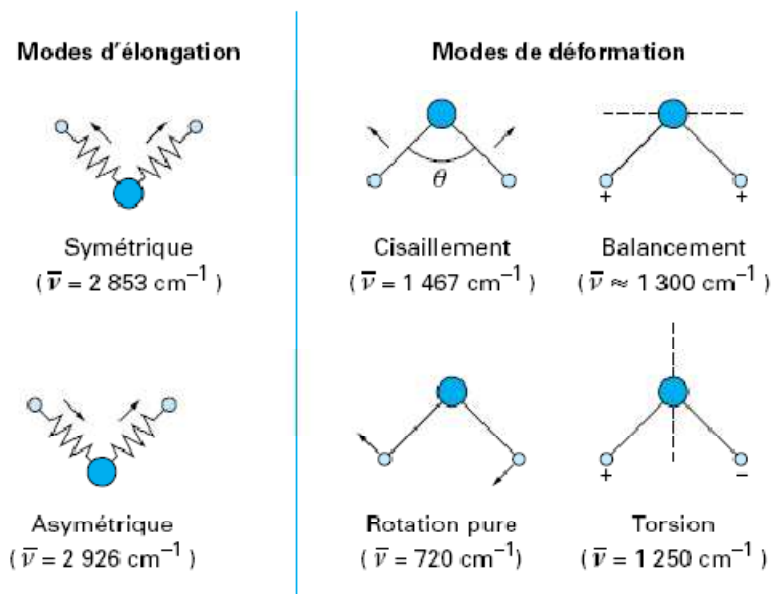


Figure 33 : Vibrations de la molécule -CH_2

Un spectre IR représente « l'empreinte digitale » d'un échantillon avec des pics d'absorption correspondant aux fréquences de vibration entre les liaisons des atomes. En règle générale, chaque matériau a une combinaison unique d'atomes et ainsi même un spectre IR qui lui est propre.

A partir de l'analyse des bandes d'absorption, leur forme, la fréquence à laquelle l'absorption est maximale et leur intensité, il est possible de connaître les groupements fonctionnels de la molécule ainsi que leur environnement. La fréquence absorbée étant elle-même fonction du type d'atome (sa masse) et du mode de vibration. Dans un spectre, la grandeur portée en ordonnée est la transmittance $T = I/I_0$ (I et I_0 sont respectivement les intensités transmise et incidente) ou l'absorbance ($A = -\log T$), avec le nombre d'onde k ou la fréquence ν en abscisse ($k = 2\pi/\lambda = 2\pi\nu/c$).

Un des avantages de cette technique est la possibilité d'identifier un échantillon à l'état liquide, solide ou gazeux, et ce, en petite quantité. Par ailleurs, il est peu probable d'endommager

l'échantillon à de si faibles niveaux énergétiques. On peut également suivre l'avancement d'une réaction ou le vieillissement d'un composé.

Les films de silice ultraporeux ont été déposés sur des wafers de silicium, celui-ci ne présentant pas de bande d'absorption dans l'infrarouge moyen.

2.4. L'ellipsométrie porosimétrique (EP)

L'ellipsométrie porosimétrique est une combinaison de deux techniques : une technique optique, l'ellipsométrie, et une technique de caractérisation de la porosité, l'adsorption-désorption de gaz.

L'ellipsométrie est une méthode basée sur le changement d'état de polarisation de la lumière après réflexion à l'incidence non normale sur la surface à étudier^[66].

Considérons une onde plane arrivant sur une surface plane. Une partie de l'onde est transmise ou absorbée à travers la surface, une autre partie est réfléchiée par cette surface.

Le champ électrique \vec{E}_i de l'onde incidente peut être décomposé suivant deux axes :

- l'un : \vec{E}_p , parallèle au plan d'incidence ;
- l'autre : \vec{E}_s , perpendiculaire au plan d'incidence ;

Avec les indices : p pour parallèle, s pour perpendiculaire, i pour incident.

La modification du champ électrique après réflexion sur l'échantillon (devenu champ \vec{E}_r) peut être représentée par deux coefficients agissant sur chacune des composantes du champ :

— le coefficient de réflexion de l'échantillon pour une polarisation parallèle au plan d'incidence est :

$$r_p = \frac{E_{pr}}{E_{pi}} = |r_p| e^{j\delta_p} \quad [2.2]$$

— le coefficient de réflexion de l'échantillon pour une polarisation perpendiculaire au plan d'incidence est :

$$r_s = \frac{E_{sr}}{E_{si}} = |r_s| e^{j\delta_s} \quad [2.3]$$

Les deux coefficients r_p et r_s sont complexes. Leurs modules $|r_p|$ et $|r_s|$ représentent la modification apportée à l'amplitude de la composante du champ, et leur phase, δ_p et δ_s , le retard introduit par la réflexion.

En pratique, la quantité mesurée est le rapport de ces deux coefficients, qui s'exprime sous la forme :

$$\frac{r_p}{r_s} = \tan \psi e^{(j\Delta)} = \rho \quad [2.4]$$

Avec $\tan \psi = \frac{|r_p|}{|r_s|}$ rapport des modules, Δ différence de phase introduite par la réflexion.

Ce sont ces deux valeurs qui vont être mesurées et à partir desquelles il va être possible de déterminer l'indice de réfraction de la couche ultraporeuse. L'ellipsomètre porosimétrique utilisé est mono longueur d'onde.

L'adsorption est un phénomène tout à fait général qui se produit chaque fois qu'un gaz ou un liquide est en contact avec un solide ; celui-ci est retenu par les atomes superficiels du solide et se concentre à sa surface. Le mot adsorption indique qu'il s'agit d'un phénomène de surface. Le solide est alors appelé adsorbant et le fluide susceptible d'être retenu à la surface du solide est l'adsorbable. La désorption est la libération des gaz ou vapeurs retenus par adsorption à la surface d'un solide^[67].

Deux types de forces sont responsables des interactions qui peuvent s'établir entre le solide adsorbant et le fluide adsorbable et conduisent traditionnellement à distinguer deux types d'adsorption : l'adsorption physique (ou physisorption) et l'adsorption chimique (ou chimisorption).

Nous parlerons ici uniquement de l'adsorption physique qui ne met en jeu que les forces responsables des interactions entre les molécules des gaz réels et de la condensation des vapeurs et qui ne change donc pas les propriétés du matériau étudié.

Par analogie avec l'équilibre qui s'établit entre un liquide et sa vapeur, on peut dire que la substance adsorbable est en équilibre entre la phase gazeuse et la « phase adsorbée ». À une température donnée, l'ensemble des états d'équilibre correspondant à des pressions comprises entre 0 et la pression de vapeur saturante de la substance adsorbable est appelé isotherme d'adsorption : elle est caractéristique du couple adsorbant/adsorbable étudié. L'isotherme d'adsorption obtenue expérimentalement est habituellement représentée sous une forme graphique en reportant la quantité adsorbée par gramme d'adsorbant en fonction du rapport de la pression d'équilibre du gaz adsorbable, et de sa pression de vapeur saturante, à la température considérée. Le rapport de ces deux pressions, noté P/P_0 , est appelé pression relative d'équilibre (ici la pression de référence P_0 est prise égale à la pression de vapeur saturante).

L'allure des isothermes d'adsorption physique est le meilleur révélateur des caractéristiques texturales du matériau étudié. C'est une donnée expérimentale objective qui doit être tout d'abord prise en considération avant de tenter d'obtenir des informations quantitatives.

L'analyse peut en être faite à l'aide de la classification des isothermes d'adsorption physique en cinq types distincts, décrite initialement par Brunauer, Emmett et Teller^[68] : c'est cette classification qui a été reprise par l'IUPAC en 1985 (Figure 34).

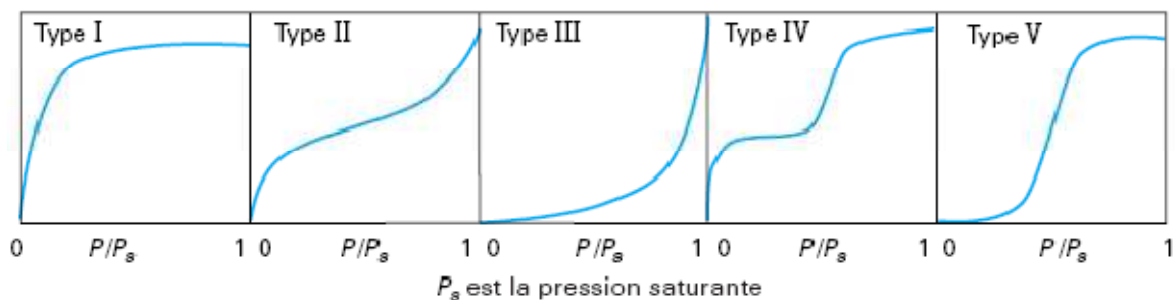


Figure 34 : Classification des isothermes d'adsorption physique^[68]

L'isotherme d'adsorption du type IV a la même allure que l'isotherme d'adsorption du type II pour les pressions relatives les plus basses (inférieures à 0,42 dans le cas de l'adsorption de diazote à 77 K) ; pour les pressions relatives les plus élevées, elle est caractérisée par un palier de saturation dont la longueur est très variable (parfois réduit à un point d'inflexion) : cette isotherme d'adsorption est obtenue avec des adsorbants mésoporeux dans lesquels se produit une condensation capillaire. La désorption de l'azote condensé par capillarité dans les mésopores n'est pas réversible : on observe généralement une hystérésis de la désorption par rapport à l'adsorption.

L'ellipsométrie porosimétrique est une technique de caractérisation de films poreux non destructive et ne nécessitant qu'une petite surface d'échantillon pour l'analyse. Elle consiste en un appareillage de mesures ellipsométriques in situ effectuées pour détecter un changement dans les paramètres optiques du film au cours de la sorption. L'isotherme d'adsorption peut être tracée en fonction de la variation de l'indice de la couche ultraporeuse. L'indice de réfraction n et la porosité Π du matériau sont reliés par l'équation de Lorentz-Lorenz^[69] :

$$\frac{\varepsilon_E - 1}{\varepsilon_E + 2} = \Pi \frac{\varepsilon_P - 1}{\varepsilon_P + 2} + (1 - \Pi) \frac{\varepsilon_S - 1}{\varepsilon_S + 2} \quad [2.5]$$

$$\text{Avec } n_i^2 = \varepsilon_i \quad [2.6]$$

Où ε est la permittivité électrique avec ε_E fonction de l'échantillon, ε_P fonction de l'air et ε_S fonction du squelette de silice dense.

Cette isotherme d'adsorption est ensuite analysée pour obtenir des informations sur la porosité des couches au fur et à mesure de l'expérience.

Une vapeur d'éthanol est introduite dans la cellule contenant l'échantillon pour fournir un équilibre adsorption-désorption entre la phase adsorbée et la phase gazeuse. Au cours de la mesure, des isothermes de sorption sont tracées et analysées par les méthodes classiques (BET : adsorption-désorption d'azote). A partir de là, on est apte à déterminer la distribution en taille de pores.

La mise en place de l'ellipsomètre porosimétrique consiste en un ellipsomètre, un système de pompage et un solvant source (adsorbat). La chambre sous vide doit être pompée avant introduction de l'adsorbat dans la chambre (Figure 35).

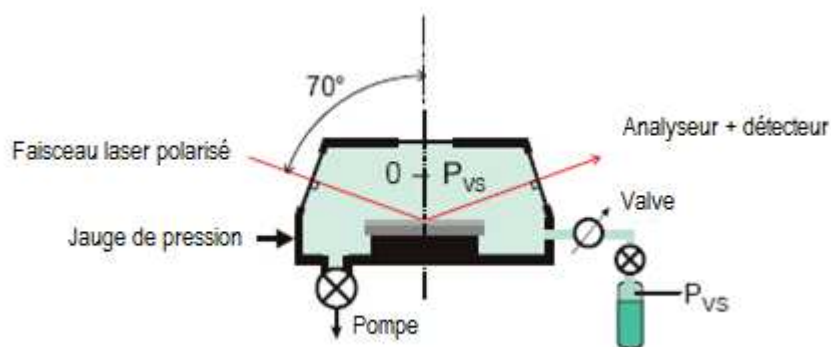


Figure 35 : Montage schématique expérimental de l'EP [69]

La cellule est mise sous vide. La fraction de pores remplis V_p des pores ouverts est une fonction de la pression partielle du solvant au-dessus de l'échantillon. Lorsque l'on augmente la pression du solvant, celui-ci remplit d'abord les micropores (diamètre en-dessous de 2 nm). La surface des autres pores est recouverte par une couche unique t de molécules puis par une multicouche (Figure 36).

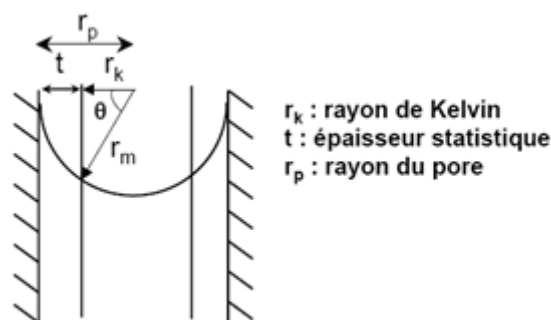


Figure 36 : Représentation schématique de l'angle formé entre le solvant et le mur du pore

L'épaisseur de la couche t augmente progressivement avec la pression (équation de Harkins-Jura) :

$$t = \sqrt{\frac{14}{0.034 - \log \frac{P}{P_0}}} \quad [2.7]$$

Pour les hautes pressions, la condensation capillaire se produit. Le rayon de Kelvin r_K des pores remplis par le condensat à une pression P est donné par la relation de Kelvin :

$$r_K = \frac{-2\gamma.v.\cos\theta}{R.T.\ln\frac{P}{P_0}} \quad [2.8]$$

Avec γ la tension de surface du solvant, v le volume molaire du solvant, θ l'angle de mouillage entre le solvant et le mur du pore, R la constante des gaz parfaits, T la température et P_0 la pression de saturation de l'adsorbat.

θ est supposé nul, en raison de la présence de la couche adsorbée t qui couvre déjà la surface du solide.

La condensation capillaire se produit dans les mésopores (diamètre compris entre 2 et 50 nm). Le rayon du pore est calculé de la manière suivante :

$$r_p = r_K + t \quad [2.9]$$

La mesure d'ellipsométrie porosimétrique permet également de mesurer la variation d'épaisseur des couches au cours de l'adsorption (isotherme en épaisseur). Cette variation d'épaisseur est interprétée comme un effet des forces capillaires sur le squelette du matériau poreux.

Les films de silice ultraporeux ont été déposés sur des wafers de silicium car 1) il est opaque à 632,8 nm (réflexion unique à la différence du verre) et 2) son indice est supérieur à 3, soit très différent de celui de la couche que nous souhaitons analyser (diminution de l'erreur sur la mesure).

2.5. La microscopie à force atomique (AFM)

L'AFM est basée sur la mesure des forces entre une pointe et la surface étudiée.

Le capteur de force (Figure 37) est un ressort-lame (stylet) encastré à une extrémité et muni d'une pointe à l'autre extrémité, il est encore appelé « cantilever ». Cette pointe miniature (hauteur = 14 μm , rayon de courbure de la pointe = 7 nm) est proche de la surface d'un échantillon et placé sur une platine de déplacement (balayage XYZ). Le déplacement relatif de la pointe par rapport à l'échantillon donne soit une cartographie de la force mesurée, soit une surface d'« isograndeur », si une boucle d'asservissement ajuste la hauteur de l'échantillon pour maintenir constante la force mesurée.

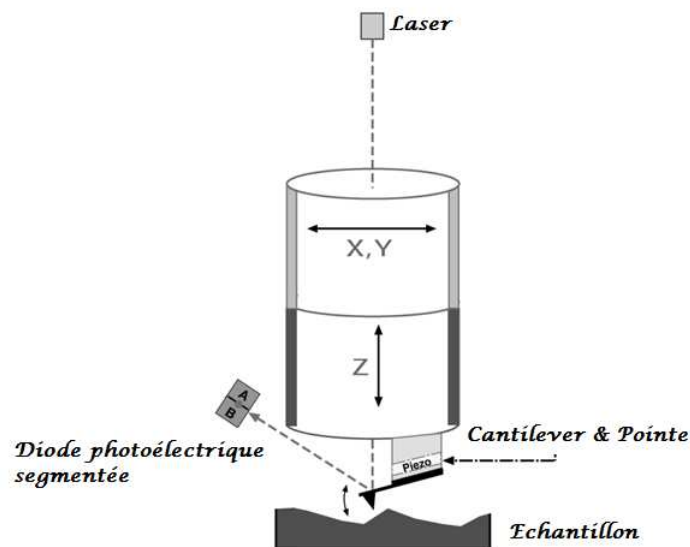


Figure 37 : Principe de l'AFM

Les forces d'interaction modifient la déflexion ou la torsion statique ou oscillante du stylet. La mesure des déformations du « cantilever » dans les AFM actuels s'effectue, le plus souvent, grâce à la déviation d'un faisceau lumineux (« diode laser ») réfléchi par l'extrémité du

stylet et collecté sur une diode photoélectrique segmentée, méthode proposée dès 1988 par G. Meyer et N. Amer^[70].

Grâce à une boucle d'asservissement, on peut obtenir des images de « hauteur », qui correspondent à une interaction constante. Donnant, en première approximation, des résultats fidèles à la topographie de l'échantillon étudié. Cette méthode fournit donc des informations difficiles à obtenir par d'autres techniques de microscopie.

Simple et d'encombrement réduit, l'AFM peut être utilisée sous vide, sous atmosphère contrôlée ou en milieu liquide. Il est cependant nécessaire de prévoir une bonne isolation du son et des vibrations.

Selon que la pointe est en contact avec la surface ou non, qu'elle travaille à la résonance du cantilever ou à fréquence nulle, ou bien que l'échantillon vibre ou non, on obtient des modes opératoires et d'imagerie différents. Il existe trois modes principaux de fonctionnement de l'AFM : le mode contact, le mode résonnant et le mode tapping. C'est ce dernier que nous avons utilisé. Les avantages sont : une plus grande résolution latérale sur la plupart des échantillons (1 à 5 nm), des forces moins importantes et moins de dommages aux échantillons mous (module de Young E de l'ordre de 20 kPa) imagés dans l'air et les forces latérales sont pratiquement éliminées.

Mode tapping ou contact intermittent^[71] : c'est un mode résonnant non linéaire, dans lequel les amplitudes d'oscillation sont plus grandes et la position moyenne de la pointe plus proche de la surface. À chaque cycle, la pointe vient effleurer le mur répulsif de la surface. Ici, on excite le cantilever au voisinage de la fréquence de résonance et on suit, éventuellement avec une détection synchrone, la réponse du système. Ce mode est très utilisé pour connaître la topographie des échantillons. Les forces appliquées sur l'échantillon peuvent être très réduites et le temps de contact très court n'induit pratiquement pas de forces de frottement sur l'échantillon. On évite ainsi les déformations de certains échantillons et l'usure toujours possible en mode contact. De plus, à cause de la brièveté du contact (inférieure à la microseconde), l'adhésion n'a pas le temps de se développer. Les dimensions du contact sont réduites même sur des échantillons très déformables, conférant à ce mode une bonne résolution latérale. Quand la hauteur de l'échantillon est asservie à une amplitude constante, la phase du système est caractéristique des dissipations du système. Les images de phase sont souvent assez différentes des images de hauteur, elles peuvent révéler de légères hétérogénéités des surfaces correspondant à des propriétés viscoélastiques ou de mouillage différentes.

L'état de la surface de l'échantillon a été suivi par AFM. Les images AFM ont été enregistrées avec une tête Asylum MFP-3D et un contrôleur Molecular Force Probe 3D (Asylum Research, Santa Barbara, CA, USA). Les images de la hauteur et de la phase ont été prises en mode tapping à l'aide de cantilevers tétrahédriques en nitrure de silicium (Olympus Corporation, OMCL-AC160), à une fréquence d'entraînement de 18 kHz. Seulement les images de hauteur sont signalées. Nous avons toujours effectué plusieurs balayages sur une surface donnée en s'assurant des images reproductibles. Typiquement des scans de 512 * 512 points ont été pris à une vitesse de balayage de 1 Hz. Les images ont été généralement sur taille de numérisation de 1 * 1 μm^2 pour une meilleure résolution.

La caractérisation par AFM est primordiale pour les films car elle permet d'obtenir une cartographie de l'échantillon, nous donnant ainsi des renseignements précieux sur l'épaisseur et l'homogénéité des dépôts.

Les films de silice ultraporeux ont été déposés sur des lames de microscope en verre. Afin d'évaluer l'épaisseur de notre échantillon, une entaille a été faite dans la couche à l'aide d'une lame de cutter, et la « différence de marche » a été mesurée. La surface a été également caractérisée, par passage de la pointe à différents endroits dans le but de connaître l'homogénéité de la couche.

Le guide d'onde

Les méthodes optiques et acoustiques sont largement utilisées pour étudier le processus de dépôt et la structure des couches minces. Parmi les méthodes utilisées il y a l'ellipsométrie^[72], la réflectométrie angulaire à balayage^[73], la résonance plasmonique de surface^[74], la microbalance à cristal de quartz^[75] et la spectroscopie lumineuse à guide d'ondes optique^[75], qui est axée sur le confinement de la lumière dans une couche à haut indice de réfraction. Deux paramètres peuvent, en principe, être déterminés indépendamment : l'indice de réfraction et l'épaisseur de la couche adsorbée sur le guide. Résolvant les équations des modes, dans lesquels les décalages de phase de la lumière guidée sont tirés de la loi de Fresnel, et en supposant un indice de réfraction constant à l'intérieur de la couche adsorbée, on a accès à ces deux paramètres à partir desquels la quantité de matériaux adsorbés peut être déterminée.

1. Matériels

1.1. Protocole expérimental

a) Fabrication du guide d'onde

La fabrication du guide d'onde peut être divisée en deux étapes : le dépôt du film guidant sur le substrat ultraporeux et le moulage du réseau de diffraction sur le film guidant (Figure 38). Toute la procédure se déroule en salle blanche.



Figure 38 : Représentation schématique du guide d'onde final

- Première étape : le dépôt du film guidant sur le substrat ultraporeux (Figure 39)

Le matériau choisi pour le film guidant est le polystyrène (PS). En effet, R. Horvath et al.^[44] ont démontré l'efficacité de ce polymère lors de l'adsorption de polyélectrolytes en solution. Une solution de polystyrène dissous dans du toluène de concentration 20 mg/mL est synthétisée.

Parce qu'un dépôt direct par spin-coating du polystyrène sur le substrat ultraporeux n'est pas judicieux en raison du risque de remplissage des pores, une autre technique a été utilisée. Il s'agit de la méthode du dip-floating, qui consiste à créer un film de polystyrène flottant librement à la surface de l'eau. L'épaisseur requise pour guider des modes d'ordre zéro dans le film est comprise entre 150 et 300 nm^[59]. Le film de polystyrène est donc déposé sur un substrat en verre, préalablement nettoyé de telle sorte qu'il soit fortement hydrophile. Pour ce faire, les plaques de verre sont trempées dans un mélange sulfochromique pendant 45 minutes, puis rincées au KOH afin de neutraliser l'acidité de la solution et enfin, immergées dans l'eau distillée pendant 30 minutes. Le dépôt du film de polystyrène est réalisé par spin-coating à une vitesse de 3000 tours par minute pendant une durée de 20 secondes. Suite à un traitement thermique de

80°C pendant 35 minutes afin d'éliminer le solvant, l'épaisseur du film de polystyrène est mesurée au profilomètre.

Des carrés de polystyrène sont découpés et le substrat en verre est plongé dans un bain d'eau distillée. L'eau pénètre à l'interface substrat-polystyrène, un film de polystyrène se détache et remonte à la surface de l'eau : c'est le dip-floating. Le substrat ultraporeux est plongé à son tour dans l'eau et plaqué en dessous du film flottant. La structure est ensuite traitée thermiquement à 140°C pendant 40 minutes. Cette température a été choisie car le PS adhère alors complètement au support ultraporeux.

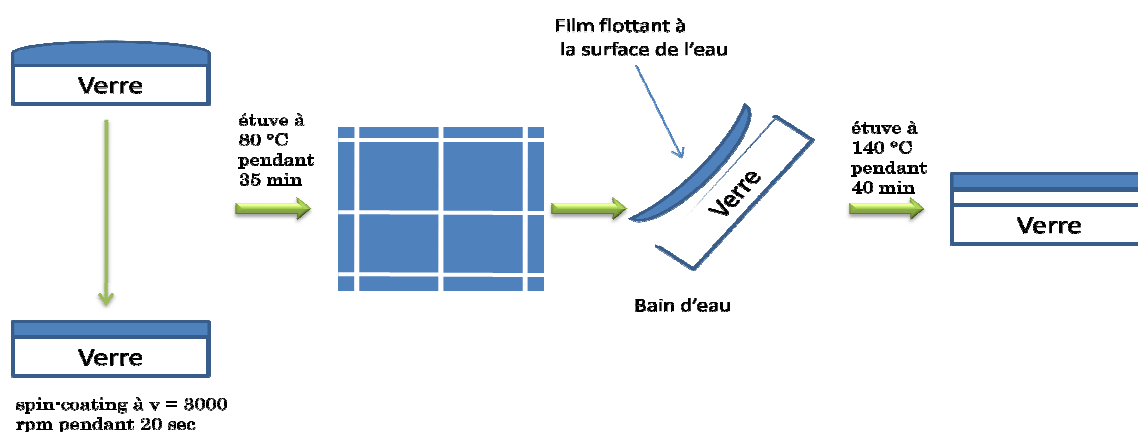


Figure 39 : Dépôt du film guidant sur le substrat ultraporeux [76]

- Seconde étape : le moulage du réseau de diffraction sur le film guidant (Figure 40)

Un réseau de diffraction est constitué d'une série de traits parallèles également espacés. L'efficacité du réseau est fonction de la forme des lignes, de l'angle d'incidence et de la réflectance de la couche^[77]. Les tampons en polydiméthylsiloxane ont été fournis par R. Horvath et ont un motif sinusoïdal. Leur période est de 480 nm et leur profondeur varie de 30 à 70 nm pour une dimension de 2x12 mm². Le tampon est appliqué délicatement sur la structure nouvellement élaborée (polystyrène sur couche ultraporeuse) puis celle-ci est portée à 120°C pendant 30 minutes afin de ramollir le film de PS permettant ainsi la gravure du réseau. Après refroidissement, le tampon est ôté du film et le réseau de diffraction caractérisé par microscopie à force atomique.

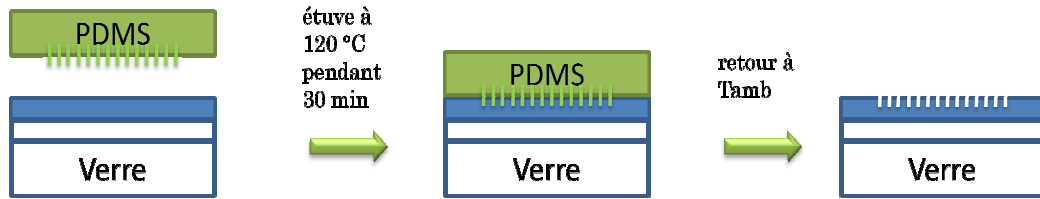


Figure 40 : Moulage du réseau de diffraction sur le film guidant^[76]

L'épaisseur du polystyrène a été mesurée au profilomètre. Une incision a été faite dans le PS avec une lame de cutter. Les guides d'ondes réalisés ont été caractérisés par AFM et au MEB.

1.2. Le profilomètre

Le profilomètre utilisé est un profilomètre de contact muni d'un stylet en diamant dont l'extrémité présente un diamètre de 12,5 μm permettant de mesurer des variations topographiques comprises entre 10 nm et 65 μm . L'épaisseur de l'échantillon à étudier ne doit pas dépasser 20 mm. Sous l'action d'une force, la pointe épouse les modulations de surface de l'échantillon générant ainsi un signal analogique qui est ensuite converti en un signal numérique stocké, analysé et observable sur un écran. Cet appareil de mesure se compose de deux parties : un organe de commande et un organe de balayage. Un clavier permet de sélectionner les paramètres de balayage (choix entre trois vitesses, longueur à balayer, ...) et d'analyser les résultats (étude de la rugosité, du rayon de courbure, mise en forme des courbes, ...). Un écran et une imprimante lui sont associés pour avoir une représentation graphique des résultats. La tête de balayage contient une caméra, une pointe commandée par un moteur et des éléments électroniques pour détecter et amplifier le signal.

1.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une technique de microscopie basée sur le principe des interactions électrons-matière. Un faisceau d'électrons balaie la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules.

La Figure 41 montre le schéma de principe d'un MEB : un faisceau d'électrons est projeté sur l'échantillon à analyser. L'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon génère des électrons secondaires, de basse énergie qui sont accélérés vers un détecteur d'électrons secondaires qui amplifie le signal. À chaque point d'impact correspond ainsi un signal électrique. L'intensité de ce signal électrique dépend à la fois de la nature de l'échantillon au point d'impact

qui détermine le rendement en électrons secondaires et de la topographie de l'échantillon au point considéré. Il est ainsi possible, en balayant le faisceau sur l'échantillon, d'obtenir une cartographie de la zone balayée.

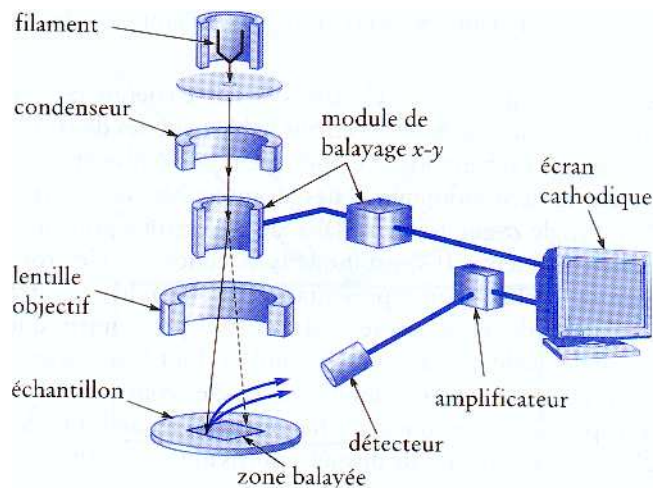


Figure 41 : Représentation schématique d'un microscope électronique à balayage

Le faisceau d'électrons est produit par un canon à électrons (filament), qui joue le rôle de source, et réduit par des lentilles électroniques, le but étant d'avoir un faisceau d'électrons le plus fin possible pour avoir une image avec la meilleure résolution possible. Des bobines, disposées selon les deux axes perpendiculaires à l'axe du faisceau et parcourues par des courants synchronisés, permettent de soumettre le faisceau à un balayage du même type que celui de la télévision.

Avec un MEB, on obtient des images de différents contrastes en fonction du détecteur sélectionné :

- ✓ **des images topographiques** en utilisant un détecteur d'électrons secondaires ;
- ✓ **un contraste chimique** en utilisant un détecteur rétrodiffusé.

Les échantillons ont été clivés et la section a été observée, mettant en évidence les différentes « couches » du matériau.

1.4. Les produits de construction

a) La poly-L-lysine (PLL)

La polylysine est un polymère dont le motif monomérique est la lysine, un des vingt acides aminés entrant dans la composition des protéines (Figure 42). Les liaisons covalentes entre monomères sont des liaisons peptidiques. La charge de la polylysine est essentiellement due aux groupes amines NH_2 (un groupe par monomère) qui, à pH neutre, sont chargés positivement en solution (couple $\text{R} - \text{NH}_3^+ / \text{R} - \text{NH}_2$, $\text{pK}_a = 10,2$ le long de la chaîne latérale).

La polylysine est produite par fermentation bactérienne et utilisée comme conservateur naturel dans les produits alimentaires.

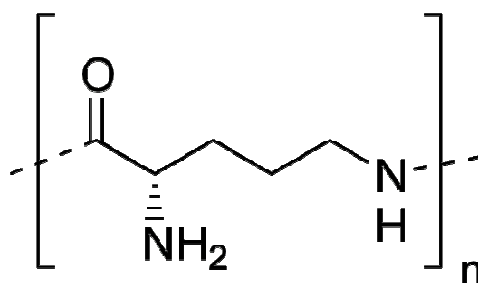


Figure 42 : Poly-L-lysine

Les polymères synthétiques comme la PLL revêtent un intérêt grandissant car ils permettent de combiner les informations contenues dans le matériel naturel et un caractère multifonctionnel, leur modularité s'appliquant au contrôle de leur masse moléculaire, de leurs caractéristiques de dégradation et de leurs propriétés mécaniques. Ainsi des copolymères de d'acide poly(lactique co-glycolique) et poly(lysine) permettent de créer des structures dont la vitesse de dégradation est contrôlable.

b) La caséine (CAS)

Les caséines sont des protéines intrinsèquement non structurées (IUP) parmi les plus communes. Ce sont des phosphoprotéines présentes dans le lait des mammifères (Figure 43). Les caséines comprennent la caséine κ et les caséines dites sensibles au calcium, soient l' α 1-, l' α 2- et la β -caséines.

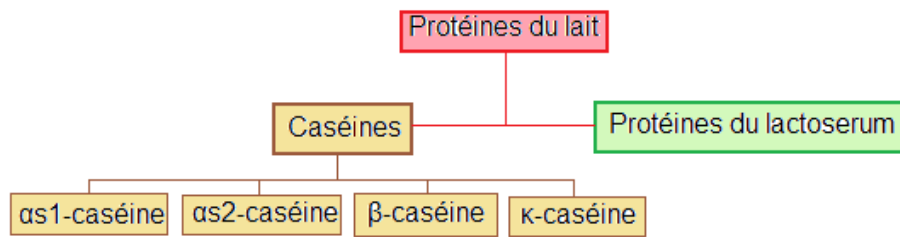


Figure 43 : Composition des protéines du lait

Les IUP sont des protéines qui, dans leur état naturel, n'adoptent pas une structure pliée stable. Elles sont abondantes dans la nature, ont un rôle important dans les organismes vivants et présentent une structure ouverte.

Les caséines se présentent sous la forme d'un complexe colloïdal formant une micelle grâce à des liens de phosphate de calcium. Ce sont des gros agrégats sphériques de diamètre compris entre 40 et 300 nm (Figure 44). Ces micelles sont composées d'unités plus petites appelées sous-micelles ayant un diamètre compris entre 10 et 20 nm. Elles sont entourées d'une couche de caséine κ qui les stabilise en solution. En effet, elle ne possède qu'un seul site de liaison pour le calcium, on la retrouve en périphérie de la micelle.

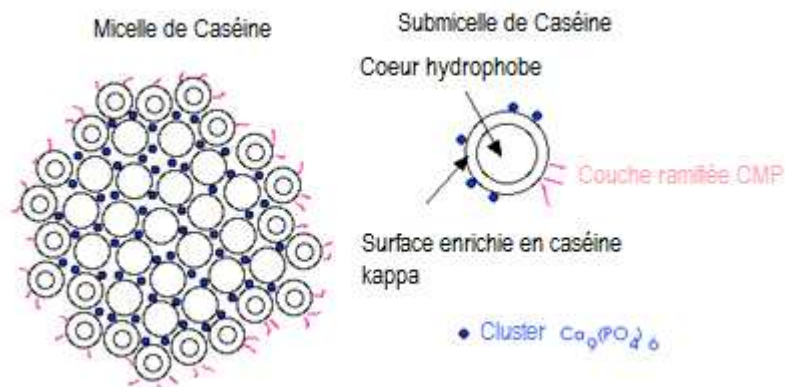


Figure 44 : Représentation schématique d'une micelle de caséine [78]

Les caséines ont une structure extrêmement flexible et une répartition dans l'espace aléatoire en raison de leur composition en acides aminés (Figure 45). En solution, la caséine présente une surface active et forme des agrégats micellaires. Une protéine seule se comporte

comme une molécule tel un polyelectrolyte flexible et désordonné, par conséquent, il devrait être facile de l'intégrer aux films polyelectrolytes.

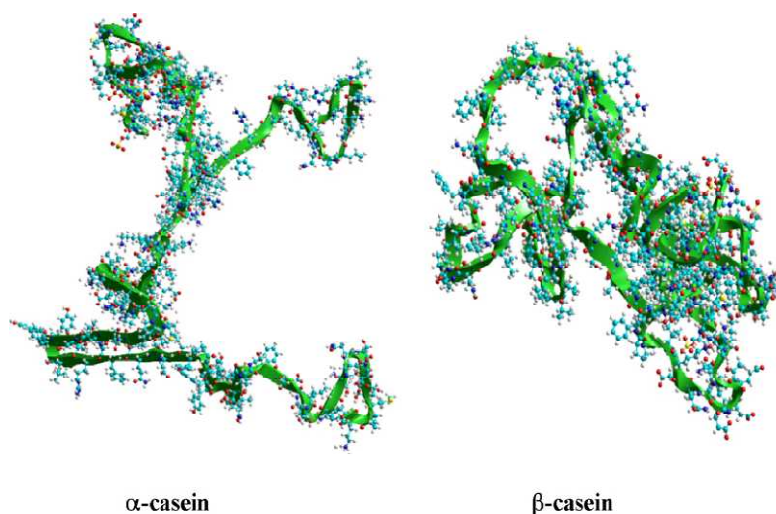


Figure 45 : Modèles moléculaires des caséines alpha et beta ^[79]

La caséine α est très soluble en présence de calcium. Sa fonction est de stocker et de transporter les ions métalliques biodisponibles (en particulier Ca^{2+} et Mg^{2+}) en les séquestrant et les transportant de la mère au nourrisson. Sa capacité à se lier aux ions calcium est utilisée dans les applications biotechnologiques et biomédicales. En effet, la caractéristique physiologique dominante du système de micelles de caséine a été récemment révélée dans la prévention de la calcification pathologique de la glande mammaire^[80].

c) Synthèse des solutions d'adsorption de polyelectrolytes

Un litre de solution tampon est préparé à partir d'un mélange d'HEPES 20 mM et de NaCl 137 mM dans une eau ultra-pure (18.2 M Ω de résistivité) délivrée par un système Milli-Q-plus (Millipore). Le pH est ajusté à une valeur de 7,4 avec une solution de NaOH 10 M.

Le PEI (polyéthylèneimine) servira de couche favorisant l'adsorption des molécules injectées. Il est dissous dans la solution tampon à une concentration de 1 mg/mL.

La PLL est dissoute dans la solution tampon à une concentration de 1 mg/mL.

Deux solutions à base de caséine sont synthétisées. La première consiste en la dissolution de caséine α dans la solution tampon à une concentration de 0,3 mg/mL. Dans la seconde est ajoutée de la caséine β , afin de favoriser la formation de micelles de plus grande taille, dans les mêmes concentrations. Notre but est de réaliser des films de fortes épaisseurs pour prouver

l'efficacité de détection de notre guide inversé. A cette seconde solution de caséines est ajoutée du chlorure de calcium CaCl_2 . Gergely et al.^[79] ont mis en évidence la formation de micelles d'un diamètre de 400 nm et ainsi le dépôt de film épais. Deux concentrations de CaCl_2 ont été testées (50 mM et 100 mM) par dissolution dans le mélange de caséines. E. de Caderas^[81] a travaillé sur ces deux concentrations et montré que la taille des micelles double lorsque la concentration est doublée (on passe de 177 nm à 350 nm).

Les solutions sont ensuite dégazées pendant vingt minutes avant utilisation. Un filtre de $0,45 \mu\text{m}$ est ajouté à l'embout de la seringue afin de filtrer les plus grosses particules en suspension.

Elles pourront être conservées au freezer pour les polyélectrolytes et au réfrigérateur pour la solution tampon pendant plusieurs mois.

1.5. Le réfractomètre d'Abbe

Le réfractomètre d'Abbe utilise la méthode de l'angle limite. Le liquide d'indice n , introduit entre deux prismes solidaires en verre d'indice plus élevé, réfracte le faisceau lumineux incident. Lorsqu'on fait tourner les prismes, il existe une position pour laquelle la réflexion est totale et le champ observé devient sombre. L'angle de rotation est fonction de n et peut être repéré sur un cadran directement gradué en indice.

En fait, les rayons incidents n'étant pas tous parallèles, une fraction seulement est réfléchiée tandis que les autres sont réfractées. Le champ se compose donc de deux plages, l'une sombre et l'autre éclairée ; pour effectuer la mesure, il faut ramener la ligne de démarcation des plages à la croisée des fils du réticule.

2. Méthodes

2.1. Principe de la spectroscopie par guide d'ondes in situ

La spectroscopie par guide d'onde est une technique optique à onde évanescente permettant de détecter in-situ l'adsorption des molécules à des échelles d'épaisseurs nanométriques en déterminant leur épaisseur et leur indice de réfraction. Le cœur d'instrument (le biocapteur) est un guide d'onde, la lumière étant couplée dans le guide par un réseau de diffraction. L'adsorption de molécules sur la surface de ce guide conduit à un changement de l'indice de réfraction effectif N d'un mode guidé avec une sensibilité de $\delta N \sim 10^{-5}$ [82].

La configuration d'un guide d'onde conventionnel consiste en un film guidant (indice de réfraction n_F) encadré par un substrat (indice n_S) et un milieu couvrant (indice n_C). Le milieu couvrant est typiquement un échantillon aqueux à analyser. Les indices de réfraction sont choisis de telle sorte que $n_F > n_S$ et n_C . Un réseau de diffraction imprimé sur le film augmente la sensibilité dans le guide^[59].

A certains angles d'incidence discrets, la lumière peut être couplée et se propage alors par réflexion totale interne (RTI) d'un bout à l'autre du film guidant (Figure 46)

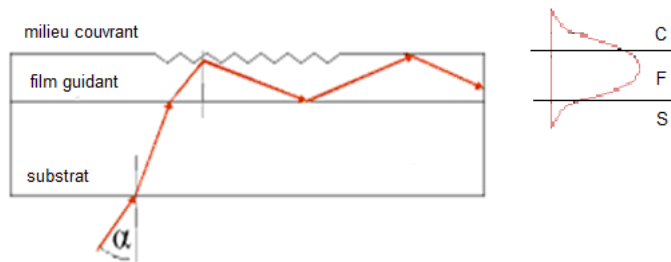


Figure 46 : Schéma du biocapteur : a) Propagation de la lumière par RTI dans le film guidant ; b) Profil transversal du mode lumineux : onde guidée dans F et onde évanescente dans C et S.

Une onde évanescente est une onde plane dont l'intensité diminue exponentiellement avec la distance à la source (Figure 47).

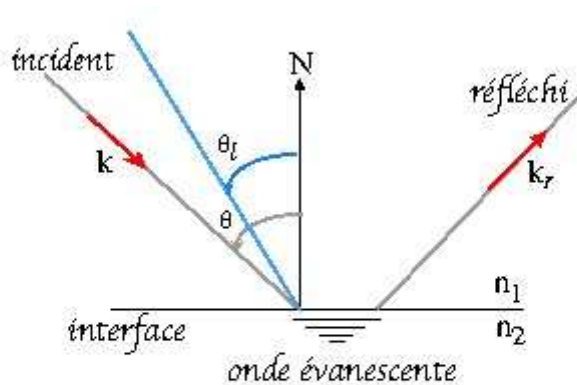


Figure 47 : Schéma explicatif de la géométrie caractéristique de la réalisation d'une onde évanescente dans un montage simple

Le profil transversal (évanescent, comme leurs amplitudes de champs décroissent exponentiellement loin du film) du mode lumineux guidé s'étend dans le substrat et le milieu couvrant.

En termes de détection, la partie du champ évanescent dans le milieu couvrant est la plus importante du mode lumineux, car il est capable de détecter les changements de l'indice de réfraction, de l'absorbance ou de la fluorescence du milieu couvrant.

Dans les biocapteurs connus^[83] (type Si_{0.8}Ti_{0.2}O₂ ASI-2400), basés sur la détection de l'onde évanescente, il y a une limite fondamentale à la profondeur de pénétration du champ évanescent dans les milieux adjacents au film. En fait, la profondeur de pénétration est égale à la moitié de la longueur d'onde du faisceau de laser He-Ne incident. Soit, dans notre cas, une profondeur de pénétration limitée à 300 nm environ.

Au cours des cinq dernières années, les chercheurs ont commencé à utiliser des capteurs guides d'ondes optiques dans de nouveaux terrains de recherche biologique, notamment pour la détection de réactions impliquant des substances plus grandes. Dans ce cas, la profondeur de pénétration dans le milieu couvrant devient un paramètre très important parce que ces substances ont des tailles de 0,1-5 μm (procaryotes) et 10-100 μm (eucaryotes). Ainsi, le champ évanescent dans le milieu couvrant perçoit seulement la partie extrêmement proche des grandes particules donnant naissance à une réponse assez faible.

K. Tiefenthaler et W. Lukosz^[82], dans une discussion théorique sur la physique des capteurs guides d'ondes, traitent du cas où $n_c > n_s$, avec n_c l'indice de réfraction du milieu couvrant et n_s celui du substrat. Les auteurs calculent les propriétés d'un tel système dans lequel le milieu couvrant est un solvant organique ($n_c=1,50$), le substrat un verre ($n_s =1,47$) et montrent que la profondeur de pénétration dans le matériau couvrant augmentera au fur et à mesure que l'épaisseur du film guidant diminuera.

R. Horvath et al. ^[1] ont démontré qu'un guide d'onde à symétrie inversée ($n_c > n_s$) capte de plus grandes substances biologiques dans son champ évanescent (Figure 48) qu'un guide d'onde conventionnel ($n_c < n_s$).

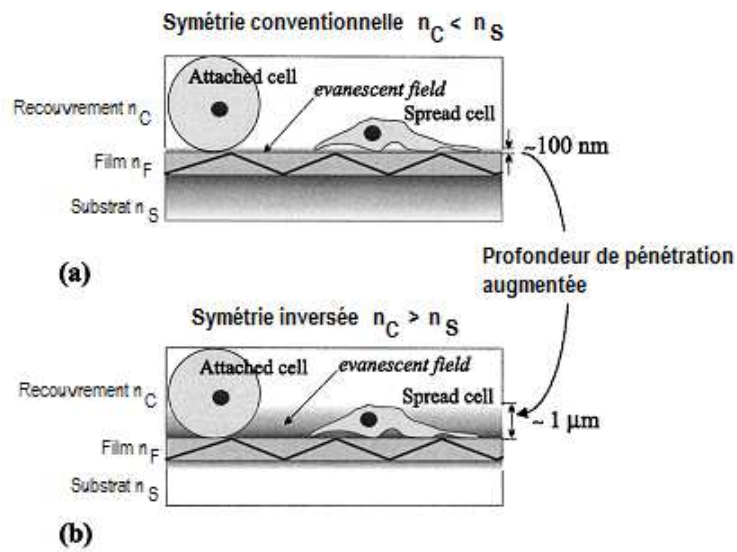


Figure 48 : Profondeur de pénétration du champ évanescent dans le milieu couvrant en fonction de la symétrie du guide d'onde utilisé^[84]

L'idée principale repose sur le renversement de la symétrie des indices de réfraction des substrat-film-milieu couvrant^[76]. Toutefois l'indice de réfraction du film reste le plus grand, mais, de plus, l'indice de réfraction du substrat est inférieur à celui du milieu couvrant. Ceci est opposé au guide d'ondes conventionnel, où le substrat a un indice de réfraction compris entre 1,4 et 1,6 (en général du verre, de la silice ou un polymère), soit plus grand que celui de l'eau (1,333). Cette opportunité de renverser la symétrie n'a pas préalablement été remarquée, probablement en raison de l'absence d'un matériau substrat convenable avec un indice de réfraction inférieur à 1,333. Une couche de silice poreuse a donc été élaborée et intercalée entre un support en verre et le film guidant afin de créer un substrat de bas indice de réfraction (Figure 49).

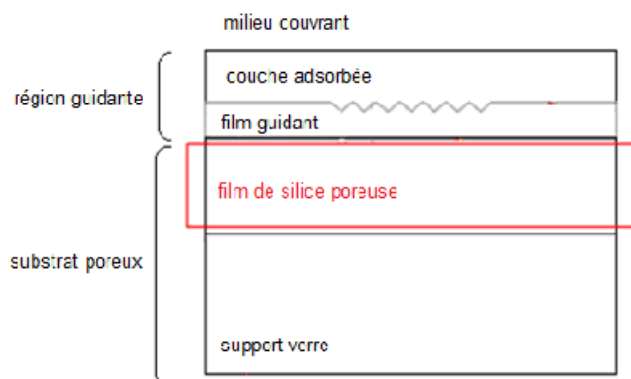


Figure 49 : Schéma de la structure finale du guide d'onde à symétrie inversée avec adsorption d'une fine couche de molécules en milieu aqueux

Avec cette nouvelle configuration et simplement en choisissant l'épaisseur correcte du film guidant, on peut ajuster la profondeur de pénétration du champ évanescent. Les guides d'onde monomodes, juste assez épais pour permettre la propagation des deux modes d'ordre zéro (polarisations transverse électrique TE et transverse magnétique TM de la lumière), sont les plus sensibles aux perturbations dans la couche adsorbée.

L'indice de réfraction effectif N du mode guidé est donné par l'équation du réseau^[82] (condition de couplage) :

$$N = n_{\text{air}} \sin \alpha_i + \frac{l\lambda}{\Lambda} \quad [2.10]$$

Avec α_i l'angle d'incidence du faisceau laser, l l'ordre de diffraction, λ la longueur d'onde et Λ la période du réseau.

La condition d'existence du mode dans le film pour un matériau diélectrique trois couches est :

$$\phi_3 = 2k_{z,F}d_F + \phi_{F,S} + \phi_{F,C} = 2\pi m \quad [2.11]$$

Une signification physique peut être attribuée à Φ_3 si le mode est décrit telle une onde plane se propageant en zigzag le long du guide d'onde ; alors Φ_3 est le décalage de phase total rencontré par cette onde sur une réflexion aller-retour entre les interfaces F-S et F-C.

Nous assumons le fait que le champ électromagnétique dans le film F est composé de 2 ondes planes superposées, c'est-à-dire qu'il n'est pas évanescent. Il est guidé.

$$k_{z,S} = -ik_0(N^2 - n_S^2)^{1/2} = -ik_0s \quad [2.12]$$

$$k_{z,F} = -k_0(n_F^2 - N^2)^{1/2} = -k_0f \quad [2.13]$$

$$k_{z,C} = -ik_0(N^2 - n_C^2)^{1/2} = -ik_0c \quad [2.14]$$

Le fait que $n_{\text{max},S,C} < N_m < n_F$ implique que $k_{z,C}$ et $k_{z,S}$ sont toujours purement imaginaires et les champs électromagnétiques dans C et dans S sont par conséquent évanescents. Dans le film,

cependant, nous avons une valeur réelle de $k_{z,F}$ signifiant ici que le champ électromagnétique consiste en deux ondes de propagation. D'où, l'un dans l'autre, les solutions supposent les profils de puissance du mode caractéristique.

$$\phi_{F,S} = -2 \tan^{-1} \left[\left(\frac{n_F}{n_S} \right)^{2\rho} \left(\frac{N^2 - n_S^2}{n_F^2 - N^2} \right)^{1/2} \right] \quad [2.15]$$

$$\phi_{F,C} = -2 \tan^{-1} \left[\left(\frac{n_F}{n_C} \right)^{2\rho} \left(\frac{N^2 - n_C^2}{n_F^2 - N^2} \right)^{1/2} \right] \quad [2.16]$$

Lorsqu'il y a adsorption d'une surcouche de protéine sur le substrat on se retrouve dans une configuration de quatre couches avec une nouvelle équation du mode :

$$\phi_4 = 2k_{z,F}d_F + \phi_{F,S} + \phi_{F,A,C} = 2\pi m \quad [2.17]$$

2 cas limitant :

- Si le champ électromagnétique est évanescent dans le film A ($k_{z,A} = i|k_{z,A}|$) et son épaisseur d_A devient plus grande que la profondeur de pénétration, c'est-à-dire $|k_{z,A}|d_A \gg 1$, l'équation devient : $\phi_{F,A,C} = \Phi_{F,A}$ de telle sorte que A est le nouveau milieu couvrant.

- Dans le cas limitant où le film A est une surcouche fine (c'est-à-dire $d_A \ll \lambda$), on va faire des approximations.

$$\phi_{F,A,C} = \phi_{F,C} + 2k_{z,F} \frac{n_A^2 - n_C^2}{n_F^2 - n_C^2} \left[\frac{(N/n_C)^2 + (N/n_A)^2 - 1}{(N/n_C)^2 + (N/n_F)^2 - 1} \right]^\rho d_A + O(d_A^2) \quad [2.18]$$

$$\Delta d_F = \frac{n_A^2 - n_C^2}{n_F^2 - n_C^2} \left[\frac{(N/n_C)^2 + (N/n_A)^2 - 1}{(N/n_C)^2 + (N/n_F)^2 - 1} \right]^\rho d_A \quad [2.19]$$

$$\phi_4 = 2k_{z,F}(d_F + \Delta d_F) + \phi_{F,S} + \phi_{F,C} = 2\pi m \quad [2.20]$$

$$k_{z,A} = -ik_0(N^2 - n_A^2)^{1/2} = -ik_0a \quad \text{Pour } n_A < N \quad [2.21]$$

$$k_{z,A} = -k_0(n_A^2 - N^2)^{1/2} = -k_0a \quad \text{Pour } n_A > N \quad [2.22]$$

MAIS le modèle étendu donne en réalité^[73] :

$$\phi_{F,A,C} = -2 \tan^{-1} \left[\frac{\frac{n_F^{2\rho} a}{n_A^{2\rho} f} * \left(\frac{c}{n_C^{2\rho}} \right) + \left(\frac{a}{n_A^{2\rho}} \right) \tanh(k_0 a d_A)}{\left(\frac{a}{n_A^{2\rho}} \right) + \left(\frac{c}{n_C^{2\rho}} \right) \tanh(k_0 a d_A)} \right] \quad \text{Pour } n_A < N \quad [2.23]$$

$$\phi_{F,A,C} = -2 \tan^{-1} \left[\frac{\frac{n_F^{2\rho} a}{n_A^{2\rho} f} * \left(\frac{c}{n_C^{2\rho}} \right) - \left(\frac{a}{n_A^{2\rho}} \right) \tanh(k_0 a d_A)}{\left(\frac{a}{n_A^{2\rho}} \right) + \left(\frac{c}{n_C^{2\rho}} \right) \tanh(k_0 a d_A)} \right] \quad \text{Pour } n_A > N \quad [2.24]$$

$$k_0 a d_A \ll 1$$

$$\left(\frac{n_A}{n_C} \right)^{2\rho} k_0 c d_A \ll 1$$

$$d_A \ll \frac{\lambda}{2\pi} \min \left[\frac{1}{\sqrt{|N^2 - n_A^2|}}, \frac{(n_C/n_A)^{2\rho}}{\sqrt{N^2 - n_C^2}} \right] \quad [2.25]$$

Ce sont ces équations qui seront utilisées pour déterminer l'épaisseur et l'indice de la couche adsorbée.

2.2. Dispositif expérimental

Le spectromètre optique par guide d'onde utilisé ici a été fabriqué par F.F.J. Cuisinier (Figure 50). Le porte échantillon qui supporte le guide d'onde pivote, tandis qu'un faisceau laser fixe He-Ne (5 mW polarisé linéairement avec une longueur d'onde $\lambda = 632.8$ nm) monté sur un support réglable illumine, par réflexion sur un miroir, le réseau de diffraction (positionné au centre de la rotation).

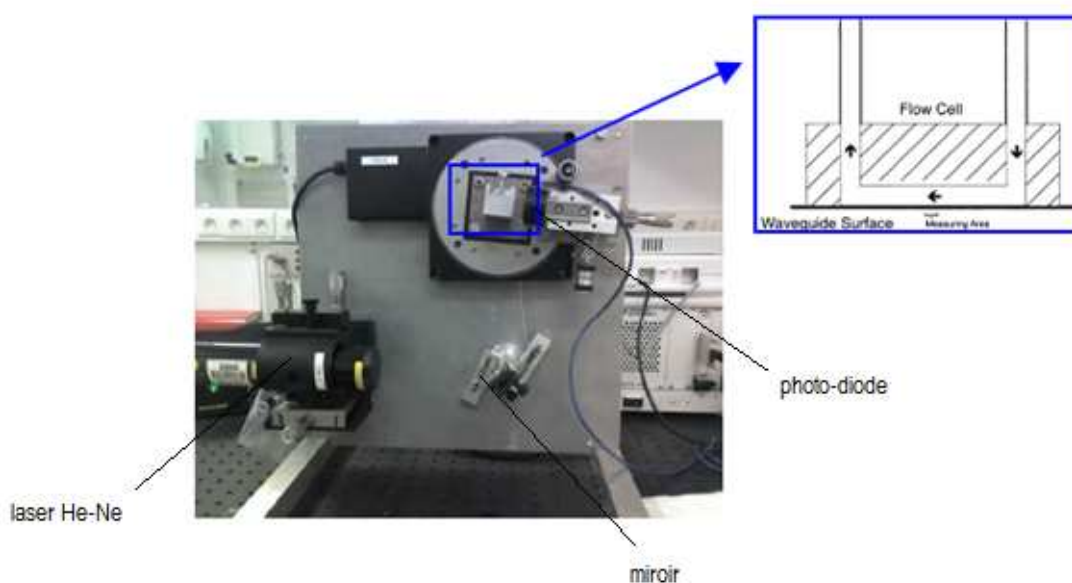


Figure 50 : Montage expérimental avec zoom sur la cellule de mesure

La lumière couplée est collectée aux extrémités du guide par des photodiodes. Elle est positionnée à 45° par rapport à la normale du guide afin d'exciter simultanément les modes guidés TE et TM. De cette manière, l'intensité est contrôlée en fonction de l'angle d'illumination α , varié par rotation mécanique à l'aide d'un moteur (contrôlé par l'ordinateur) pas à pas de haute précision, avec une résolution angulaire de $4 \cdot 10^{-5}^\circ$ sur une plage angulaire (-10° ; $+10^\circ$).

Une cellule de mesure avec des tubes connectés à une pompe péristaltique est positionnée sur le dessus du guide d'onde, ce qui rend possible le flux de divers liquides à la surface du guide. L'étanchéité de la cellule, qui a un volume interne de $27 \mu\text{L}$, est réalisée par un joint circulaire. Le guide d'onde a une dimension de $1,2 \cdot 0,8 \text{ mm}^2$.

Au début de l'expérience, une solution tampon (HEPES/NaCl, pH = 7,4) est injectée dans la cellule de mesure à débit constant (8 mL/h) avec un pousse-seringue jusqu'à ce que des valeurs constantes des angles de couplage soient atteintes. Ces valeurs serviront de référence (ligne de base) pour la suite de l'expérience ; permettant en premier lieu de vérifier l'indice de réfraction et l'épaisseur du film guidant d'après l'équation du mode pour un guide 3 couches. Le calcul sera effectué à l'aide du logiciel Mapple sur quelques échantillons. L'expérience débute lorsque la variation absolue des indices N_{TE} et N_{TM} est inférieure à 10^{-5} . Ensuite, le flux de tampon est arrêté et une solution de poly-L-lysine (PLL) est injectée dans la cellule.

Les valeurs de N_{TE} et N_{TM} augmentent et lorsqu'un signal d'adsorption stable est obtenu, le flux de tampon est redémarré pour 30 minutes afin de rincer le polyélectrolyte en excès dans la cellule. Il reste alors une fine couche de polyanions adsorbée à la surface du guide. De la même façon, une solution d' α caséine est injectée et une fine couche de polycations se forme sur la PLL.

A chaque injection, on observe des shifts de l'angle de couplage α pour les modes TE et TM.

2.3. La construction de films multicouches de polyélectrolytes

Les films multicouches de polyélectrolytes constituent des films minces (quelques nanomètres à quelques micromètres) pouvant être déposés sur de nombreux substrats. Ces structures résultent de l'interaction entre des polyélectrolytes de charge opposée. La construction de ces films se fait par dépôt couche par couche de chacun des polyélectrolytes constitutifs^[85].

Le principe de la méthode de dépôt couche par couche, "Layer-by-Layer" (LbL) est décrit très schématiquement dans la Figure 51. Un substrat chargé négativement est d'abord exposé à une solution de polyion de charge opposée (polycation) pendant un temps assez court (de 5 à 20 minutes)^[86]. Les polycations s'adsorbent sur la surface et le surplus est éliminé par simple rinçage^[87]. Après rinçage, la surface n'est pas neutre mais chargée positivement : il y a surcompensation de charge lors de l'adsorption^[88]. Par conséquent, lorsque ce substrat est exposé à une seconde solution, contenant des polyanions, ceux-ci peuvent également interagir et s'adsorber sur la surface. Cette adsorption est à nouveau suivie d'une étape de rinçage et le signe de la charge de surface, à l'issue du rinçage, est de nouveau inversé. Des cycles consécutifs, alternant l'adsorption de polycations et de polyanions, permettent ainsi la croissance par étapes des architectures de polyélectrolytes. Grâce aux interactions électrostatiques entre les polyélectrolytes et le substrat, les films présentent généralement une bonne uniformité et une bonne adhésion sur le substrat. La surcompensation de charge à chaque étape du dépôt a clairement été mise en évidence par des mesures du potentiel ζ ^[88]. Cette surcompensation de charge constitue le moteur de la construction des multicouches de polyélectrolytes.

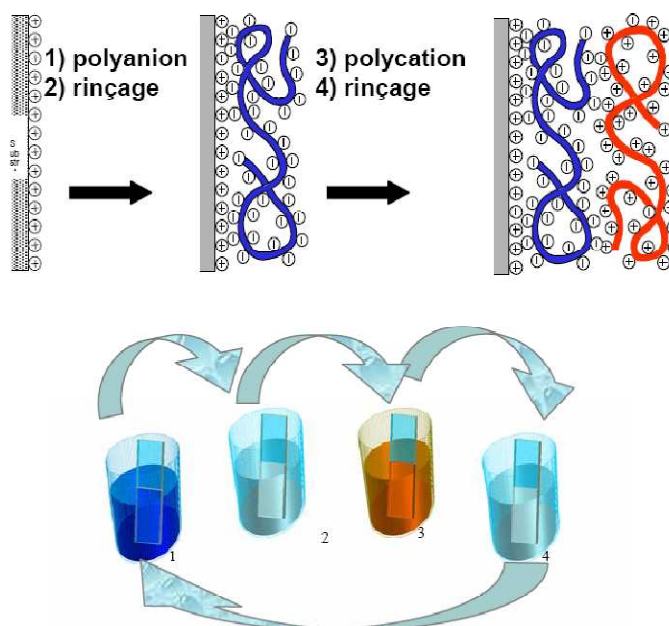


Figure 51 : Méthode de dépôt couche par couche [89]

Le microsystème de chauffage

Les microsystèmes, au sens de la définition européenne du terme, sont des dispositifs multifonctionnels miniaturisés intelligents. Ils associent des éléments mécaniques, optiques, électromagnétiques, thermiques et fluidiques à de l'électronique. L'avantage de ces dispositifs est la large gamme d'utilisation puisqu'en fonction des techniques de fabrication ils s'étendent du micromètre au centimètre. Des techniques de fabrications utilisées, nous allons nous intéresser à la technique de la photolithographie et de la gravure chimique.

1. Matériaux

On divise habituellement les microsystèmes en deux catégories :

- Ceux qui détectent l'information, appelés capteurs. Ils récoltent une information locale thermique, biologique, chimique ou optique;
- Ceux qui peuvent répondre à l'information, ou agissent, tels que les actionneurs. La réponse peut être un mouvement, un filtrage, ...

Nous avons choisi de nous intéresser à l'élaboration d'un capteur de température.

Les microsystèmes sont obtenus par des techniques de micro-usinage collectives issues de la fabrication des circuits intégrés (dépôt de matière en couches minces, photolithographie, gravure...).

Les microstructures de base servant d'éléments sensibles ou d'actionneurs ont une taille allant de quelques micromètres à quelques millimètres.

Les techniques les plus couramment utilisées pour réaliser des microsystèmes sont le micro-usinage de volume et le micro-usinage de surface. Sera abordé ici uniquement le micro-usinage de volume.

Le choix du matériau utilisé pour réaliser le dépôt métallique sur la couche ultraporeuse s'est porté sur le platine. Ce métal noble est d'ores et déjà utilisé dans les sondes de température. Il présente une très bonne stabilité dans le temps, une résistivité électrique relativement basse et un coefficient de température résistif relativement important. Le coefficient de résistance en température du fil de platine est : $\alpha = 3,92 \cdot 10^{-3}/^{\circ}\text{C}$ sur un domaine de température allant de -250 à +1110°C. α est un des paramètres thermorésistifs de la résistance en Platine.

2. Méthodes

Le principe de base du micro-usinage de volume du silicium fait appel à trois étapes de fabrication fondamentales :

- Le dépôt de couches,
- Le transfert de forme,
- La gravure.

Le système de micro-chauffage est construit sur un substrat de silicium métallique oxydé thermiquement (Figure 52). Dessus l'oxyde est déposée par dip-coating une couche ultraporeuse de silice d'environ 500 nm d'épaisseur pour assurer l'isolation thermique (étape 1). Le matériau ultraporeux est traité thermiquement à 500°C pendant 1 heure comme défini dans le protocole de synthèse.

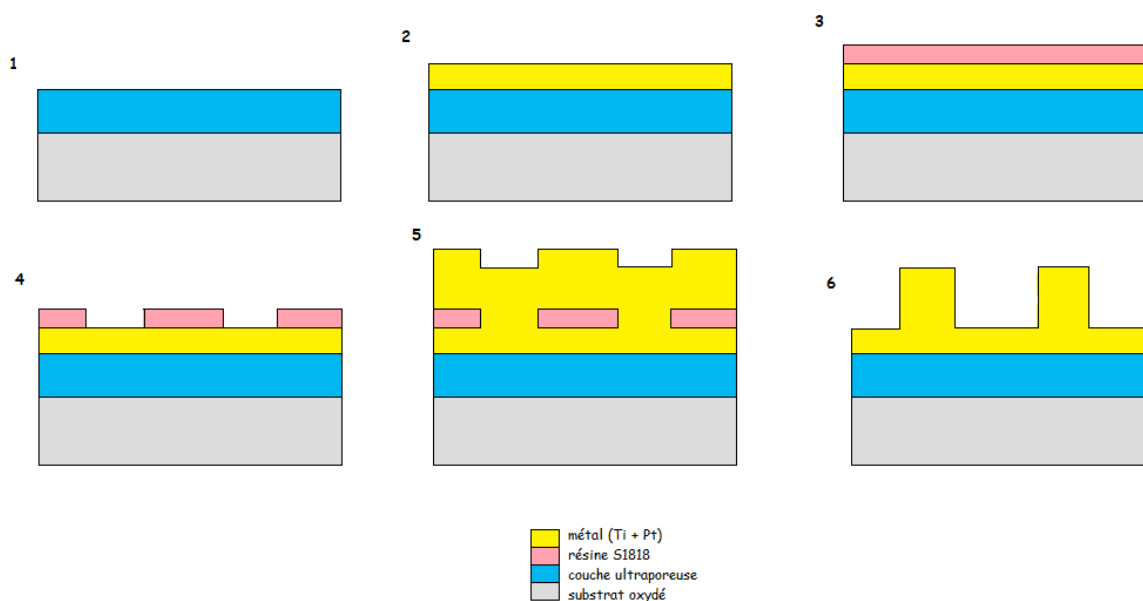


Figure 52 : Représentation schématique des étapes de fabrication du microsysteme de chauffage

Au-dessus de cette couche, sont déposées une couche de Titane (5 nm), qui favorise l'adhérence du Platine, puis une couche de Platine (20 à 25 nm) par pulvérisation cathodique (étape 2 : dépôt physique en phase vapeur). La pulvérisation cathodique consiste à utiliser des ions présents dans un plasma afin de bombarder une cible. Les atomes éjectés se condensent ensuite sur le substrat où est effectué le dépôt.

Le procédé le plus utilisé pour appliquer des motifs aux couches minces déposées est la photolithographie. Une résine polymère photosensible est exposée à un rayonnement UV, à travers un masque, pour modifier localement sa microstructure afin de la rendre sensible à une attaque ultérieure par un agent chimique, cette résine est dite "positive". La résine positive Shipley de type S1818 est déposée sur le substrat par spin-coating à 5000 tr/min pendant 30 secondes (épaisseur de 1,8 μm) puis séchée sur plaque chauffante à 115°C pendant 1 minute (étape 3). Ensuite, le substrat est inséré dans une machine d'alignement EVG620 et le masque de quartz servant de négatif est choisi. La résine est insolée à la lampe à vapeur de mercure 350 Watts pendant 7 secondes et les motifs sont reproduits sur le substrat. Le développement est réalisé dans un révélateur DEVELOPER MF-319 pur pendant une minute puis l'échantillon est rincé abondamment à l'eau et séché à l'air. Enfin, la résine est recuite à 115°C pendant 1 minute (étape 4).

Vient la seconde étape de métallisation du substrat par pulvérisation cathodique. Une couche de Titane (50 nm) puis une couche de Platine (250 nm) sont déposées à nouveau (étape

5). Par la technique du lift-off (traitement chimique à l'acétone), la résine est dissoute (étape 6). Le motif métallique repose entièrement sur l'aérogel, ainsi il est entièrement isolé du substrat (Figure 53).

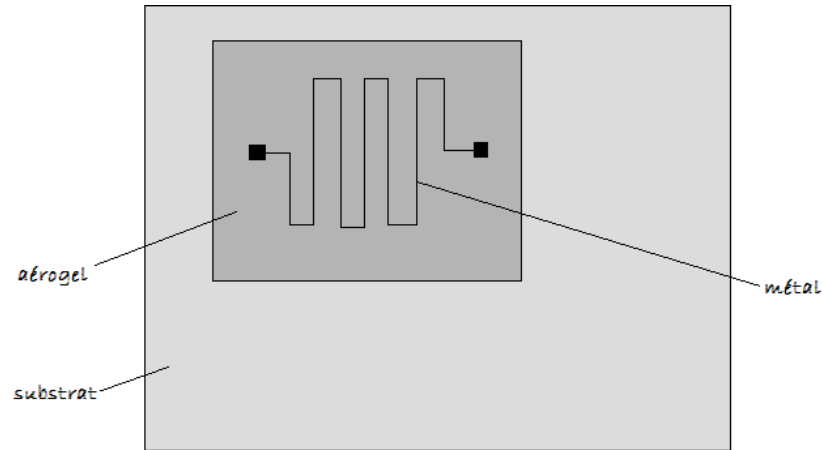


Figure 53 : Schéma du dispositif final

Lors du test des capteurs, le coefficient de résistance en température et la valeur de la résistance à la température T_0 ont été estimés grâce à la mesure de la résistance en fonction de la température. En effet, connaissant le courant imposé et la tension mesurée, on remonte à la valeur de la résistance pour une température imposée.

La loi de variation de la résistance avec la température est donnée par la relation approchée :

$$R(T) = R_0(T_0) \cdot [1 + \alpha \cdot (T - T_0)] \quad [2.26]$$

R est la valeur de la résistance à la température de chauffe T atteinte en °C

R_0 est la valeur de la résistance à la température T_0

α est le coefficient de résistance en température.


 Chapitre III

La couche ultraporeuse	121
1. Caractérisation structurale	121
1.1. Analyse ThermoGravimétrique.....	121
1.2. Analyse par spectroscopie ^{29}Si RMN	122
1.3. Analyse par spectroscopie IR	126
2. Caractérisation texturale.....	129
2.1. Ellipsométrie porosimétrique.....	129
2.2. Microscopie à force atomique.....	131
Le guide d'ondes.....	133
1. Introduction	133
1.1. Caractérisations	133
1.2. Mesures	135
Le microsystème de chauffage.....	160
1. Caractérisations	160
2. Mesures.....	161

Figure 54 : ATG d'une couche ultraporeuse séchée à température ambiante	121
Figure 55 : RMN ^{29}Si du TEOS	122
Figure 56 : Analyse ^{29}Si RMN solide de la couche ultraporeuse avant (bleu) et après (rouge) traitement thermique.....	123
Figure 57 : Décomposition du spectre RMN ^{29}Si de la couche ultraporeuse après greffage sur la zone comprise entre -130 et -80 ppm.....	124
Figure 58 : Décomposition du spectre RMN ^{29}Si de la couche ultraporeuse après traitement thermique.....	125
Figure 59 : Spectre IR total de la couche ultraporeuse avant et après traitement thermique.....	126
Figure 60 : Zone de 4000 à 1400 cm^{-1}	127
Figure 61 : Zone de 1400 à 600 cm^{-1}	127
Figure 62 : Isotherme de sorption de la couche ultraporeuse	129
Figure 63 : Distribution en taille de pores de la couche ultraporeuse (carrés noirs) avec ajustement (courbe rouge)	130
Figure 64 : Epaisseur de la couche ultraporeuse en fonction de P/P_0	131
Figure 65 : a)Analyse AFM d'une section d'une couche ultraporeuse d'épaisseur 850 ± 10 nm, b)Image observée au microscope optique.....	132
Figure 66 : Image MEB de la structure finale du guide d'onde à symétrie inversée	134
Figure 67 : AFM sur le réseau de diffraction en mode tapping	135
Figure 68 : Intensité de l'onde guidée lors d'un balayage angulaire dans le tampon (après correction du zéro mécanique).....	137
Figure 69 : Angles de couplage α (photodiode de droite) des modes TE et TM du faisceau laser He-Ne couplé dans le film.....	138
Figure 70 : Variation de l'indice de réfraction effectif N_{TM} en fonction des injections (flèche verte = PLL et flèche bleue foncée = CAS).....	140
Figure 71 : Mesure de l'épaisseur de la couche ultraporeuse par AFM	141
Figure 72 : Caractérisation du réseau de diffraction par AFM	142
Figure 73 : Intensité de l'onde guidée lors d'un balayage angulaire dans l'air.....	142
Figure 74 : Intensité de l'onde guidée lors d'un balayage angulaire dans le tampon (après correction du zéro mécanique).....	143
Figure 75 : Déplacements des angles de couplage α_{TE} et α_{TM} enregistrés par la photodiode gauche (courbe rouge = tampon, courbe verte = PLL, courbe bleue foncée = CAS et courbe bleue claire = PEI).....	145
Figure 76 : Variation de l'indice de réfraction effectif N_{TM} en fonction des injections (flèche verte = PLL, flèche bleue foncée = CAS et flèche bleue claire = PEI)	146
Figure 77 : Variation de l'indice de réfraction des couches adsorbées n_A en fonction des injections.....	147
Figure 78 : Variation de masse optique Q en fonction des injections	148
Figure 79 : Intensité de l'onde guidée lors d'un balayage angulaire dans l'air.....	149
Figure 80 : Intensité de l'onde guidée lors d'un balayage angulaire dans le tampon (après correction du zéro mécanique).....	150
Figure 81: Déplacements des angles de couplage α_{TE} et α_{TM} enregistrés par la photodiode gauche (courbe rouge = tampon, courbe verte = PLL, courbe bleue foncée = CAS et courbe bleue claire = PEI).....	151
Figure 82 : Variation de l'indice de réfraction effectif N_{TM} en fonction des injections (flèche verte = PLL, flèche bleue foncée = CAS et flèche bleue claire = PEI)	152
Figure 83 : Variation de l'indice de réfraction des couches adsorbées n_A en fonction des injections.....	153

Figure 84 : Variation de masse optique Q en fonction des injections (flèche verte = PLL, flèche bleue foncée = CAS et flèche bleue claire = PEI) 154

Figure 85 : Variation de l'indice de réfraction effectif N_{TM} en fonction des injections (flèche verte = PLL, flèche bleue foncée = CAS et flèche bleue claire = PEI) 155

Figure 86 : Variation de l'indice de réfraction des couches adsorbées n_A en fonction des injections 156

Figure 87 : Variation de masse optique Q en fonction des injections (flèche verte = PLL, flèche bleue foncée = CAS et flèche bleue claire = PEI) 157

Figure 88 : Variation de l'épaisseur des couches adsorbées d_A en fonction des injections 158

Figure 89 : Comparaison des ΔN_{TM} sur les expériences 2, 3 et 4 159

Figure 90 : Résistances chauffantes de Platine 160

Figure 91 : Section du microsystème de chauffage 161

Figure 92 : Variation de la température dans le four en fonction du temps 162

Figure 93 : Variation de la résistance dans le four en fonction du temps 162

Figure 94 : Evolution de la résistance en fonction de la température 163

Figure 95 : Observation de la différence de température par caméra infrarouge $T_{max} = 45^\circ C$ 164

Figure 96 : Observation de la différence de température par caméra infrarouge $T_{max} = 110^\circ C$ 164

Figure 97 : Détermination de la température atteinte en fonction du substrat sur lequel est déposée la résistance 165

La couche ultraporeuse

1. Caractérisation structurale

1.1. Analyse ThermoGravimétrique

L'ATG a été effectuée dans notre étude afin de confirmer l'efficacité de notre traitement thermique et de connaître la température de pyrolyse appropriée. On constate sur la Figure 54 que les groupements organiques sont oxydés vers 225°C (perte de 10% sur une masse initiale de 75 mg). Cette perte brutale correspond à la disparition des groupements organiques greffés à la surface de la couche ultraporeuse.

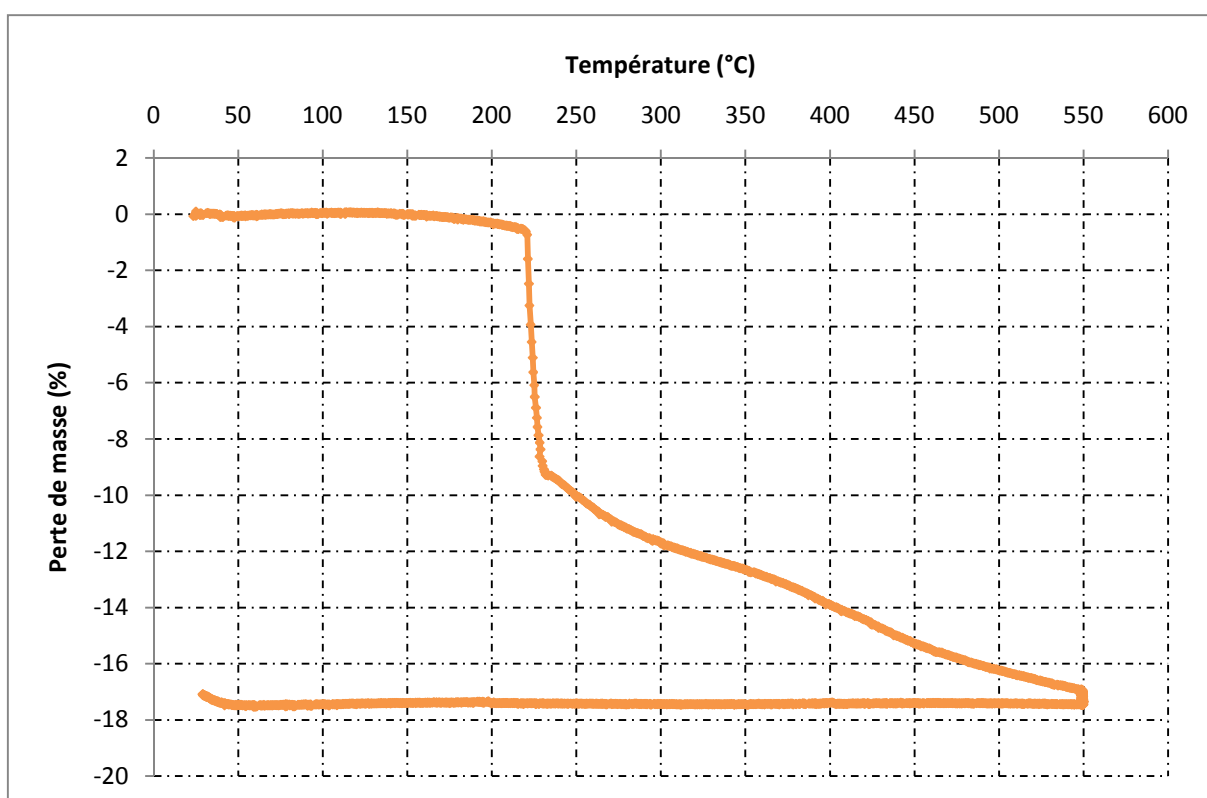


Figure 54 : ATG d'une couche ultraporeuse séchée à température ambiante

Entre 225 et 550°C, la perte de masse est aussi importante. Soit il restait des groupements éthoxy- emprisonnés dans la structure suite à une hydrolyse du TEOS incomplète. Soit le réseau s'est densifié au-delà de 225°C, de nouvelles liaisons pontantes Si-O-Si se sont formées.

Cette étude met en évidence l'efficacité du traitement thermique à 500°C, les groupements organiques sont éliminés et la porosité libérée à partir de 225°C.

1.2. Analyse par spectroscopie ^{29}Si RMN

La Figure 55 représente le spectre ^{29}Si -RMN liquide du TEOS pur de formule $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$. La présence d'un seul pic à - 82,79 ppm indique un seul environnement autour de l'atome de silicium, correspondant à une unique espèce de type Q_0^0 . L'absence de toute espèce hydrolysée (absence de pics entre -80 et -85 ppm) montre la pureté de notre précurseur.

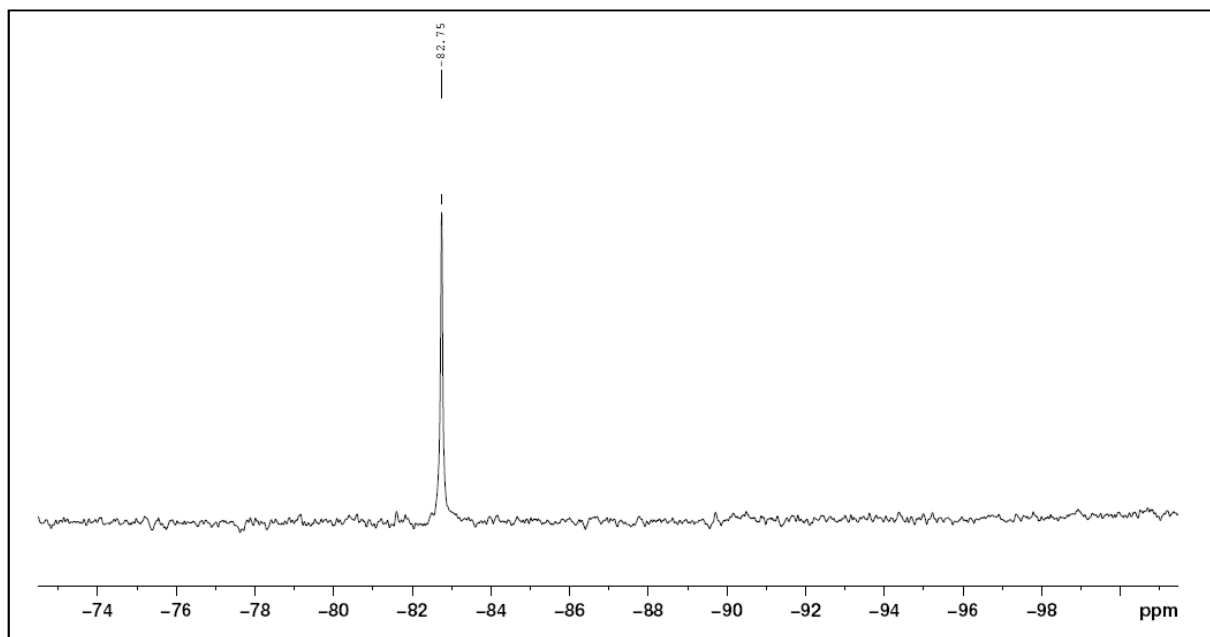


Figure 55 : RMN ^{29}Si du TEOS

Une analyse ^{29}Si RMN du solide a été effectuée sur la couche ultraporeuse afin d'évaluer le pourcentage d'espèces carbonées greffées en surface (Figure 56 et Figure 57).

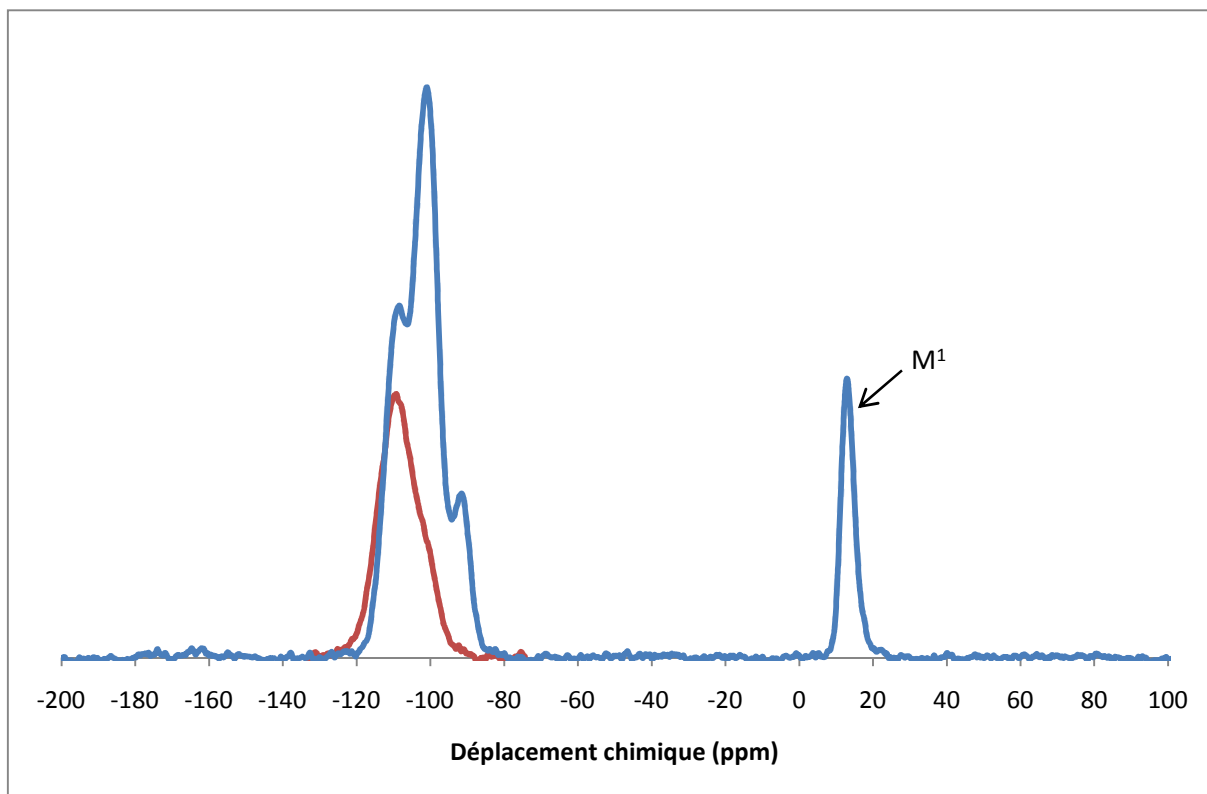


Figure 56 : Analyse ^{29}Si RMN solide de la couche ultraporeuse avant (bleu) et après (rouge) traitement thermique

D'après la forme du « pic » dans la zone entre -130 et -80 ppm sur la Figure 56, il apparaît nécessaire de réaliser une décomposition afin de connaître le nombre et la position des pics de déplacement chimique.

Chaque bande est décomposée en une série de fonctions gaussiennes dont les paramètres ajustables sont : la position, la hauteur et la largeur à mi hauteur. L'expression de la fonction gaussienne est la suivante :

$$Y(\nu) = Y_i e^{-\left[\frac{\ln 2}{\left(\frac{\Delta\nu}{2}\right)^2} (\nu - \nu_i)^2 \right]} \quad [3.1]$$

L'ajustement est réalisé jusqu'à ce que la courbe représentant la somme des fonctions gaussiennes soit superposée au spectre expérimental.

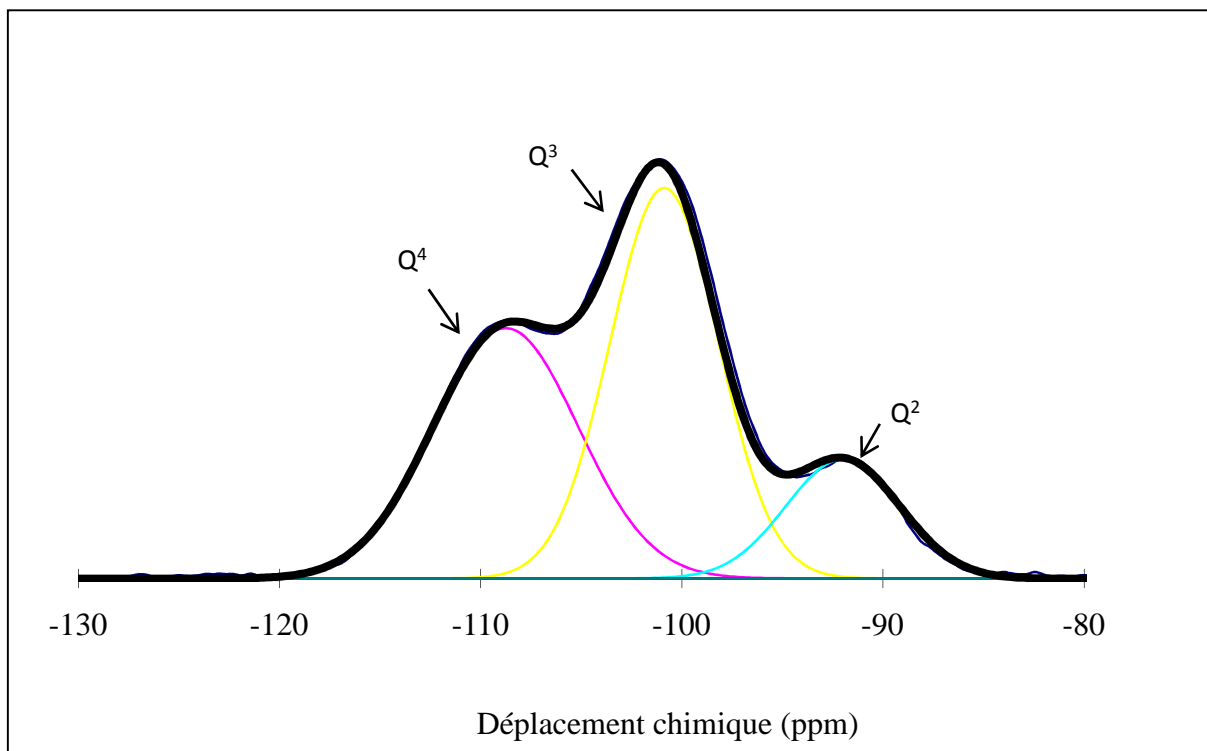


Figure 57 : Décomposition du spectre RMN ^{29}Si de la couche ultraporeuse après greffage sur la zone comprise entre -130 et -80 ppm

Une fois la décomposition réalisée, nous calculons l'aire sous les pics pour déterminer la quantité d'espèces greffées. Il y a environ 13% d'espèces monofonctionnelles M^1 $(\text{R}'\text{O})\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ à 13,1 ppm avec $\text{R}' = \text{CH}_3\text{CH}_2$ ou H (Tableau 7).

Déplacement (ppm)	Espèce	Aire sous les pics (ppm^2)	% d'espèces
Avant traitement thermique			
13,1	M^1	589,18	13,4
-92,0	Q^2	561,44	12,8
-100,9	Q^3	1740,9	39,7
-108,8	Q^4	1496,8	34,1

Tableau 7 : Récapitulatif des pics avant traitement thermique

Un traitement thermique à 500°C pendant 1h est réalisé afin de pyrolyser les groupements organiques et augmenter la porosité du matériau (Figure 56). Le spectre après traitement thermique est présenté sur la Figure 58.

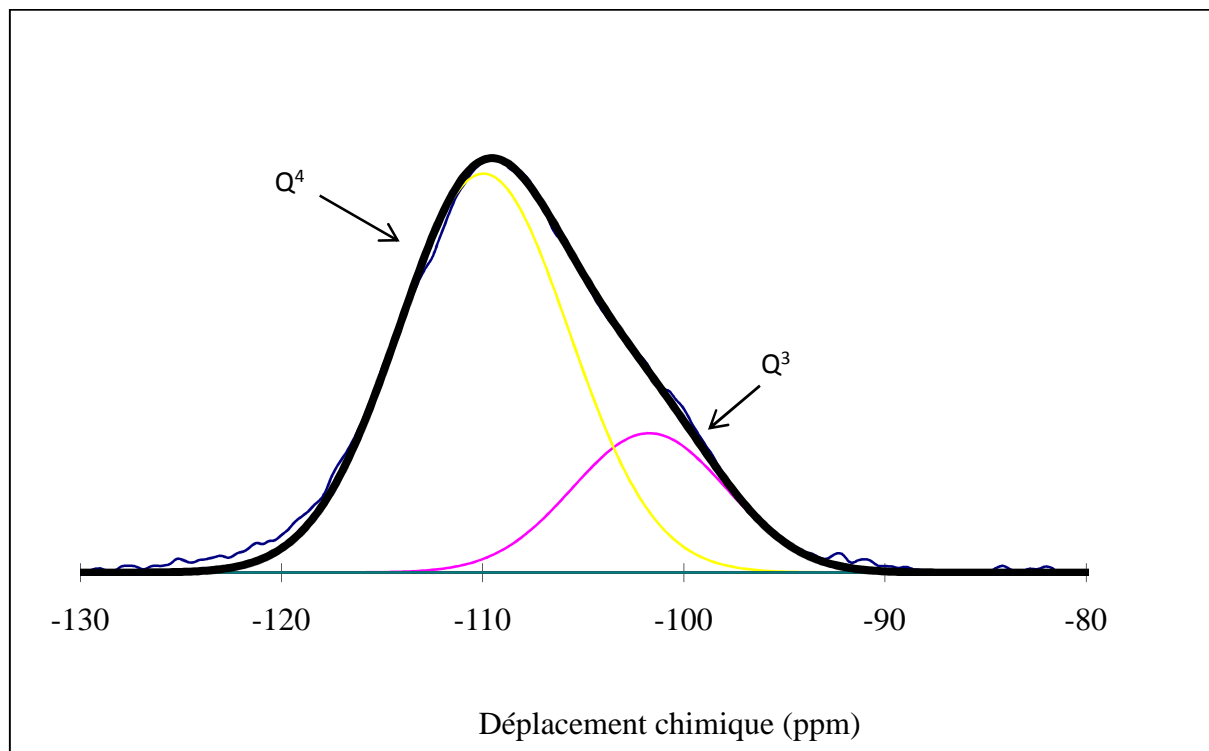


Figure 58 : Décomposition du spectre RMN ^{29}Si de la couche ultraporeuse après traitement thermique

On observe un pic large attribuable aux espèces quadrifonctionnelles, entre -90 et -130 ppm. Les espèces M^1 et Q^2 ont totalement disparu (Tableau 8).

Déplacement (ppm)	Espèce	Aire sous les pics (ppm ²)
Après traitement thermique		
-101,7	Q^3	411,6
-109,9	Q^4	1310,0

Tableau 8 : Récapitulatif des pics après traitement thermique

Les analyses ^{29}Si RMN nous permettent ainsi de confirmer la silanisation de notre couche ultraporeuse de silice, ainsi que l'effet du traitement thermique sur la structure (disparition des groupements organiques).

1.3. Analyse par spectroscopie IR

La spectroscopie IR a été utilisée pour analyser les changements de composition du film poreux et les effets de la modification de surface par greffage de groupements organiques sur le film.

Une étude préliminaire entreprise sur ce type de matériau fait état de bandes de vibrations sur une gamme de fréquence allant de 600 à 4000 cm^{-1} .

La Figure 59 présente les spectres IR des films après modification de surface (rouge) et après modification de surface et traitement thermique (vert).

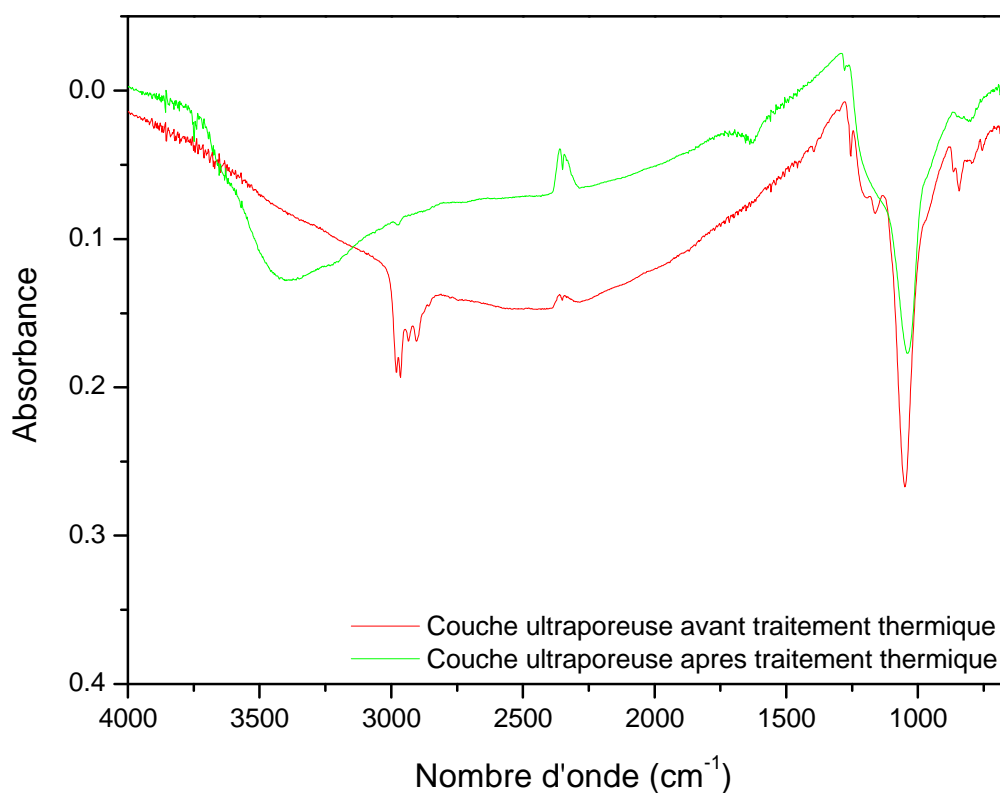


Figure 59 : Spectre IR total de la couche ultraporeuse avant et après traitement thermique

Le graphe peut être scindé en deux parties :

- 600-1400 cm^{-1} : vibrations caractéristiques du réseau de silice
- 1400-4000 cm^{-1} : vibrations associées aux groupements organiques et à l'eau

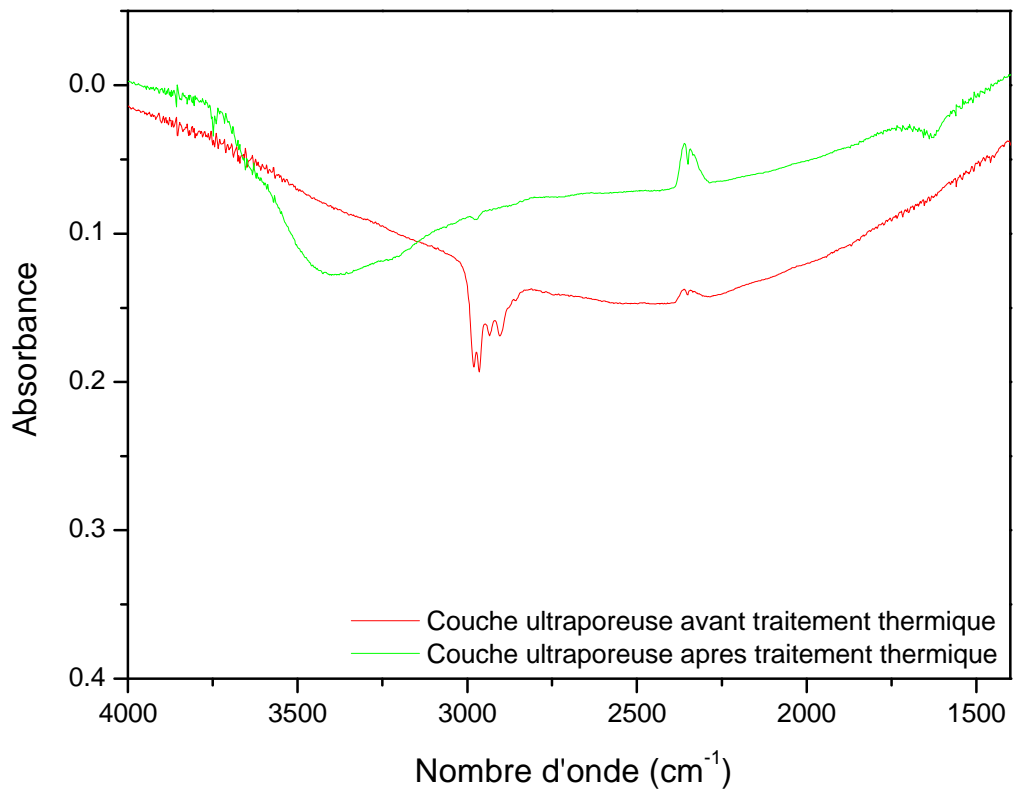


Figure 60 : Zone de 4000 à 1400 cm^{-1}

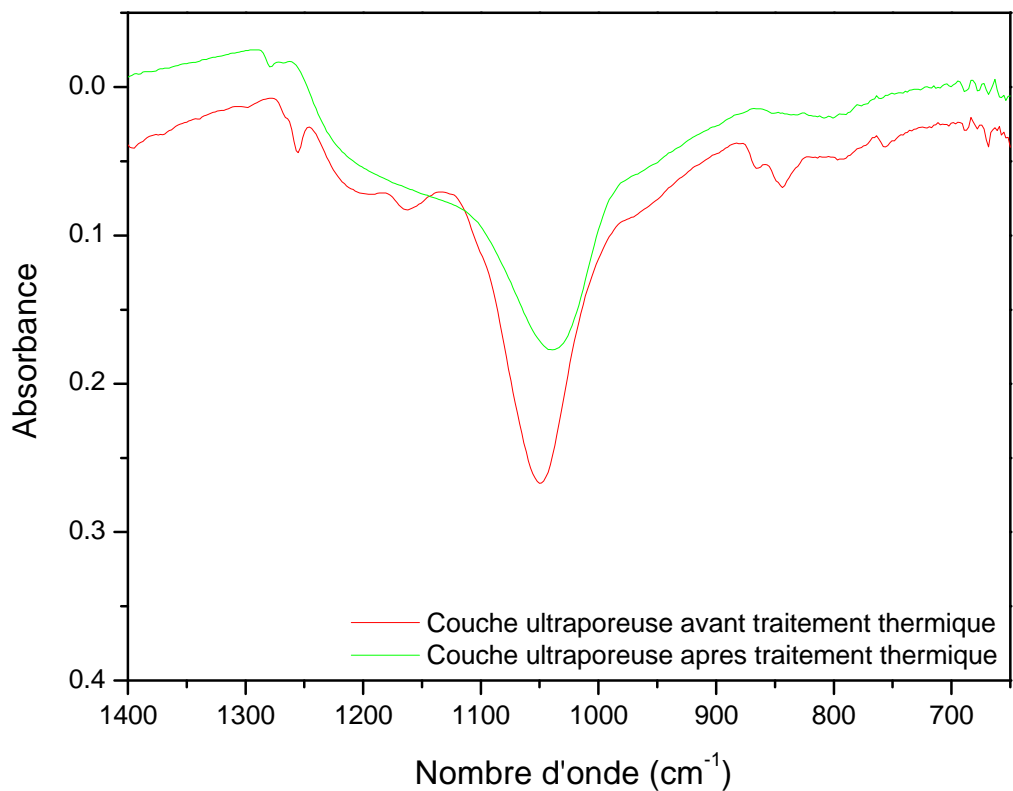


Figure 61 : Zone de 1400 à 600 cm^{-1}

Les bandes d'adsorption sont regroupées dans le tableau suivant (Tableau 9) :

Nombre d'onde (cm^{-1})	Mode de vibration	Unité structurale
3400	Vibration de valence des O-H	Si-OH
2995	Elongation symétrique C-H	CH ₃
2985	Elongation asymétrique C-H	CH ₂
2925	Elongation asymétrique C-H	CH ₃
2900	Elongation symétrique C-H	CH ₂
1400	Déformations asymétriques et symétriques C-H	CH ₃ , CH ₂
1300	Déformation symétrique C-H	Si-C
1150	Elongation asymétrique O-C	OCH ₂ CH ₃
1150-950	Déformation Si-O-Si	Si-O-Si
875	Elongation symétrique O-C	OCH ₂ CH ₃
810-800	Elongation symétrique Si-O	Si-O-Si

Tableau 9 : Récapitulatif des bandes d'adsorption

La première zone (Figure 61) concernant en majorité les groupements minéraux peut être elle-même divisée en deux sous-zones. La première, entre 600 et 750 cm^{-1} , ne semble pas affectée par le traitement thermique, les graphes se superposent. La seconde, entre 750 et 1400 cm^{-1} , présente des différences entre les deux spectres. Le pic d'absorption le plus intense est situé à 1050 cm^{-1} et correspond à la bande de vibration d'élongation Si-O-Si, qui constitue le squelette de la structure poreuse. On constate la disparition du pic à 1300 cm^{-1} attribué à la vibration de déformation Si-C après traitement thermique. Donc, en premier lieu, la fonctionnalisation a été une réussite. Et, en second lieu, les groupements organiques ont été correctement oxydés.

Au-delà de 2500 cm^{-1} et jusqu'à 3000 cm^{-1} , le spectre infrarouge présente quatre pics de faible intensité sortant entre 2995 et 2925 cm^{-1} (Figure 60). Il s'agit des pics des vibrations d'élongation symétrique et asymétrique des liaisons C-H dans les groupements organiques. Le

traitement thermique les fait disparaître. Une bande correspondant à l'adsorption des groupements OH apparaît (3400 cm^{-1}), la surface de la couche ultraporeuse est hydrophile.

En conclusion, nous pouvons dire que notre traitement thermique est efficace car toutes les bandes relatives aux groupements organiques ont disparu.

2. Caractérisation texturale

2.1. Ellipsométrie porosimétrique

Les solutions de silice ultraporeuse sont déposées par dip-coating sur des wafers de silicium. L'isotherme de sorption (c'est-à-dire les valeurs de l'indice de réfraction en fonction de la pression relative P/P_0 à température ambiante) est représentée sur la Figure 62. Le solvant d'absorption choisi est l'éthanol, en raison de la petite taille de la molécule.

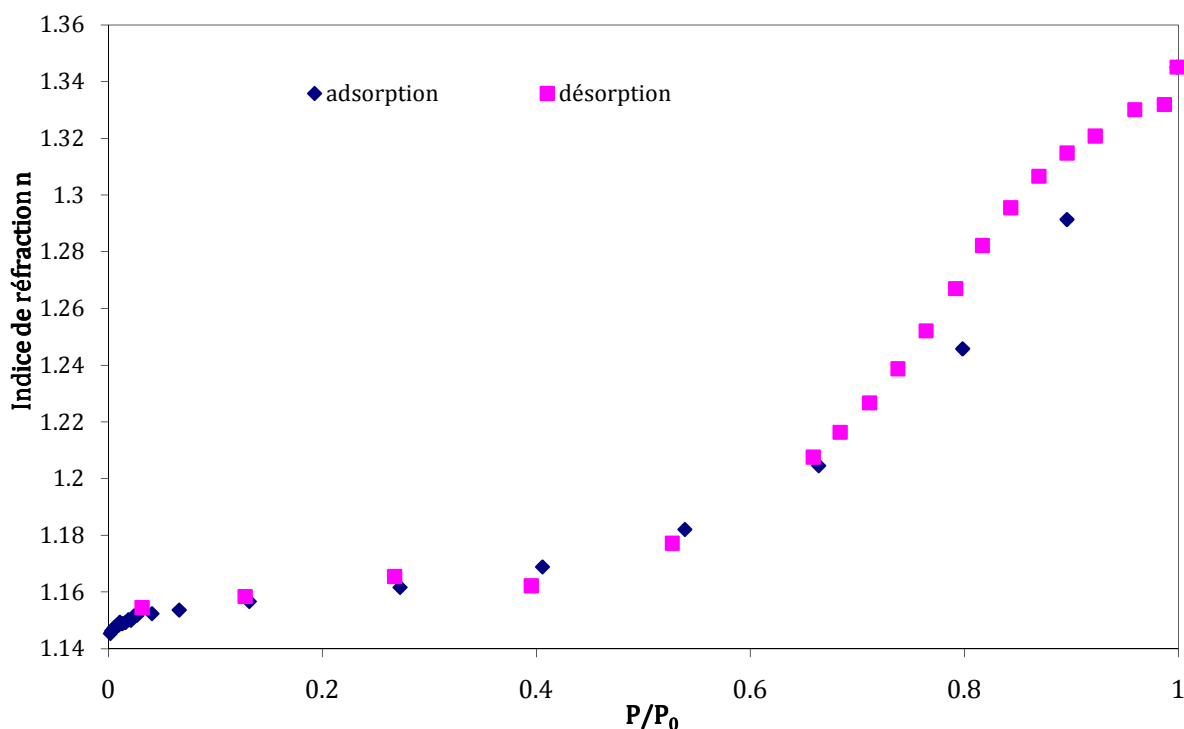


Figure 62 : Isotherme de sorption de la couche ultraporeuse

L'isotherme obtenu est un isotherme de type 4 d'après la classification de l'IUPAC. Les valeurs de l'indice de réfraction à $P/P_0 = 0$ et à $P/P_0 = 1$ sont particulièrement intéressantes car

elles correspondent respectivement aux porosités totale et accessible. A partir des indices connus et de l'équation de Lorentz-Lorenz, nous avons pu déterminer la porosité du film^[69].

A l'adsorption, on ne connaît pas le volume total du pore, c'est pourquoi la distribution en taille de pores a été calculée à partir de la désorption de l'isotherme à l'aide de l'équation de Kelvin (Figure 63).

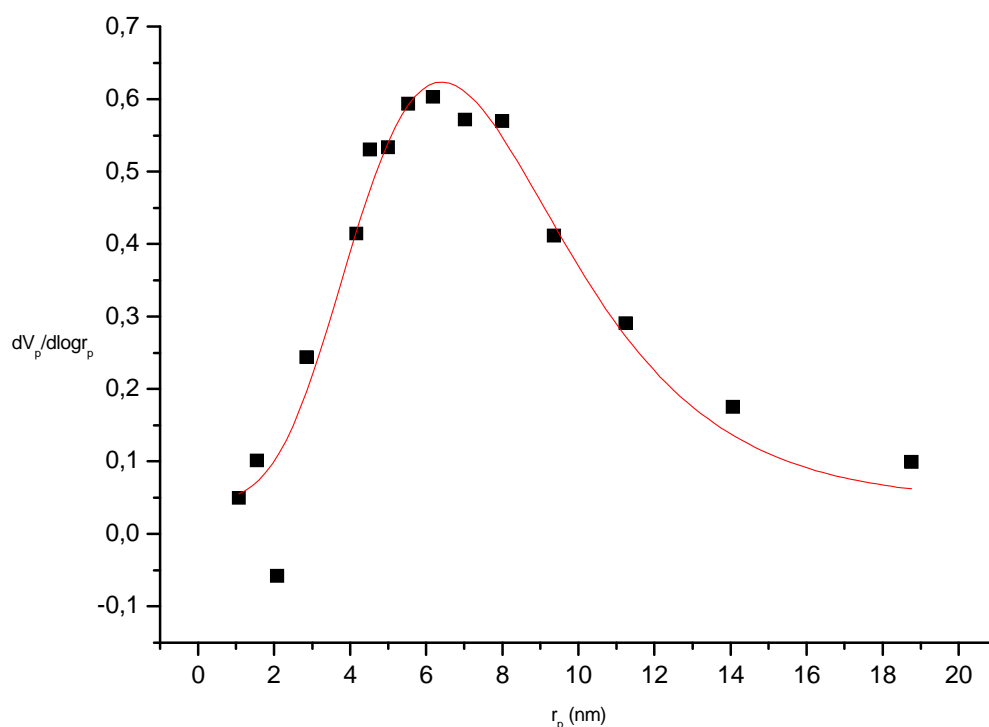


Figure 63 : Distribution en taille de pores de la couche ultraporeuse (carrés noirs) avec ajustement (courbe rouge)

Nous observons un rayon poreux moyen centré sur $6,4 \pm 0,1$ nm, ce qui correspond aux données de la littérature lors de l'adsorption d'azote suivant une technique basée sur les ondes acoustiques de surface se propageant dans un film ultraporeux^[2].

Il est également possible d'avoir une estimation de l'épaisseur des couches analysées (Figure 64) en fonction de P/P_0 . Sur cet échantillon, l'épaisseur est estimée à 240 ± 10 nm. L'intérêt de tracer la variation de l'épaisseur en fonction de P/P_0 est que l'on peut mettre en évidence les tensions au sein du film lors de la désorption. Au maximum de contraintes

(symbolisées par l'hystérésis sur la Figure 62), le film ultraporeux se rétracte puis il reprend sa forme initiale au fur et à mesure qu'il sèche.

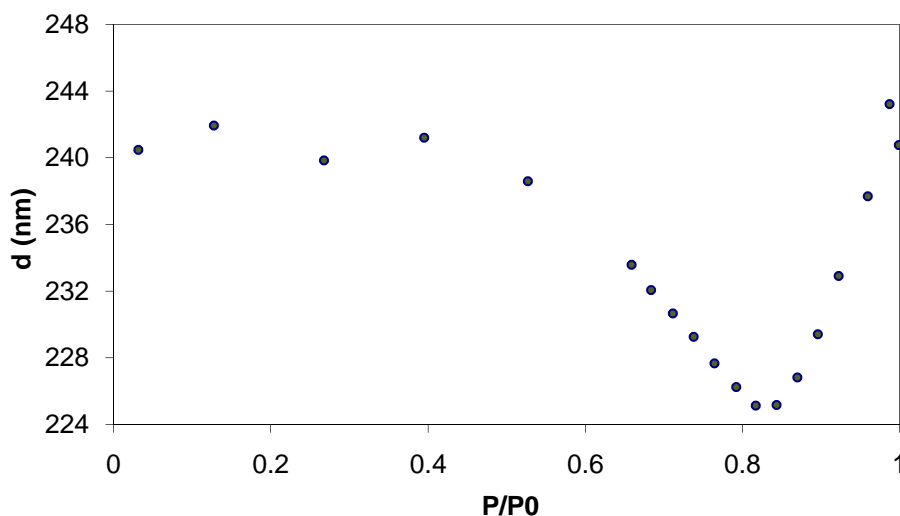


Figure 64 : Epaisseur de la couche ultraporeuse en fonction de P/P_0

En fonction de la vitesse de dépôt imposée au dip-coating, nous avons pu réaliser des couches ultraporeuses d'épaisseurs comprises entre 200 et 500 ± 10 nm avec un indice de réfraction de $1,10 \pm 0,05$. L'inconvénient majeur réside dans le fait que l'appareillage étant mono-longueur d'onde, il existe une grande imprécision de la mesure pour certains couples de valeurs (n, d). Cette limitation est due à la précision des mesures d'angles du polariseur et de l'analyseur lors des deux extinctions^[90]. De ce fait, nous n'avons pu caractériser des échantillons avec une épaisseur supérieure à 500 nm (épaisseur avoisinant la longueur d'onde faisceau).

2.2. Microscopie à force atomique

Comme nous venons de l'expliquer, il est difficile de connaître les épaisseurs de nos couches par EP, nous les avons donc déterminées par AFM (Figure 65).

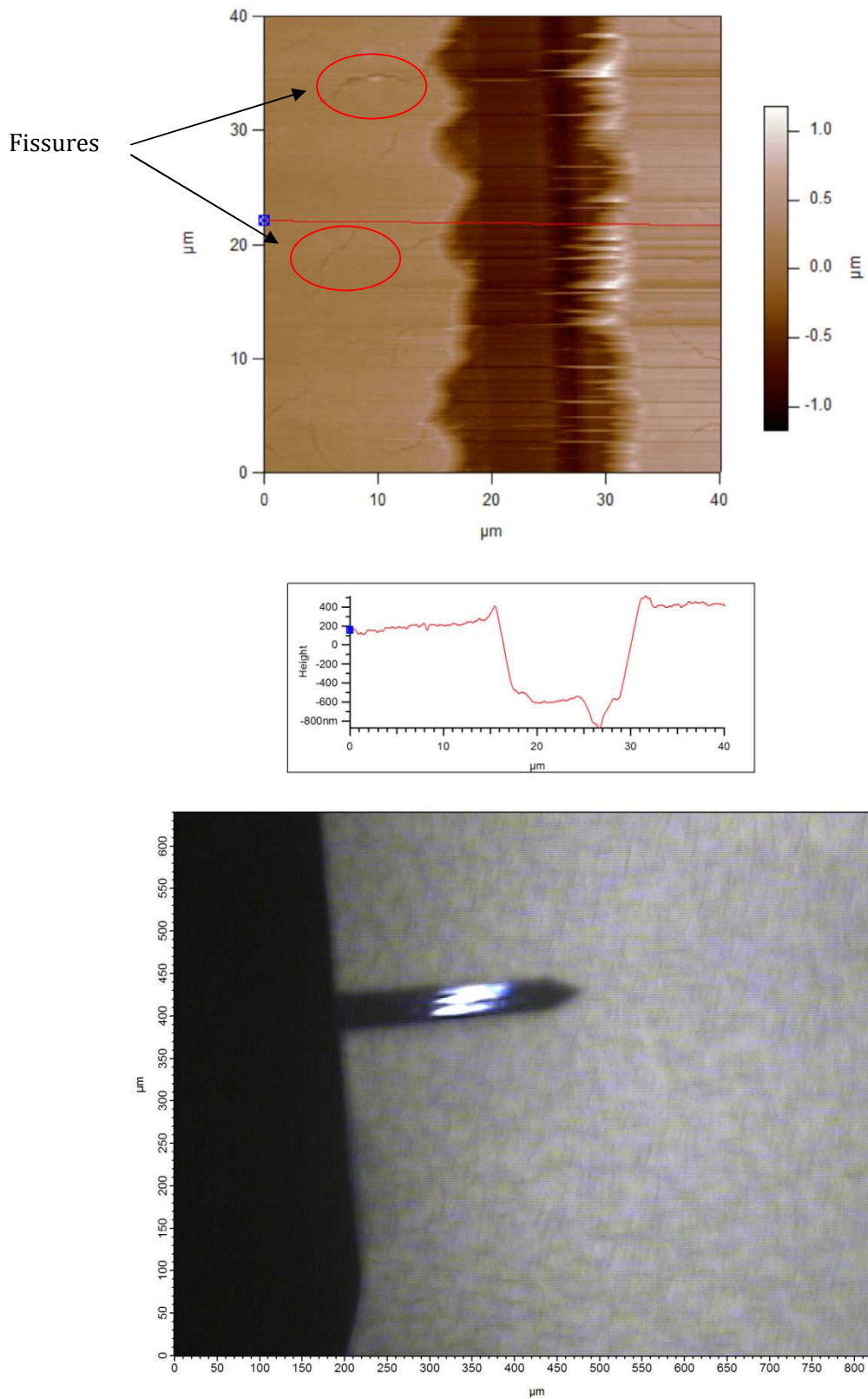


Figure 65 : a) Analyse AFM d'une section d'une couche ultraporeuse d'épaisseur 850 ± 10 nm, b) Image observée au microscope optique

Les épaisseurs mesurées sont comprises entre 850 et 1050 nm \pm 10 nm.

Les épaisseurs souhaitées ont été atteintes. Cependant, nous sommes limités à une épaisseur de 1 μ m, au-delà, les films craquent, comme observé sur la figure ci-dessus.

Le guide d'ondes

1- Introduction

A la place d'une détection par onde évanescente, nous nous proposons de contrôler par onde guidée les quantités de molécules adsorbées.

En effet, dans le cas d'un guide à symétrie inversée, théoriquement il n'y a pas de limite de détection de l'épaisseur de la couche déposée à la surface du guide, car l'onde va se déplacer de couche adsorbée en couche adsorbée.

1.1. Caractérisations

L'épaisseur et l'indice de réfraction de la couche ultraporeuse ont été déterminés par microscopie à force atomique et par ellipsométrie porosimétrique. L'épaisseur du polystyrène PS est mesurée au profilomètre et son indice déterminé à l'ellipsomètre ($1,49 \pm 0,01$). La périodicité et la profondeur du réseau de diffraction sont caractérisées par microscopie à force atomique. Les angles de couplage sont obtenus grâce à l'appareillage de spectroscopie optique et les indices de réfraction effectifs calculés avec l'équation du réseau à partir des angles de couplage.

Les indices de réfraction des solutions utilisées pour l'adsorption ont été mesurés au réfractomètre d'Abbe (voir Chapitre 2, Tableau 10).

Produit	Indice de réfraction
Tampon	$1,3368 \pm 0,0001$
PEI	$1,3535 \pm 0,0001$
PLL	$1,3368 \pm 0,0001$
CAS 50	$1,3380 \pm 0,0001$
CAS 100	$1,3418 \pm 0,0001$

Tableau 10 : Indices de réfraction des solutions d'adsorption

Le tampon est un mélange HEPES et NaCl dont l'élaboration a été décrite dans le Chapitre 2. La solution CAS 50 correspond au mélange des caséines α et β auxquelles a été ajouté du chlorure de calcium à une concentration de 50 mM en solution tampon. La solution CAS 100 est réalisée dans les mêmes conditions, exception faite que la concentration de chlorure de calcium est augmentée à 100 mM.

Afin de confirmer les épaisseurs mesurées de nos différentes « couches », un des guides d'ondes réalisés a été clivé puis observé par la tranche au MEB. On observe trois couches distinctes : le film de PS avec le réseau de diffraction gravé en surface, le substrat de silice ultraporeuse et enfin le support en verre (Figure 66). La couche de PS a une épaisseur de $350 \text{ nm} \pm 20 \text{ nm}$ et est déposée sur la silice ultraporeuse (épaisseur substrat = $950 \text{ nm} \pm 10 \text{ nm}$).

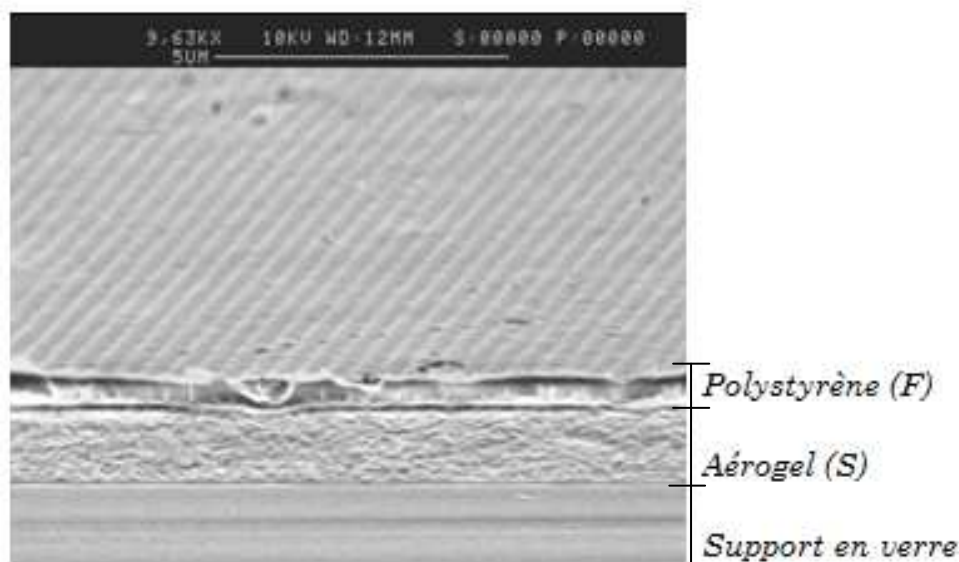


Figure 66 : Image MEB de la structure finale du guide d'onde à symétrie inversée

Le réseau apparaissant au MEB, il convient de l'étudier plus en détail par AFM.

La couche ultraporeuse possède de faibles propriétés mécaniques (module de Young E de l'ordre de 10 MPa), et nous avons souhaité éviter tout endommagement du guide. Ainsi la caractérisation AFM nous a paru la technique la plus adaptée pour déterminer les paramètres des réseaux de diffraction.

Par exemple, sur ce guide d'onde (Figure 67), la profondeur du réseau de diffraction est de $30 \text{ nm} \pm 5 \text{ nm}$ pour une périodicité de $480 \text{ nm} \pm 5 \text{ nm}$. Le réseau, régulier, a été reproduit conforme au tampon de PDMS.

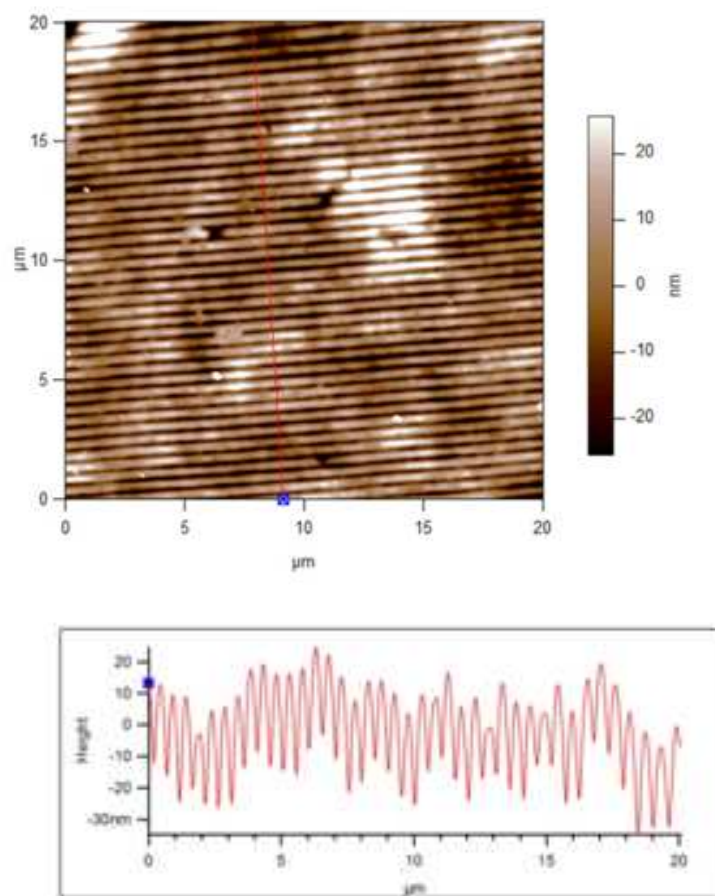


Figure 67 : AFM sur le réseau de diffraction en mode tapping

1.2. Mesures

Une fois les guides d'ondes caractérisés, ils sont placés dans un porte-échantillon sur le système de spectroscopie. Le tampon de HEPES/NaCl est injecté dans la cellule de mesure, puis le cycle d'adsorption alternée de PolyLysine (polyélectrolyte type polypeptide) et de Caséine (protéine du lait) débute.

Quatre expériences ont été réalisées sur quatre guides différents. Les conditions expérimentales ainsi que les caractéristiques optiques correspondantes sont présentées dans les tableaux ci-dessous (Tableau 12). La première expérience nous permettra de confirmer le fonctionnement du guide d'onde réalisé lors de l'adsorption (exp1). Deux autres expériences (exp2 et 4) ont comme but d'évaluer l'efficacité de guides réalisés en effectuant un empilement de couches polypeptide/protéine et d'en déduire la quantité adsorbée. Dans le but de mesurer

des épaisseurs de films déposés plus grandes, l'expérience 3 a été réalisée dans des conditions physicochimiques différentes.

expérience	CAS α	CAS β	HEPES/NaCl	CaCl ₂
1	0,3 mg/mL	/	20 mM/137 mM	/
2	0,3 mg/mL	0,3 mg/mL	20 mM/137 mM	50 mM
3	0,3 mg/mL	0,3 mg/mL	20 mM/137 mM	100 mM
4	0,3 mg/mL	0,3 mg/mL	20 mM/137 mM	50 mM

Tableau 11 : Récapitulatif des solutions utilisées pour les expériences

expérience	guide n°	substrat (n_S , d_S)	film guidant (n_F , d_F)	réseau de diffraction (Λ , p)
1	3	$n_S = 1,12$ $d_S = 940$ nm	$n_F = 1,49$ $d_F = 358$ nm	$\Lambda = 480$ nm $p = 10$ nm
2	2	$n_S = 1,2$ $d_S = 800$ nm	$n_F = 1,4894$ $d_F = 527,3$ nm	$\Lambda = 490$ nm $p = 5-10$ nm
3	23	$n_S = 1,1$ $d_S = 950$ nm	$n_F = 1,4956$ $d_F = 492,9$ nm	$\Lambda = 480$ nm $p = 5$ nm
4	40	$n_S = 1,12$ $d_S = 900$ nm	$n_F = 1,4821$ $d_F = 510,4$ nm	$\Lambda = 480$ nm $p = 10$ nm

Tableau 12 : Récapitulatif des guides utilisés pour les expériences

a) Expérience 1: La réponse du guide inversé à l'adsorption de polyélectrolytes

La Figure 68 représente le résultat du couplage lors de l'injection du tampon. On observe quatre pics symétriques. Ils correspondent, de gauche à droite aux angles de couplage : α_{TM} et α_{TE} (photodiode de droite), α_{TE} et α_{TM} (photodiode de gauche). L'intensité des pics est comprise entre 0,25 et 0,40.

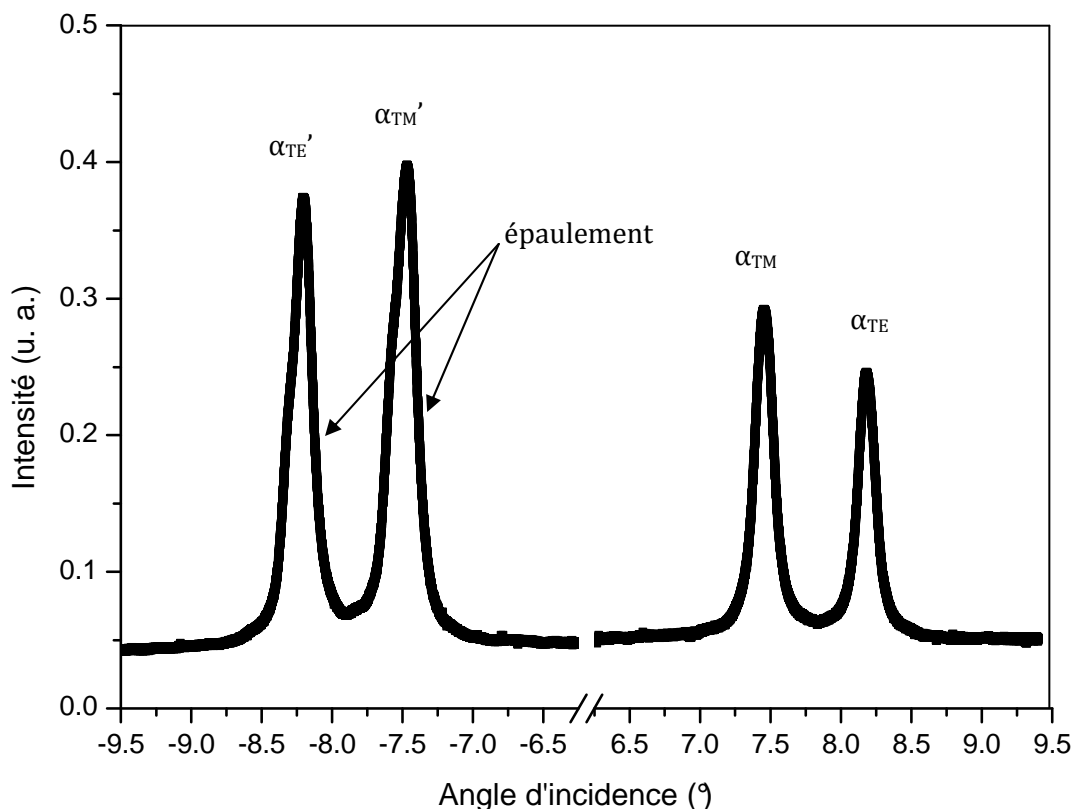


Figure 68 : Intensité de l'onde guidée lors d'un balayage angulaire dans le tampon (après correction du zéro mécanique)

Les pics dont l'intensité est mesurée par la photodiode de droite, ne sont pas purement gaussiens, ils possèdent un épaulement. Cet épaulement peut être dû à une malfaçon du guide^[91], plus précisément à une imperfection dans la reproduction du motif du réseau de diffraction ou à un dépôt inhomogène du film de PS sur le substrat ultraporeux.

Les pics correspondant aux angles de couplage du côté droit du graphe sont gaussiens. Une caractéristique d'un guide d'onde inversé de bonne qualité est une largeur à mi-hauteur d'environ $0,04^{\circ}$ ^[92] pour un couplage dans l'air. Dans notre cas, cette largeur est de l'ordre de $0,15^{\circ}$ dans la solution tampon. Cette variation dépend considérablement de la réalisation du guide d'onde et pourrait s'expliquer, en plus de l'épaulement des pics, par une surface abimée du guide d'onde. Une simple rayure endommage le réseau de manière irréversible. De plus, l'écart d'indice entre le milieu couvrant (solution tampon) et le film guidant (polystyrène) est plus faible que dans l'air, le faisceau laser est moins bien confiné et on a des pertes d'intensité.

Les pics à l'injection du tampon sont enregistrés aux positions suivantes : $\alpha_{TE} = -8,22 \pm 0,01^\circ$, $\alpha_{TM} = -7,46 \pm 0,01^\circ$, $\alpha_{TM} = 7,46 \pm 0,01^\circ$ et $\alpha_{TE} = 8,17 \pm 0,01^\circ$.

La Figure 69 représente les angles de couplage pour quatre injections successives (tampon - PLL - tampon - CAS α). La durée d'injection varie entre 15 et 45 minutes, jusqu'à l'obtention d'un signal stable, signifiant que le seuil limite d'adsorption a été atteint.

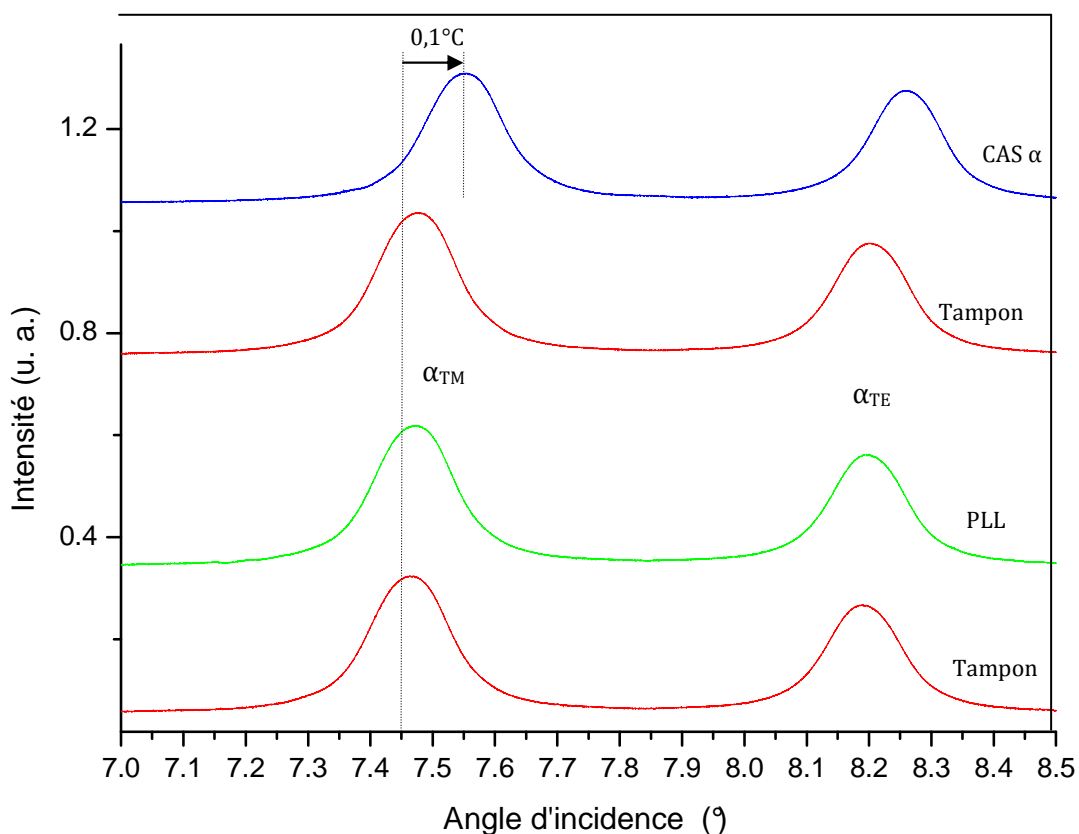


Figure 69 : Angles de couplage α (photodiode de droite) des modes TE et TM du faisceau laser He-Ne couplé dans le film

Après injection de la PLL, on note un léger déplacement de l'angle de couplage de $0,02^\circ$ vers les plus grands angles qui confirme l'adsorption du polyélectrolyte (indice supérieur à celui du tampon). A nouveau, la solution tampon est introduite dans la cellule afin de rincer l'excédent de PLL ; le pic se déplace légèrement vers un angle plus faible. Puis la caséine est injectée. Le pic initialement enregistré à $7,46^\circ$ sort après adsorption de la CAS α à $7,56^\circ$, ce qui met en évidence un déplacement de $0,1^\circ$ de l'angle de couplage vers de plus grands angles. L'intensité des pics

diminue légèrement après cette dernière injection. Ceci semble être dû à l'affaiblissement de la sensibilité dans le guide^[92].

La position de chaque pic est représentative d'un indice de réfraction effectif N . La lumière est couplée dans le guide d'ondes par un réseau de diffraction. N est déterminé à partir de l'équation de couplage du réseau^[82] :

$$N = n_{\text{air}} \cdot \sin \alpha + \frac{l\lambda}{\Lambda} \quad [3.2]$$

N est l'indice de réfraction effectif des modes TE et TM, $n_{\text{air}} = 1$, α l'angle d'incidence des modes TE et TM auquel la lumière est couplée, l l'ordre de diffraction égal à 1, λ la longueur d'onde égale à 632,8 nm et Λ la périodicité du réseau comprise entre 480 et 500 nm en fonction des guides utilisés. Dans ce cas précis, $\Lambda = 480 \text{ nm} \pm 5 \text{ nm}$.

Concernant l'incertitude sur l'indice de réfraction effectif N , nous nous baserons sur les calculs réalisés par Gergely et al. et nous prendrons donc une valeur égale à 10^{-5} ^[93].

Lorsqu'une surcouche s'adsorbe à la surface du guide, N est modifié. A partir de l'équation [3.2], le graphe des variations de N_{TM} est tracé en fonction du temps d'adsorption et de l'espèce adsorbée (Figure 70).

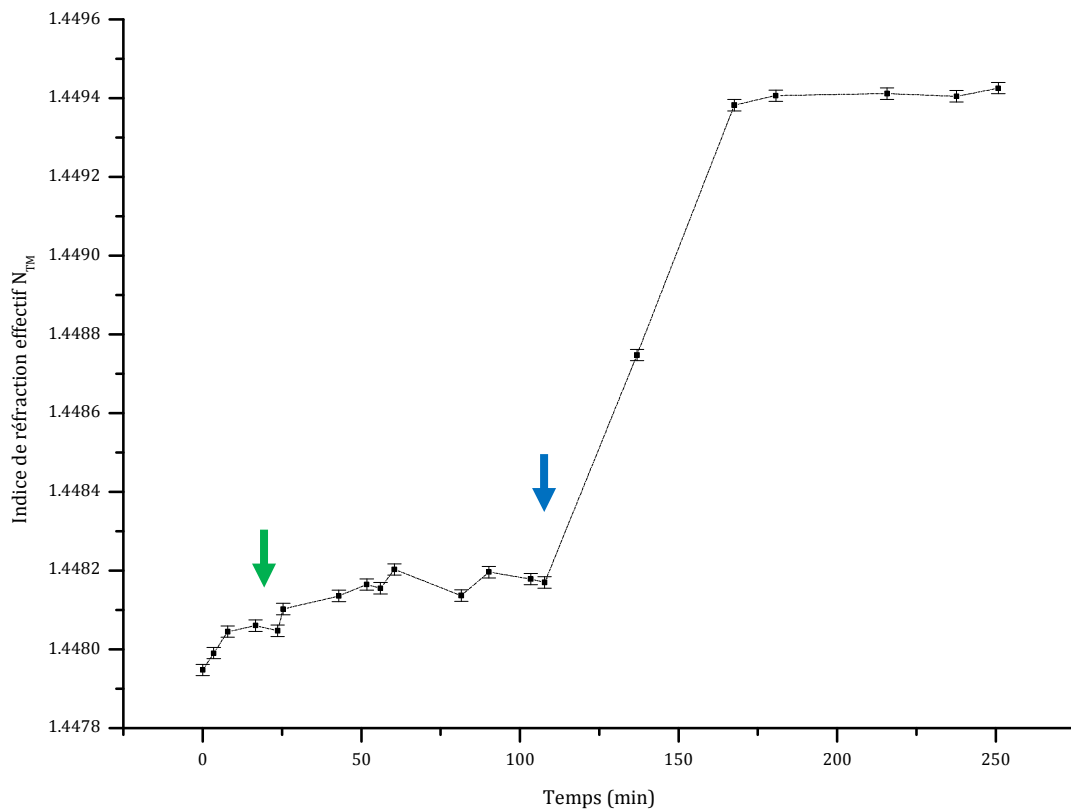


Figure 70 : Variation de l'indice de réfraction effectif N_{TM} en fonction des injections (flèche verte = PLL et flèche bleue foncée = CAS)

L'injection de la PLL provoque un déplacement de $\Delta N_{TM} = 1,25 \cdot 10^{-4}$. Après rinçage avec la solution tampon, l'indice reste stable, ce qui confirme l'adhésion de la PLL sur le film guidant de PS.

L'expérience se poursuit par l'injection de 40 μL de caséine α dans la cellule de mesure et l'indice augmente rapidement jusqu'à se stabiliser à $N_{TM} = 1,44940 \pm 0,00001$. On note une variation de l'indice de réfraction effectif de $7 \cdot 10^{-4}$ après adsorption. Une bicouche (PLL-CAS) a donc été formée à la surface du guide d'onde.

Une fois l'indice de réfraction et l'épaisseur de cette bicouche connus, il est possible d'évaluer la masse adsorbée à la surface du guide à l'aide de l'équation du mode dans le cas d'un système de quatre couches d'indices de réfraction différents. Les calculs seront effectués pour les expériences suivantes.

b) Expérience 2 : Empilement de couches et calcul des épaisseurs (CAS 50)

L'expérience a été réalisée dans les mêmes conditions que précédemment. A la caséine α ont été ajoutés la caséine β et le chlorure de calcium (concentration 50 mM) dans le but de former des micelles^[81]. Ainsi, lors de l'adsorption de caséines, les films déposés présenteront de plus fortes épaisseurs.

L'épaisseur de la couche ultraporeuse a été évaluée à 800 ± 10 nm par AFM par mesure de la différence de marche incisée au cutter.

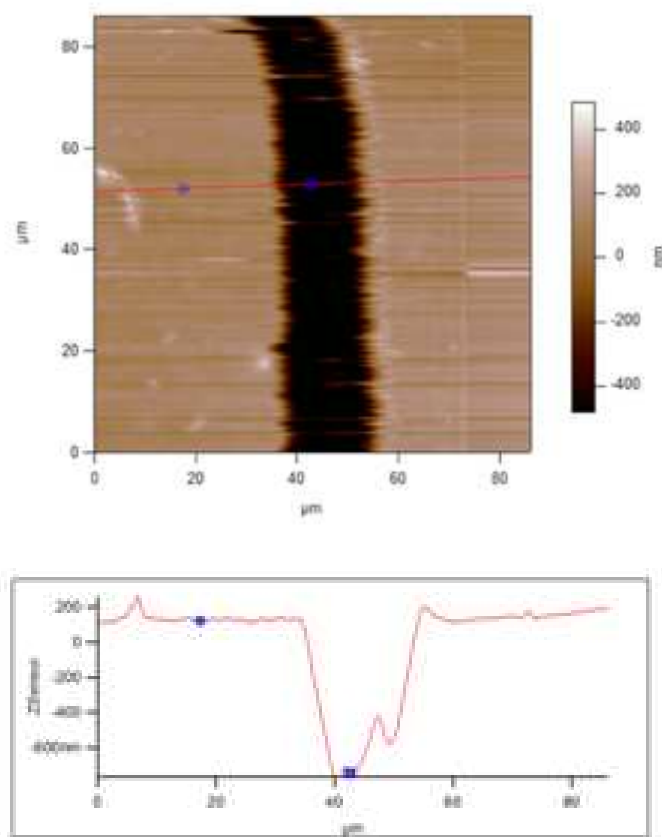


Figure 71 : Mesure de l'épaisseur de la couche ultraporeuse par AFM

Le polystyrène est déposé par dip-coating sur une plaque de verre chimiquement modifiée (voir Chapitre 2) puis traitée thermiquement. La différence de marche est mesurée au profilomètre et donne une épaisseur de 450 ± 20 nm environ.

Le réseau de diffraction (Figure 72) est abîmé suite à de nombreuses manipulations pour le caractériser. La surface est rayée, et présente des amas sphériques de 100 ± 5 nm de diamètre.

Cependant, la périodicité a été conservée bien que la forme du motif soit légèrement altérée. La profondeur de pénétration est évaluée à 7 ± 1 nm pour une périodicité de 490 ± 5 nm.

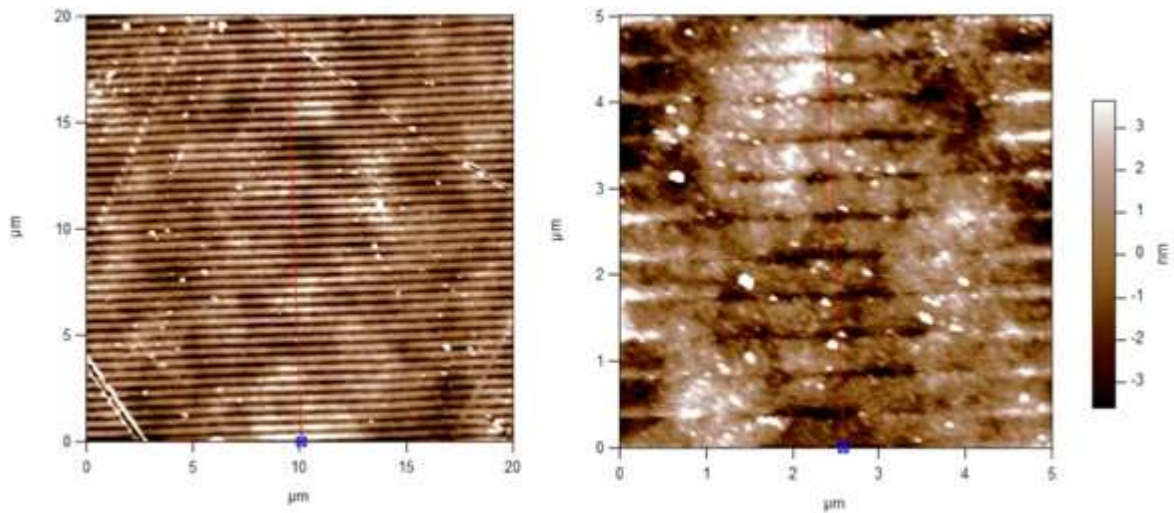


Figure 72 : Caractérisation du réseau de diffraction par AFM

Préalablement à toute expérience d'adsorption, il est important de tester le système guidant lorsque le réseau de diffraction est au contact seulement d'air ($n_c = 1$). Les pics enregistrés dans l'air (Figure 73) nous aident à recalculer le « 0 ».

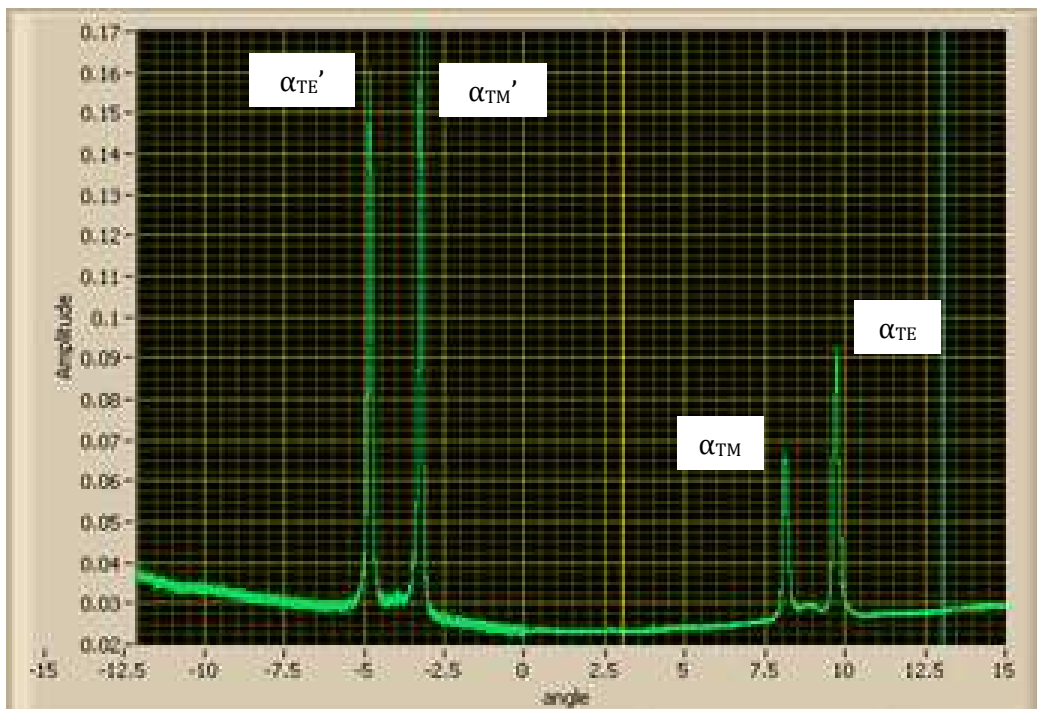


Figure 73 : Intensité de l'onde guidée lors d'un balayage angulaire dans l'air

Les angles de couplage sont $\alpha_{TM} = 8 \pm 0,01^\circ$ et $\alpha_{TE} = 10 \pm 0,01^\circ$ (photodiode de gauche) et $\alpha_{TM'} = -3 \pm 0,01^\circ$ et $\alpha_{TE'} = -5 \pm 0,01^\circ$ (photodiode de droite). Soit, après correction du « 0 », $\alpha_{TM} = 5 \pm 0,01^\circ$ et $\alpha_{TE} = 7,5 \pm 0,01^\circ$ (photodiode de gauche). L'écart entre les pics est de $2,5 \pm 0,01^\circ$.

Dans la solution tampon (Figure 74), $\alpha_{TM} = 7,73 \pm 0,01^\circ$ et $\alpha_{TE} = 8,25 \pm 0,01^\circ$ (photodiode de gauche). L'écart entre les pics est fortement réduit ($0,5^\circ$ environ) et le déplacement des pics est considérable entre l'air ($n_c = 1$) et la solution tampon ($n_c = 1,3368$).

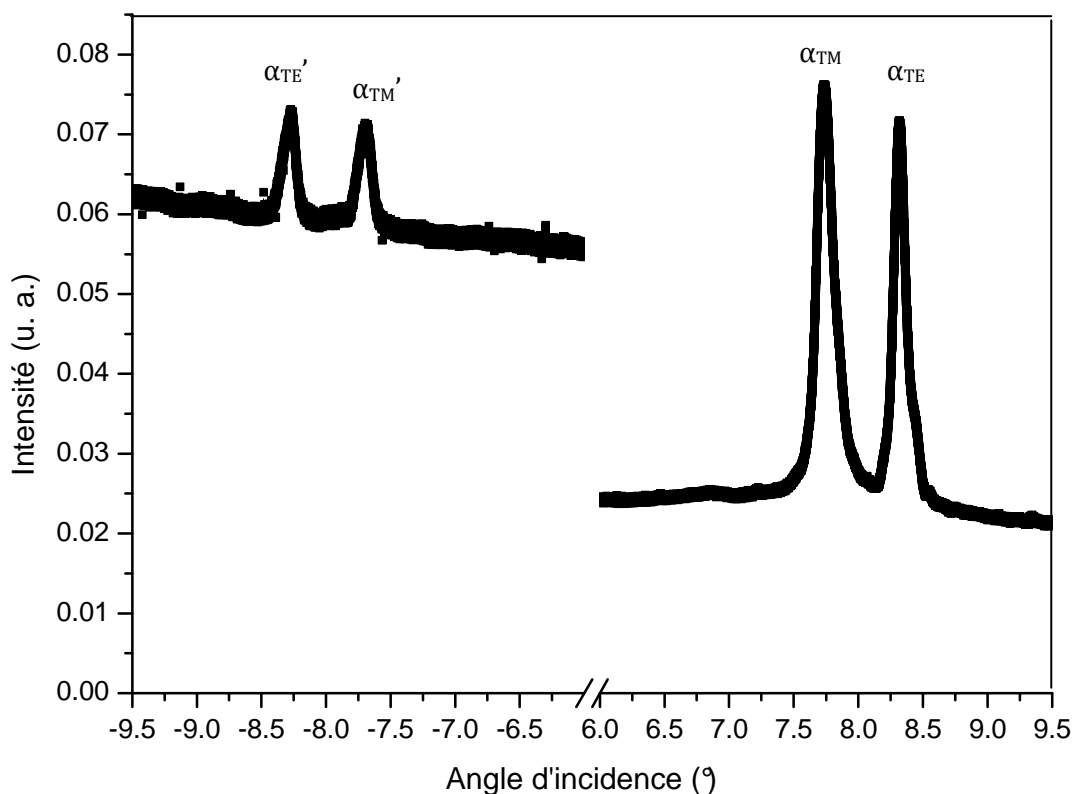


Figure 74 : Intensité de l'onde guidée lors d'un balayage angulaire dans le tampon (après correction du zéro mécanique)

Lors de l'injection de la solution tampon, les pics correspondant à la photodiode de droite se sont déplacés en intensité. Il a été impossible d'ajuster les intensités sur la même ligne de base, malgré de nouvelles tentatives de réglage du signal. De plus, ces pics sont plus larges et moins bien définis que ceux observés dans l'expérience 1. Nous avons donc choisi de recalculer les positions de ces pics, après avoir aplani la ligne de base (partie gauche du graphe) par un ajustement de type Gaussien avec le logiciel Origin. La ligne de base « inclinée » semble être due à une réflexion parasite du faisceau laser sur le guide et enregistrée par la photodiode.

Il faut par ailleurs noter une diminution de l'intensité des pics, en particulier concernant les pics enregistrés par la photodiode de droite (peut être en raison de la faible profondeur du réseau de diffraction). On perd en sensibilité, cependant les intensités des pics enregistrées par la photodiode de gauche sont suffisamment élevées pour débiter une expérience d'adsorption alternée de polyélectrolytes.

Dans le cas de l'expérience 1, le déplacement des pics lors de l'adsorption de PLL était relativement faible. Dans cette expérience 2, durant les 9 premières injections (PLL puis CAS 50), nous n'observons pas de déplacement de l'angle de couplage du faisceau laser dans le guide. Nous en déduisons donc qu'il n'y a pas eu (ou très peu) d'adsorption de PLL, inhibant l'adsorption de la CAS 50.

Il a été démontré qu'une couche de PEI adsorbée à la surface du guide favorisait l'adhésion des couches suivantes^[73]. En effet, le PEI est un polyélectrolyte fort dont les propriétés d'adsorption sont supérieures à celles de la PLL (polyélectrolyte faible)^[85]. Nous avons donc injecté le PEI dans la cellule.

Immédiatement, une réponse apparaît sur le graphique, le guide d'onde a détecté la modification d'indice dans le milieu couvrant. Ceci est dû au fait que le PEI présente un indice de réfraction plus élevé que la PLL. L'adsorption se poursuit pendant une trentaine de minutes jusqu'à ce que le signal obtenu soit stable. Un flux de tampon permet de rincer le PEI en excès et, s'il y eu a formation d'une couche sur le guide, les angles de couplage ne doivent pas revenir à leur position initiale. C'est en effet ce que l'on observe sur la Figure 75.

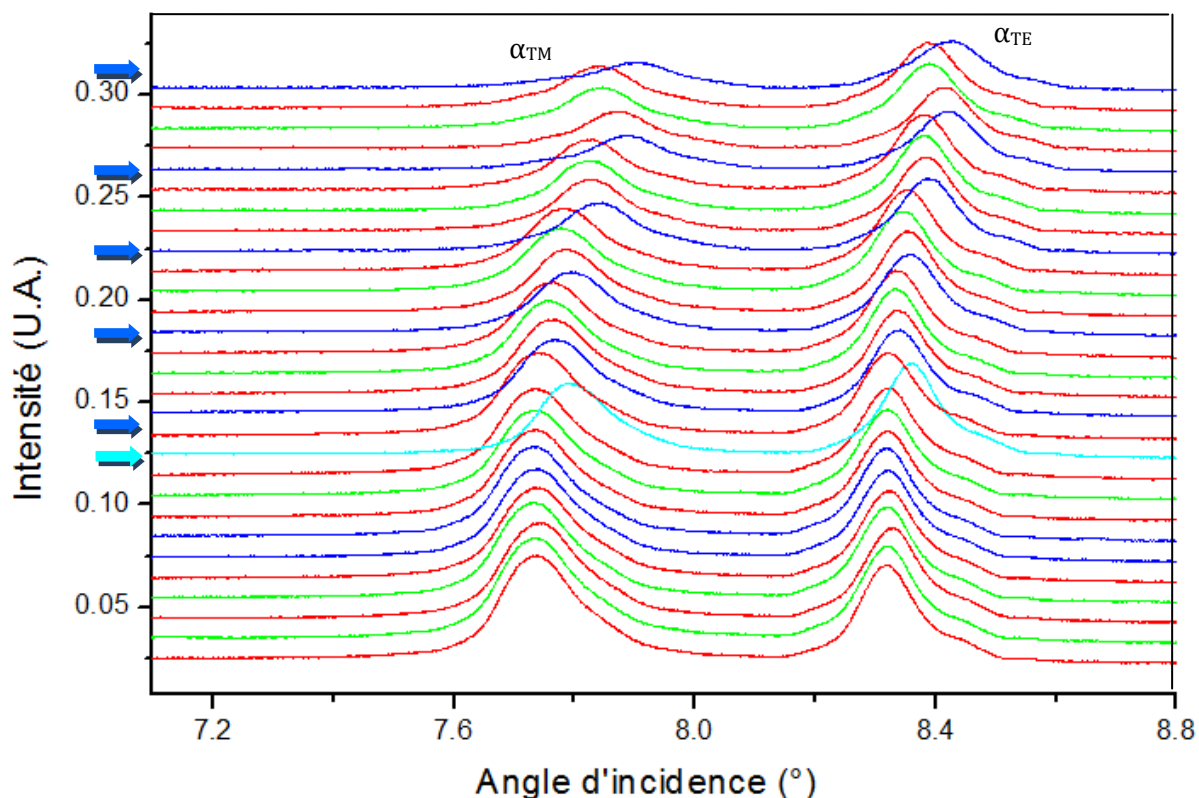


Figure 75 : Déplacements des angles de couplage α_{TE} et α_{TM} enregistrés par la photodiode gauche (courbe rouge = tampon, courbe verte = PLL, courbe bleue foncée = CAS et courbe bleue claire = PEI)

Après le rinçage, la CAS 50 est introduite dans la cellule et la photodiode enregistre un nouveau déplacement de l'angle de couplage de $0,05^\circ$, ce qui prouve l'adsorption. Les solutions cationique (PLL) et anionique (CAS) sont ainsi adsorbées en alternance jusqu'à atteindre 6 bicouches. Au fur et à mesure de l'expérience, les intensités diminuent. Les pics conservent toutefois leur forme gaussienne. A partir de la 7^{ème} injection de caséine, les déplacements des pics enregistrés sont relativement faibles.

La Figure 76 montre la variation de l'indice de réfraction effectif N_{TM} en fonction des différentes injections dans la cellule. Nous voyons clairement que l'injection de la solution de PEI (flèche bleue ciel) provoque une nette augmentation de N_{TM} . Le rinçage par la solution tampon entraîne un nouveau déplacement du pic, vers les plus petits indices. Par la suite, on observe que chaque injection de caséine (flèches bleue foncée) provoque une augmentation conséquente de N_{TM} indiquant ainsi l'adsorption sur la surface des micelles de caséine. Lors du rinçage par la solution tampon, on voit décroître légèrement la valeur de N_{TM} .

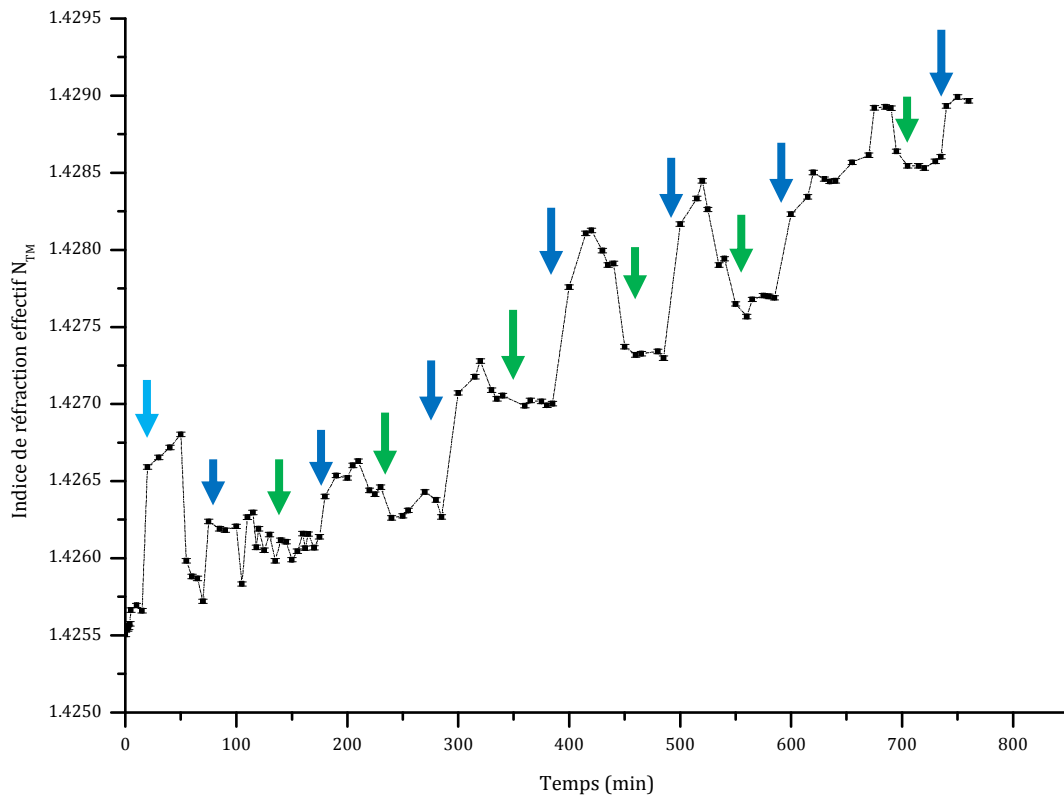


Figure 76 : Variation de l'indice de réfraction effectif N_{TM} en fonction des injections (flèche verte = PLL, flèche bleue foncée = CAS et flèche bleue claire = PEI)

L'injection de la PLL (flèche verte) provoque la diminution de N_{TM} conformément à ce qui est décrit dans la littérature^[94]. En effet, ce polyélectrolyte faible diffuse au sein des films déjà formés sur la structure guidante. De par là-même, il a été mis en évidence un gonflement du film adsorbé et par conséquent, une diminution de l'indice de réfraction effectif.

La variation finale enregistrée pour N_{TM} est de 0,003^[95].

De la même manière, N_{TE} a été calculé et la courbe obtenue est similaire à celle de N_{TM} .

En conclusion, notre guide d'onde réalisé s'est montré fonctionnel pour le suivi in-situ de dépôt d'un film multicouche PEI-(CAS-PLL)₆. L'analyse des données nous a permis de déterminer l'indice et l'épaisseur des couches adsorbées à l'aide de l'équation du mode 4 couches résolue par un programme écrit en langage Maple.

Le graphe suivant (Figure 77) représente l'évolution de l'indice de réfraction n_A en fonction des injections de polyélectrolytes.

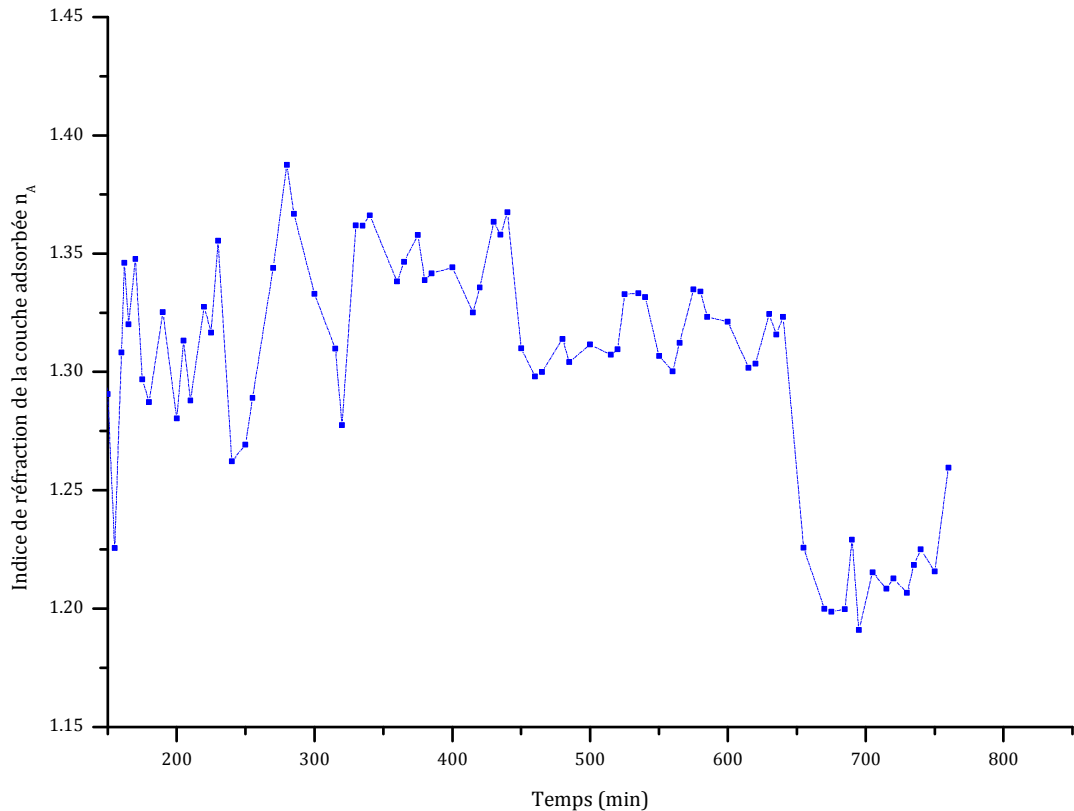


Figure 77 : Variation de l'indice de réfraction des couches adsorbées n_A en fonction des injections

A l'exception de premiers points où des incertitudes sur les calculs existent, n_A est compris entre 1,2 et 1,3. Le fait que n_A soit inférieur à N_{TM} , N_{TE} nous permet de dire que nous sommes dans une détection par onde évanescente. Comme l'a montré Horvath dans l'un de ses derniers articles ^[44], dans le cas de guide d'ondes à symétrie inversée, la détection des premières bicouches se fait par ondes évanescentes. L'épaisseur déposée est donc encore trop faible.

Par la suite nous avons calculé la masse optique Q (Figure 78) qui est fonction des indices de réfraction du milieu couvrant n_c et de la couche adsorbée n_A , ainsi que de l'épaisseur de la couche adsorbée d_A telle que : $Q = d_A(n_A - n_c)$.

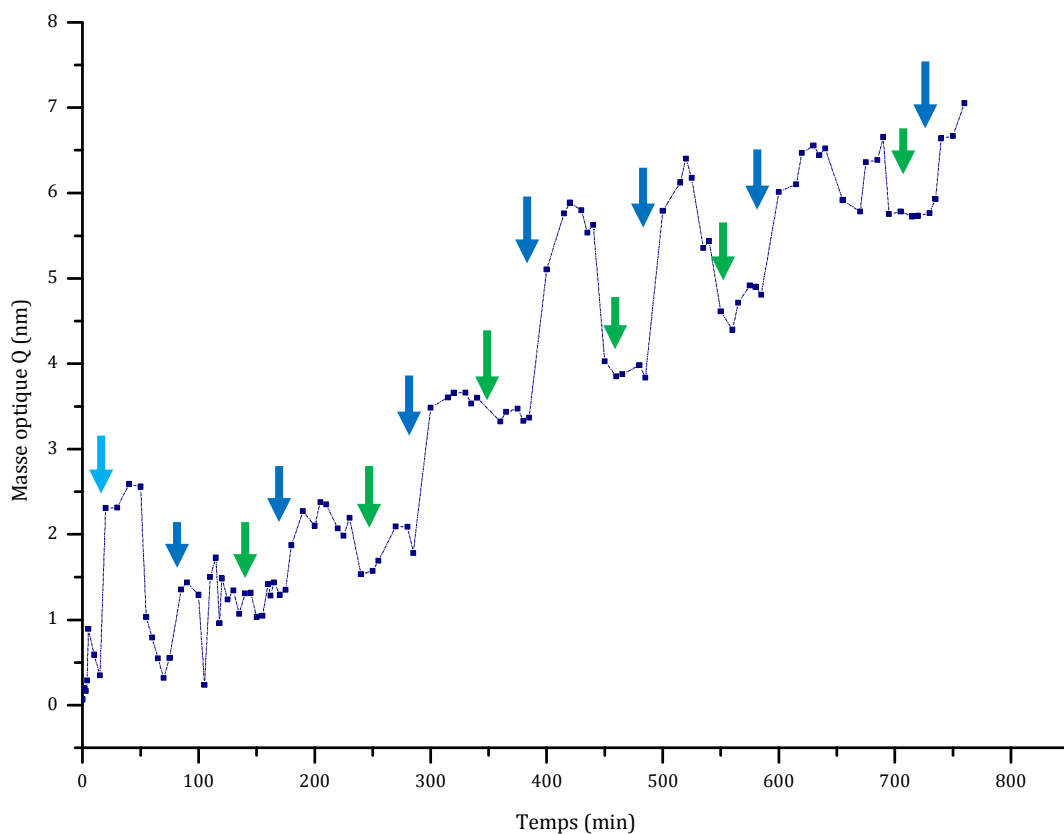


Figure 78 : Variation de masse optique Q en fonction des injections

Comme décrit dans la littérature, Q évolue proportionnellement aux indices effectifs.

D'après la formule de Feitjer, la masse réelle Γ est donnée par $Q \cdot 0,18 \text{ mg/mL}$.

expérience	guide	nombre de bicouches	n_A	Q (nm)	Γ ($\cdot 10^{-4} \mu\text{g/cm}^2$)	d_A (nm)
2	2	6	1,2596	7,053	1,2695	62,3

Le guide réalisé a effectivement répondu à l'adsorption par déplacement des angles de couplages des modes transverses et un film PLL/CAS d'une épaisseur totale de 62 nm a été détecté.

c) Expérience 3: Validation de l'expérience et construction de films multicouches épais (CAS 100)

L'expérience 3 est réalisée dans les mêmes conditions que l'expérience 2, la seule différence résidant dans la concentration de CaCl_2 (choisie égale à 100 mM). En effet, lorsque l'on augmente la concentration en ions calcium dans la solution de caséine, on observe la formation de micelles de plus grandes tailles qu'à 50 mM, ce qui devrait conduire à la formation d'une couche plus épaisse.

Le guide utilisé a été caractérisé avant les tests d'adsorption. La couche ultraporeuse servant de substrat dans cette configuration a une épaisseur de 950 ± 10 nm et présente un indice de réfraction de $1,10 \pm 0,05$. Le film de polystyrène déposé sur le substrat possède une épaisseur de 380 ± 20 nm. Le réseau de diffraction a une profondeur de 5 ± 1 nm sur une période de 480 ± 5 nm.

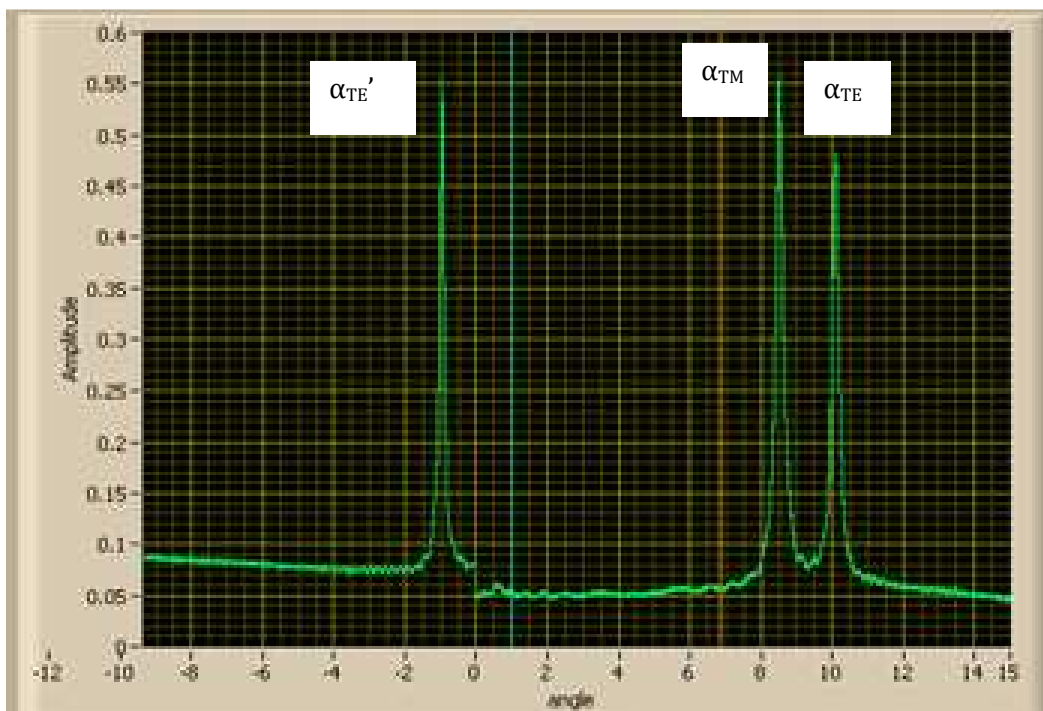


Figure 79 : Intensité de l'onde guidée lors d'un balayage angulaire dans l'air

Les angles de couplage et les intensités du faisceau couplé par le réseau de diffraction sont enregistrés dans l'air. Seuls trois pics apparaissent, correspondant à $\alpha_{TE'}$, α_{TE} et α_{TM} . L'absence du 4^{ème} pic α_{TM} est due au fait qu'il est situé sur le zéro mécanique. A partir de l'image (Figure

79) et après correction du 0, on obtient quatre pics symétriques avec un espace entre les pics de $1,5^\circ$. Les pics sont de forte intensité (0,5 environ) et de forme gaussienne.

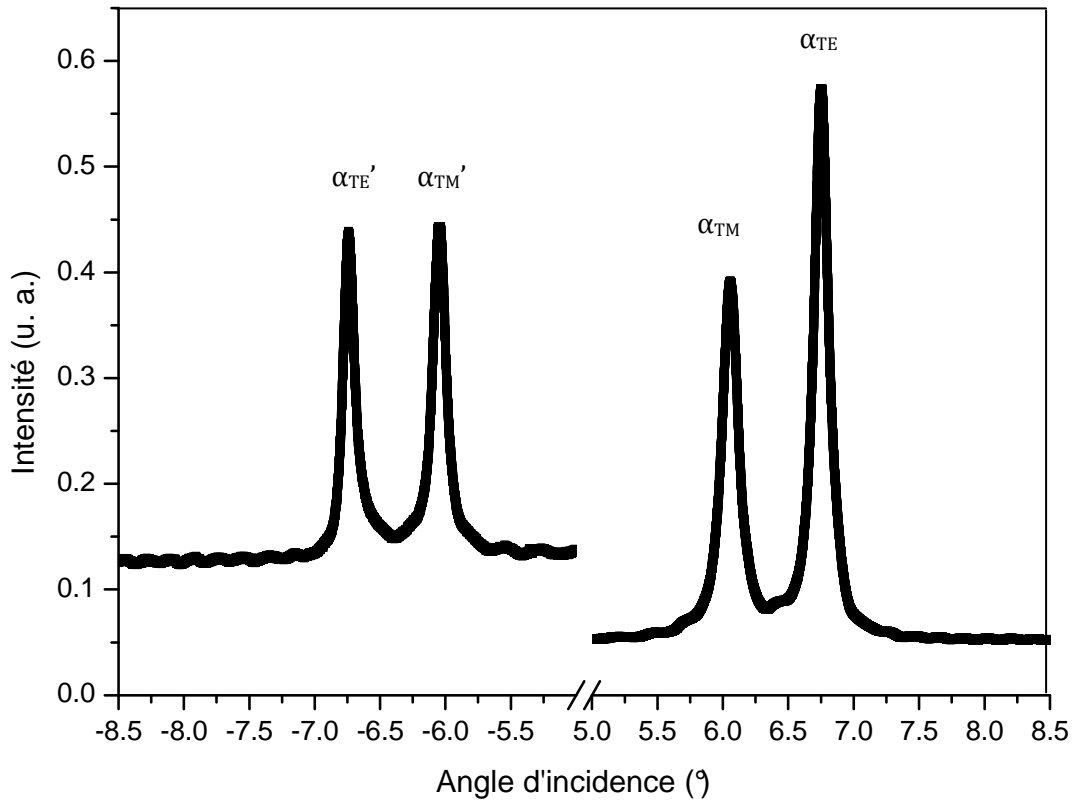


Figure 80 : Intensité de l'onde guidée lors d'un balayage angulaire dans le tampon (après correction du zéro mécanique)

A l'injection de la solution tampon dans la cellule, on observe un déplacement vers des valeurs plus fortes des angles de couplage (Figure 80), comme dans les autres expériences réalisés, de $\alpha_{TE} = 5,75 \pm 0,01^\circ$ à $\alpha_{TE} = 6,75 \pm 0,01^\circ$.

On note aussi une diminution de l'écart entre les pics TM ($6 \pm 0,01^\circ$) et TE ($6,75 \pm 0,01^\circ$), de même que pour les pics TM' et TE' ($0,75^\circ$). Les pics sont bien définis, avec une largeur à mi-hauteur de l'ordre de $0,1^\circ$ et l'intensité reste très forte, malgré la baisse de la différence d'indice.

Une nouvelle séquence d'injections alternées est réalisée (Figure 81), avec une première injection de PEI, suite aux conclusions tirées de l'expérience 2.

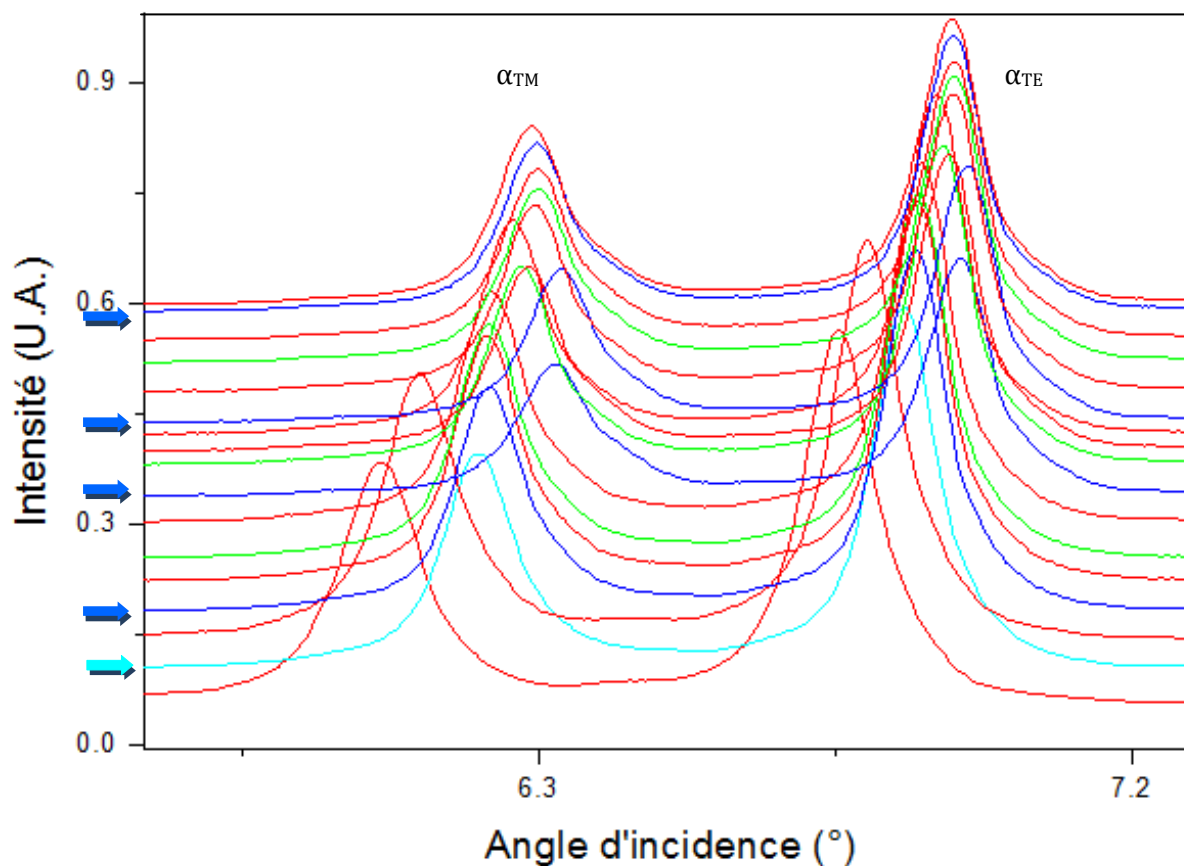


Figure 81: Déplacements des angles de couplage α_{TE} et α_{TM} enregistrés par la photodiode gauche (courbe rouge = tampon, courbe verte = PLL, courbe bleu foncée = CAS et courbe bleu claire = PEI)

On enregistre un déplacement de $\alpha_{TM} = 6,22 \pm 0,01^\circ$, qui se décale à nouveau en sens inverse après rinçage avec le tampon, à une position de $\alpha_{TM} = 6,13 \pm 0,01^\circ$. On constate la formation d'une couche de PEI à la surface du guide, mise en évidence par un décalage de l'angle de couplage de $0,13^\circ$. Ce décalage est similaire à celui observé dans l'expérience 2 et confirme la reproductibilité des mesures. L'injection de la solution de CAS 100 produit un nouveau déplacement conséquent du pic qui, après rinçage, est enregistré à $\alpha_{TM} = 6,25 \pm 0,01^\circ$. La caséine s'est donc bien déposée sur le film de PEI précédemment adsorbé. Les injections sont poursuivies jusqu'à ce que le pic de couplage ne se déplace plus que très faiblement, c'est le cas après quatre injections.

A partir des valeurs obtenues pour les angles de couplage et à l'aide de l'équation du réseau, l'indice de réfraction effectif N_{TM} est tracé au fur et à mesure des injections.

La Figure 82 montre la variation de l'indice de réfraction effectif N_{TM} en fonction des différentes injections dans la cellule. La première étape qui consiste en l'injection de la PEI provoque un saut de $\Delta N_{TM} = 2.10^{-3}$. Après rinçage par la solution tampon, on note une chute du pic à $N_{TM} = 1,42460 \pm 0,00001$ cependant au-dessus de la valeur initiale de N_{TM} , traduisant l'adsorption d'une couche de PEI à la surface du guide. L'injection de caséine entraîne une augmentation importante de N_{TM} qui, après le passage du tampon est stabilisée à $N_{TM} = 1,42630 \pm 0,00001$ indiquant l'adsorption des micelles de caséine sur la couche de PEI.

L'injection de la PLL provoque des changements mineurs sur le N_{TM} .

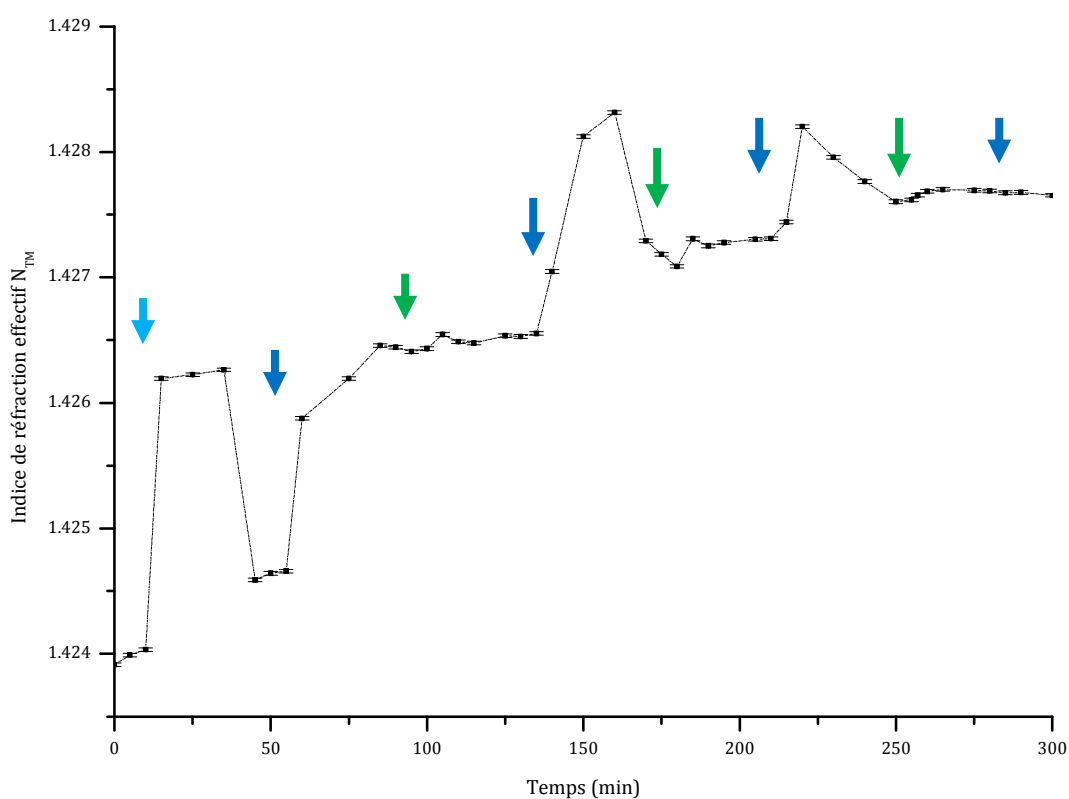


Figure 82 : Variation de l'indice de réfraction effectif N_{TM} en fonction des injections (flèche verte = PLL, flèche bleue foncée = CAS et flèche bleue claire = PEI)

Au cours de l'expérience, grâce à la formation des films épais, les intensités des pics ont fortement diminué et se sont élargis.

Dans cette expérience, il a été possible de déposer un film multicouche PEI-(CAS-PLL)₃-CAS. Les calculs des épaisseurs et indices des couches adsorbées sur la base de l'équation des modes pour 4 couches sont ensuite effectués.

Tout d'abord n_A est tracé (Figure 83). Contrairement à l'expérience précédente, il est mis en évidence que n_A est de l'ordre des indices effectifs N_{TE} et N_{TM} , voire supérieur. Ceci nous amène donc à la conclusion que la détection de la couche adsorbée se fait par onde guidée. On peut également en déduire que dans l'expérience 3 les épaisseurs des couches sont supérieures à celles de l'expérience 2.

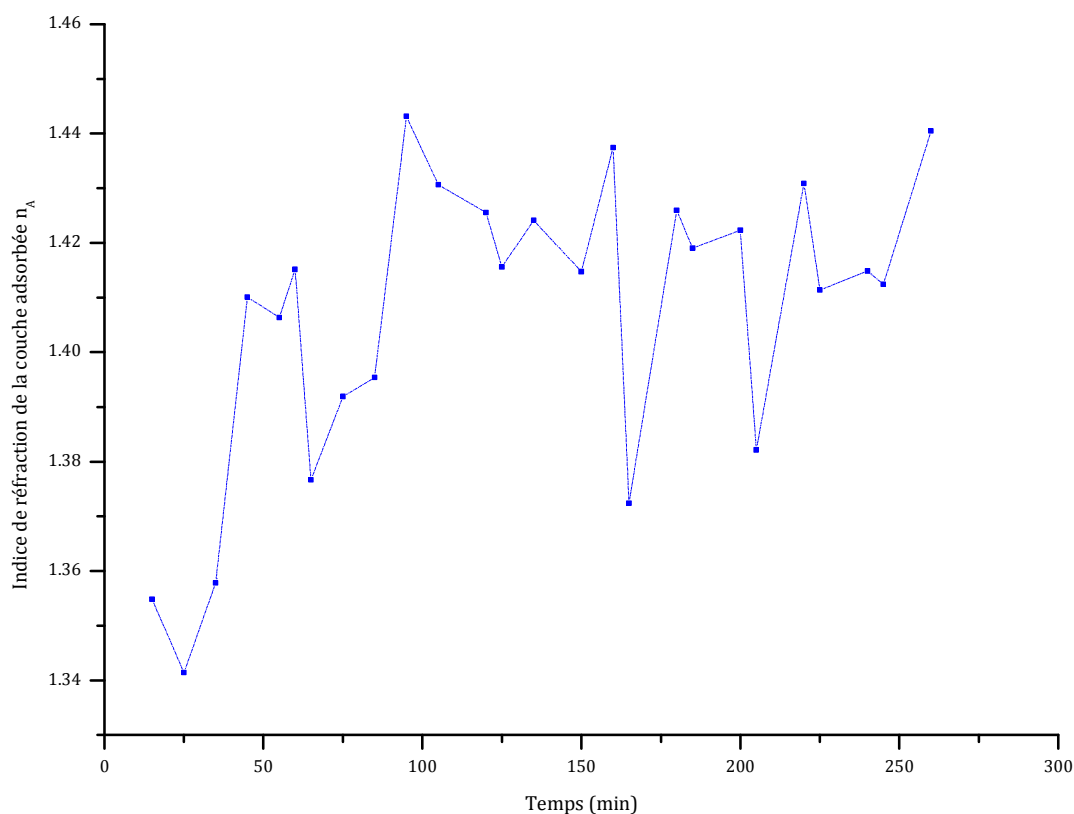


Figure 83 : Variation de l'indice de réfraction des couches adsorbées n_A en fonction des injections

Nous avons donc réalisé des épaisseurs de films supérieures à celles obtenues dans l'expérience 2. Ceci est dû au fait que les micelles de caséine- CaCl_2 à 100 mM sont de plus grande taille que celle à une concentration de 50 mM.

La masse optique Q est calculée et tracée en fonction des adsorptions (**Figure 84**). A partir de ces valeurs, on détermine la quantité adsorbée finale Γ .

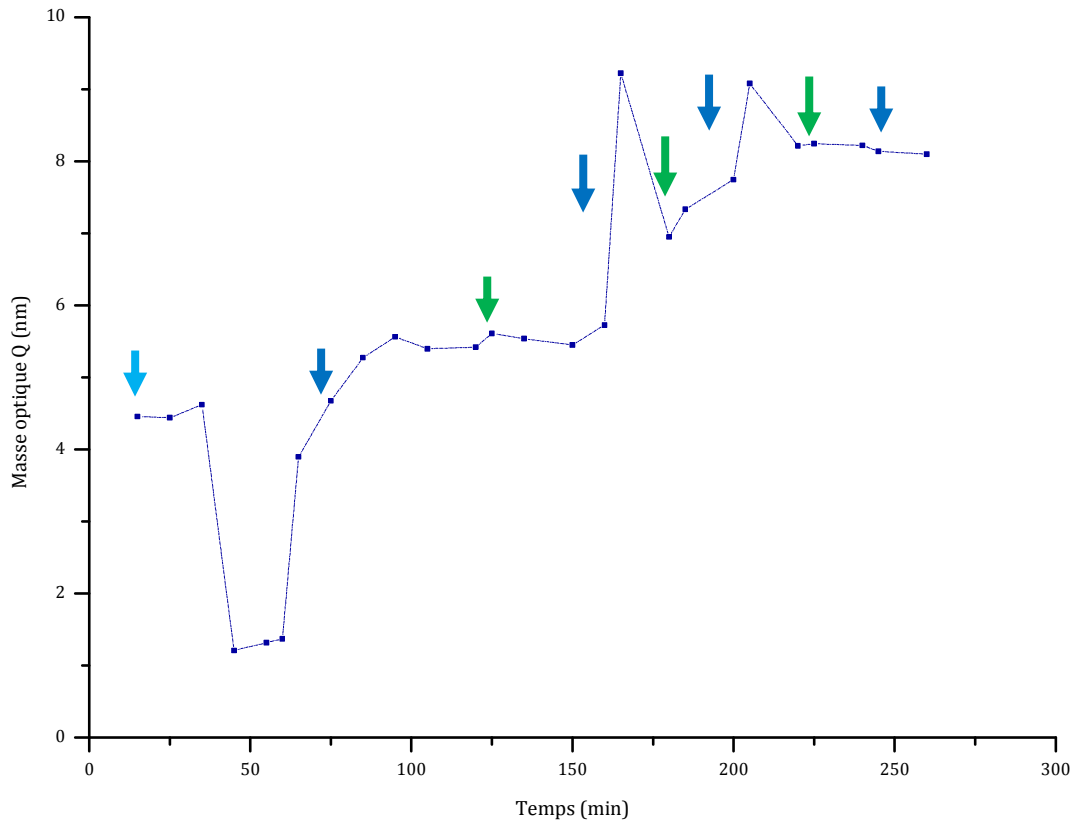


Figure 84 : Variation de masse optique Q en fonction des injections (flèche verte = PLL, flèche bleue foncée = CAS et flèche bleue claire = PEI)

L'épaisseur finale adsorbée est ainsi recalculée à partir des valeurs précédentes et on note effectivement une épaisseur plus grande de multicouches de polyelectrolytes. L'efficacité de perception du guide inversé est prouvée.

expérience	guide	nombre de bicouches	n_A	Q (nm)	Γ (* 10^{-4} $\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	d_A (nm)
2	2	6	1,2596	7,053	1,2695	62,3
3	23	3	1,4405	8,0985	1,4577	71,5

L'épaisseur finale déposée est de 71 nm pour 3 bicouches.

d) Expérience 4 : Validation de l'expérience 2 et confirmation de l'efficacité des guides

Cette expérience a été réalisée dans le but de mettre en évidence la reproductibilité des mesures. La concentration de CaCl_2 est de 50 mM. La solution tampon est injectée dans la cellule de mesure. Les angles de couplages ont été enregistrés avec une forte intensité de lumière couplée.

Les injections sont réalisées de telle sorte que l'on atteigne un dépôt de 5 bicouches (Figure 85).

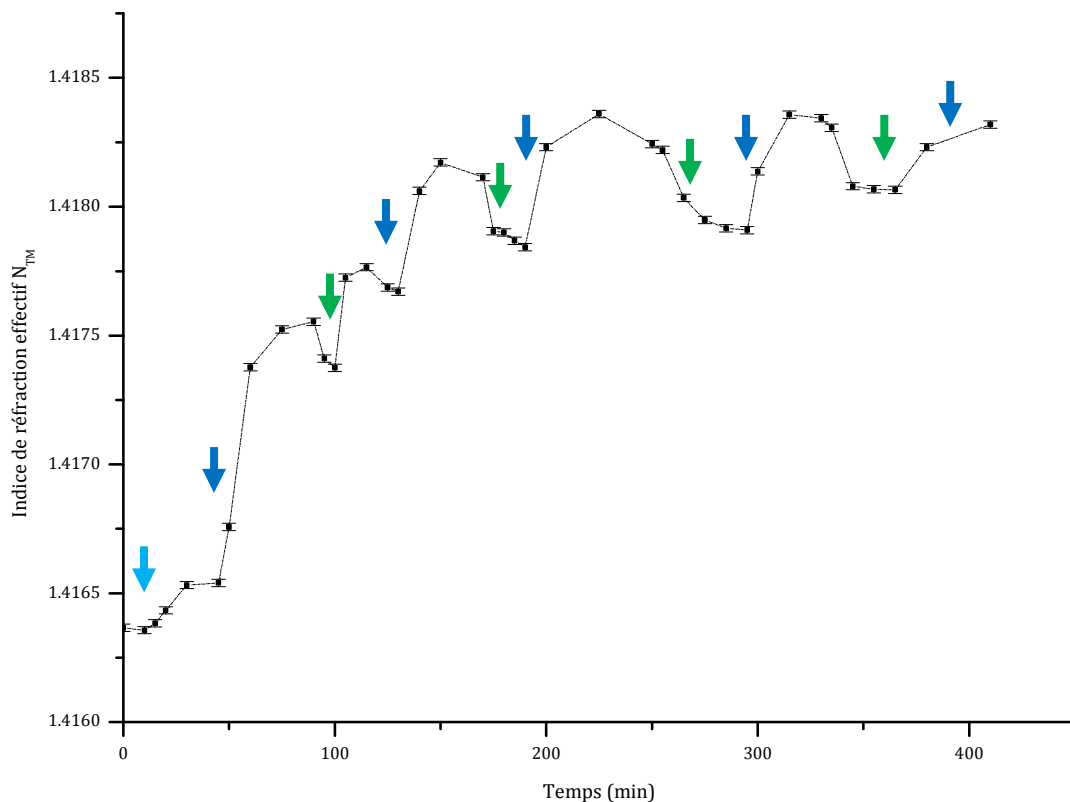


Figure 85 : Variation de l'indice de réfraction effectif N_{TM} en fonction des injections (flèche verte = PLL, flèche bleue foncée = CAS et flèche bleue claire = PEI)

Les observations sont analogues à celles effectuées pour l'expérience 2. Les angles de couplages se déplacent vers de plus grandes valeurs lors des injections de caséine, ce qui se traduit par une augmentation de l'indice effectif. Le rinçage avec la solution tampon permet d'éliminer les molécules qui ne sont pas adsorbées sur le guide. Lorsque la PLL est introduite dans la cellule, l'indice de réfraction effectif diminue légèrement.

Toujours dans un but comparatif de reproductibilité, nous avons tracé l'indice de réfraction de la couche adsorbée (Figure 86). Excepté les premières valeurs dont nous ne tiendrons pas compte pour les raisons exposées plus haut, nous nous retrouvons dans une configuration où n_A est compris entre 1,2 et 1,4.

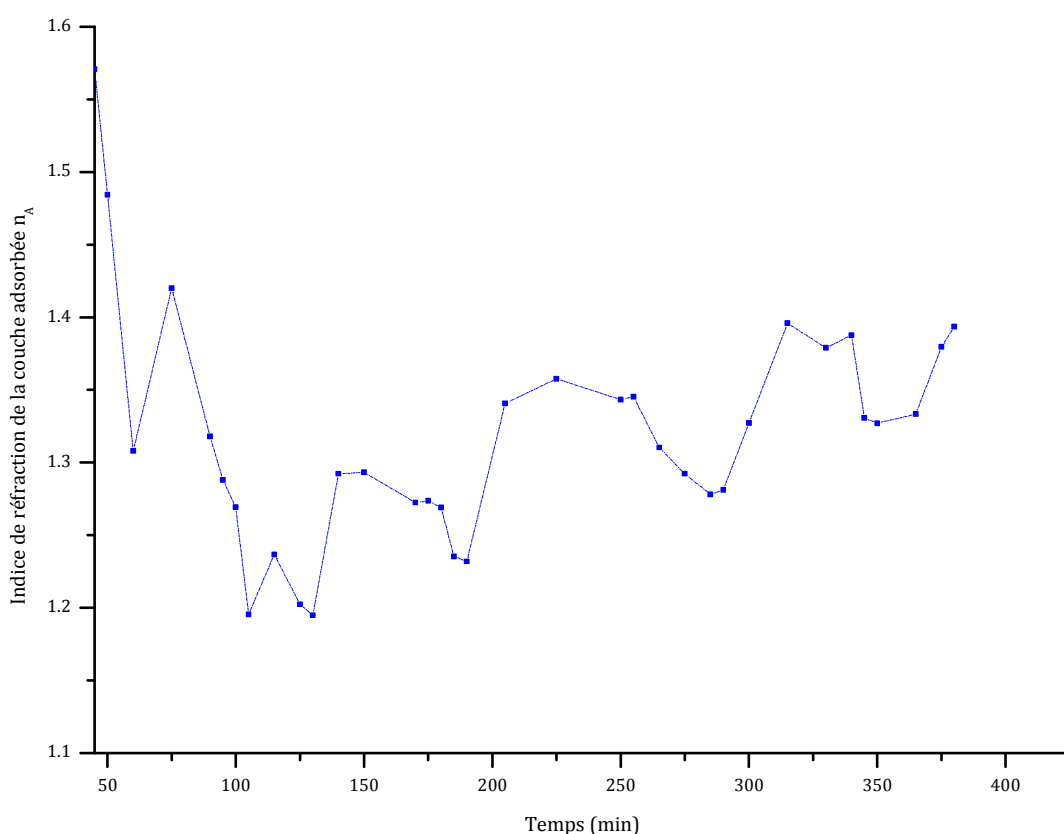


Figure 86 : Variation de l'indice de réfraction des couches adsorbées n_A en fonction des injections

La perception des couches adsorbées se fait par onde évanescente. Le calcul de la masse optique Q met en évidence une quantité adsorbée dans l'expérience 4 inférieure à celle de l'expérience 2. Ceci s'explique par le fait que l'on a déposé une bicouche en moins (Figure 87).

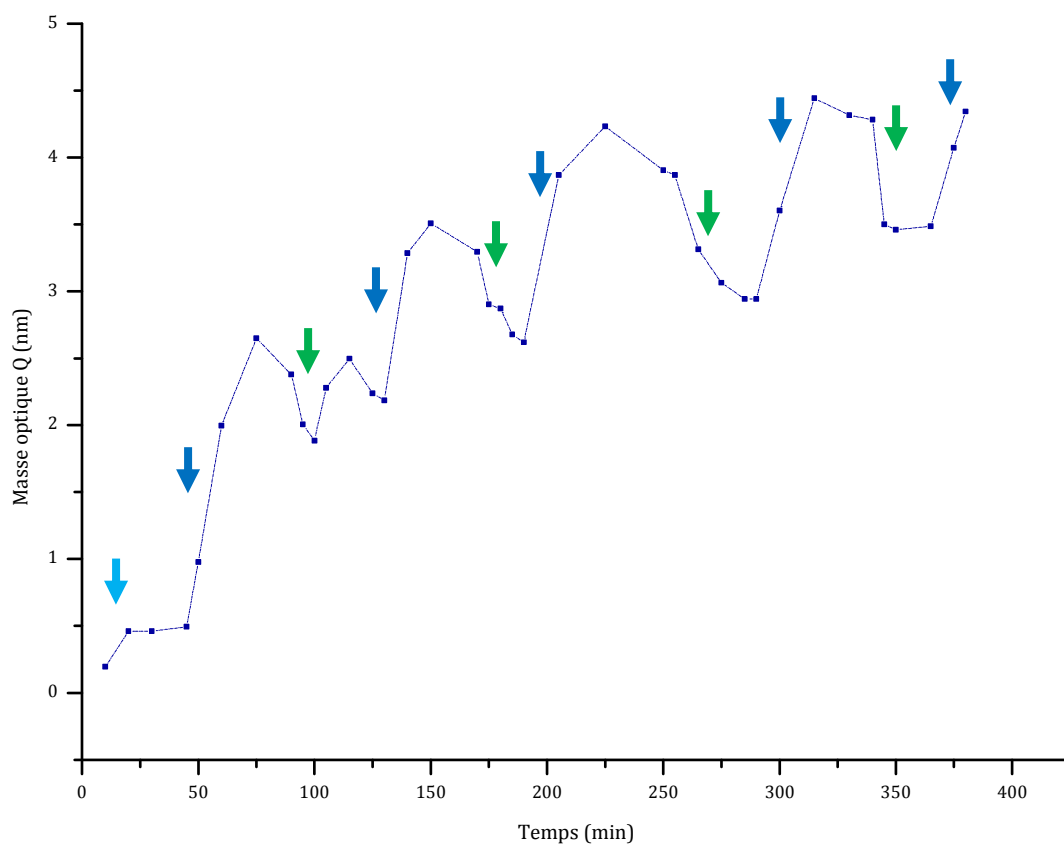


Figure 87 : Variation de masse optique Q en fonction des injections (flèche verte = PLL, flèche bleue foncée = CAS et flèche bleue claire = PEI)

A partir des valeurs calculées, on détermine la masse réelle déposée.

expérience	guide	nombre de bicouches	n_A	Q (nm)	Γ (* 10^{-4} $\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	d_A (nm)
2	2	6	1,2596	7,053	1,2695	62,3
		5	1,3042	3,8372	0,6907	33,9
4	43	5	1,3936	4,3437	0,7819	38,4

Concernant les épaisseurs des films de polypeptide/protéine déposés, on peut les calculer à partir de la masse optique et indices de réfractifs. Les résultats obtenus pour les trois expériences longues sont montrés dans la Figure 88.

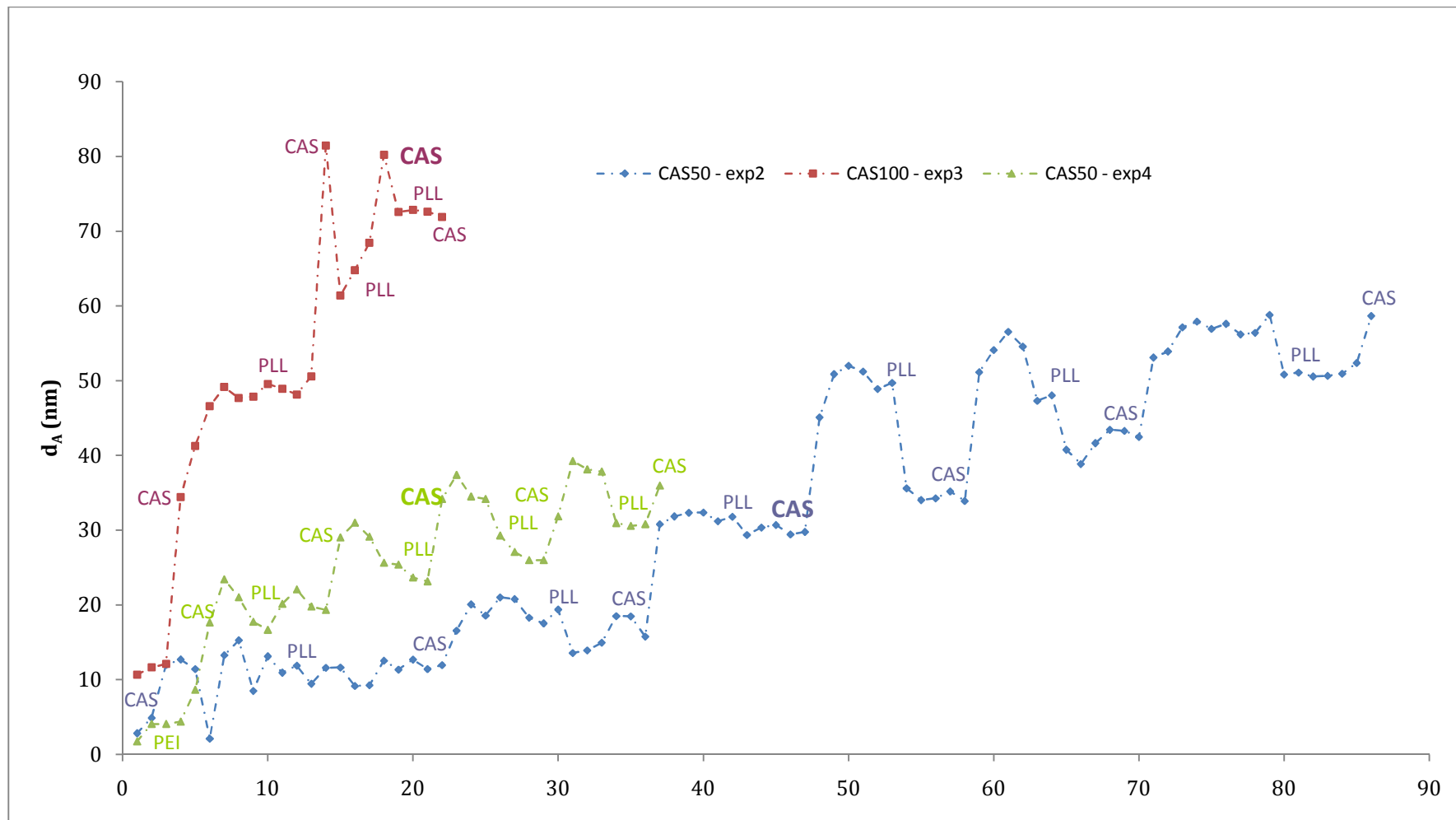


Figure 88 : Variation de l'épaisseur des couches adsorbées d_A en fonction des injections

Figure 88, on constate que l'épaisseur trouvée par l'expérience 3 est égale à deux fois celle pour l'expérience 2 ou la 4. Le fait de doubler la concentration en CaCl_2 nous a donc effectivement permis de déposer de plus grandes épaisseurs de films et d'exciter les ondes guidées.

Pour compléter cette étude nous avons entrepris de suivre la différence d'indice de réfraction en fonction des différentes injections sur les expériences 2, 3 et 4 et dont le résultat est présenté sur la Figure 89. Le calcul de ΔN_{TM} qui est présenté reflète la différence d'indice de réfraction entre deux injections.

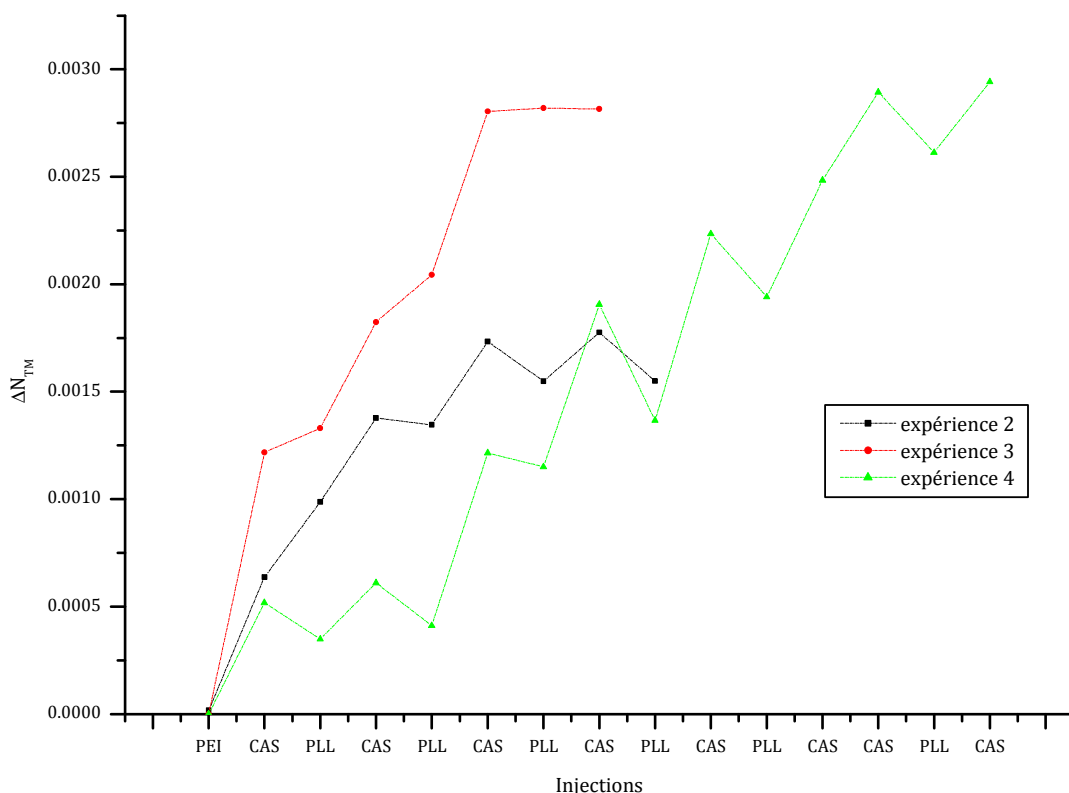


Figure 89 : Comparaison des ΔN_{TM} sur les expériences 2, 3 et 4

On note une augmentation de ce facteur ΔN_{TM} lors de l'injection de la caséine. La CAS 100 provoque un $\Delta N_{\text{TM}} = 0,0018$ alors que la CAS 50 donne une différence de 0,0003 seulement. Il est clair que la spectroscopie par guide d'onde est une des rares techniques qui nous permettent de travailler avec une telle précision.

En conclusion sur cette étude, nous avons pu mettre en évidence trois points importants.

Les guides d'ondes réalisés sont fonctionnels pour l'étude de l'adsorption de polyélectrolytes et de protéines. Après la formation d'une première couche de PEI, il est possible d'adsorber plusieurs couches alternées de PLL et de CAS. Les 4 guides testés ont donné des valeurs concordantes, ce qui atteste de la reproductibilité dans la réalisation des guides et dans leur réponse optique.

Le fait d'augmenter la taille des micelles de caséine conduit à une épaisseur de films plus importante nous permettant de mettre en évidence la détection par ondes guidées. En effet, dans l'expérience avec une concentration de CaCl_2 de 100 mM, l'indice de réfraction de la couche adsorbée n_A est supérieur aux indices effectifs et la sensibilité est accrue.

Ainsi, nous avons prouvé la validité de nos hypothèses et il est clair que la réalisation d'un guide d'onde avec une telle symétrie peut permettre de mesurer de grandes épaisseurs de molécules adsorbées.

Le microsysteme de chauffage

1. Caractérisations

Les microsystemes de chauffage ont été observés au MEB (Figure 91). Seize résistances chauffantes de Platine ont été gravées sur un substrat (silicium + couche ultraporeuse) de 1 cm^2 .



Figure 90 : Résistances chauffantes de Platine

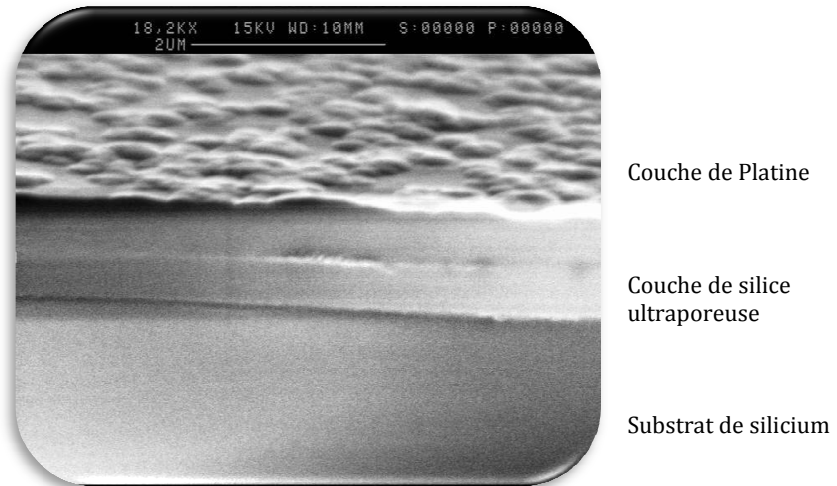


Figure 91 : Section du microsystème de chauffage

L'échantillon caractérisé présente une épaisseur de la couche ultraporeuse de l'ordre de 500 nm avec une couche de Platine et de Titane (respectivement 150 et 20 nm).

2. Mesures

Le principe de fonctionnement des capteurs est basé sur l'échauffement par effet joule. Les résistances chauffantes ou micro-fours sont utilisés comme capteurs physiques ou chimiques. Afin de localiser la chaleur en un point, la résistance est isolée du substrat par une couche de silice ultraporeuse.

Le système est fixé sur un circuit imprimé. Des micro-fils d'or sont collés sur les « pattes » du motif métallique à l'aide d'une laque d'argent et soudés sur le circuit. L'ensemble est placé dans un four, la température étant contrôlée et augmentée par palier sur une période de 5000 secondes.

Un courant électrique de 1 mA est imposé au système. La tension à ses bornes est mesurée et par l'équation $U = R \cdot I$, il est ainsi possible de connaître la résistance du système pour une température donnée. La modification de la température du four provoque la variation de la résistance (soit une variation des paramètres thermorésistifs du Platine).

Les données (résistance et température) sont enregistrées et tracées (Figure 93). L'expérience est automatisée (LabView).

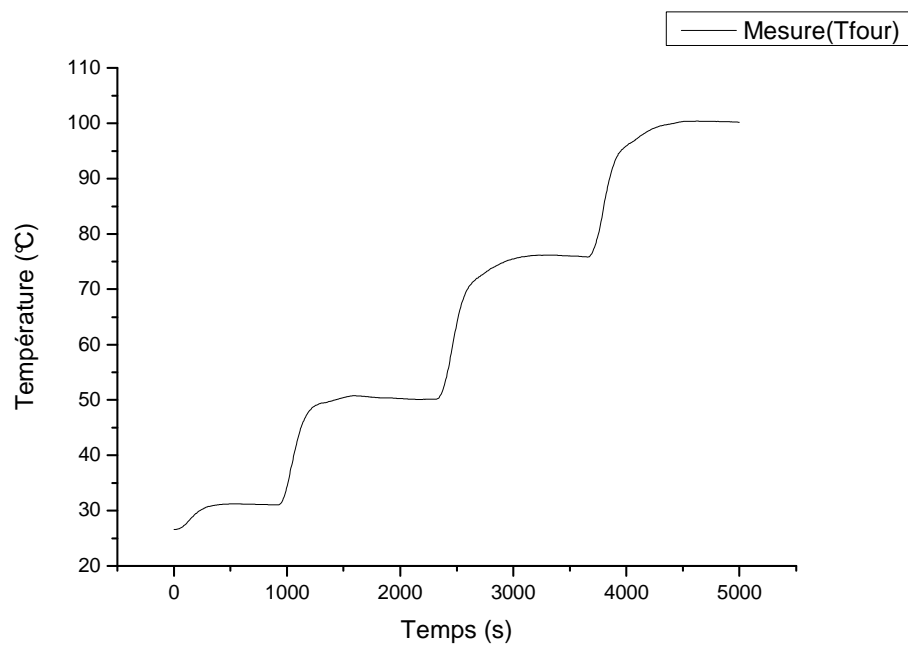


Figure 92 : Variation de la température dans le four en fonction du temps

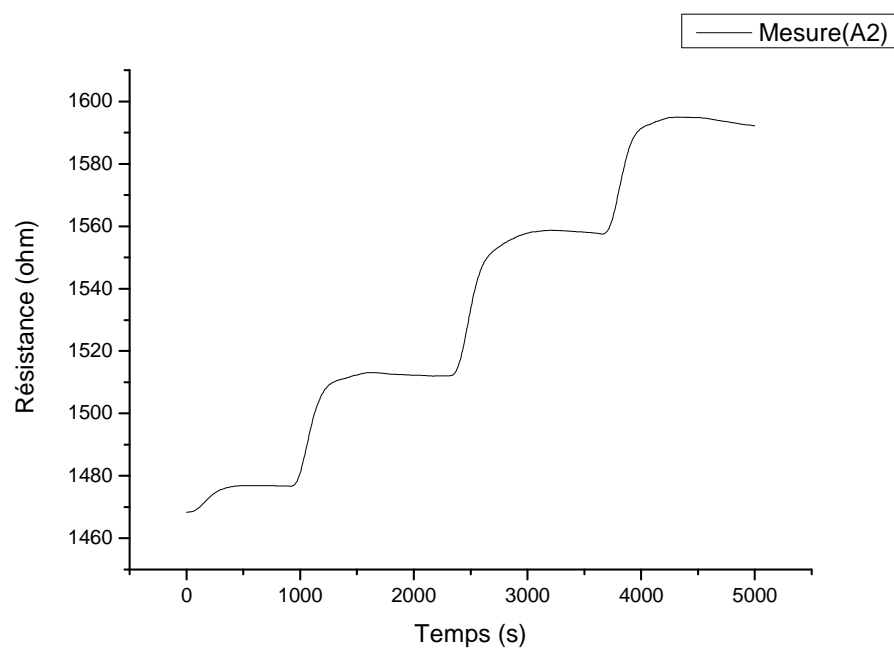


Figure 93 : Variation de la résistance dans le four en fonction du temps

Puis, une droite de régression est tracée pour avoir alpha et R_0 pour chacune des résistances (Figure 94).

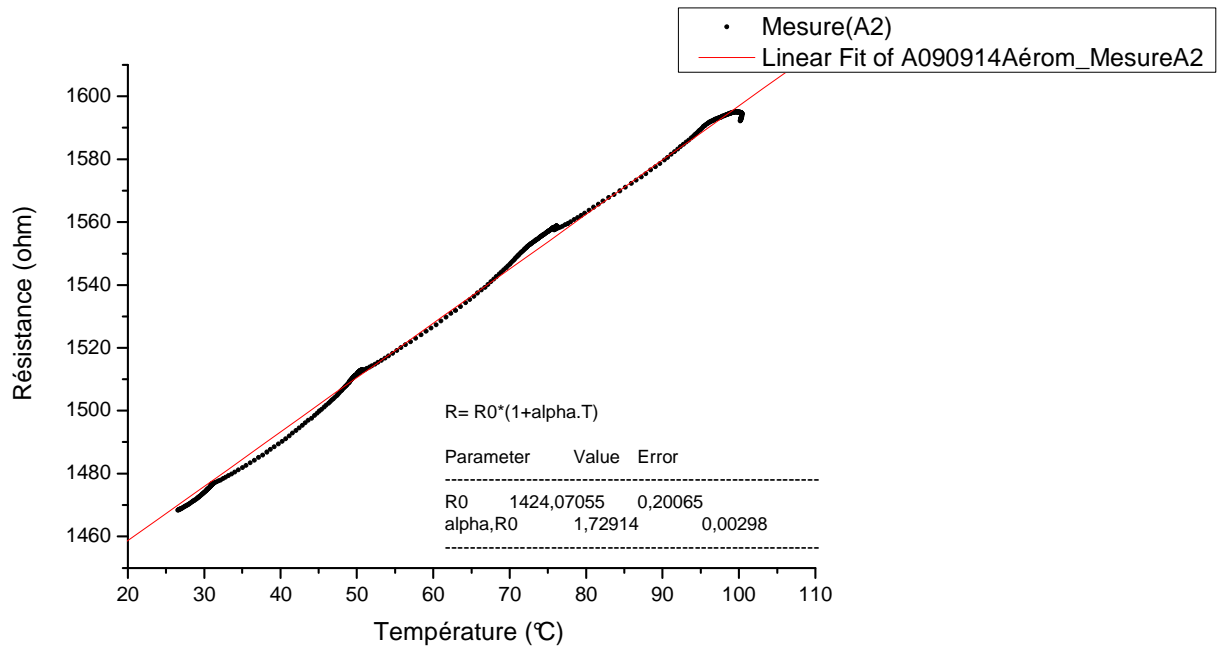


Figure 94 : Evolution de la résistance en fonction de la température

La résistance R_0 au temps $t = 0$ seconde est égale à 1424,07 ohm et le coefficient de résistance en température α est de l'ordre de $1.2 \cdot 10^{-3}/^{\circ}\text{C}$. Il existe une différence non négligeable entre la valeur connue ($3,92 \cdot 10^{-3}/^{\circ}\text{C}$) et celle mesurée. Ceci peut être du aux conditions expérimentales.

Il a été mis en évidence par caméra infrarouge que seul le motif métallique chauffe et donc la fonction d'isolant thermique de la couche ultraporeuse fonctionne de manière efficace (Figure 95 et Figure 96).



Figure 95 : Observation de la différence de température par caméra infrarouge $T_{\max} = 45^{\circ}\text{C}$

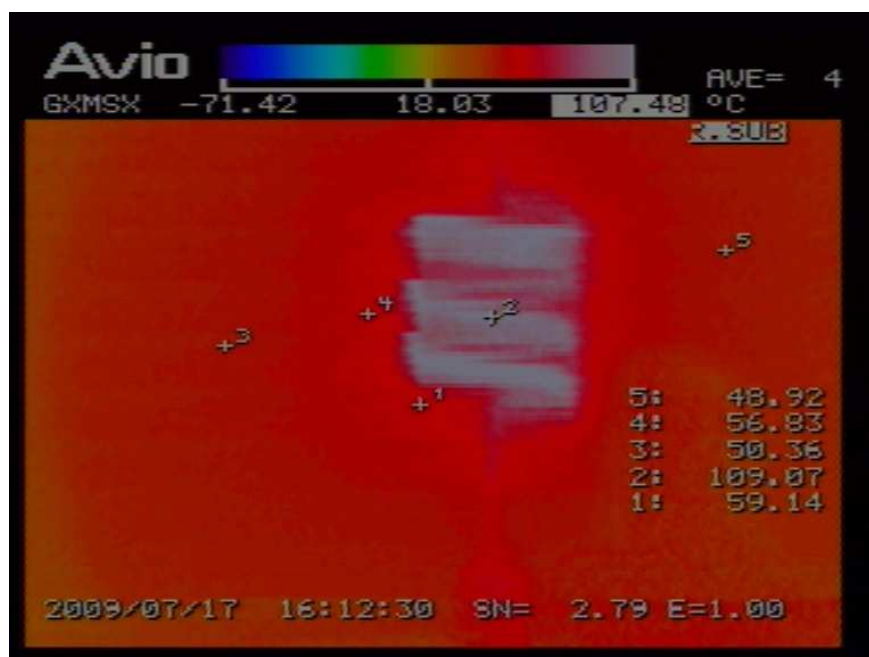


Figure 96 : Observation de la différence de température par caméra infrarouge $T_{\max} = 110^{\circ}\text{C}$

Une fois la valeur de la résistance chauffante en fonction de la température déterminée, la puissance fournie est calculée pour deux cas distincts : une résistance en Platine déposée sur

une couche ultraporeuse et une résistance Platine déposée sur du SiO₂ massif. Le résultat (Figure 97) est cohérent avec nos premières observations, la résistance déposée sur une couche ultraporeuse nécessite 1,2 fois moins de puissance pour atteindre une température de 75°C que celle déposée sur du SiO₂ massif.

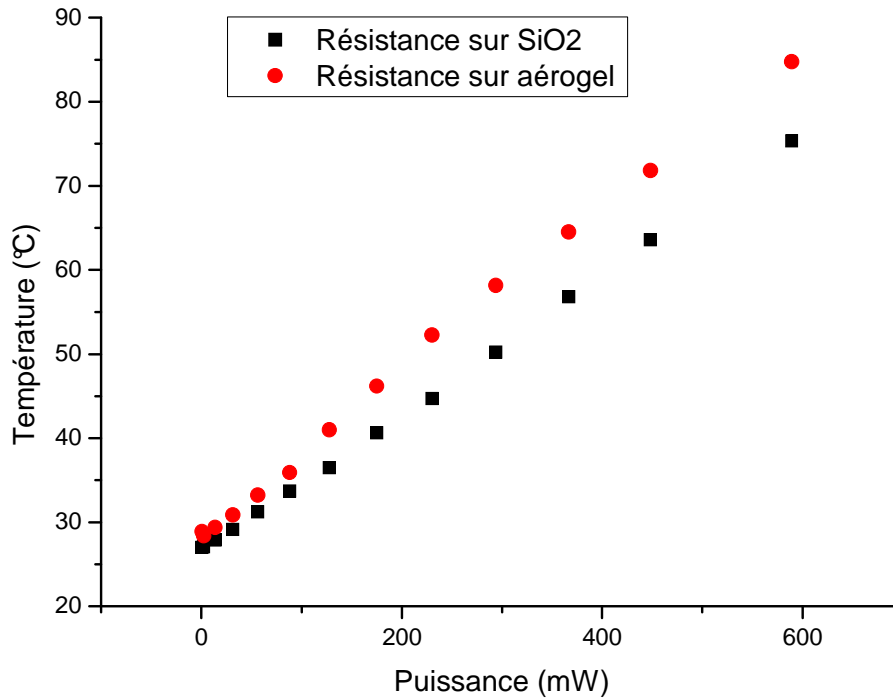


Figure 97 : Détermination de la température atteinte en fonction du substrat sur lequel est déposée la résistance

Le but de ce travail était de réaliser une structure permettant d'isoler un motif métallique de son substrat. Lorsque le courant est passé dans la résistance impliquant une augmentation de la température dans le système, il a été mis en évidence que seule ladite résistance chauffait. La couche ultraporeuse a donc bien joué son rôle d'isolant ; de nombreux travaux sont actuellement en cours dans le but d'améliorer cette isolation.



Conclusion
Générale

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre d'une interaction entre trois domaines scientifiques : la physique, la chimie et la biologie. L'objectif de cette étude était de synthétiser une couche ultraporeuse afin d'utiliser son très faible indice de réfraction dans un système optique de détection de molécules biologiques et sa très faible conductivité thermique dans un système de détection thermique.

Ces matériaux ultraporeux sont utilisés depuis de nombreuses années sous forme de monolithes, par exemple dans le domaine du spatial. Depuis le milieu des années 90, leur mise en forme en tant que couches minces a généré un nouvel intérêt pour une utilisation dans les microtechnologies.

La première étude a consisté à fabriquer un composant optique intégré type guide d'onde dont la gaine inférieure est constituée de la couche ultraporeuse déposée sur un support de verre. Le cœur du guide est une couche de polystyrène sur laquelle est gravé un réseau de diffraction. La gaine supérieure enfin est le milieu environnant. Le principe est basé sur la modification du confinement et de la propagation de la lumière injectée dans le guide grâce au réseau de diffraction par changement du milieu environnant, par exemple lors de l'adsorption de molécules à la surface du film de polystyrène.

La théorie montre que pour obtenir un capteur assez sensible, il faut que la couche ultraporeuse ait une épaisseur minimale la plus proche de 1 μm . Une grande partie de l'étude a donc porté sur la fabrication de telles couches par procédé sol-gel. La silice a été choisie pour constituer le squelette. L'objectif d'atteindre une porosité supérieure à 80% pour avoir un indice de réfraction le plus proche de 1 est possible par séchage dans des conditions hypercritiques d'un gel de silice déposé en couche. Cependant, cette technique est difficilement industrialisable et la voie du séchage classique a été choisie en y apportant plusieurs modifications pour éviter que la couche ne se densifie sous l'effet des contraintes capillaires liées à l'évaporation : fabrication de clusters de grande dimensions, traitement chimique de la surface du squelette du gel pour éviter la poursuite des réactions de condensation lors de la contraction du gel pendant le séchage. Des couches voisines de 1 μm ayant une porosité supérieure à 80% ont ainsi pu être réalisées et caractérisées.

Dans un deuxième temps, cette couche ultraporeuse a été intégrée dans une structure guidante afin de valider ce capteur pour la perception par onde guidée de molécules biologiques. Le système capteur est divisé en trois composantes : un substrat de silice ultraporeuse, un film

guidant de polystyrène et un milieu couvrant aqueux. Quatre expériences ont été réalisées sur quatre guides différents.

La première expérience a consisté à mettre en évidence l'efficacité du guide en termes de détection. Une bicouche de (PLL-CAS α) a été adsorbée sur le guide, cette adsorption se traduisant par un déplacement des angles de couplage du faisceau incident dans le film guidant par le réseau de diffraction vers des valeurs plus élevées. Les indices de réfraction effectifs des modes transverses N_{TE} et N_{TM} ont été calculés à partir de ces valeurs, à l'aide de l'équation du réseau. A un déplacement final $\Delta\alpha$ de $0,1^\circ$ correspond une augmentation de N_{TM} de 0,0015. Le guide d'onde inversé s'est donc avéré sensible à l'injection de polyélectrolytes.

Dans une deuxième expérience, nous avons effectué un dépôt alterné de Caséine et PLL, et nous sommes parvenus à la construction d'un système de six bicouches PEI-(CAS 50-PLL)₆. L'intérêt majeur de cette expérience repose sur la quantification des molécules adsorbées, par injection d'une solution de caséines α et β qui, en présence de $CaCl_2$ (50 mM), forment des micelles de 175 nm. A cette multicouche déposée correspond une épaisseur finale d_A de 62 nm environ. Les calculs réalisés ont également permis de déterminer l'indice de réfraction n_A des couches adsorbées et de constater la détection du nouveau milieu couvrant par onde évanescente.

Ensuite, une troisième expérience a mis en évidence la détection par onde guidée. En effet, le fait d'augmenter la taille des micelles de caséine en solution ($CaCl_2$ 100 mM) donne lieu à la formation de films d'épaisseur plus importante. Dans le cas présent, pour un système PEI-(CAS 100-PLL)₃, l'épaisseur calculée atteint 71 nm. On remarquera que pour déposer une épaisseur voisine de 70 nm, il est nécessaire d'adsorber plus de six bicouches pour un système PEI-(PGA-PLL) contre trois avec des micelles de caséine de 300 nm environ.

Enfin, la quatrième expérience a confirmé les résultats obtenus ainsi que la reproductibilité dans la réalisation des guides et dans leur réponse optique. Les valeurs obtenues pour les expériences 2 et 4 sont similaires car dans le cas d'un système tricouches, les épaisseurs adsorbées d_A sont respectivement de 34 nm et 38 nm.

Bien sûr, de nombreuses améliorations dans le procédé sont encore nécessaires pour assurer une bonne reproductibilité de fabrication du capteur puisque de très nombreux échantillons ont dû être réalisés pour en avoir seulement quatre qui ont fonctionné. De plus, d'autres expériences en modifiant le milieu environnant doivent être menées pour complètement caractériser ce capteur. Toutefois, cette étude montre qu'avec un tel capteur il est possible de détecter des molécules biologiques et ce, avec des seuils très bas puisque la variation d'indice détectable est de 10^{-4} .

Une autre propriété particulière des couches ultraporeuses est qu'elles sont très mauvaises conductrices de chaleur. Cette caractéristique a été exploitée dans les domaines où l'on souhaite isoler thermiquement deux corps. Dans le cas de microsystèmes thermiques, objet de la deuxième étude, l'objectif principal était de pouvoir remplacer une technologie existante basée sur le dépôt d'un système chauffant sur des micropiliers laissant une lame d'air isolante avec le support. Les couches ultraporeuses type aérogels de silice étant connues pour offrir une meilleure isolation thermique que l'air, nous avons décidé de les utiliser comme isolants. Le dépôt d'un motif métallique sur une couche ultraporeuse elle-même déposée sur un substrat de silicium oxydé a été réalisé. Des mesures de résistances en température ainsi que l'observation par caméra infrarouge des phénomènes se produisant au sein même de la structure ont révélé l'efficacité du système. En effet, il est possible de fournir une énergie 1,2 fois moins importante au système pour que celui-ci atteigne la température de 75°C comparé à un système où la résistance est déposée sur du SiO₂.

Les perspectives pour ces deux types d'applications sont vastes, étant donné l'intérêt croissant des industriels pour la miniaturisation.

Ainsi, pour la recherche biologique fondamentale, tant au niveau des molécules individuelles ou des groupes de molécules opérant à la surface des cellules, et pour la recherche visant à développer des biocapteurs de diagnostic et des biomatériaux, l'utilisation d'un guide d'onde inversé présente de fortes potentialités, de par sa sensibilité accrue.

Il a déjà été démontré qu'il est intéressant de modifier les propriétés de surface d'un matériau par le dépôt de multicouches de polyélectrolytes. Ce procédé est simple et applicable à différents types de substrats. Pour cela, il est nécessaire de connaître les paramètres opto-géométriques des films adsorbés, et la spectroscopie par guide d'onde in situ se révèle être un outil extrêmement précieux. L'épaisseur des films est fonction de la nature des polyélectrolytes, du milieu et du pH, les expériences à venir devront être basées sur la variation de la concentration et du type d'espèces adsorbées, et ce, dans l'optique de mesurer des épaisseurs plus importantes. Il pourrait s'avérer intéressant de coupler cette technique de détection à l'ellipsométrie ou à la microbalance de quartz pour confirmer les résultats obtenus.

Les caséines forment des micelles avec le phosphate de calcium amorphe. Les applications biomédicales de ces protéines sont liées à cette propriété car les caséines diminuent le nombre de caries dentaires et facilitent la reminéralisation de l'émail en formant un film limitant la diffusion de ces ions. Des études récentes ont montré que la caséine incorporée dans des multicouches polyélectrolytes conserve sa capacité à lier les ions calcium [79].

Quant aux travaux sur l'isolation thermique de microsystèmes de chauffage, de nouveaux systèmes ont été mis en place, variant les formes des motifs de résistance en créant par exemple des motifs circulaires afin de perdre le minimum d'énergie ou proposant une technologie de mise en forme améliorée.



Références
Bibliographiques

- [1] R. Horvath, L. R. Lindvold, N. B. Larsen, *Applied Physics B* **2002**, *74*, 383.
- [2] S. S. Prakash, C. J. Brinker, A. J. Hurd, *Journal of Non-Crystalline Solids* **1995**, *190*, 264.
- [3] M. Ebelmen, *Compt. Rend. Acad. Sci.* **1847**, *25*, 854.
- [4] Schott-Glaswerke, <http://www.schott.com/french/index.html>.
- [5] S. S. Kistler, *Nature* **1931**, *227*, 741.
- [6] S. J. Teichner, **1960**.
- [7] C. J. Brinker, G. W. Scherrer, *Sol-gel science: The physics and chemistry of sol-gel processing*, **1990**.
- [8] D. M. Smith, R. Deshpande, C. J. Brinker, *Better Ceramics Through Chemistry V* **1992**, *271*, 567.
- [9] B. Mandelbrot, *Les objets fractals*, **1999**.
- [10] J. Hammersley.
- [11] S. Sallard,
- [12] R. Aelion, A. Loebel, F. Eirich, *Journal of American Chemical Society* **1950**, *72*, 5705.
- [13] H. Schmidt, H. Kaiser, L. L. Hench, D. R. Ulrich, *Science of Ceramic Chemical Processing* **1986**, *87*.
- [14] P. H. Tewari, A. J. Hunt, K. D. Lofftus, *Aerogels, Eds. J. Fricke* **1986**, 31.
- [15] R. Vacher, T. Woignier, J. Pelous, *Physical Review B* **1988**, *37*, 6500.
- [16] K. C. Chen, T. Tsuchiya, J. D. Mackenzie, *J. Non-Cryst. Solids* **1986**, *81*, 227.
- [17] P. B. Wagh, R. Begag, G. M. Pajonk, A. V. Rao, D. Haranath, *Mat. Chem. and Phys.* **1999**, *57*, 214.
- [18] R. Morrison, R. Boyd, *Organic chemistry* **1970**.
- [19] E. J. A. Pope, J. D. Mackenzie, *J. Non-Cryst. Solids* **1986**, *87*, 185.
- [20] C. J. Brinker, *J. Non-Cryst. Solids* **1988**, *100*, 31.
- [21] R. K. Iler, in *The chemistry of silica* (Ed.: J. W. Sons), **1979**, pp. 462.
- [22] C. J. Brinker, K. D. Keefer, D. W. Schaefer, C. S. Achley, *J. Non-Cryst. Solids* **1982**, *48*, 47.
- [23] A. V. Rao, S. D. Bhagat, *Solid State Sciences* **2004**, *6*, 645.
- [24] N. Hüsing, U. Schubert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 22.
- [25] A. H. Boonstra, T. N. M. Bernards, *J. Non-Cryst. Solids* **1988**, *105*, 207.
- [26] W. Cao, A. J. Hunt, *J. Non-Cryst. Solids* **1994**, *176*, 18.
- [27] M. Stolarski, J. Walediewski, M. Steininger, B. Pniak, *Appl. Cat. A* **1999**, *177*, 139.
- [28] S. Haereid, Université de Trondheim **1993**.
- [29] R. A. Assink, B. D. Kay, *J. Non-Cryst. Solids* **1988**, *99*, 359.
- [30] G. W. Sherer, *J. Non-Cryst. Solids* **1989**, *18*.
- [31] A. A. Vankatewara, G. M. Pajonk, N. N. Parvathy, *Journal of Sol Gel Science and Technology* **1994**, *3*, 205.
- [32] Y. Masmoudi, Ecole des Mines de Paris (Paris), **2006**.
- [33] R. Deshpande, D. M. Smith, C. J. Brinker, *Chem. Abstr.* **1995**, *122*, 171104b.
- [34] M. A. Einarsrud, S. Haereid, *Chem. Abstr.* **1993**, *118*, 62629a.
- [35] C. J. Brinker, A. J. Hurd, *J. Phys. III France* **1994**, *4*, 1231.

- [36] CERTECH, Région Wallone.
- [37] P. Etienne, Université Montpellier 2 **1993**.
- [38] S. Haereid, Université de Trondheim **1993**.
- [39] J. Phalippou, L. Kocon, *Techniques de l'ingénieur*, J2231.
- [40] G. Pajonk, *Journal of Non-Crystalline Solids* **1998**, 225, 307.
- [41] A. Emmerling, R. Petricevic, A. Beck, P. Wang, H. Scheller, J. Fricke, *Journal of Non-Crystalline Solids* **1995**, 185, 240.
- [42] T. M. Tillotson, L. W. Hrubesh, *J. Non-Cryst. Solids* **1992**, 145, 44.
- [43] H. Yokogawa, M. Yokoyama, *Journal of Non-Crystalline Solids* **1995**, 186, 23.
- [44] R. Horvath, H. C. Pedersen, F. J. G. Cuisinier, *Applied Physics Letters* **2006**, 88, 111102.
- [45] J. A. Ruffner, P. G. Clem, B. A. Tuttle, C. J. Brinker, C. S. Sriram, J. A. Bullington, *Thin Solid Films* **1998**, 332, 356.
- [46] L. W. Hrubesh, R. W. Pekala, *J. Mater. Res.* **1994**, 9, 731.
- [47] X. Lu, R. Caps, J. Fricke, C. T. Alviso, R. W. Pekala, *J. Non-Cryst. Solids* **1995**, 188, 226.
- [48] S. Q. Zeng, A. Hunt, R. Greif, *J. Non-Cryst. Solids* **1995**, 186, 264.
- [49] C. Langlais, S. Klarsfld, *Techniques de l'ingénieur : Génie énergétique* **1997**, [BE 9860].
- [50] A. Boudrioua, *Optique intégrée*.
- [51] M. Born, E. Wolf, *Principles of Optics*, Cambridge, **1999**.
- [52] L. Ward, *The Optical Constant of Bulk Materials and Films*, New York, **1988**.
- [53] D. Marcuse, *Bell Syst. Tech. J.* **1969**, 48, 3187.
- [54] T.-N. Ding, E. Garmin, *Appl. Opt.* **1983**, 22, 3177.
- [55] D. Marcuse, *Theory of Dielectric Optical Waveguides*, New York, **1991**.
- [56] E. j. Murphy, *Integrated Optical Circuits and Components, Design and Applications*, New York, **1999**.
- [57] H. Nishihara, M. Haruma, T. Suhara, *Optical Integrated Circuits*, New York, **1989**.
- [58] P. K. Tien, R. Ulrich, *J. Opt. Soc. Am.* **1970**, 60, 1325.
- [59] P. K. Tien, *Reviews of Modern Physics* **1977**, 49, 361.
- [60] A. Yariv, *IEEE J. of Quantum Electronics* **1973**, 9, 919.
- [61] B. Vincent, Université de Metz (Metz), **2003**.
- [62] R. G. Hunsperger, *Integrated Optic : Theory and Technology*, New York, **1985**.
- [63] C. M. Hanson, K. N. Sweetser, S. N. Frank, *Texas Instrum. Tech. J.* **1994**, 11, 2.
- [64] C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-Gel science*, New- York, **1990**.
- [65] H. Marsmann, *Oxygen-17 and Silicon-29NMR Spectroscopy*, Berlin, **1981**.
- [66] C. DEFRANOUX, J.-P. PIEL, F. BERNOUX, P. BOHER, J.-L. STEHLÉ, J.-H. LECAT, B. CASTELLON, *Techniques de l'ingénieur* **2003**, R6490.
- [67] P. Llewellyn, J. Rouquerol, L. Luciani, R. Denoyel, F. Rouquerol, *Techniques de l'ingénieur* **2003**, P1050.
- [68] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, 60, 309.

- [69] V. Rouessac, R. Coustel, F. Bos, J. Durand, A. Ayrat, *Thin Solid Films* **2006**, *495*, 232.
- [70] G. Meyer, N. Amer, *Appl. Phys. Lett.* **1988**, *53*, 2400.
- [71] J. C. Rivoal, C. Frétiigny, *Techniques de l'ingénieur, R 1* 394.
- [72] J. Vörös, J. J. Ramsden, G. Csucs, I. Szendr, S. M. D. Paul, M. Textor, N. D. Spencer, *Biomaterials* **2002**, *23*, 3699.
- [73] C. Picart, C. Gergely, Y. Arntz, J.-C. Voegel, P. Schaaf, F. J. G. Cuisinier, B. Senger, *Biosensors and Bioelectronics* **2004**, *20*, 553.
- [74] N. Skivesen,
- [75] F. Höök, J. Vörös, M. Rodahl, R. Kurrat, P. Böni, J. J. Ramsden, M. Textor, N. D. Spencer, P. Tengvall, J. Gold, B. Kasemo, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **2002**, *24*, 155.
- [76] R. Horvath, H. C. Pedersen, N. Skivesen, C. Svanberg, N. B. Larsen, *J. Micromech. Microeng.* **2005**, *15*, 1260.
- [77] R. E. Kunz, *Sensors and Actuators B* **1997**, *38-39*, 13.
- [78] H.M. Farrell Jr., E.L. Malin, E.M. Brown, P.X. Qi, *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2006**, *11*, 135.
- [79] Lilianna Szyk-Warszyn' ska, Csilla Gergely, Ewelina Jarek, Frédéric Cuisinier, Robert P. Socha, P. ski, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **2009**, *343*, 118.
- [80] C. Holt, *Advanced Dairy Chemistry* **1997**, 233.
- [81] E. Caderas de Kerleau, Laboratoire Bio-Santé et Nanoscience, Montpellier, **2008**.
- [82] K. Tiefenthaler, W. Lukosz, *J. Opt. Soc. Am. B* **1989**, *6*.
- [83] H. Microvacuum Ltd.
- [84] R. Horvath, H. C. Pedersen, N. Skivesen, D. Selmeczi, N. B. Larsen, *Applied Physics Letters* **2005**, *86*, 071101.
- [85] F. Meyer, Université Louis Pasteur (Strasbourg), **2006**.
- [86] J. J. Ramsden, Y. M.Lvov, G.Decher, *Thin Solid Films* **1995**, *254*, 246.
- [87] Y. Lvov, K. Ariga, M. Onda, I. Ichinose, T. Kunitake, *Colloids and Surfaces A* **1999**, *146*, 337.
- [88] G. Ladam, C. Gergely, B. Senger, G. Decher, J. C. Voegel, P. Schaaf, F. J. Cuisinier, *Biomacromolecules* **2000**.
- [89] G. Decher, *Science* **1997**, *277*, 1232.
- [90] F. Bissuel, UM2 (Montpellier), **1996**.
- [91] R. Horvath, J.Voros, R.Graf, G. Fricsovszky, M. Textor, *Applied Physics B* **2001**, *72*, 441.
- [92] R. Horvath, G. Fricsovszky, E. Papp, *Biosensors and Bioelectronics* **2003**, *18*, 415.
- [93] C. Picart, G. Ladam, B. Senger, J.-C. Voegel, P. Schaaf, F. J. G. Cuisinier, C. Gergely, *Journal of Chemical Physics* **2001**, *115*, 1086.
- [94] C. Picart, C. Gergely.
- [95] R. Horvath, K. Cottier, H. C. Pedersen, J. J. Ramsden, *Biosensors and Bioelectronics* **2008**, *24*, 799.

Elaboration et caractérisation de films ultraporeux de silice par voie sol-gel – Application à des systèmes de biodétection et de microchauffage

Dans ce travail, des couches ultraporeuses de silice avec de très faibles indices de réfraction (1,1-1,2) et des épaisseurs de l'ordre du micromètre sont préparées et intégrées à deux systèmes de capteurs pour des applications distinctes. La synthèse de la solution initiale est optimisée à partir du procédé sol-gel classique en deux étapes. En raison de sa forte porosité, la couche déposée présente deux propriétés remarquables : un bas indice de réfraction et une faible conductivité thermique. Notre étude est fondée sur la mise en place de deux systèmes : un guide d'onde optique à symétrie inversée et un microsystème de chauffage.

Le principe de réalisation du guide d'onde à symétrie inversée réside sur un empilement de trois couches avec une couche centrale à plus haut indice de réfraction que les milieux qui l'entourent. La particularité de ce guide provient du fait que l'indice du milieu inférieur (couche ultraporeuse) est plus faible que celui du milieu supérieur. Dans une application de construction d'un film multicouche type polyelectrolyte/protéine et afin de tester la profondeur de détection du champ évanescent, des multicouches de poly-L-lysine et caséines sont adsorbées à la surface du guide. A partir de la variation de l'indice de réfraction effectif, il est possible de déterminer la masse de biomolécules déposées et de montrer la sensibilité accrue par ce système.

Dans la deuxième application de la couche ultraporeuse, la technologie du microsystème de chauffage repose sur l'intégration de cette couche entre une résistance métallique et son substrat. Il est mis en évidence que cet ajout permettait une meilleure concentration de l'énergie fournie.

MOTS-CLES : Procédé sol-gel, couche ultraporeuse, guide d'onde à symétrie inversée, multicouches, microsystème de chauffage

Development and characterization of ultraporous silica films by sol-gel route _ Application to biodetection and microwave heating devices

In this work, ultraporous silica layers with very low refractive indices (1,1-1,2) and thicknesses about one micrometer are prepared and integrated to two systems of sensors for different applications. The synthesis of the initial solution is optimized from the sol-gel standard two steps. Due to its high porosity, the deposited layer has two remarkable properties : low refractive index and low thermal conductivity. Our study is based on the establishment of two systems : a reverse symmetry waveguide and an heating microsystem.

The achievement principle of the reverse symmetry waveguide is based on a stack of three layers with a central layer with higher refractive index than the surrounding media. The particularity of this guide is due to the index of the lower middle (ultraporous layer) which is lower than the upper middle. In an application to build a multilayer film type polyelectrolyte / protein and to test the depth of evanescent field sensing, poly-L-lysine and caseins multilayers are adsorbed on the waveguide surface. From the variation of the effective refractive index, one can determine the mass of biomolecules deposited and we show the sensitivity of this system.

In the second application of the ultraporous layer, the technology of heating microsystem is based on the integration of this layer between metal resistance and its substrate. It is highlighting that this addition allows a better concentration of energy supplied.

KEYWORDS : Sol-gel process, ultraporous film, reverse symmetry waveguide, polyelectrolytes multilayers, micro-heating devices

DISCIPLINE : Physique des matériaux

Université Montpellier II – Sciences et techniques du Languedoc

Groupe d'Etude des Semi-conducteurs – Matériaux Hybrides et Nanostructurés

(UMR 5650 CNRS - UMII)

Place Eugène Bataillon, CC074

34095 Montpellier cedex 5

France