



Elaboration et caractérisation d'un vernis antireflet sol-gel innovant pour application dans les systèmes d'écrans embarqués en aéronautique

Mickael Boudot

► To cite this version:

Mickael Boudot. Elaboration et caractérisation d'un vernis antireflet sol-gel innovant pour application dans les systèmes d'écrans embarqués en aéronautique. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2014. Français. <NNT : 2014PA066387>. <tel-01165001>

HAL Id: tel-01165001

<https://theses.hal.science/tel-01165001v1>

Submitted on 18 Jun 2015

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.



HAL Authorization

THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE

Spécialité : Physique et Chimie des Matériaux (Ecole doctorale 397)

Présentée par

M. Mickaël BOUDOT

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR de L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE

Sujet de thèse :

Elaboration et caractérisation d'un vernis antireflet sol-gel innovant pour application dans les systèmes d'écrans embarqués en aéronautique.

Soutenance prévue le 15 Décembre 2014 devant le jury composé de :

Mme Bénédicte LEBEAU
M. Stéphane PAROLA
M. Philippe BELLEVILLE
M. Franck LAUNAY
M. David Grosso
M. Vincent Gaud

Directrice de Recherche, CNRS
Professeur, ENS Lyon
Directeur de Recherche, CEA
Professeur, UPMC
Professeur, UPMC
PDG, Polyrise SAS

Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur
Directeur de thèse
Encadrant

Table des matières

Introduction	7
Chapitre I : La chimie sol gel et les dépôts par voie liquide	11
I.1. Principe de la chimie sol gel	12
I.2. Auto-assemblage et matériaux sol gel mésostructurés	14
I.3. Auto-assemblage induit par évaporation	16
I.4. Dépôt en voie liquide par trempage retrait « dip coating »	18
I.4.a. Principe du « dip coating »	18
I.4.b. Influence de la vitesse de retrait	19
I.5. « Dip coating » en accélération et gradient de fonctionnalité	22
I.5.a. Aspect théorique du dépôt en accélération	22
I.5.b. Exemples de matériaux à gradient de propriété	28
I.5.c. Conclusion	32
I.6. Conclusion	32
Chapitre 2 : Synthèse de films minces inorganiques antireflets sur substrat polymère (Projet AVATAR)	33
II.1. Antireflets et couches bas indices	34
II.1.a. Antireflet à gradient d'indice de réfraction	34
II.1.b. Antireflet à interférences destructives	38
II.1.c. Antireflet par voie sol gel	40
II.1.d. Matériaux sol gel pour revêtement antireflet	42
II.1.e. Conclusion	45
II.2. Projet AVATAR	46
II.2.a. Polariseur des écrans Thalès	46
II.2.b. Cahier des charges du projet et choix du système anti réfléchitif	48
II.2.c. Conclusion	50
II.3. Synthèse de films mésoporeux de silice par traitement ammoniacal	51
II.3.a. Détails expérimentaux	52
II.3.b. Optimisation des conditions du traitement en vapeurs d'ammoniacal	55
II.3.c. Influence du temps de traitement sur la porosité des films S5M5-N	58
II.3.d. Influence du temps de traitement sur la porosité des films S10-N	64
II.3.e. Proposition de mécanismes induits par traitement en vapeur d'ammoniacal	67
II.3.f. Résistance à l'abrasion	68

II.3.g. Propriétés optiques et résistance des films sur substrat de PMMA	71
II.3.h. Conclusion	74
II.4. Antireflet bicouche sur polariseur	75
II.4.a. Polariseur et couche bas indice	75
II.4.b. Bicouche, performances optiques et mécaniques	76
II.4.c. Conclusion	80
II.5. Conclusion	80
Chapitre 3 : Etude des phénomènes d'adsorption, désorption et de diffusion dans les matériaux mésoporeux.....	81
III.1. Condensation et stabilisation d'eau à l'aide de molécules d'alcool dans des mésopores hydrophobes	82
III.1.a. Détails expérimentaux.....	83
III.1.b. Caractérisations structurales des films	85
III.1.c. Etude de la co-adsorption d'eau et d'éthanol	87
III.1.d. Conclusion	102
III.2. Observation aux interfaces de la diffusion de l'eau à l'intérieur de xérogels de silice par ellipsométrie environnementale	103
III.2.a. Détails expérimentaux.....	104
III.2.b. Prise en eau des xérogels suivie par ellipsométrie	105
III.2.c. Cinétiques d'adsorption d'eau dans les xérogels, discussion.....	110
III.2.d. Conclusion	114
III.3. Conclusion	115
Chapitre 4 : Films minces nanostructurés : Autres applications.....	117
IV.1. Mise en mouvement de substrats souples à l'aide de films minces de silice induite par variation d'humidité relative.....	118
IV.1.a. Détails expérimentaux	118
IV.1.b. Caractérisations structurales des films déposés sur wafer de silicium.....	120
IV.1.c. Observations macroscopiques des films déposés sur substrat de Kapton	121
IV.1.d. Conclusion	128
IV.2. Synthèse de couches minces de quartz nanostructurées.....	129
IV.2.a. Synthèse et caractérisation de couches minces de quartz supportées sur nanofils de silicium.....	129
IV.2.b. Conclusion	133
III.3. Synthèse de films minces nanostructurés de titanate de baryum.....	134
IV.3.a. Synthèse hydrothermale de films mésostructurés de BaTiO ₃	134

IV.3.b. Synthèse sol gel de films mésostructurés de BaTiO ₃	139
III.4. Conclusion	141
Conclusion	143
Références Bibliographiques	147
Annexe 1 : Description des techniques de caractérisation.....	159
A.1. FEG-SEM et MEB	159
A.2. Diffraction des rayons X	159
A.3. Ellipsométrie spectroscopique	160
A.4. Analyses mécaniques	161
A.5. Diffraction des rayons X aux petits angles à incidence rasante (GI-SAXS).....	162
A.6. Mesures de réflectance.....	162
Annexe 2 : Articles publiés	163

INTRODUCTION

La réalisation de couches minces par voie sol gel c'est-à-dire avec des épaisseurs comprises entre la dizaine de microns et la centaine de nanomètres représente aujourd'hui un domaine en pleine effervescence tant du point de vue de la recherche qu'elle suscite au niveau de la science des matériaux que des applications pour l'industrie qui en découlent. Selon la nature chimique et la structure du matériau que ce soit à l'échelle nanométrique ou macroscopique, ces films minces peuvent conférer des propriétés fonctionnelles ou esthétiques qui sont étudiées et utilisées dans des domaines aussi différents que l'environnement, l'énergie, la santé, l'automobile, l'électronique ou l'optique *etc.*

Le sujet principal de cette thèse a trait aux films minces sol gel et plus particulièrement à leur utilisation comme antireflet pour les écrans embarqués en aéronautique. A l'intérieur d'un cockpit d'avion, le pilote a une grande quantité d'informations à disposition qu'il doit sans cesse vérifier et traiter. A l'heure du numérique, la plupart de ces informations sont fournies par l'intermédiaire d'écrans lumineux comme on peut le voir sur la Figure Intro.1. Aujourd'hui, ces écrans sont pour la plupart basés sur une technologie LCD et seront très certainement supplantés prochainement par la technologie OLED. En effet, cette dernière permettra de regrouper les différents écrans actuels en un seul dispositif d'affichage de grande taille. Néanmoins, quel que soit le type d'affichage lumineux employé, leur lecture doit être optimale pour le pilote. Cela s'avère extrêmement difficile si de nombreux reflets en provenance des affichages lumineux viennent perturber la visibilité du pilote et brouiller l'information. L'utilisation d'antireflet appliqué aux écrans devient alors indispensable.



Figure Intro.1. Photographie du tableau de bord d'un Airbus A380 et illustration de réflexions lumineuses à la surface d'un affichage lumineux.

Le premier chapitre de ce manuscrit de thèse revient sur le principe de la synthèse sol gel et son utilisation pour la réalisation de films minces mésostructurés ou denses. Nous verrons aussi de manière approfondie le procédé de « dip coating » (trempage retrait) utilisé pour mettre en forme des couches minces de gel à partir de solutions et les dernières innovations associées à cette technique pour réaliser des films à gradient de fonctionnalité.

En somme, ce premier chapitre pose les bases techniques et chimiques générales qui ont été exploitées au cours de la thèse.

Cette thèse s'inscrit dans le projet industriel Rapid-DGA nommé AVATAR (Amélioration des Visualisations Avioniques par Traitement Anti-Reflet Sol-Gel) où Polyrise est le porteur de projet et Thales Avionics, le CEA/Le Ripault et le LCMCP sont des partenaires. L'objectif de ce projet est d'apporter une nouvelle solution antireflet en contact direct avec l'écran LCD et qui représenterait simplement une couche supplémentaire du mille-feuilles qui compose un écran LCD. Cette couche anti réfléchive venant en remplacement du verre traité antireflet qui recouvre actuellement la surface des affichages lumineux. Les problématiques associées au projet AVATAR sont liées en majorité au substrat utilisé, à savoir le polariseur externe des écrans LCD qui est lui-même constitué d'un empilement de couches de différents polymères. En effet, sa nature chimique organique et sa thermo-sensibilité ont imposé de travailler tout particulièrement les aspects d'adhésion à l'interface entre substrat et couche mince ainsi que la mise en place d'un procédé efficace et optimal pour la nano-structuration et le durcissement des couches sol gel à basse température.

Dans le chapitre 2, après un bref rappel bibliographique sur les antireflets, sont présentés les résultats obtenus au cours de la thèse concernant la partie du projet dont nous étions responsables, à savoir la fabrication d'une couche sol gel optique à faible indice de réfraction. Nous verrons tout d'abord l'étude portant sur la synthèse de films hydrophobes à faibles indices de réfraction grâce à un traitement en vapeur d'ammoniaque à température ambiante. Ensuite, les premiers essais issus de la phase de prototypage, mettant en commun les résultats des travaux de thèse ainsi que ceux effectués avec les partenaires, pour fabriquer le système anti réfléchif au complet sont présentés en fin de chapitre.

Si la chimie sol gel permet la fabrication de revêtements fonctionnels pour l'optique grâce à la très bonne maîtrise qu'elle autorise au niveau des procédés de mise en forme et de structuration à l'échelle nanométrique, elle offre aussi une large gamme de compositions chimiques et de propriétés physico-chimiques dont certaines font l'objet de travaux menés en parallèle de la thèse.

Une des spécificités de la chimie sol gel est la possibilité de réaliser relativement facilement des matériaux hybrides mixant les propriétés physico-chimiques des familles de matériaux inorganiques et organiques, ce qui donne naissance à de tous nouveaux matériaux aux propriétés innovantes. La fabrication de matériaux hybrides permet en particulier de travailler les interfaces des matériaux sol gel pour qu'ils puissent interagir avec leur milieu comme c'est le cas pour des applications dans la dépollution ou la détection. L'hydrophobisation des surfaces et leur texturation par voie sol gel est aussi un domaine de recherche très actif pour développer des surfaces super hydrophobes, anticontamination, anti-trace etc.

Dans la première partie du chapitre 3, nous avons réalisés des films minces mésostructurés hydrophobes et nous nous sommes penchés sur le mouillage par l'eau de ces surfaces hydrophobes avec la volonté de remplir ses nano-cavités hydrophobes avec de l'eau par condensation capillaire. La stratégie consistant à travailler à la fois la chimie de surface des films et la composition gazeuse de l'atmosphère servant à l'adsorption d'eau est décrite ainsi que les différents paramètres rentrant en jeu pour stabiliser une phase liquide d'eau dans des mésopores hydrophobes.

Dans la seconde partie de ce même chapitre, une étude portant sur l'observation de la diffusion d'eau à l'intérieur cette fois-ci de monolithes de sol gel mésoporeux et hydrophiles par ellipsométrie *in situ* est présentée.

Un autre aspect largement étudié des couches minces concerne leurs caractéristiques mécaniques. C'est la microélectronique qui a permis le développement de ce domaine de recherche notamment pour caractériser les couches minces diélectriques utilisées comme couches isolantes dans les processeurs.

L'aspect mécanique des films minces inorganiques est abordé une première fois dans le manuscrit de thèse lors de la fabrication des revêtements antireflets par traitement ammoniacal au cours du chapitre 2 afin de déterminer leur résistance mécanique face à l'abrasion et la rayure.

Dans le dernier chapitre, nous nous sommes intéressés à l'évolution des propriétés mécaniques des films minces en fonction de leur environnement. Pour cela, nous avons réalisé des dépôts sol gel sur substrat polymérique souple dans l'objectif de mettre en évidence macroscopiquement l'évolution des contraintes mécaniques au sein du matériau inorganique en fonction de l'humidité relative.

Dans ce même chapitre 4, sont aussi brièvement rapportées deux études ayant pour but la synthèse sol gel de films piézoélectriques supportés sur nanofils de silicium et de films mésostructurés ferroélectriques à base de quartz et titanate de baryum respectivement qui illustrent à nouveau toute la richesse de la chimie sol gel.



CHAPITRE I :

LA CHIMIE SOL GEL ET LES DEPOTS PAR VOIE LIQUIDE

L'objet de cette thèse est la préparation par voie sol gel de films minces inorganiques mésoporeux, leur optimisation et leur caractérisation en lien avec différentes applications comme vu précédemment dans l'introduction. Cet objectif requiert la compréhension des phénomènes liés à la chimie sol gel, au procédé d'auto-assemblage de tensio-actifs ainsi qu'une bonne maîtrise des procédés de dépôt par voie liquide. La description de ces différents aspects de chimie et de procédés, nécessaires à la synthèse sol gel de films minces, est abordée dans ce chapitre.

I.1. Principe de la chimie sol gel

Le procédé sol gel permet la formation d'oxydes métalliques par polymérisation inorganique de précurseurs moléculaires en solution tels que des sels métalliques ou des alcoxydes de métal. Ces synthèses sont généralement réalisées en milieux hydro-alcoolique ou aqueux à température ambiante ou dans des conditions hydrothermales. Au cours de cette thèse, nous nous sommes attachés à travailler dans les conditions les plus simples possibles, c'est-à-dire en milieu hydro-alcoolique et à température ambiante. Le procédé sol gel repose sur deux étapes fondamentales qui sont l'hydrolyse et la condensation comme le montre la Figure I.1.

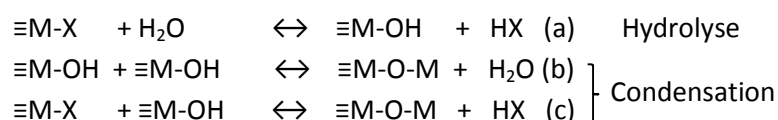


Figure I.1. Equations de réaction du procédé sol gel: (a) hydrolyse, (b) condensation par oxolation, (c) condensation par alcoxolation.

Les précurseurs utilisés ont pour formule générale MX_n ($\text{M} = \text{Si}, \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Al}, \dots$) avec n la valence du métal M et X un groupe facilement hydrolysable, typiquement un atome de chlore ou un groupement alcoxyde ($-\text{OR}$). Les précurseurs utilisés lors de cette thèse ont été principalement des alcoxydes de silicium tels que le méthyltriéthoxysilane (MTEOS) ou le tétraéthoxysilane (TEOS); seul ce dernier cas de figure sera discuté comme exemple par la suite. Lors de l'étape d'hydrolyse (Figure I.1.a), le groupement X ($-\text{OCH}_2\text{CH}_3$) est substitué en présence d'eau par un groupe hydroxyle avec la formation d'éthanol comme second produit d'hydrolyse. La fonction hydroxyle portée par le site métallique peut alors se lier lors de l'étape de condensation à un autre site métallique pour créer une liaison oxo. Deux réactions différentes sont possibles pour la formation de ces ponts intermétalliques. La première, l'oxolation, met en jeu deux sites hydroxylés avec régénération d'eau (Figure I.1.b). La seconde, l'alcoxolation, voit réagir un site hydroxylé avec un site portant encore un groupement alcoxyde donnant cette fois-ci un alcool comme sous-produit (Figure I.1.c). Les cinétiques des deux étapes d'hydrolyse et de condensation dépendent des conditions de synthèse (précurseurs, solvant, pH, concentration, force ionique, etc ...) et conduisent à différentes structures moléculaires.¹

Généralement les étapes d'hydrolyse et condensation sont catalysées via des réactions acido-basiques où les intermédiaires réactionnels font intervenir des groupements Si-OH_2^+ ou Si-O^- respectivement lors de catalyses acide ou basique. Les cinétiques sont alors dépendantes du pH du milieu. On observe pour le cas du TEOS, sur la Figure I.2, que les cinétiques minimales sont obtenues à pH 7 (pH neutre) et pH 2 (point de charge nulle de la silice) respectivement pour les réactions d'hydrolyse et de condensation.

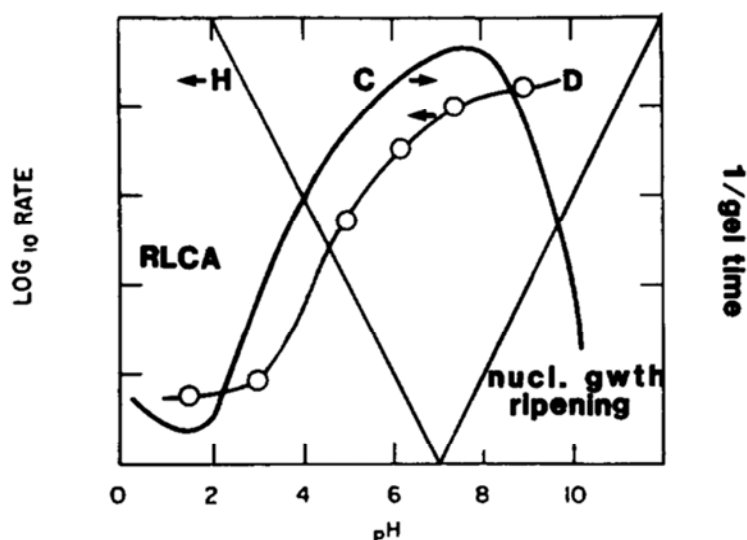


Figure 1.2. Cinétiques d'hydrolyse (H), condensation (C) et dissolution (D) d'un système à base de TEOS, pour un taux d'hydrolyse fixé arbitrairement, en fonction du pH.¹

En solution diluée, une catalyse acide permet la formation d'oligomères plutôt linéaires et faiblement condensés; c'est la catalyse qui a été choisie pour la synthèse de nos films minces. Une catalyse basique favorise plutôt, quant à elle, la formation d'oligomères plus ramifiés et condensés donnant lieu à la formation de particules.² On observe aussi sur la Figure 1.2 que ces oligomères de silice se dissolvent en silicates d'autant plus facilement que le pH de la solution est élevé.

Ces solutions d'oligomères ou solutions colloïdales (sol) permettent lors de la percolation des espèces inorganiques la formation d'un gel qui, après avoir été séché et éventuellement traité thermiquement, donne un matériau inorganique solide. Ce passage d'un état liquide à un état de gel est rendu possible par le contrôle des cinétiques de réaction, soit en solution, soit par évaporation des solvants du milieu réactionnel. Le passage du sol au gel permet une mise en forme de matériaux variés tels que des films, particules, monolithes, fibres, *etc.*^{3,4} En plus de la souplesse de mise en forme et du grand nombre d'oxydes métalliques (SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , *etc.*) amorphes ou cristallins synthétisables, le procédé sol gel permet de fabriquer une grande palette de matériaux de composition complexe. En effet, la synthèse en solution à faible température permet d'incorporer facilement des molécules organiques au système créant ainsi une classe de matériaux dite « hybrides ». L'ajout d'espèces organiques peut se faire par l'intermédiaire de précurseurs inorganiques portant un ou plusieurs groupements organiques fonctionnels X non hydrolysables, par exemple un groupe méthyle pour le MTEOS qui permet la synthèse de films hydrophobes. Ce type de matériaux où les espèces organiques et inorganiques sont liées de façon covalente donne lieu à la dénomination : matériaux hybrides de classe II.⁵ Les matériaux de classe I, pour leur part, possèdent une fonctionnalité organique liée de façon non-covalente au réseau inorganique. Certaines molécules organiques peuvent aussi être utilisées pour leur capacité à s'auto-assembler de façon organisée et jouer ainsi le rôle d'agents structurants pour la synthèse de matériaux inorganiques mésostructurés. Ces phénomènes font l'objet d'une discussion dans la partie suivante.

I.2. Auto-assemblage et matériaux sol gel mésostructurés

En 1992, les chercheurs de Mobil Oil Corp⁶ ont ouvert une nouvelle perspective dans le domaine de la synthèse inorganique en obtenant pour la première fois des réseaux poreux organisés (hexagonal, cubique) d'oxydes métalliques (SiO_2 , $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$). Ces matériaux inorganiques poreux sont synthétisés à l'aide d'une structure secondaire servant d'agent structurant (cristal liquide) obtenue par auto-assemblage de molécules organiques. La présence de cette phase organique au sein du matériau durant sa synthèse dirige l'agencement des précurseurs et impose une structuration particulière lors la condensation du réseau inorganique.

Ces structures organiques sont obtenues par auto-assemblage de molécules ou macromolécules amphiphiles. Elles sont constituées d'une partie hydrophobe qui peut être une chaîne alkyl par exemple et d'une partie hydrophile qui peut être ionique ou polaire. Ces espèces organiques sont communément appelées des tensio-actifs, elles ont la propriété de diminuer les énergies d'interface et ainsi stabiliser une phase hydrophobe dans une phase hydrophile.

En général, les molécules et macromolécules amphiphiles s'auto-assemblent en formant des micelles ou micelles inverses dans un solvant polaire ou apolaire respectivement. Ces micelles se forment et sont en équilibre avec les espèces monomériques quand leur concentration dans un milieu excède la concentration micellaire critique (CMC). Au cours de cette thèse, nous avons exclusivement travaillé en milieux hydro-alcooliques. Dans ce type de milieu polaire, les micelles se forment à partir de la CMC avec un nombre minimum d'espèces amphiphiles. Les parties hydrophobes se regroupent au centre de la micelle tandis que les parties hydrophiles forment une coque souple à l'extérieur en contact avec le solvant et les précurseurs inorganiques hydrolysés ou partiellement hydrolysés. Pour des concentrations supérieures, voire très supérieures à la CMC, afin de minimiser l'énergie libre du système en fonction de la température et de la force ionique du milieu, les micelles forment des phases lyotropiques de cristaux liquides. Des exemples d'agrégats de micelles sont donnés en Figure I.3.

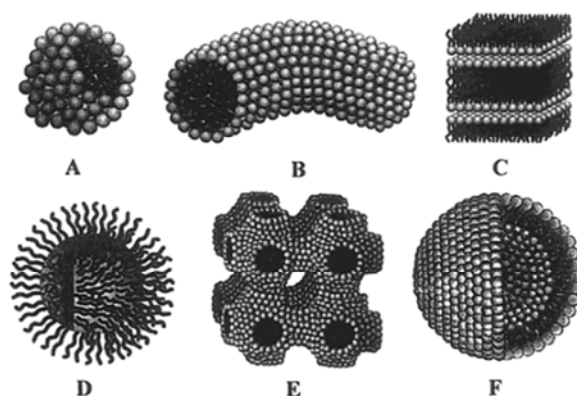


Figure I.3. Structures micellaires : A = Sphère, B = Cylindre, C = Bicouches planes, D = Micelle inverse, E = Phase bicontinue, F = Liposomes.⁷

Il existe deux principales catégories d'agents structurants :

- La première est la famille des tensio-actifs ioniques où on retrouve les tensio-actifs de type ammoniums quaternaires tels que le CTAB (bromure d'hexadécyltriméthylammonium) qui fut le premier utilisé et est aussi le plus étudié.^{8,9,10} Le CTAB ainsi que le DTAB (bromure de décyltriméthylammonium) ont été utilisés au cours de ce travail de thèse pour synthétiser des films avec différentes tailles de pores (cf. Chapitre III). La différence de taille des chaînes alkyles en C16 et C10 pour le CTAB et le DTAB respectivement génère des micelles avec différentes tailles de cœur hydrophobe, ce qui permet de contrôler la taille finale de la porosité. Les ammoniums quaternaires ont l'inconvénient d'être des molécules nocives et irritantes pour l'homme et même très toxiques pour les organismes aquatiques. Cela en fait des produits contraignants à manipuler à grande échelle en industrie. De plus, dans le cadre du projet CIFRE, ces agents amphiphiles ioniques n'ont pas été retenus comme agents mésostructurants car ils génèrent la formation de réseaux inorganiques avec des épaisseurs de mur de l'ordre de 8 à 13 Å entre deux pores adjacents, ce qui est assez faible et affecte la stabilité mécanique de l'édifice mésoporeux.¹¹

- La seconde famille d'agents structurants correspond aux tensio-actifs non ioniques. La première synthèse de silice mésoporeuse utilisant ce type de molécule a été reportée en 1995 par Pinnavaia *et al.*¹² Les copolymères à bloc représentent une large partie des tensio-actifs non ioniques. Ce sont des macromolécules de hauts poids moléculaires, composées d'au moins 2 blocs de compositions chimiques différentes avec un fort contraste hydrophobe-hydrophile. Commercialement, on retrouve principalement les copolymères triblocs amphiphiles de la famille des Pluronic de formule $[(\text{PEO})_x-(\text{PO})_y-(\text{PEO})_x]$ ainsi que des copolymères diblocs appelés Brij $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_x-(\text{PEO})_y-\text{OH})$ qui sont de plus faible poids moléculaire. Ces deux familles d'agents structurants sont largement utilisées depuis les années 90 pour mésostructurer les matériaux inorganiques.^{13,14} Au cours de cette thèse, nous avons travaillé avec le copolymère triblocs Pluronic F127 $[(\text{PEO})_{106}-(\text{PO})_{70}-(\text{PEO})_{106}]$. La partie hydrophobe de la macromolécule amphiphile est assurée par la chaîne polypropylène $[(\text{PO})_{70}]$, alors que le caractère hydrophile est assuré par les deux blocs composés d'une chaîne d'oxyde de polyéthylène $[(\text{PEO})_{106}]$. Les groupes d'oxyde d'éthylène sont partiellement hydrophiles du fait de la présence de doublets d'électrons non liants sur l'oxygène qui permettent d'établir des interactions faibles avec le milieu polaire.

Les avantages du F127 comparé au tensio-actif à faible poids moléculaire de type ammonium quaternaire proviennent de son innocuité et de la taille des murs de réseau inorganique poreux qu'il permet de générer qui sont de l'ordre de 5 nm à 10 nm.^{15, 16} Plus généralement les copolymères à bloc confèrent l'avantage de pouvoir contrôler facilement la morphologie de la mésophase en contrôlant à la fois la composition du solvant, la nature chimique et les poids moléculaires des différents blocs. De plus, des pores de plusieurs dizaines de nanomètres sont synthétisables du fait des grandes tailles de chaînes et des micelles qui en résultent. Par contre, le facteur entropique élevé associé à ces systèmes rend difficile l'obtention de domaines auto-assemblés de larges tailles.

I.3. Auto-assemblage induit par évaporation

Le concept d'auto-assemblage induit par évaporation ou « Evaporation Induced Self Assembly » (EISA) a été introduit pour la première fois par Ozin *et al.*¹⁷, Ogawa *et al.*¹⁸ et Brinker *et al.*¹⁹ à la fin des années 90. Dans l'approche EISA, l'agent structurant et les précurseurs inorganiques sont mélangés dans la même solution. Les conditions chimiques de la solution : précurseurs, stœchiométrie, pH, temps de réaction *etc.*, sont ajustées de façon à obtenir une dispersion homogène.

Dans le cas de la synthèse de films minces mesostructurés, la solution sol gel contenant l'agent structurant est ensuite déposée par un procédé de dépôt par voie liquide qui peut être soit le « spin coating » (dépôt par enduction centrifuge), « dip coating » (dépôt par trempage retrait), « spray coating » (dépôt par pulvérisation) ou l'enduction laminaire. Pour notre étude, nous avons eu recours à la technique de dip coating qui permet un contrôle au nanomètre près des épaisseurs de films déposés. La technique du dip coating sera décrite plus précisément par la suite.

L'auto-assemblage des molécules organiques amphiphiles a lieu durant la phase d'évaporation rapide des solvants volatils, typiquement dans notre cas EtOH, H₂O et HCl. L'évaporation de ces espèces déclenche le processus d'auto-assemblage en concentrant progressivement le système en tensio-actifs et en précurseurs inorganiques hydrolysés et partiellement condensés. Après un certain temps d'évaporation, lié à composition de l'atmosphère comme nous le verrons plus tard, la concentration en tensio-actif dans le système atteint la concentration micellaire critique (CMC). Alors les micelles de tensio-actifs commencent à se former avec au contact de la couronne extérieure hydrophile les précurseurs inorganiques et les espèces volatiles qui continuent à s'évaporer.

Le mécanisme de l'EISA a été décrit par Grosso *et al.*²⁰ et peut être divisé en quatre étapes indépendantes qui se succèdent durant le processus de dépôt (Figure I.4) :

- 1- Evaporation rapide des solvants.
- 2- Création d'un équilibre entre l'eau présente dans le film et l'humidité de l'atmosphère.
- 3- Formation et stabilisation de la mésophase hybride.
- 4- Consolidation du réseau inorganique par condensation.

L'évaporation des solvants (étape 1) a pour effet, dans un premier temps, de générer la formation des micelles puis de former cinétiquement un gel hybride mesostructuré. La réalisation rapide de l'étape 1 est préférable pour éviter au maximum les possibles modifications chimiques et séparation de phases induites par (i) les solubilités hétérogènes des espèces non volatiles comme les cations ou (ii) l'agréation des organosilanes hydrophobes.

L'étape 2 de création de l'équilibre aqueux entre le gel et l'humidité de l'atmosphère est gouvernée par la thermodynamique. Mais il est aussi préférable que l'équilibre s'établisse rapidement car les molécules d'eau contenues dans le film jouent un rôle critique dans la formation de l'interface entre la phase organique mésostructurante et le réseau de gel inorganique (courbure des micelles, variation de la viscosité, hydrolyse des précurseurs non hydrolysés restants). Ce phénomène de structuration, qui requiert une certaine mobilité des espèces dans le gel, est en compétition avec la condensation inorganique.

L'étape 3 est le « Modulable Steady State » (MSS) appelé aussi « Tunable Steady State » (TSS), en français l'état stable modulable. Lors de cette étape thermodynamiquement gouvernée, le système est encore flexible et en équilibre avec l'atmosphère, la modification de la composition de l'atmosphère, notamment son humidité, permet de modifier l'organisation de la mésophase. Le TSS a un temps de vie qui peut aller de quelques dizaines de secondes à plusieurs dizaines de minutes suivant la composition du gel et le taux d'humidité.

Enfin, la dernière étape (étape 4) consiste à figer cinétiquement le gel de manière irréversible en matrice inorganique condensée. La consolidation du réseau se fait généralement par traitement thermique ou encore par traitement chimique comme nous le verrons par la suite (cf. Chapitre II).

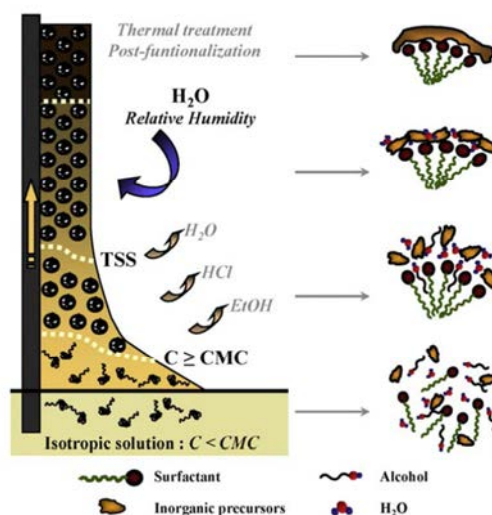


Figure I.4. Mécanisme de formation d'un film mince mésostructuré par auto-assemblage induit par évaporation.²¹

Le phénomène d'auto-assemblage induit par évaporation est un mécanisme complexe dont l'étude détaillée a été réalisée pour la formation de films minces de silice avec différents agents structurants (CTAB/F127).^{22,23,24,25}

I.4. Dépôt en voie liquide par trempage retrait « dip coating »

I.4.A. PRINCIPE DU « DIP COATING »

L'utilisation du procédé sol gel pour la synthèse de films minces mésostructurés requiert, en parallèle des considérations chimiques, une bonne maîtrise du procédé de dépôt par voie liquide nécessaire pour l'auto-assemblage des agents structurants organiques d'une part et le contrôle des épaisseurs d'oxydes mésoporeux déposés d'autre part. Les dépôts par voie liquide couramment utilisés sont l'enduction centrifuge « spin coating », le trempage retrait « dip coating », le dépôt par pulvérisation « spray coating » et l'enduction laminaire. Au cours de ces travaux de thèse, seul le procédé de dip coating a été utilisé au laboratoire. Pour la phase de prototypage concernant le projet AVATAR, réalisé par le CEA Le Ripault, les dépôts ont été obtenus par enduction laminaire. Cette dernière technique sera présentée brièvement dans une prochaine partie.

Le principe du dip coating est assez simple. Il repose sur l'immersion d'un substrat dans une solution, pour nous une solution sol gel, ensuite le substrat est retiré (verticalement dans notre cas) à vitesse constante ce qui permet de déposer sur les deux côtés du substrat une fine couche de solution comme le montre la Figure I.5.

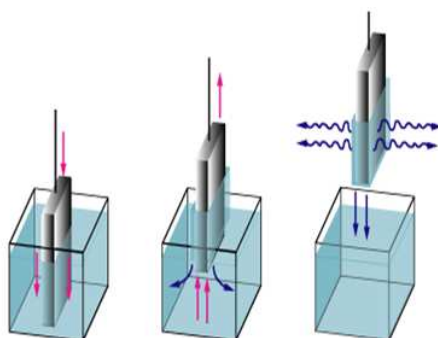


Figure I.5. Schéma du principe de dépôt par dip coating.

Dans la partie suivante de ce manuscrit nous allons décrire brièvement les paramètres qui rentrent en jeu et se cachent derrière ce principe simple. Paramètres qu'il faut maîtriser pour obtenir des films minces homogènes.

Au cours d'une étude semi-fondamentale publiée en 2010, Faustini *et al*²⁶ ont observé et mis en équation les paramètres influant sur l'épaisseur de films d'oxydes métalliques déposés par dip coating :

- 1- Régime de vitesse de retrait.
- 2- Concentration de la solution en précurseurs inorganiques.
- 3- Température d'évaporation lors du séchage.
- 4- Composition de l'atmosphère de séchage.
- 5- Nature du solvant volatil.²⁷

I.4.B. INFLUENCE DE LA VITESSE DE RETRAIT

Quelle que soit la composition de la solution sol gel, l'évolution de l'épaisseur (h) en fonction de la vitesse de retrait du substrat ou de la cuve de liquide (U) suit toujours un même profil type donné en Figure I.6.

Sur ce profil d'épaisseur réalisé pour des vitesses comprises entre $0,01 \text{ mm.s}^{-1}$ et 12 mm.s^{-1} on observe deux régimes distincts (Figure I.6). A faible vitesse, l'épaisseur décroît jusqu'à atteindre une valeur minimale puis remonte pour des vitesses plus élevées. Le premier régime à faible vitesse est appelé régime capillaire.

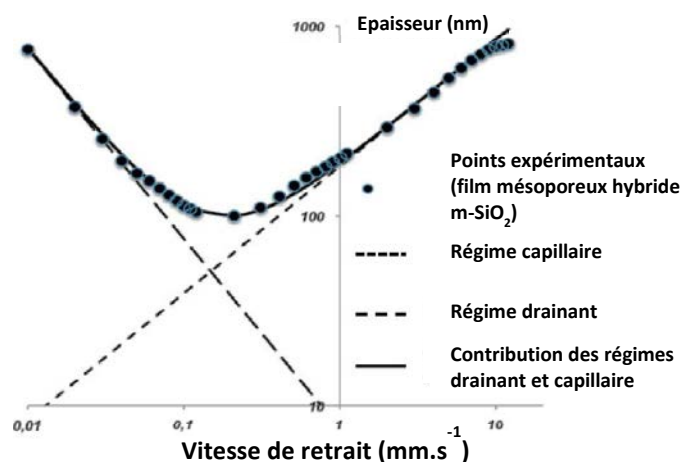


Figure I.6. Profil typique de l'évolution de l'épaisseur d'un film sol gel en fonction de la vitesse de retrait en dip coating.²⁶

Au cours de ce régime de faibles vitesses de retrait, deux phénomènes rentrent en jeu dans la région du ménisque, Figure I.7.a : (i) l'évaporation des solvants volatils et (ii) le nourrissage continu par la solution sol gel de la partie supérieure du ménisque par effet capillaire. Conjointement ces deux phénomènes, rendus possible par l'évaporation plus rapide des solvants que le mouvement de la triple ligne (frontière des trois phases solide-liquide-vapeur), sont responsables de la construction de la couche.

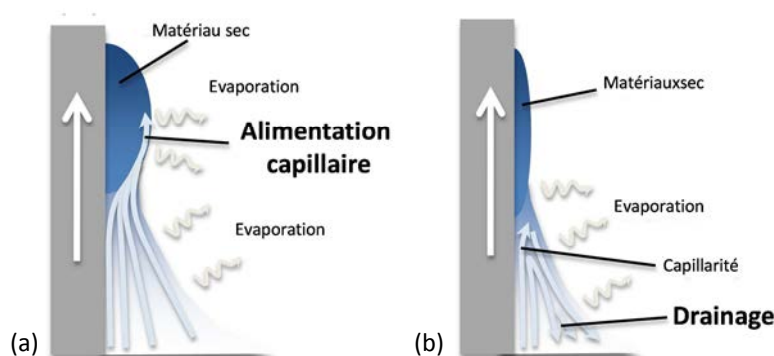


Figure I.7. Schéma représentant la région du ménisque dans les cas de dépôt en régime capillaire (a) et drainant (b).²⁸

Le second régime, qui a lieu pour de plus hautes vitesses de retrait, est appelé régime drainant. Il est gouverné, Figure I.7.b, par l'équilibre entre l'adhésion du liquide mouillant à la paroi du substrat et l'écoulement visqueux induit par la gravité terrestre.

Régime drainant

Le régime drainant est classiquement décrit par le modèle de Landau-Levich.²⁹ Il permet de prévoir l'épaisseur h déposée en fonction de la vitesse de retrait U , la viscosité η , la tension de surface γ_{LV} , la densité du liquide déposé ρ et la constante de gravité g :

$$h = \frac{0.94 (\eta U)^{2/3}}{\gamma_{LV}^{1/6} (\rho g)^{1/2}} \quad Eq. I. 1$$

Ce modèle décrit des liquides newtoniens et non volatils. Il a été adapté par Faustini *et al.* pour décrire le cas des dépôts de solution sol gel.²⁶ En effet, dans ce cas précis la solution n'est un fluide que dans son état initial. Après dépôt, l'évaporation des solvants provoque l'apparition de gradients de viscosité et de tension de surface induits par l'augmentation des concentrations en espèces non-volatiles. Les dynamiques de concentration sont très difficiles à modéliser, c'est pour cela que l'hypothèse de non variabilité de la viscosité et de la tension de surface en fonction de l'évaporation est émise. Elle permet de passer d'une formule donnant l'épaisseur d'équilibre d'un fluide à l'expression de l'épaisseur finale d'un film en introduisant le paramètre expérimental k_i qui est la constante de proportion en matériau. Cette constante tient partiellement compte de l'effet de l'évaporation et est déterminée expérimentalement. Ce qui donne le modèle semi théorique suivant :

$$h = k_i \frac{0.94 (\eta U)^{2/3}}{\gamma_{LV}^{1/6} (\rho g)^{1/2}} = k_i D U^{2/3} \quad Eq. I. 2$$

où D est une constante globale regroupant les paramètres physico-chimiques de la solution sol gel ainsi que la gravité.

Ce modèle semi-théorique fournit une très bonne modélisation de l'épaisseur en fonction de la vitesse de retrait dans le régime drainant comme l'indique la droite en pointillés sur la Figure I.6. Notons, que pour des vitesses supérieures à 7 mm.s^{-1} on observe une légère déviation entre les valeurs calculées et celles observées. Ceci est dû à une épaisseur de solution déposée très importante qui entraîne des forces de drainage trop élevées pour être entièrement compensées par l'adhésion de la couche liquide au substrat. Ce phénomène est amplifié pour des solutions à faible viscosité.

Régime capillaire

De la même façon, pour le régime capillaire, un modèle semi-théorique basé sur les travaux de Le Berre *et al.*³⁰ portant sur la loi de conservation des masses permet de décrire l'épaisseur du film inorganique déposé h en fonction de la constante de proportion en matériau k_i , la vitesse d'évaporation volumique de la solution E et la largeur du film L :

$$h = k_i \frac{E}{L} U^{-1} \quad Eq. I. 3$$

avec k_i :

$$k_i = \frac{c_i M_i}{\alpha_i \rho_i} \quad \text{Eq. I. 4}$$

où c_i est la concentration molaire et M_i la masse molaire des espèces inorganiques en solution, ρ_i et α_i étant la densité et le ratio volumique du film d'oxyde dense final. Quant à la vitesse de consommation de la solution, c'est-à-dire le rapport E/L en $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$, la valeur est déterminée expérimentalement en traçant h/k_i en fonction de $1/U$.

Ce modèle semi théorique fournit aussi une très bonne modélisation de l'épaisseur en fonction de la vitesse de retrait dans le régime capillaire comme l'indique la droite en pointillés sur la Figure I.6. Néanmoins, expérimentalement il faut s'assurer de contrôler parfaitement le niveau de la solution sol gel dans la cuve de dépôt. En effet, le régime capillaire reposant sur l'évaporation des solvants volatils, si le niveau de la solution sol gel se trouve en milieu de cuve ou en haut de la cuve, le film liquide déposé se trouve en sortie de solution soit dans une atmosphère confinée et saturée par les solvants (niveau de liquide en milieu de cuve), soit dans une atmosphère non confinée et non saturée (niveau de liquide en haut de cuve) ce qui influe sur la position du minima d'épaisseur, le décalant vers les plus hautes ou les plus faibles vitesses respectivement.

Régime transitoire et modèle général

Enfin pour les vitesses intermédiaires, la phase transitoire entre les deux régimes, les épaisseurs peuvent être décrites par une équation reprenant celles des deux régimes décrits précédemment :

$$h = k_i \left(\frac{E}{LU} + DU^{2/3} \right) \quad \text{Eq. I. 5}$$

Cette équation décrit fidèlement à la fois les régimes transitoire, capillaire et drainant et s'avère donc être l'équation semi-théorique globale du système comme l'indique la courbe noire sur la Figure I.6. Pour le régime transitoire, il est possible de définir la vitesse critique U_c pour laquelle l'épaisseur du film déposé pour une solution donnée sera minimale h_{min} , c'est-à-dire quand la dérivée dh/dU est nulle :

$$\frac{dh}{du} = 0 \quad \rightarrow \quad U_c = \left(\frac{2DL}{3E} \right)^{-3/5} \quad \text{Eq. I. 6}$$

Ce modèle semi-empirique pour déterminer les épaisseurs de films a été testé et validé avec différents systèmes sol gel classiques.²⁶ De plus, quel que soit le régime de dépôt et donc les épaisseurs de film, pour une solution donnée les films possèdent toujours les mêmes indices de réfraction. Ceci démontre que, selon le régime de dépôt on obtient toujours la même densité de matériau pour un film, ce qui valide l'hypothèse intrinsèque du modèle que k_i est constante pour n'importe quelle vitesse de retrait.

Cette brève et partielle description théorique du principe du dip coating montre que c'est un moyen de dépôt par voie liquide simple à mettre en œuvre et qui permet l'étude poussée de système sol gel avec le moyen de prédire finement l'état final des épaisseurs de films minces.

I.5. « Dip coating » en accélération et gradient de fonctionnalité³¹

Comme on a pu le voir précédemment, le dip coating permet un contrôle fin des épaisseurs et structures déposées grâce à la maîtrise de la vitesse de retrait ou encore des conditions de dépôt (température, atmosphère). Généralement, les dépôts se font à vitesse constante afin d'avoir un film le plus homogène possible. De plus, les vitesses utilisées correspondent généralement au régime drainant car elles permettent la synthèse de couches de qualité optique, homogènes et sur de larges surfaces avec des épaisseurs comprises généralement entre 20 nm et 200 nm, pour des coûts et des temps de dépôt relativement faibles. Le régime capillaire est lui plus adapté au travail des couches épaisses, sur des petites surfaces à partir de solutions qui peuvent être aqueuses²⁷ et pour des couches qui requièrent une faible homogénéité.³² Dans cette nouvelle partie, nous allons nous intéresser à l'étude de l'effet d'une variation dynamique de la vitesse de retrait lorsque que l'on retire verticalement un substrat d'une solution sol gel, c'est-à-dire étudier la déposition de solution avec un substrat en accélération. Nous verrons dans un premier temps les effets de l'accélération lors du procédé de dip coating et les paramètres à maîtriser pour les prévoir au mieux. Dans un second temps, nous verrons une démonstration non exhaustive des possibilités offertes par cette nouvelle façon d'envisager le dip coating et son intérêt pour la mise en forme de films à gradient d'épaisseur et de propriété.

I.5.A. ASPECT THEORIQUE DU DEPOT EN ACCELERATION

Conventionnellement, les dépôts optiques par dip coating sont réalisés à vitesse constante, typiquement entre 1 et 10 mm.s⁻¹, ce qui correspond au régime drainant (cf. ci-dessus). Intuitivement, la formation de film à gradient d'épaisseur ou possédant des profils d'épaisseur complexes semble envisageable en modulant les vitesses de retrait au cours du dépôt. Cette approche a été récemment reportée pour la réalisation de films polymères à gradient d'épaisseur à l'aide du procédé de « flow coating ».³³

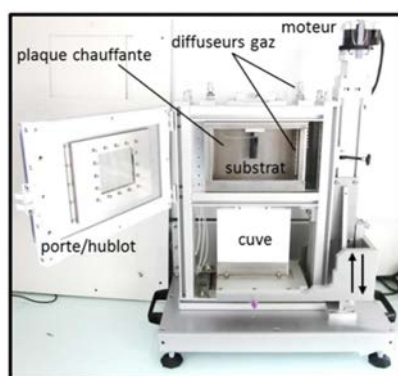


Figure I.8. Photo du dip coater ACEdip de la société Solgelway. La composition de l'atmosphère et la température dans l'enceinte de dépôt sont contrôlables.

Dans le cas de dépôt par dip coating, les films à gradient d'épaisseur sont obtenus en programmant des rampes de vitesse de retrait. Le dip coater « ACEdip » de la société Solgelway, Figure I.8, a été nécessaire à cette étude car en plus de permettre la programmation de ces rampes de vitesse, il

possède une résolution spatiale de 0,01 mm et une précision de vitesse de $0,0005 \text{ mm.s}^{-1}$. Cette précision est importante pour dissocier l'inertie du fluide de l'inertie mécanique de l'appareillage.

En Figure I.9, un substrat est représenté en train d'être retiré d'une solution de précurseurs. On peut distinguer deux zones sur la surface traitée : (i) la première zone (I) correspond à un gradient de couche liquide comprise entre la ligne triple (frontière des trois phases solide-liquide-vapeur) et la ligne d'évaporation (ligne au-dessus de laquelle l'évaporation des solvants a eu lieu). La longueur de cette zone est fonction du taux d'évaporation qui peut être modulé en jouant sur la température ou encore la pression partielle dans l'enceinte de dépôt. (ii) La seconde zone (II) correspond à la couche mince solide à gradient d'épaisseur composée des espèces non volatiles.

L'étude de l'influence de la variation de vitesse et le degré de contrôle de la formation de ces couches à gradient d'épaisseur a été réalisée avec des films sol gel mésoporeux d'oxyde de titane. Comme les films obtenus après dépôt sont extrêmement sensibles aux conditions atmosphériques et que leurs épaisseurs peuvent être rapidement modifiées suite à une légère variation de température ou d'humidité, les échantillons sont immédiatement stabilisés par traitement thermique à 500°C pendant 5 min. Les mesures d'épaisseur et d'indice de réfraction des films synthétisés sont réalisées par ellipsométrie spectroscopique.

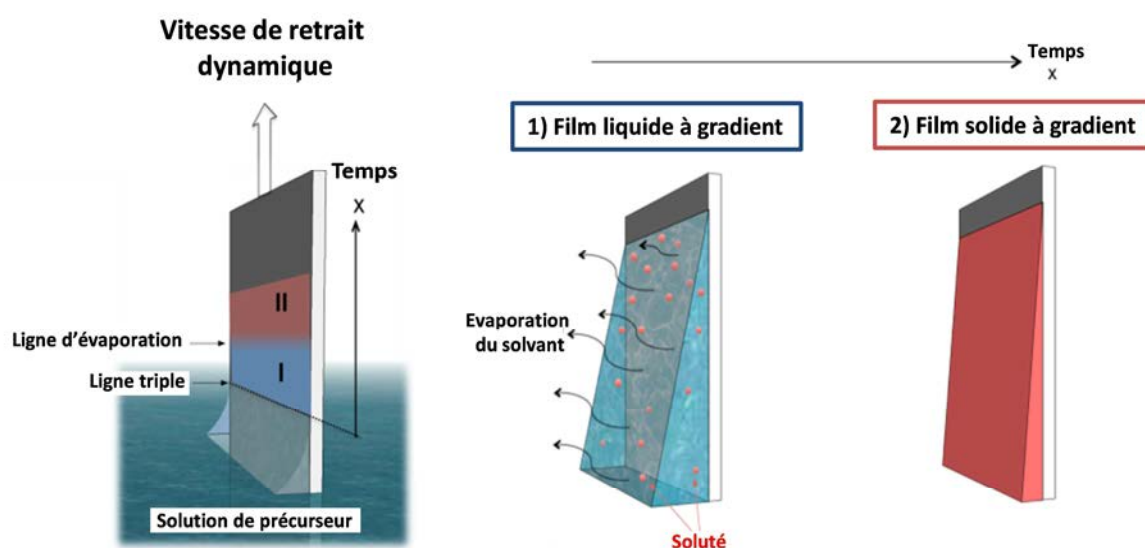


Figure I.9. Représentation du procédé de dip coating en accélération pour la formation de films à gradient d'épaisseur.

Influence de la température

En Figure I.10, l'évolution des épaisseurs de films après stabilisation thermique pour des vitesses de retrait constantes sont reportées pour trois températures différentes. On observe bien que la température dans la chambre de dépôt n'affecte pas significativement l'épaisseur finale des films lorsqu'ils sont obtenus pour des vitesses constantes comprises entre 1 mm.s^{-1} et 7 mm.s^{-1} (régime drainant), contrairement au régime capillaire comme cela a été indiqué dans la partie précédente.

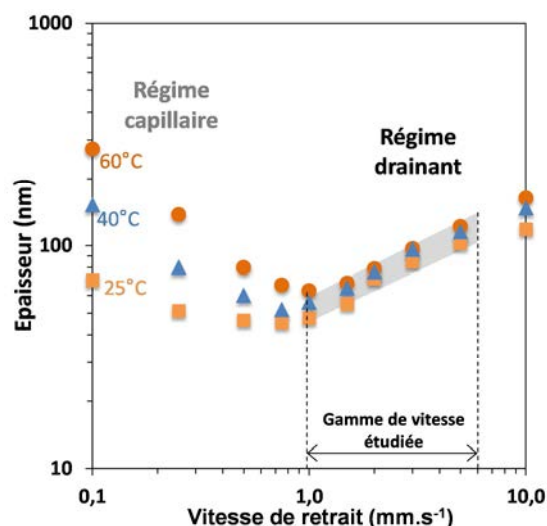


Figure I.10. Valeurs expérimentales (points) et théoriques (zone grisée) des épaisseurs obtenues pour des films mésoporeux d'oxyde de titane en fonction des vitesses de retrait constantes pour différentes températures. La concentration de la solution en précurseur non volatil de titane est de $3,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol.cm}^{-3}$.

L'expérience de dépôt en accélération consiste à réaliser une variation de vitesse en marche d'escalier comme indiqué sur la Figure I.11. La vitesse est tout d'abord fixée à 1 mm.s^{-1} , ensuite elle augmente linéairement sur une distance de 1 mm jusqu'à 6 mm.s^{-1} et est maintenue à cette valeur.

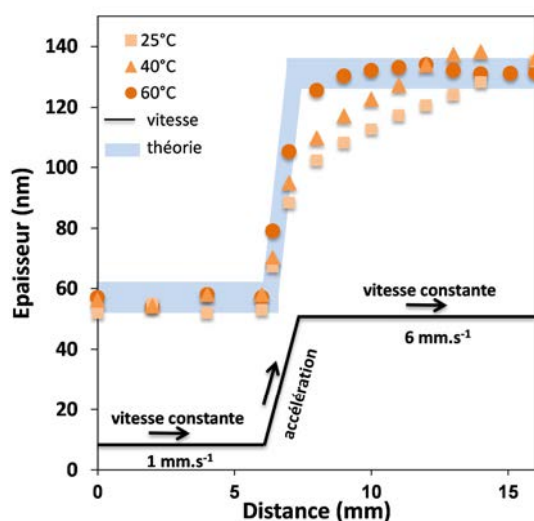


Figure I.11. Valeurs expérimentales (points) et théoriques (zone grisée) des gradients d'épaisseur obtenues pour des films mesoporeux d'oxyde de titane par dip coating en accélération en fonction de la distance pour différentes températures. La concentration de la solution en précurseur non volatil de titane est de $3,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol.cm}^{-3}$.

Dans ce domaine de vitesse drainant, où la contribution du régime capillaire est négligeable, l'épaisseur finale théorique du film en la position (x) est calculée selon l'équation I.2 rappelée ci-dessous :

$$h(x) = k_i D [U(x)]^{\frac{2}{3}} \quad \text{Eq. I. 2}$$

Pour déterminer l'épaisseur lors de la phase d'accélération, il suffit de dériver l'équation précédente :

$$h(x) = k_i D \left[U_0 + \frac{dU(x)}{dx} x \right]^{\frac{2}{3}} \quad \text{Eq. I. 7}$$

où U_0 est la vitesse de retrait initiale, k_i et D sont respectivement la constante de proportion en matériau et une constante globale regroupant les paramètres physico-chimiques de la solution sol gel ainsi que la gravité (cf. partie précédente).

Pour le cas présent, l'accélération $dU(x)/Dx$ est de 5 s^{-1} et les valeurs de k_i et D ont été extraites à partir de la pente des points expérimentaux tracés en Figure I.10. Dès lors, il est possible de prédire les valeurs d'épaisseurs pour le régime de vitesse constante, et cela quelle que soit la température (bande bleue claire en Figure I.11).

Cependant, on observe concernant la phase d'accélération que les épaisseurs mesurées expérimentalement, entre 25°C et 60°C , ne coïncident pas avec la tendance calculée théoriquement pour la dernière partie de la zone d'accélération. Elles finissent néanmoins par correspondre une nouvelle fois à la théorie lors du plateau à vitesse constante de 6 mm.s^{-1} . On remarque qu'à 25°C il faut au système 8 mm après stabilisation de la vitesse pour que les valeurs théoriques et expérimentales coïncident à nouveau alors qu'il ne faut que 5 mm à 40°C et 2 mm à 60°C .

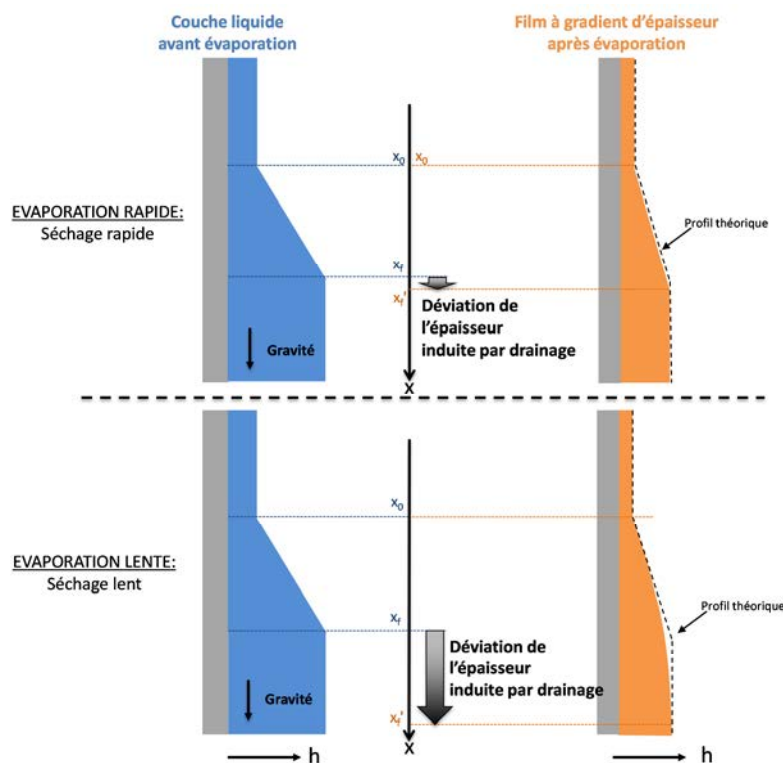


Figure I.12. Représentation de l'effet de la vitesse d'évaporation sur le phénomène de drainage visqueux et son influence sur les profils d'épaisseur (h) des films.

Cette déviation par rapport aux prédictions est due au phénomène de drainage inhérent à tout dépôt par dip coating. En effet, comme représenté en Figure I.12, dans la zone comprise entre la ligne triple et le front d'évaporation (zone 1 Figure I.9) la couche mince de liquide qui possède un gradient d'épaisseur est soumise à la fois au phénomène de drainage visqueux (induit par la gravité) et à l'évaporation des solvants volatils. L'évaporation induit une augmentation de la viscosité du système et diminue l'influence du drainage. Ici, l'augmentation de la température de 25°C à 60°C augmente les vitesses d'évaporation ce qui permet de figer plus rapidement les films et donc de diminuer les déviations observées. Ainsi, si la température n'a pas d'influence sur les épaisseurs de film dans le régime drainant à vitesse constante, sa contribution est essentielle en phase d'accélération pour réduire la distance de drainage liquide et observer une relation directe entre vitesse (accélération) et épaisseur.

En Figure I.13 sont reportés : (i) l'évolution des épaisseurs, mesurées par ellipsométrie, en fonction de l'accélération (de 0,2 à 10 s⁻¹) pour une température de 60°C et (ii) les prédictions théoriques correspondantes (pointillés). Une bonne concordance est observée pour 0,2 s⁻¹. Pour les accélérations supérieures, les profils d'épaisseur dévient par rapport aux prédictions, ce qui indique une vitesse d'évaporation des solvants trop lente. On peut imaginer augmenter la température au-delà de 60°C pour diminuer les distances de drainage. Cette approche est néanmoins limitée par la limite d'explosivité des solvants volatils. Pour des solutions sol gel hydro-alcooliques, il est exclu de travailler au-delà de 60°C.

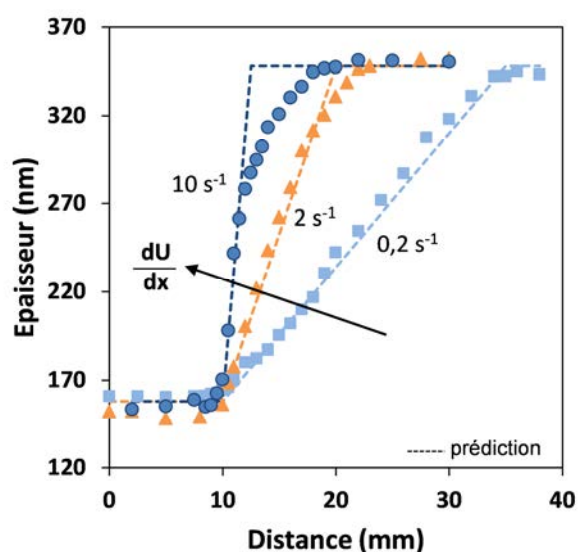


Figure I.13. Epaisseur des films mésoporeux d'oxyde de titane (points expérimentaux et droites théoriques) en fonction de l'accélération appliquée entre deux paliers à vitesse constante de 1 mm.s⁻¹ et 6 mm.s⁻¹.

Influence de la concentration

Comme on vient de le voir, la concordance entre les prédictions et les valeurs expérimentales des épaisseurs est limitée par les vitesses d'évaporation des solvants malgré le chauffage de l'enceinte de dépôt. Cette limitation est néanmoins contournable dans une certaine mesure, si l'on considère non plus le procédé mais la chimie de la solution. En Figure I.14, deux gradients d'épaisseur de films déposés avec une accélération de 10 s⁻¹ à 60°C sont présentés pour deux solutions de concentrations différentes en précurseur d'oxyde de titane (10,3. 10⁻⁴ mol.cm⁻³ et 2,6. 10⁻⁴ mol.cm⁻³). Tandis qu'une

déviations à la théorie est observée à forte concentration, une bonne concordance est visible pour la solution diluée. Ces résultats sont issus de l'effet combiné de la viscosité de la solution à déposer et du taux d'évaporation. En effet, la couche mince de liquide déposée avec une solution concentrée est plus épaisse que le dépôt obtenu avec une solution de faible concentration et demande donc un temps d'évaporation plus long. Ajoutons que plus la solution est chargée en soluté, plus le taux d'évaporation des solvants sera faible selon la loi de Raoult. Ces deux phénomènes combinés allongent la longueur de la zone de séchage (zone I) et favorisent l'apparition du drainage du film liquide.

Il faut tout de même noter que si la diminution de la concentration de la solution à déposer permet une bonne concordance des valeurs théoriques et expérimentales à forte accélération, cette approche souffre d'un inconvénient : il n'est possible de déposer que des films de faible épaisseur, comme indiqué par la Figure I.14.

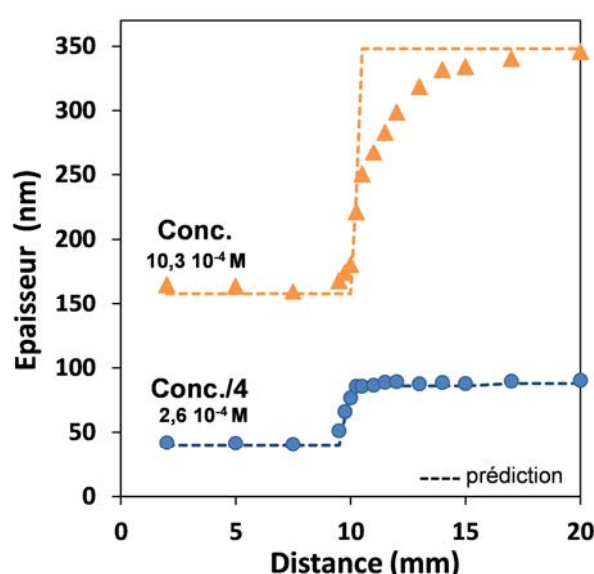


Figure I.14. Épaisseur des films mésoporeux d'oxyde de titane (points expérimentaux et droites théoriques) en fonction de la concentration en précurseur non volatil des solutions. Les points sont obtenus à 60°C avec un profil de vitesse composé de deux paliers à vitesse constante de 1 mm.s⁻¹ et 6 mm.s⁻¹.

Prédiction des épaisseurs

La maîtrise complète des paramètres chimiques (concentration, nature des solvants) et de procédé (vitesse d'accélération, température) permet d'envisager une fabrication à façon de tout type de profil d'épaisseur. Pour cela, il suffit de programmer le profil de vitesse de retrait adéquat en exprimant l'équation suivante :

$$h(x) = kD[U(x)]^{\frac{2}{3}} \quad \text{Eq. I.2}$$

Selon $U(x)$, ce qui donne :

$$U(x) = \left[\frac{h(x)}{D k} \right]^{\frac{3}{2}} \quad \text{Eq. I.8}$$

En Figure I.15.a, les valeurs des épaisseurs théoriques et expérimentales sont tracées selon différents profils de vitesse (linéaire, logarithmique et parabolique) pour un système mésoporeux

d'oxyde de titane. Le très bon recouvrement des valeurs prédites avec l'expérience confirme la validité des équations lorsque les paramètres chimiques et de procédé sont maîtrisés.

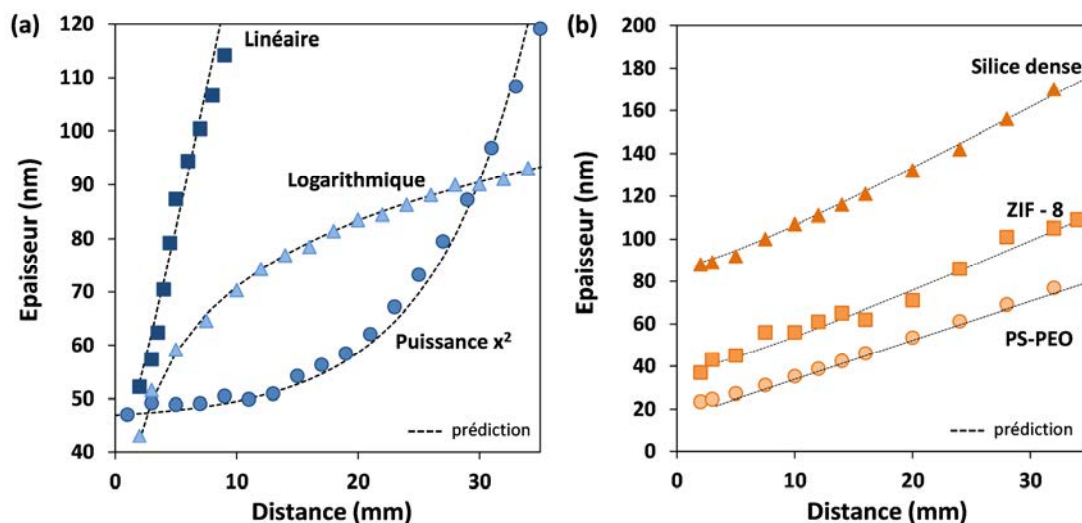


Figure I.15. (a) Epaisseurs des films mésoporeux d'oxyde titane obtenues pour des profils d'accélération linéaire, logarithmique et parabolique. (b) Film à gradient d'épaisseur linéaire à base de silice dense, colloïde de ZIF-8 et copolymère à bloc (PS-b-PEO). Tous les films sont obtenus pour une température de 60°C.

Les tests réalisés pour différents matériaux tels que des films sol gel de silice dense, de colloïde de MOF (ZIF-8) et de copolymère à bloc (PS-b-PEO) montrent, comme indiqué sur la Figure I.15.b, que la technique de dip coating en accélération est extrapolable à différentes natures de matériaux pour réaliser des gradients d'épaisseur (ici gradient linéaire). Les bonnes concordances entre les valeurs théoriques et expérimentales démontrent que l'approche semi-théorique développée lors de cette étude à partir du travail de Faustini *et al.*²⁶ est généralisable à tout type de solution pour la prédiction et la réalisation de films minces à profil d'épaisseur complexe.

I.5.B. EXEMPLES DE MATERIAUX A GRADIENT DE PROPRIETE

La réalisation de films minces à gradient d'épaisseur ouvre une nouvelle perspective avec la synthèse de matériaux à gradient de fonctionnalité. On retrouve cette catégorie de matériaux dans la nature comme stratégie par exemple pour capter l'humidité ambiante par les cactus ou encore par l'œil humain pour accommoder visuellement des objets situés à de très courtes ou longues distances avec une très bonne précision.^{34,35}

Ci-après, deux exemples non exhaustifs de matériaux à gradient fonctionnel réalisés par dip coating en régime d'accélération sont présentés.

Système multicouche à gradient optique bidirectionnel

Le premier exemple est un système optique réfléchissant bidirectionnel composé d'un empilement de 4 couches minces déposé par dip coating, réalisé en alternant des couches de silice mésoporeuse à faible indice de réfraction et des couches denses d'oxyde de titane à haut indice de réfraction, voir Figure I.16.a. Entre chaque étape de dépôt, les couches d'oxydes ont été consolidées à faible température (130°C, 30 min) pour éviter la décomposition du porogène organique dans les couches

de silice. La présence du porogène empêche par la suite l'infiltration dans la mésoporosité de la solution de précurseur d'oxyde de titane. Au final l'empilement est traité thermiquement 15 minutes à 450°C pour libérer la porosité de la couche mésoporeuse de silice (calcination de l'agent structurant organique), assurer la cohésion mécanique de l'ensemble et cristalliser la couche d'oxyde de titane sous sa forme anatase.³⁶

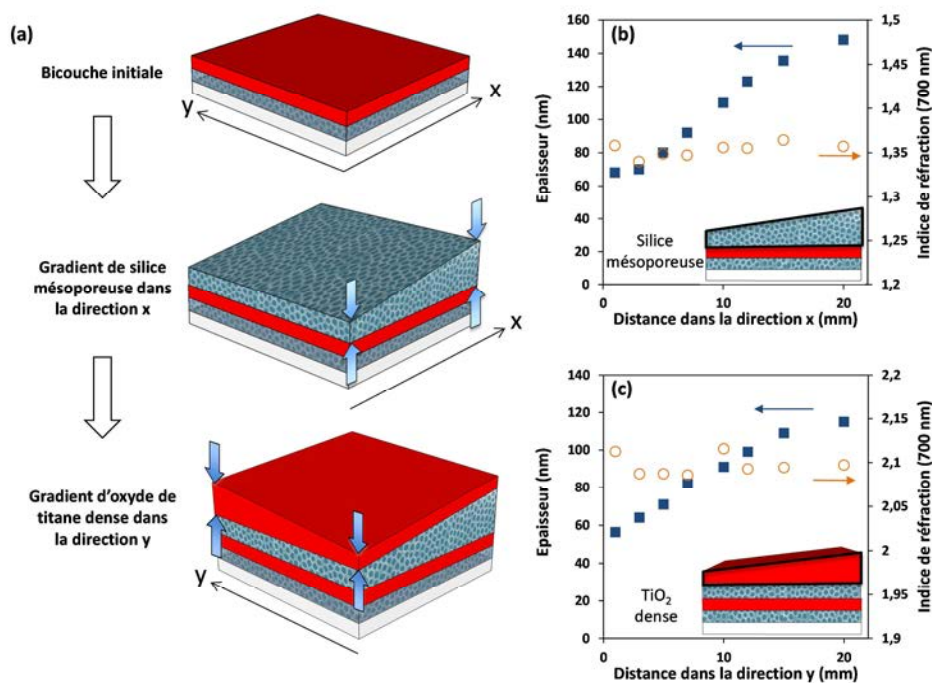


Figure I.16. (a) Illustration de l'empilement composé de couches de TiO_2 dense et SiO_2 mésoporeuse avec un gradient dans les directions x et y respectivement. (b) et (c) Evolution des épaisseurs et des indices de réfraction à 700 nm des gradients de silice et d'oxyde de titane respectivement.

Le schéma du système optique est représenté en Figure I.16.a avec la première couche de TiO_2 et de SiO_2 déposées à vitesse constante. Respectivement, ces couches de TiO_2 et SiO_2 ont une épaisseur de 60 nm et 67 nm et un indice de réfraction à 700 nm de 2,10 et 1,35. Puis, successivement, une couche de SiO_2 mésoporeuse avec un gradient d'épaisseur allant de 60 à 150 nm selon l'axe x et une couche de TiO_2 avec un gradient d'épaisseur allant de 55 nm à 120 nm selon l'axe y ont été réalisées en tournant de 90° l'échantillon entre les deux dépôts, voir Figure I.16.b et c. On remarque que les indices de réfraction sont constants quelle que soit l'épaisseur des couches.

L'alternance des couches minces à haut et faible indices de réfraction permet les réflexions sélectives de certaines longueurs d'onde du visible par interférences constructives. Les gradients d'épaisseur des deux dernières couches de TiO_2 et de SiO_2 dans des directions orthogonales révèlent une architecture avec un gradient bidirectionnel des couleurs réfléchies comme le montre la photographie en Figure I.17.b. La réponse du système en transmission à incidence normale a été évaluée selon les coordonnées x et y et reportée en fonction des longueurs d'onde transmises en Figure I.17.c et en fonction des coordonnées de mesure pour la Figure I.17.d.

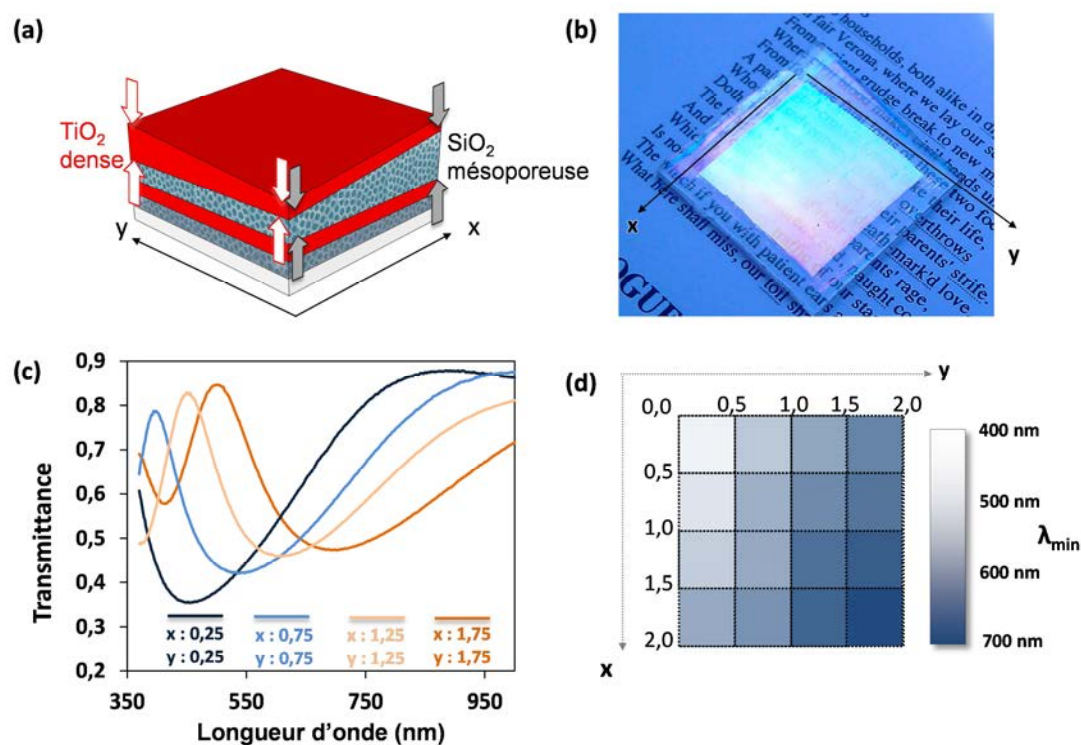


Figure I.17. (a) Illustration de l'empilement réfléchissant composé de couches de TiO₂ dense et SiO₂ mésoporeuse ayant un gradient bidirectionnel. (b) Photo de l'empilement multicouche déposé sur verre. (c) Spectres UV-visible en transmission à incidence normale du système multicouche pour différentes coordonnées dans le plan x-y. (coordonnée en centimètre). (d) Evolution de la longueur d'onde minimale de transmission en fonction des coordonnées x-y.

Cet exemple de gradient d'épaisseur de couches à haut et faible indices de réfraction permet une analyse mono-échantillon, donc un gain de temps dans la préparation, pour déterminer les intensités et longueurs d'onde de réflexion d'un miroir diélectrique en fonction des structures des couches et des conditions de dépôt. Cette approche combinatoire semble prometteuse et facilement adaptable à l'optimisation d'antireflet, guide d'onde et tout autre design optique composé de couches minces.

Déplacement de goutte de liquide par gradient de mouillabilité

Pour cet exemple de gradient de propriété, l'énergie de surface d'un film est mis en forme de sorte à induire spontanément le déplacement de goutte de liquide grâce à un gradient d'angle de contact.³⁷ Pour cela, un film transparent à gradient de composition chimique a été réalisé comme indiqué dans la Figure I.18.a. Un film mésoporeux de TiO₂ hydrophile est préparé par dip coating avec un gradient d'épaisseur allant de 42 nm à 83 nm après un traitement thermique de 450°C pendant 15 min. La porosité de ce film est ensuite utilisée comme un réservoir qui est imprégné par une solution hydro-alcoolique de précurseur de silice hybride méthylée (m-SiO₂). L'imprégnation est réalisée par dip coating à vitesse de retrait constante pour s'assurer que la quantité de solution de m-SiO₂ par unité de surface est la même sur l'ensemble du film de TiO₂. Lors de l'évaporation des solvants volatils, les précurseurs de m-SiO₂ sont concentrés dans la porosité du film de TiO₂ par capillarité. Puisque l'épaisseur du film poreux de TiO₂ dit «réservoir» varie le long du dépôt, un gradient de concentration de m-SiO₂ dans la porosité est attendu donnant lieu à un gradient de la fraction hydrophobe (m-SiO₂)/ hydrophile (TiO₂) le long du film. Après évaporation, le film est traité thermiquement à 450°C pendant 5 min afin de stabiliser la phase hydrophobe de silice.

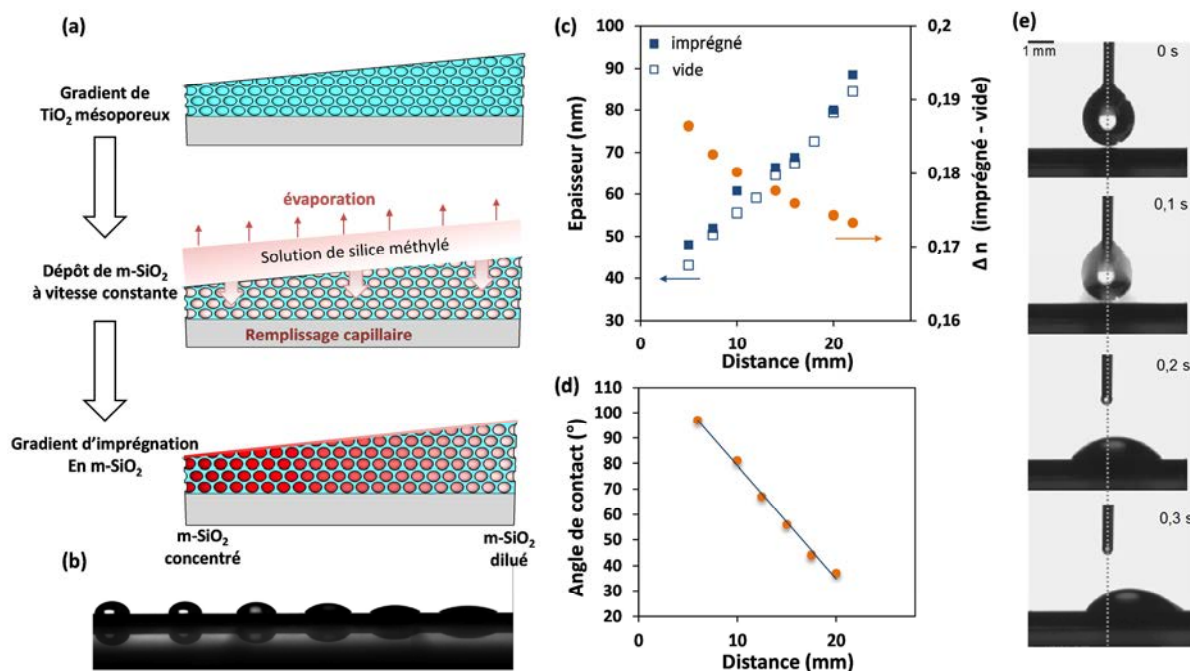


Figure I.18. (a) Schéma de la préparation de la surface à gradient de mouillabilité. (b) Photo des gouttes d'eau déposées à différentes distances. (c) Courbe de l'épaisseur de la couche mésoporeuse de TiO_2 avant et après imprégnation en fonction de la distance et courbe représentant la différence d'indice de réfraction entre la couche imprégnée et la couche mésoporeuse vide en fonction de la distance. (d) Valeurs des angles de contact en fonction du gradient de mouillabilité. (e) Séquence photographique montrant le mouvement d'une goutte sur une surface à gradient de mouillabilité.

L'effet de l'imprégnation a été évalué en Figure I.18.c par ellipsométrie. Des valeurs similaires d'épaisseurs de film avant et après imprégnation du TiO_2 mésoporeux par m-SiO_2 en fonction de la position où est réalisée la mesure sont observées, ce qui indique qu'il n'y a pas eu de dépôt excessif de matériau à la surface du film. De plus, les valeurs de la différence d'indice avant et après imprégnation (Δn) peuvent être considérées comme un indicateur de l'augmentation de la densité optique et donc utilisées pour évaluer la quantité de m-SiO_2 infiltré dans la porosité. En Figure I.18.c, les valeurs de Δn diminuent avec l'augmentation de l'épaisseur indiquant bien la présence d'un gradient de concentration en m-SiO_2 . Ce gradient de concentration est confirmé et perceptible visuellement sur l'image Figure I.18.b où des gouttes d'eau d'1 μL ont été déposées à différentes distances sur le film. En Figure I.18.d, les angles de contact statiques correspondant sont reportés en fonction de ces mêmes distances. On observe que l'énergie de surface du film varie linéairement le long du film avec des angles de contact allant de 98° à 35° c'est-à-dire une variation de 4,5° par millimètre. Il est possible de modifier cette valeur en jouant sur le gradient d'épaisseur du film initial de TiO_2 poreux. Quant au déplacement d'une goutte d'eau par gradient de mouillabilité, le concept est démontré sur la Figure I.18.e où on peut observer les photographies du déplacement d'une goutte. La séquence montre le déplacement d'une goutte d'eau de 4 μL dans la direction décroissante de la concentration en m-SiO_2 qui correspond à la direction vers les régions plus hydrophiles. Le gradient de mouillabilité induit une asymétrie du profil de la goutte qui est visible après 0,3 s.

Cet exemple d'utilisation de gradient d'épaisseur pour créer un gradient de mouillabilité confirme le potentiel du procédé de dip coating en accélération comme procédé simple et robuste pour créer

des films minces à gradient de propriété. Dans le cas de gradient hydrophile-hydrophobe, on peut imaginer des profils non linéaires afin de réaliser un déplacement plus complexe de fluide selon deux axes par exemple, ce qui peut être intéressant pour des applications dans la microfluidique. Enfin, dans le cas présent, l'utilisation de matériaux inorganiques permet de régénérer thermiquement les propriétés du film après une éventuelle pollution. Pollution qui, comme on le verra dans le Chapitre III, peut engendrer d'importantes modifications des propriétés d'énergie de surface.

I.5.c. CONCLUSION

Le dépôt de solution par dip coating en accélération, se révèle être une stratégie simple et généralisable à plusieurs types de solution pour synthétiser des films minces à gradient d'épaisseur. L'étude souligne les rôles cruciaux de la vitesse d'évaporation des solvants et de la viscosité des solutions lors de la formation du film liquide pour limiter le drainage visqueux et son effet néfaste sur le contrôle des profils d'épaisseur. La fabrication de gradient d'épaisseur à façon est un moyen de générer et contrôler les variations de propriétés structurale, optique et chimique d'un film pour *in fine* réaliser des objets complexes à gradient optique ou de mouillabilité comme le montre les deux exemples présentés. Le dip coating en accélération ouvre une nouvelle perspective à la chimie sol gel pour le développement de matériaux et systèmes plus complexes et donc vers de nouveaux domaines d'applications.

I.6. Conclusion

Au cours de ce premier chapitre, nous sommes revenus sur le principe de la polymérisation inorganique qui est à la base du procédé sol gel. Par la suite, pour ces travaux de thèse, nous avons principalement fait appel à la synthèse en milieu acide de solution à base de précurseurs de silice et silice hybride pour la fabrication de matériaux mésoporeux par auto-assemblage de tensio-actifs. Le mécanisme de création de porosité par auto-assemblage de molécules amphiphiles induit par évaporation de solvant a fait l'objet d'une discussion approfondie. Ensuite, comme il est impossible de dissocier la chimie sol gel du procédé de mise en forme, le dip coating, qui a été notre principal moyen de synthèse des films minces, a aussi fait l'objet d'une discussion portant notamment sur l'influence de la vitesse de dépôt et les régimes drainant et capillaire. Enfin, une nouvelle approche de dépôt par dip coating utilisant non plus une vitesse constante mais une variation de vitesses (accélération) a été mise en œuvre pour la fabrication de films à gradient d'épaisseur. Les paramètres jouant un rôle clés pour le contrôle des profils d'épaisseur ont été mis en lumière et les équations semi-empiriques décrites pour prédire la forme des profils d'épaisseur en fonction des variations de vitesse.

CHAPITRE 2 :

SYNTHESE DE FILMS MINCES INORGANIQUES ANTIREFLETS SUR SUBSTRAT POLYMERE (PROJET AVATAR)

L'objet de ce chapitre est la fabrication de films antireflets (ARs) sur substrat organique dans le cadre du projet Rapid DGA nommé AVATAR (Amélioration des Visualisations Avioniques par Traitement AntiReflet). Dans le cadre de ce projet multipartenaire, notre travail a consisté principalement à la mise au point d'une partie du système antireflet c'est-à-dire un film à bas indice de réfraction. Pour cela, nous avons développé la synthèse de films minces sol gel mésostructurés à base de silice qui présentent des propriétés hydrophobes et un bas indice de réfraction. Ce développement s'est articulé autour d'une contrainte forte : une synthèse compatible avec des substrats organiques thermiquement sensibles excluant de fait tout traitement à haute température notamment pour la condensation des films sol gel. Une méthode innovante de condensation par vapeur alcaline à température ambiante a été développée pour la condensation de films mésostructurés et étudiée afin de déterminer les conditions optimales pour la fabrication de ces films minces à bas indice de réfraction.

Après un bref rappel bibliographique axé sur les antireflets synthétisés par voie sol gel, nous démontrerons comment l'optimisation du traitement alcalin pour le film bas indice a donné lieu à l'élaboration d'un film antireflet monocouche performant sur substrat de polymère. Les premiers résultats obtenus suite à l'intégration de cette couche bas indice dans le système antireflet bicouche synthétisé pour le projet AVATAR seront présentés par la suite.

II.1. Antireflets et couches bas indices

Le phénomène de réflexions lumineuses est un phénomène optique qui se produit lorsqu'un rayonnement lumineux rencontre lors de son déplacement un brusque changement d'indice de réfraction à l'interface entre deux milieux (Figure II.1), comme le dioptré formé par une vitre avec l'air par exemple. Le rayonnement lumineux est alors réparti en deux composantes qui sont les composantes transmise (T) et réfléchi (R). L'absorption et la diffusion du rayonnement lumineux par les différents milieux est considérée comme nulle et ne sera pas discutée par la suite.

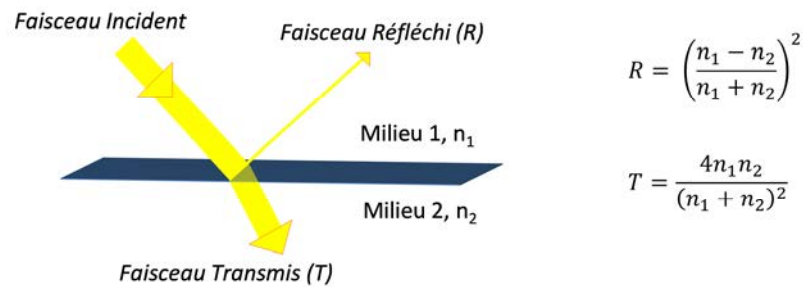


Figure II.1. Schéma représentant les phénomènes de réflexion (R) et transmission (T) d'un faisceau lumineux incident à l'interface entre deux milieux d'indices de réfraction n_1 et n_2 . Les coefficients en énergie de R et T en fonction de n_1 et n_2 sont donnés pour un faisceau à incidence normale à l'interface de deux milieux diélectriques, homogènes, isotropes et non absorbants.

La connaissance des indices de réfraction des milieux permet de prévoir les directions des faisceaux réfléchis et transmis ainsi que leurs intensités grâce aux lois de Snell-Descartes et aux équations de Fresnel respectivement.

La première fabrication d'une couche antireflet a été rapportée par Fraunhofer en 1817, lorsqu'il observa que les réflexions à la surface d'une vitre soumise à un traitement dans une atmosphère concentrée en vapeurs d'acides sulfurique et nitrique étaient réduites.³⁸ Et dès 1896 des systèmes basés sur la gravure chimique du verre étaient proposés commercialement pour des objectifs de télescope.³⁹

Depuis, la compréhension du phénomène de réflexion a permis la mise en avant de deux stratégies différentes pour réaliser un revêtement antireflet sur substrat : (i) les antireflets par gradient d'indice de réfraction et (ii) les antireflets par interférences destructives. Ces deux approches sont décrites dans les paragraphes suivants.

II.1.A. ANTIREFLET A GRADIENT D'INDICE DE REFRACTION

Une première approche pour réduire les réflexions consiste à éviter les changements brusques d'indice de réfraction entre un matériau et son milieu environnant. Le principe d'un revêtement antireflet à gradient d'indice de réfraction repose sur l'adaptation progressive de l'indice entre le milieu incident et le matériau, typiquement entre l'air et un substrat d'indice de réfraction n_s , comme indiqué sur la Figure II.2. Lord Rayleigh fut le premier, en 1879, à décrire l'effet d'un gradient de densité entre deux milieux pour « courber » le trajet d'un faisceau lumineux et ainsi éviter les

réflexions, il supposa cet effet en observant le passage du rayonnement lumineux au travers de l'atmosphère terrestre.⁴⁰

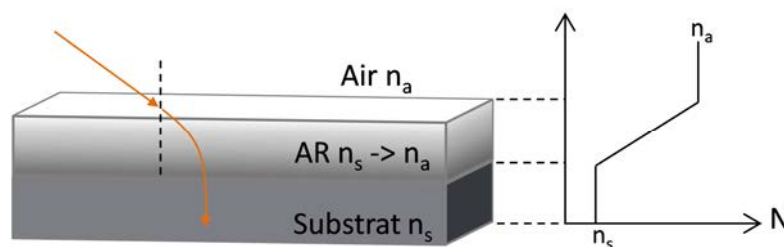


Figure II.2. Illustration du parcours d'un faisceau lumineux dans le cas d'un film antireflet à gradient d'indice de réfraction.

Le principal défi technique lié à ce type d'antireflet est le contrôle de l'évolution de l'indice de réfraction du revêtement, c'est-à-dire sa diminution progressive sur une gamme de valeurs allant de l'indice de réfraction du substrat jusqu'à celui de l'air. Quant à l'épaisseur de la couche antireflet, si ce n'est pas un paramètre critique, il a été démontré qu'il est préférable qu'elle soit au moins supérieure à λ_s ou $2*\lambda_s$ avec λ_s la longueur d'onde la plus élevée de l'ensemble des ondes incidentes.⁴¹ En pratique, il existe deux voies principales pour la synthèse de couches à gradient d'indice, les gradients par empilement et les gradients par nano-structuration.

Antireflet à gradient d'indice de réfraction par empilement

Cette première méthode consiste à discrétiser le gradient d'indice, l'effet antireflet est alors obtenu grâce à un empilement de couches homogènes d'indices de réfraction de plus en plus bas en allant du substrat vers l'air.

S'il est impossible d'avoir des variations d'indices de réfraction continues, la multiplication des couches composant l'empilement permet néanmoins d'affiner le gradient d'indice de réfraction. On observe sur les simulations présentées en Figure II.3 que plus le nombre de couches est important, plus les courbes de réflectivité sont « plates », c'est-à-dire que les antireflets sont performants sur une large gamme de longueurs d'onde incidentes.

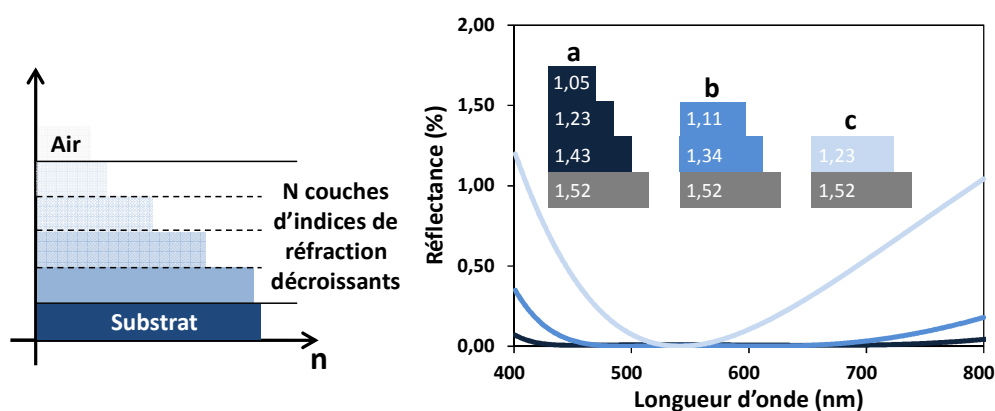


Figure II.3. Schéma représentant des antireflets à gradient d'indice de réfraction avec une, deux ou trois couches d'indices de réfraction croissants et la simulation de leurs réflectances respectives pour un substrat d'indice $n = 1,52$, avec des couches d'épaisseurs $\lambda/4$ ($\lambda = 550$ nm) et un faisceau incident à 0° .^{42,43}

En pratique ce type d'empilement permet la fabrication d'antireflets performants sur une large gamme de longueurs d'onde, ils sont aussi assez peu sensibles à l'angle d'incidence de la lumière.⁴⁴ En Figure II.4 un cliché en microscopie électronique à balayage à émission de champ d'un empilement de couches d'indices décroissants allant de $n = 2,03$ à $n = 1,05$ synthétisé par une technique de dépôt physique sous phase vapeur est présenté.

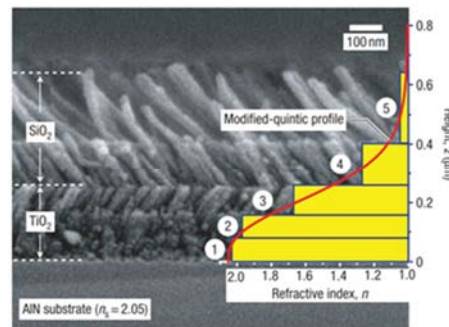


Figure II.4. Cliché SEM-FEG en coupe d'un film à gradient d'indice de réfraction obtenu par GLancing Angle Deposition (GLAD) et composé d'un empilement de 5 couches à base de TiO₂ et SiO₂.⁴⁴

Concernant les applications, les AR à gradient d'indice les plus simples et donc les plus utilisés sont ceux n'utilisant qu'une seule couche. En effet, ils possèdent des propriétés optiques satisfaisantes pour bon nombre d'applications et cela pour un coût de production minimal. Le design de ces monocouches (épaisseur et indice de réfraction) se décide sur la base de calculs interférentiels, donc dans le cas particulier des monocouches, l'AR à gradient d'indice peut aussi être vu comme un AR à interférences destructives. Les ARs à interférences destructives sont discutés dans une prochaine partie.

Antireflet à gradient d'indice de réfraction par nano-structuration

La seconde voie pour réaliser des revêtements à gradient d'indice est biomimétique, elle s'inspire de la stratégie de camouflage de certains insectes nocturnes qui possèdent par la même occasion une grande capacité à collecter le faible rayonnement lumineux nocturne. Les papillons de nuit en sont le parfait exemple, ils développent à la surface de leur cornée un réseau hexagonal de nanostructures coniques ou cylindriques de taille inférieure aux longueurs d'onde du visible (≈ 100 nm) qui leur permet de réduire les réflexions (Figure II.5.a).^{45,46}

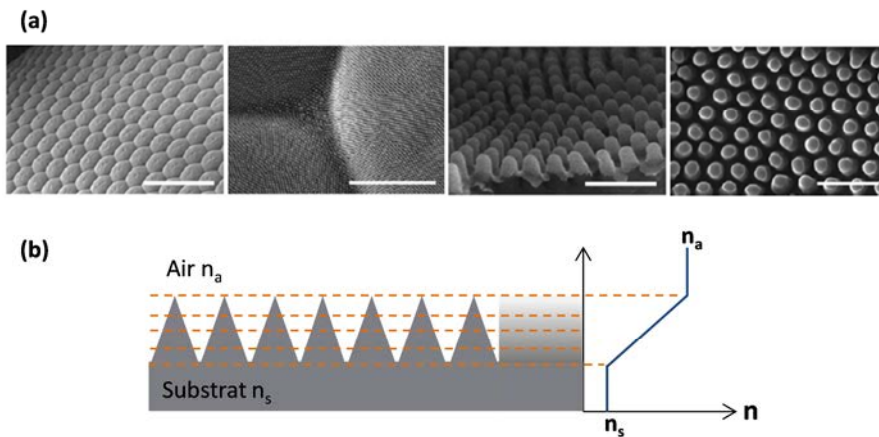


Figure II.5. (a) Images MEB de la structure de surface de l'œil d'un papillon de nuit (*attacus atlas*) avec en barre d'échelle 100 μm , 5 μm et 500 nm pour la première, la seconde et les deux dernières images respectivement.⁴⁶ (b) Schéma représentant l'évolution du gradient d'indice de réfraction d'une nanostructure de type pyramidale.

Ces structures périodiques ont un effet antiréfléctif car elles génèrent un gradient d'indice de réfraction du fait de la géométrie des protubérances nanométriques et permet une augmentation progressive de l'indice de 1,54 (chitine) à $n_{\text{air}} = 1$ (air), comme schématisé sur la Figure II.5.b. La reproduction de surfaces nano-structurées similaires à celles observées dans la nature fait l'objet de recherches pour leurs propriétés optiques mais aussi pour leurs capacités à se montrer superhydrophobes.⁴⁷ Selon leur nature chimique, ces structures inorganiques ou organiques sont obtenues essentiellement par des techniques de gravure sèche^{48,49,50} et de réplique^{46,51} respectivement. Différents profils d'évolution du gradient d'indice de réfraction (linéaire, parabolique, etc.) sont réalisables en gouvernant les géométries des nanostructures (Figure II.6) et permettent de moduler les propriétés des ARs.⁵²

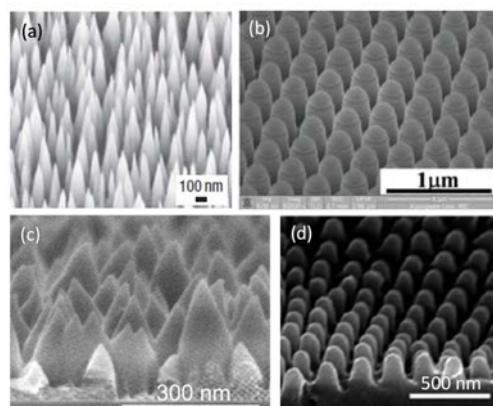


Figure II.6. Images de microscopie électronique à balayage de (a) Nano-pointe de silicium, (b) Pyramide conique tronquée de silicium surmontée d'un nano-domaine de polystyrène et (c) nano-pics de silice mésoporeuse obtenus par gravure sèche.^{48,49,50} (d) Réplique d'une nanostructure de papillon de nuit obtenue par photopolymérisation de polyuréthane.⁴⁶

Les ARs à gradient d'indice obtenus à l'aide de nano-structuration sont les systèmes les plus performants, à la fois, sur une large gamme de longueurs d'onde et d'angles d'incidence.⁵³ Néanmoins, leurs structures en font des objets mécaniquement peu résistants et leurs modes de préparations restent encore relativement compliqués et limités par le coût des techniques utilisées et les faibles surfaces produites.

II.1.B. ANTIREFLET A INTERFERENCES DESTRUCTIVES

Avec l'approche interférentielle, et contrairement aux ARs à gradient d'indice de réfraction, on ne va plus tenter d'éliminer les dioptries mais plutôt les favoriser et maîtriser les réflexions qui en émergent. En effet, le principe des antireflets par empilement interférentiel est d'exploiter les interférences destructives entre les différents faisceaux réfléchis aux interfaces entre les couches de haut indice de réfraction et bas indice de réfraction.

Principe théorique d'un antireflet monocouche à interférences destructives

Sur la Figure II.7 est représenté le cas simple d'un empilement à une seule couche. Les conditions pour annuler la réflexion sont que l'onde réfléchie à l'interface air-AR (R1) soit en opposition de phase et de même amplitude que l'onde réfléchie à l'interface AR-substrat (R2).

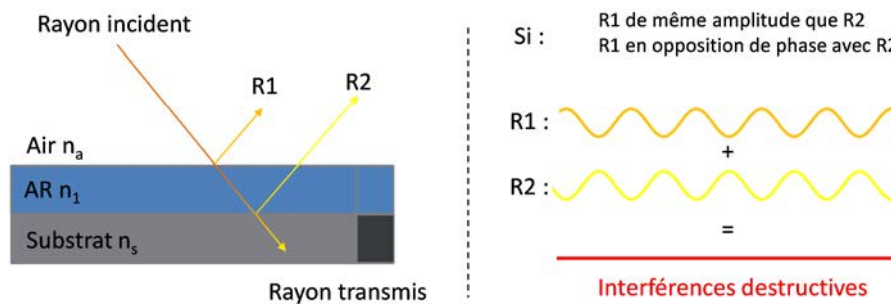


Figure II.7. Schéma représentant les réflexions aux interfaces R1 et R2 pour le cas d'un antireflet à une seule couche interférentielle.

Afin que R2 soit en opposition de phase avec R1, il est nécessaire que la différence de chemin optique parcouru par les deux ondes soit égale à la moitié de leur périodicité ($\lambda/2$). Dans le cas d'un faisceau à incidence normale, la différence de chemin optique est égale à la distance parcourue par le faisceau dans la couche mince multipliée par l'indice de réfraction de la couche. Cela s'écrit selon l'équation :

$$L = 2n_1h = \frac{\lambda}{2} \pm k * \lambda \quad (k = 0, 1, 2, \dots) \quad \text{Eq. II. 1}$$

où L est le chemin optique parcouru par l'onde, n_1 l'indice de réfraction du film, h son épaisseur et k un entier naturel. Pour $k = 0$, la relation entre l'épaisseur du film et l'indice de réfraction du film afin d'obtenir R1 et R2 en opposition de phase est :

$$h = \frac{\lambda}{4n_1} \quad \text{Eq. II. 2}$$

Pour annuler la réflexion, il est aussi nécessaire que R_1 et R_2 soient de même intensité. Cette condition à incidence normale s'écrit selon les lois de Fresnel :

$$R = 0 = \left[\frac{n_a n_s - n_1^2}{n_a n_s + n_1^2} \right]^2 \quad \text{Eq. II. 3}$$

où R est la réflectance à incidence normale, n_a l'indice de réfraction de l'air, n_s l'indice de réfraction du substrat et n_1 l'indice de réfraction de la couche antireflet.

On obtient alors une réflectance nulle lorsque :

$$n_1 = \sqrt{n_a n_s} \quad \text{Eq. II. 4}$$

Pour un rayonnement dans le spectre visible d'une longueur d'onde de 550 nm en incidence normale sur un substrat d'indice de réfraction 1,52, l'indice de réfraction n_1 du revêtement AR parfait doit être égal à 1,23 au maximum et son épaisseur à 112 nm.

Voies d'optimisation d'un antireflet à interférences destructives

En Figure II.8 sont représentées les simulations de réflectance pour l'AR monocouche d'indice de réfraction 1,23 calculé précédemment et un AR monocouche composé du matériau dense ayant l'indice de réfraction le plus faible connu : MgF_2 ($n_{\text{MgF}_2} = 1,38$).

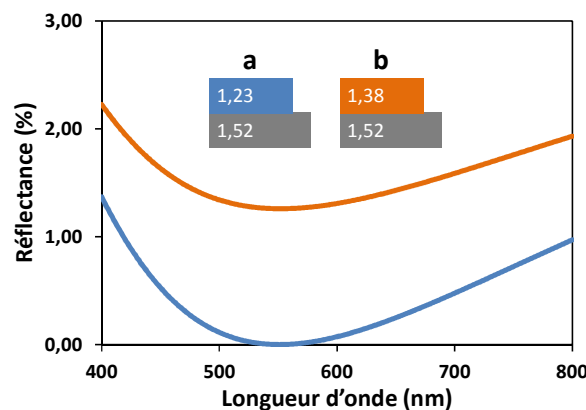


Figure II.8. Simulations de réflectance par dépôt de revêtement AR monocouche d'indice de réfraction $n_b = 1,38$ et $n_a = 1,23$ et d'épaisseur $(n_a, b \cdot \lambda) / 4$ à la surface d'un substrat d'indice 1,52.

Cette comparaison met en évidence la nécessité dans le cas d'un antireflet monocouche de travailler le design de la couche bas indice pour diminuer sa densité afin d'obtenir un effet antireflet à 0% de réflectance pour une longueur d'onde donnée. Par la suite nous verrons les différentes stratégies de synthèse sol gel de couches à faible indice de réfraction.

Comme on peut le voir sur la Figure II.8, les ARs monocouches sont potentiellement très performants mais sur une gamme restreinte autour de la longueur d'onde utilisée pour le calcul d'optimisation de l'épaisseur et de l'indice, ici 550 nm. Pour étendre les performances des antireflets fonctionnant par

interférences destructives et par la même occasion atteindre des valeurs de réflectance nulle à l'aide de matériaux denses, il suffit, sur un principe identique, de superposer plusieurs couches d'épaisseurs et d'indices de réfraction différents pour générer des interférences destructrices sur une plus large gamme spectrale et étendre ainsi l'efficacité de l'AR comme indiqué sur la Figure II.9.

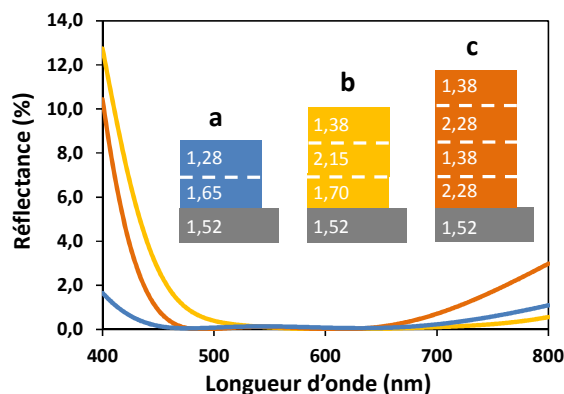


Figure II.9. Courbes de réflectances simulées pour 3 empilements interférentiels multicouches différents à incidence normale.

Dans le cas des empilements multicouches, le calcul de la réflectivité de l'ensemble est basé sur le même principe que celui vu pour l'empilement monocouche, la différence se trouvant au niveau de l'étude mathématique qui utilise dans ce cas une analyse vectorielle.⁵⁴

Si ces ARs donnent l'avantage, moyennant la multiplication des couches, de fournir de bonnes performances optiques avec des couches minces de matériaux denses et donc mécaniquement assez stables (Figure II.9.b et c). Leurs performances optiques sont au mieux, pour ces empilements de trois à quatre couches, comparables à un AR à gradient d'indice et limitées à une gamme spectrale, avec une réflectivité qui augmente très rapidement aux bornes et peut devenir supérieure à celle du substrat nu. C'est d'ailleurs cet effet de borne très marqué qui fait des ARs par interférences destructives des systèmes moins efficaces que les ARs par gradient d'indice vis-à-vis du rayonnement lumineux arrivant de manière oblique sur le système. Comme indiqué sur la Figure II.9.a, une alternative pour réduire le nombre de couches d'un empilement tout en augmentant la gamme spectrale de l'AR est, à nouveau, de travailler l'architecture des couches à bas indices pour diminuer leur densité optique et ainsi augmenter les contrastes d'indice de réfraction.

II.1.C. ANTIREFLET PAR VOIE SOL GEL

Pour réaliser un antireflet selon l'une des deux stratégies vues précédemment, il existe une grande variété de techniques de fabrication qui sont rappelées en Figure II.10. Le choix d'une méthode de synthèse est lié aux contraintes qu'imposent les propriétés physico-chimiques ou encore la forme du substrat. On prend aussi en compte le compromis entre le domaine de longueurs d'onde d'efficacité de l'AR souhaité et les coûts liés à sa fabrication. Parmi les techniques industrielles viables pour produire ces films, la chimie sol gel est une des plus intéressantes car elle est à la fois très adaptable avec une large gamme de précurseurs et de propriétés qui y sont associées et relativement peu onéreuse. De plus, les procédés de dépôt en voie liquide auxquels elle fait appel sont à la fois peu onéreux, simples d'utilisation et relativement précis pour la réalisation de films minces. Dans la suite

de cette partie nous nous intéresserons uniquement aux revêtements antireflets inorganiques fabriqués par voie sol gel.

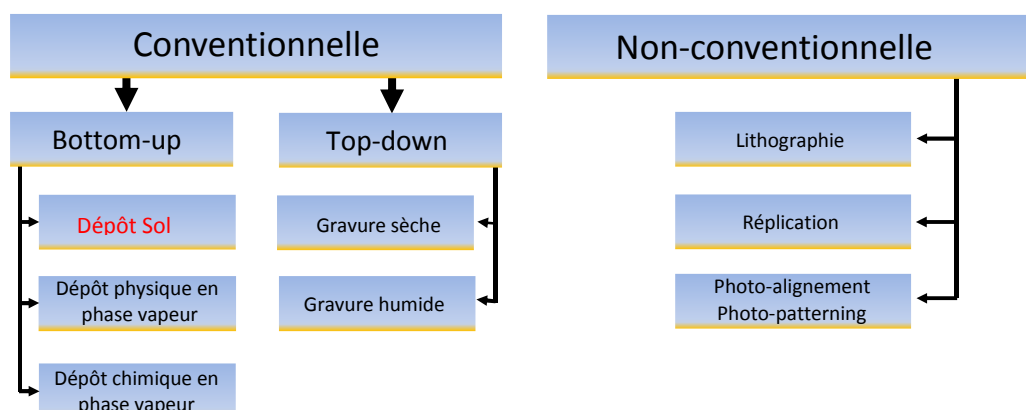


Figure II.10. Résumé des différentes techniques de fabrication d'un revêtement antireflet.⁵⁵

Antireflet à gradient d'indice de réfraction par voie sol gel

Les gradients d'indice de réfraction reposant sur le principe biomimétique d'une nano-structuration de type papillon de nuit par exemple, ne sont pas synthétisables directement par voie sol gel. En effet, si les dépôts par voie liquide confèrent un très bon contrôle de l'épaisseur des films minces, ils ne permettent que des géométries planes ou striées³². Pour réaliser des films à géométries plus complexes, une étape additionnelle de mise en forme du dépôt est requise :

- L'embossage est une technique qui consiste à imposer un relief nanométrique à un film sol gel déposé sur un substrat par pression d'un masque représentant le négatif de la structure souhaitée.^{56,57} Le contrôle précis d'une nano-structuration de l'ordre de la centaine de nanomètres reste un challenge avec cette approche qui est plus adaptée à l'échelle micrométrique. De plus, son utilisation à grande échelle semble limitée par l'utilisation et la fabrication des nano-masques adaptés.
- Une alternative est la gravure ionique qui est la technique la plus couramment utilisée pour la création de nanostructures à gradient d'indice sur substrats inorganique et métallique. En l'associant à la chimie sol gel, Miyata *et al.*⁴⁹ ont récemment mis en évidence la synthèse de nano-pics poreux de silice, dont l'indice de réfraction est ensuite modulable entre $n = 1,2$ et $n = 1,8$ par remplissage de la porosité avec un oxyde à haut indice de réfraction, typiquement TiO_2 , par dépôt chimique en phase vapeur. Par cette approche, l'AR produit est adaptable à une large gamme de substrats ayant des indices de réfraction très différents.

Les deux approches présentées ci-dessus sont illustrées en Figure II.11.

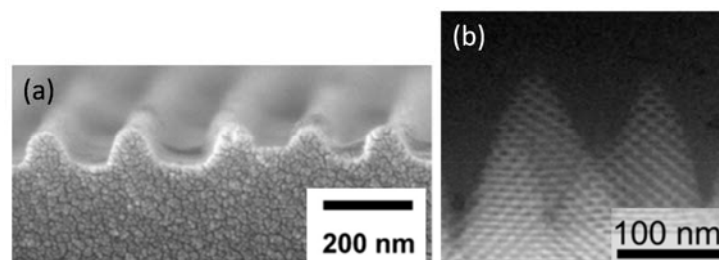


Figure II.11. (a) Image MEB d'une nano-structuration linéaire obtenue par embossage d'un revêtement sol gel.⁵⁶ (b) Image MET haute résolution à champ sombre de nano-pics mésoporeux de silice obtenus par gravure ionique d'un film sol gel mésoporeux.⁴⁹

La synthèse de nanostructures par voie sol gel reste néanmoins assez anecdotique pour la fabrication d'antireflets car complexe à mettre en œuvre. Les modes de dépôt par voie liquide permettant un très bon contrôle de la synthèse de films minces plan, la majorité des systèmes à gradient d'indice reposent sur le principe de l'empilement successif de couches à indices de réfraction décroissants et inférieurs à celui du substrat. Par voie sol gel, ces empilements sont généralement constitués de deux ou trois couches⁵⁸⁻⁶¹ selon la nature du substrat, son indice de réfraction et les types de matériaux utilisés pour l'AR.

Antireflet à interférences destructives par voie sol gel

Les ARs à interférences destructives produits par voie sol gel ont été largement étudiés, notamment les monocouches.⁶² Aujourd'hui, certains de ces systèmes sol gel sont industrialisés, on retrouve notamment des ARs commerciaux composés d'empilements à 3 couches à base de SiO_2 , TiO_2 et ZrO_2 .⁵⁶ La chimie sol gel permet la synthèse facile de couches constituées de mélange d'oxydes ce qui autorise un contrôle fin des indices de réfraction et permet l'optimisation des propriétés optiques.⁶³ Comme vu en Figure II.9 et II.8, le recours aux matériaux poreux est un bon moyen d'améliorer les performances antiréfléctives des ARs en diminuant le nombre de couches, ceci expliquant le fort intérêt pour les ARs monocouches. Par contre, les revêtements poreux sont plus sensibles mécaniquement que le matériau de même composition dense et la porosité est susceptible d'être comblée par imprégnation. Si l'on souhaite augmenter les propriétés optiques en poursuivant l'empilement, il faut alors complexifier le procédé de fabrication avec par exemple des étapes intermédiaires de stabilisation des couches, sans calciner le porogène dans le cas de films mésoporeux. Ceci fournit une explication supplémentaire à la forte littérature dédiée aux films ARs monocouches.

II.1.D. MATERIAUX SOL GEL POUR REVETEMENT ANTIREFLET

Les oxydes synthétisés par voie sol gel se prêtent parfaitement à une utilisation pour des applications optiques et sont abondamment utilisés car ils ont l'avantage de présenter de bonnes propriétés optiques, une bonne stabilité chimique et une bonne transparence optique sur une large gamme spectrale. La vaste famille que représentent les oxydes métalliques propose une grande variété d'indices de réfraction dont des exemples sont donnés dans le Tableau II.1.

Tableau II.1. Exemples d'indices de réfraction de matériaux inorganiques.⁴²

Matériau	Indice de réfraction à 550 nm
MgF ₂	1,37 - 1,38
SiO ₂	1,45 - 1,46
Al ₂ O ₃	1,63
ITO SnIn _x O _y	1,95 – 2,00
ZrO ₂	1,95 – 2,05
Ta ₂ O ₅	2,00
TiO ₂	2,20 – 2,40

Matériaux à haut indice de réfraction

Les matériaux sol gel les plus utilisés pour leur haut indice de réfraction sont TiO₂ et ZrO₂ en raison de leur faible absorption dans le visible et de leur bonne stabilité mécanique et chimique. Lors de mélanges avec des précurseurs d'oxydes d'indice plus faible tel que la silice, il est possible de moduler finement l'indice de réfraction du matériau final en fonction du ratio molaire TiO₂/SiO₂ par exemple.^{63,64}

Matériaux à bas indice de réfraction

Les deux matériaux denses sol gel ayant les plus bas indices de réfraction sont MgF₂ et SiO₂ avec des indices $n_{\text{MgF}_2} = 1,38$ et $n_{\text{SiO}_2} = 1,45$. S'ils peuvent être des candidats adéquats dans certain cas d'antireflets interférentiels ou à gradient, leurs indices de réfraction restent beaucoup trop élevés pour réaliser par exemple : (i) un antireflet monocouche à interférences destructives à réflectance nulle sur verre ($n \approx 1,23$) vu en Figure II.8 ou (ii) l'empilement interférentiel décrit en Figure II.9. Pour préparer des matériaux avec des indices aussi bas, il est nécessaire de diminuer leurs densités optiques, c'est-à-dire introduire une seconde phase d'indice plus faible, typiquement de l'air ($n_{\text{air}} = 1$) grâce à la création de porosité. Nous allons commencer par nous intéresser aux films poreux de MgF₂ :

- La synthèse de films poreux de MgF₂ peut être réalisée par empilement de colloïdes de MgF₂.⁶⁵ Ce type de revêtement présente des indices de réfraction faibles et n'entraîne pas de phénomènes de diffusion de la lumière lorsque les tailles de particules sont assez petites (typiquement inférieures à 50 nm). La faible stabilité mécanique de tels empilements colloïdaux peut être améliorée soit en ajoutant un liant⁶⁶, typiquement de la silice, entre les particules, soit en augmentant les interactions inter-particulaires par frittage thermique⁶⁷ à des températures comprises entre 300°C et 500°C. Une alternative consiste à déposer une solution alcoolique de précurseurs de MgF₂ en présence de macromolécules organiques⁶⁸ qui généreront de la porosité lors de l'étape thermique de cristallisation du MgF₂. Enfin, Grosso *et al.*^{69,70} ont rapporté une synthèse sans agent structurant où, lors de l'étape de cuisson, la décomposition d'une partie des précurseurs organiques de MgF₂ entraînent la formation de nano-bulles de gaz qui génèrent la création de porosité.

Ces diverses solutions technologiques pour fabriquer des revêtements à faible indice de réfraction ne font pas l'objet d'applications industrielles à notre connaissance du fait de l'utilisation d'espèces fluorées toxiques et corrosives pour générer MgF₂.⁶⁷

C'est pourquoi la formation des couches poreuses à base de silice leur est préférée selon l'une des deux approches suivantes:

- *L'utilisation de solution colloïdale* de nanoparticules de silice est un moyen d'obtenir par dépôt liquide des empilements colloïdaux poreux de faible indice de réfraction^{62,71} moyennant des tailles de particules assez faibles pour ne pas créer de la diffusion lumineuse. L'empilement des colloïdes de silice est parfois immobilisé de manière électrostatique par interaction avec un polymère chargé⁷² ou à l'aide d'interactions faibles avec un polymère portant des sites capables de former des liaisons hydrogènes.^{73,74} L'ajout d'un liant inorganique est un moyen de renforcer de manière significative la cohésion de ces couches.⁷⁵ En contrepartie de ce renfort mécanique, les performances optiques sont réduites du fait de l'augmentation de l'indice de réfraction des couches, l'emploi de particules mésoporeuses de silice peut pallier partiellement à cette augmentation d'indice.⁷⁶ Le manque de cohésion de ce type de revêtement peut être aussi résolu à l'aide d'une étape additionnelle de traitement thermique⁷⁷ ou chimique en phase vapeur alcaline.⁷⁸
- *Exploiter la microporosité* des couches sol gel de silice qui se forme lors du départ des molécules organiques de solvant après le simple agencement d'oligomères de silice^{79,80} est aussi une alternative pour obtenir des films à faible indice de réfraction. Néanmoins, l'étape de calcination, nécessaire pour assurer la stabilité mécanique par condensation, entraîne la densification de la matrice de silice, ce qui réduit le volume de microporosité et augmente par la même occasion l'indice de réfraction du film. La stratégie consistant à utiliser un porogène organique sacrificiel qui se dégrade lors de la calcination et libère la porosité au sein du matériau est beaucoup plus décrite dans la littérature. Notons que dans certains cas le porogène peut être extrait par lavage ou traitement UV-ozone.⁸¹ Le porogène peut prendre alors plusieurs formes comme de simples molécules d'éthylène glycol⁸², des cyclodextrines^{83,84}, des polymères branchés⁸⁵, des dendrimères⁸⁵ ou des colloïdes de latex.⁸⁶ Néanmoins, c'est l'auto-assemblage de molécules amphiphiles induit par évaporation qui reste le système le plus répandu pour la synthèse de films de silice mésostructurés (cf. Chapitre 1). Le ratio molaire entre le tensioactif et les précurseurs de la matrice de silice impose l'organisation de la porosité qui peut être cubique, hexagonale, désordonnée ou lamellaire.²⁰ Il impose aussi le volume poreux et donc directement l'indice de réfraction du film⁸⁷ après élimination de l'agent structurant. La diminution de l'indice de réfraction est quasi linéaire avec l'augmentation du ratio en tensioactif jusqu'à une valeur critique pour laquelle, lors de l'élimination de la phase organique la matrice inorganique est trop fragile pour se maintenir et s'effondre.

De manière générale, l'inconvénient lié aux matériaux mésoporeux ou microporeux évoqués précédemment est la petite taille de leurs pores (inférieure à 50 nm) qui entraîne la condensation capillaire d'eau présente dans l'atmosphère sous forme d'humidité.^{88,89} Cette adsorption d'eau à l'intérieur de la porosité augmente significativement l'indice de réfraction des couches minces et cause une perte de performance du revêtement AR. La fonctionnalisation de ces surfaces hydrophiles de silice ou MgF_2 par des groupements organiques hydrophobes réduit considérablement ce phénomène.⁹⁰ Outre la propriété d'hydrophobie, la chimie sol gel offre la possibilité de synthèse de couches de silice mésoporeuse auto-nettoyantes⁹¹⁻⁹⁴ ou antibuées. La

combinaison de ces différentes propriétés¹⁵ donne un antireflet extrêmement robuste et efficace pour une large gamme de conditions d'utilisation.

II.1.E. CONCLUSION

Cette brève bibliographie au sujet des revêtements antireflets a rappelé dans un premier temps que les réflexions lumineuses naissent lors du passage d'un dioptre par un faisceau lumineux. Les deux stratégies pour s'affranchir de ces réflexions par dépôt d'un revêtement optique antireflet sont : (i) une stratégie de couches à gradient d'indice où l'on cherche à éliminer le brusque changement d'indice de réfraction entre les deux milieux composant le dioptre et (ii) une stratégie de couches à interférences destructives où à l'aide d'au moins deux dioptres différents on cherche à maîtriser les ondes lumineuses réfléchies afin qu'elles s'annulent.

Les synthèses de films minces à gradient d'indice ou générant des interférences destructives sont réalisables toutes deux par le procédé sol gel. Toutefois, la chimie sol gel est à ce jour beaucoup plus développée et renseignée à propos de la fabrication d'antireflets à interférences destructives car elle y est intrinsèquement plus adaptée et aussi plus facile à mettre en œuvre. Les différents matériaux synthétisables par chimie sol gel et leurs indices de réfraction ont été rappelés ainsi que la grande adaptabilité de cette technique qui permet de jouer aisément sur les propriétés optiques des films en contrôlant leur composition ainsi que leur structure. Nous nous sommes intéressés tout particulièrement à la synthèse de films à bas indices de réfraction qui correspond à notre mission dans le projet AVATAR. Enfin, il a été aussi rappelé qu'un antireflet doit être adapté à son environnement de fonctionnement et que pour cela la chimie sol gel est capable d'apporter les fonctionnalités complémentaires nécessaires à sa bonne marche.

II.2. Projet AVATAR

AVATAR (Amélioration des Visualisations Avioniques par Traitement AntiReflet) est un projet industriel qui consiste à développer une solution innovante de traitement de surface antireflet (AR) pour les polariseurs des écrans LCD embarqués dans l'aéronautique. Le projet est mené par Polyrise SAS, une entreprise spécialisée dans le développement, l'industrialisation et la commercialisation de vernis sol gel.^{95,96} Sont aussi impliqués dans le projet : Thales en tant que fournisseur de systèmes embarqués pour l'aéronautique, le CEA/Le Ripault comme spécialiste des procédés de dépôt par voie liquide et le Laboratoire Chimie de la Matière Condensée de Paris (LCMCP) dont l'activité est centrée autour de la chimie des matériaux, particulièrement le procédé sol gel utilisé dans la synthèse de nanomatériaux originaux et d'organisations très variées, à base d'oxydes métalliques ou de matrices hydrides.

Le projet AVATAR a pour origine le souhait de Thalès de simplifier la fabrication de ses écrans LCD en remplaçant l'assemblage actuel constitué d'un vitrage traité antireflet par dépôt sous vide collé sur le polariseur externe de la cellule LCD. L'alternative proposée par Polyrise est de réaliser le revêtement antireflet par voie liquide directement sur la surface des polariseurs comme indiqué sur la Figure II.12.

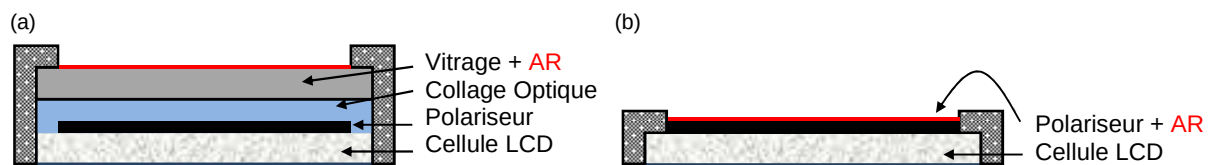


Figure II.12. (a) Assemblage actuel d'un écran LCD réalisé par collage optique d'un vitrage traité antireflet par dépôt sous vide sur le polariseur de la cellule LCD. (b) Alternative à l'assemblage actuel où l'antireflet est déposé par voie liquide directement sur le polariseur.

II.2.A. POLARISEUR DES ECRANS THALES

Le polariseur externe sur lequel est déposé le film antireflet est le dernier élément de la cellule LCD. Il sert d'analyseur d'images. Selon la polarisation du faisceau en sortie du système de cristaux liquides, il bloque ou permet le passage du faisceau lumineux comme indiqué sur le schéma simplifié d'une cellule LCD en Figure II.13.

Le choix de la chimie sol gel pour réaliser l'antireflet a été motivé par les contraintes imposées par la couche supérieure du polariseur composé de TriAcétate de Cellulose (TAC). L'architecture d'un polariseur est schématisée en Figure II.14.

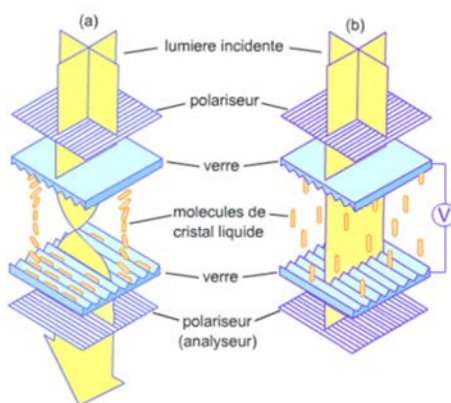


Figure II.13. Schéma représentant le fonctionnement d'une cellule LCD. (a) Les molécules de cristal liquide sont à l'état dit de repos et induisent un changement de polarisation au faisceau lumineux qui permet d'obtenir un pixel « blanc ». (b) Le champ électrique appliqué entre les deux électrodes de verre permet d'aligner les cristaux liquides avec la polarisation du faisceau lumineux. Le faisceau lumineux est alors stoppé par le polariseur (analyseur) et donne un pixel « noir ».

La chimie sol gel offre la possibilité, en modulant les compositions chimiques, de formuler des solutions qui sont facilement déposables sur ce type de substrat et permettent de bonnes interactions entre le TAC et l'AR. En effet, dans la littérature la faible quantité de travaux traitant de la fabrication d'ARs sur TAC fait appel uniquement à des techniques de dépôt sous vide et met en avant la nécessité de prétraiter la surface par traitement plasma^{97,98} ou de pré-déposer une couche d'accroche organique^{99,100} afin d'assurer une bonne adhésion de l'AR sur le substrat. Dans le dernier cas, la couche organique est judicieusement choisie pour jouer aussi le rôle de « hardcoat », car le TAC a l'inconvénient d'être mécaniquement assez peu résistant.

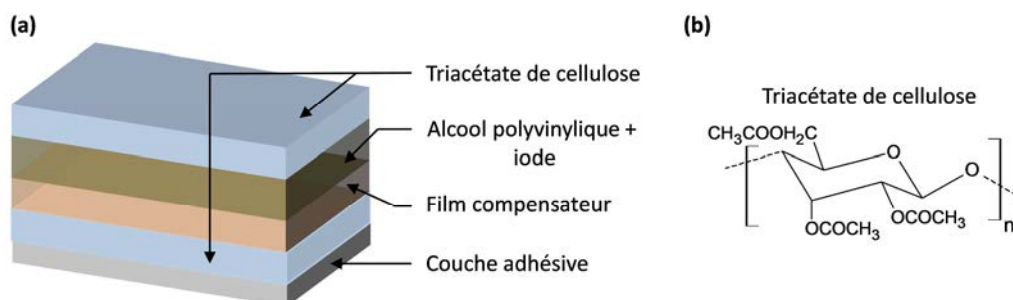


Figure II.14. (a) Schéma de l'empilement des différentes couches composant le polariseur. (b) Représentation d'une macromolécule de triacétate de cellulose.

D'autre part, la faible tenue thermique du polariseur impose de travailler dans une gamme de températures n'excédant pas 85°C. Cette contrainte est la problématique principale du projet pour lequel il faut obtenir par voie sol gel un revêtement antireflet conciliant à la fois performance optique et résistance mécanique, ces deux familles de propriétés devant perdurer durant toute la durée de vie de l'écran LCD.

II.2.B. CAHIER DES CHARGES DU PROJET ET CHOIX DU SYSTEME ANTI REFLECTIF

Le cahier des charges (CdC) lié au projet AVATAR est celui imposé pour les systèmes optiques embarqués en aéronautique. La Figure II.15 présente une brève description des différentes caractéristiques mécaniques et optiques attendues pour ce type de revêtement AR. Les propriétés optiques requises pour cette application particulière ont servi de point de départ pour la sélection du système antiréfléctif et font l'objet du paragraphe suivant.

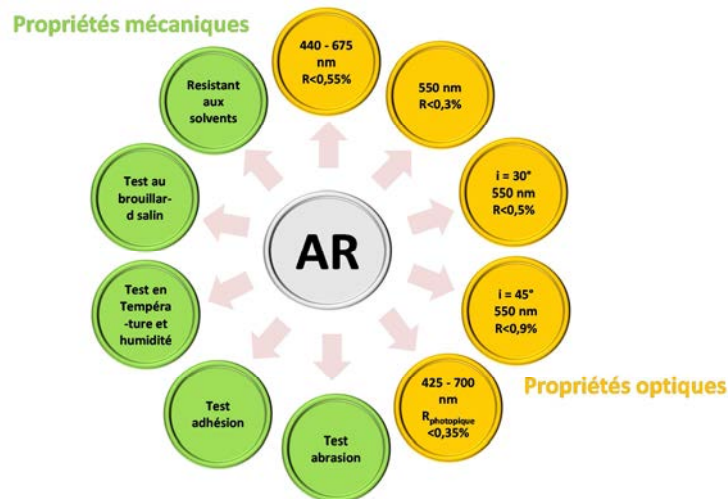


Figure II.15. Schéma reprenant les principaux tests mécaniques et propriétés optiques à valider pour qualifier l'antireflet.

Sélection du système antireflet

Le choix de l'architecture du système antireflet réalisé pour AVATAR a été basé sur les exigences optiques du CdC du projet, en tenant compte en parallèle des exigences économiques qui ont limité l'investigation numérique à des systèmes composés d'une ou deux couches maximum.

En Figure II.16 sont rapportées des simulations d'antireflets monocouches et bicouches à interférences destructives sur triacétate de cellulose à incidence nulle.

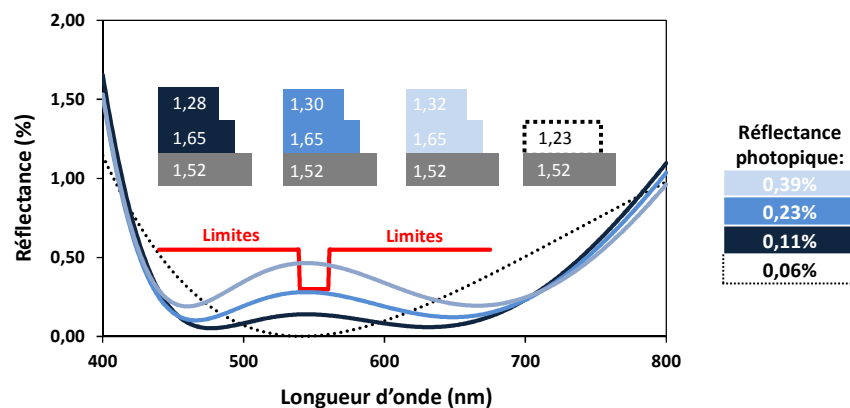


Figure II.16. Valeurs de réflectance simulées sur substrat de TAC ($n_{\text{substrat}} = 1,52$) pour trois empilements interférentiels avec des épaisseurs h de $(0,5\lambda)/n_{\text{haut}}$ indice pour les couches haut indice et $(0,25\lambda)/n_{\text{bas}}$ indice pour les couches bas indice et un antireflet interférentiel monocouche. Avec $\lambda = 550$ nm. Le tracé rouge représente les limites de réflectance imposées par le cahier des charges.

Les valeurs simulées de réflectance pour l'antireflet monocouche ($n_{\text{antireflet}} = 1,23$) sont en accord avec le gabarit imposé par le cahier des charges représenté par les droites rouges comme celles des deux systèmes bicouches composés de couches haut indice $n_{\text{Haut indice}} = 1,65$ et bas indices $n_{\text{Bas indice}} = 1,28$ et $n_{\text{Bas indice}} = 1,30$. En Figure II.17.a et b sont rapportées les réflectances de ces mêmes antireflets monocouche et bicouches en fonction de l'angle du rayonnement incident. Les valeurs de simulation comparées au gabarit du CdC (triangles rouges) montrent que seuls les systèmes bicouches avec $n_{\text{Bas indice}} = 1,26$ et $n_{\text{Bas indice}} = 1,28$ sont en accord avec les contraintes imposées par le projet. Enfin, les réflectances photopiques entre 425 nm et 665 nm mesurées pour l'empilement $n_{\text{Haut indice}} = 1,65$ et $n_{\text{Bas indice}} = 1,28$ à différents angles d'incidence et présentées en Figure II.17.c montrent que le système bicouche se prête parfaitement à des applications en aéronautique.

Suite à ces simulations, le choix du système antireflet s'est porté naturellement sur le système bicouche. De plus, si l'on considère les aspects mécaniques, les empilements antireflets interférentiels à deux couches sont potentiellement plus intéressants que le revêtement monocouche. En effet, les deux approches nécessitant le dépôt d'une couche poreuse, dans le cas des systèmes bicouches, les valeurs d'indice de réfraction de la couche bas indice sont plus élevées, ce qui présage d'une résistance mécanique de l'AR potentiellement plus importante. Cela conforte notre choix pour un système à deux couches.

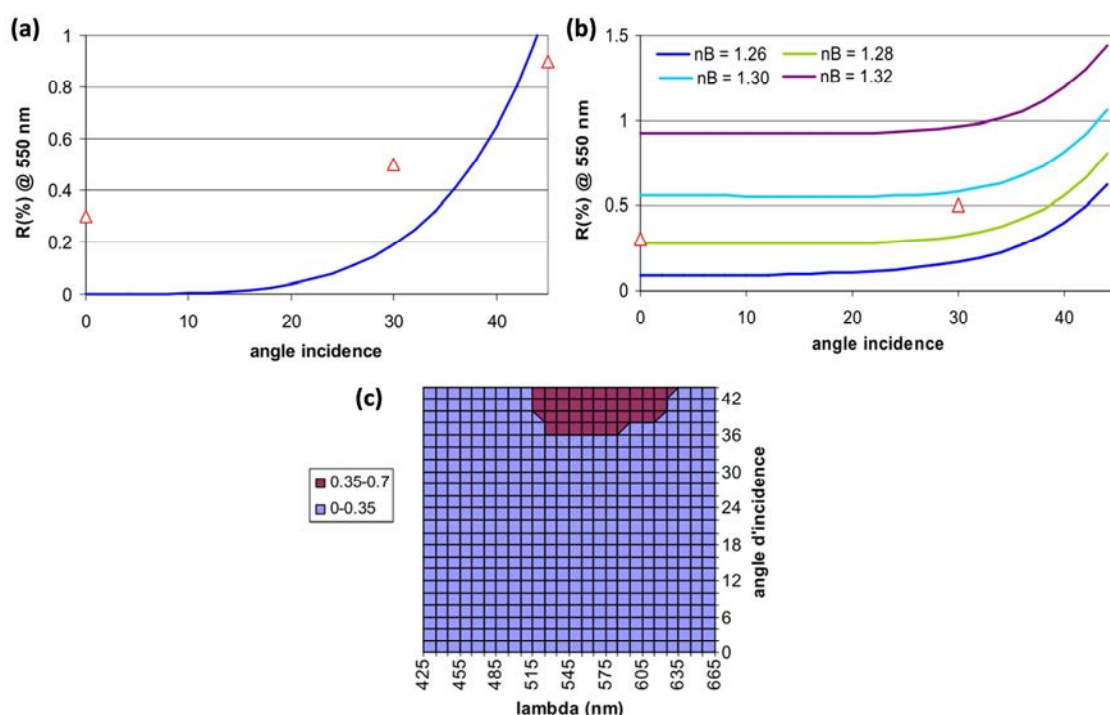


Figure II.17. (a) Valeurs de réflectance simulées à différents angles d'incidence sur substrat de TAC ($n_{\text{substrat}} = 1,52$) à $\lambda = 550$ nm pour un antireflet interférentiel monocouche ($n = 1,23$). (b) Valeurs de réflectance simulées à différents angles d'incidence sur substrat de TAC ($n_{\text{substrat}} = 1,52$) à $\lambda = 550$ nm pour des antireflets bicouches composés de $n_{\text{haut indice}} = 1,65$ et différents bas indices (n_{B}), les épaisseurs de couches n'ont pas été optimisées. Les triangles rouges représentent les limites imposées par le CdC. (c) Diagramme des valeurs de réflectance phototype pour un antireflet bicouche composé de $n_{\text{haut indice}} = 1,65$ et $n_{\text{bas indice}} = 1,28$.

Suite aux différentes simulations optiques, les caractéristiques de l'AR sélectionné et développé pour le projet sont les suivantes : (i) une couche haut indice d'épaisseur $h = 165$ nm avec un indice de

réfraction de 1,65 et (ii) une couche bas indice d'épaisseur $h = 106$ nm avec un indice de réfraction de 1,28. Avec comme tolérances maximales acceptables (en gardant les autres paramètres constants et égales à la référence) : $140 \text{ nm} < h_{\text{haut indice}} < 175 \text{ nm}$; $1,55 < n_{\text{haut indice}} < 1,70$; $95 < h_{\text{bas indice}} < 110$ et $1,22 < n_{\text{bas indice}} < 1,30$.

Au sein du consortium, le développement de la couche haut indice a été confié à Polyrise. La stratégie optée pour cette synthèse d'un film mince d'indice $n_{\text{Haut indice}} = 1,65$ consiste en une technologie sol gel, développée en interne, de particules de TiO_2 immobilisées par un liant hybride de silice contenant des fonctions époxy polymérisables par action de photo-acide activé par rayonnement UV. Pour notre part, il nous a été confié le développement de la couche bas indice. Nous avons choisi de développer la synthèse d'une couche mésoporeuse de silice condensée par traitement chimique en phase gazeuse.

II.2.c. CONCLUSION

Cette brève présentation met en lumière les objectifs ambitieux du projet AVATAR de développer un antireflet à la fois efficace sur une large gamme spectrale et mécaniquement résistant à l'aide du procédé sol gel avec des traitements basses températures. Le choix du consortium s'est porté sur une stratégie impliquant un antireflet bicouche à interférences destructives composé d'un empilement de revêtement haut indice ($n = 1,65$) et bas indice ($n = 1,28$). Par la suite, seul le développement de la couche bas indice sera abordé et discuté dans le contexte plus large de la synthèse d'AR monocouche sur substrat thermosensible.

II.3. Synthèse de films mésoporeux de silice par traitement ammoniacque¹⁰¹

Dans le contexte actuel du fort développement des optiques plastiques (verres ophtalmiques, lentilles souples, composants photographiques, etc...), de l'électronique flexible ou encore de l'optoélectronique, la synthèse de revêtements optiques sur substrat thermosensible est un champ d'action en pleine ébullition. Pour le cas particulier des antireflets, des solutions de film poreux ou avec des nano-structures à base de polymère sont mises en forme le plus souvent à l'aide de techniques d'auto-assemblage, de séparation de phase, de dissolution sélective ou encore par gravure plasma.¹⁰²⁻¹⁰⁷ Malgré d'excellentes propriétés antireflet, la faible résistance mécanique de ces ARs polymériques est un inconvénient majeur. Les revêtements inorganiques pour leur part, comme nous l'avons vu dans la partie II.1, allient à la fois de bonnes performances optiques et mécaniques. De plus, leur synthèse par la voie sol gel possède l'avantage d'être plus simple et moins coûteuse que les techniques de dépôt sous vide ou gravure ionique. Par contre, elle nécessite classiquement une étape de traitement thermique pour condenser la matrice sol gel qui est susceptible d'endommager le substrat.

Dans la littérature, des alternatives de synthèse de films minces sol gel originales sur substrat thermosensible suivantes ont été proposées :

- Kozuka *et al.* ont mis en place une approche prometteuse qui consiste à transférer un film inorganique sol gel traité thermiquement d'un substrat temporaire thermorésistant vers le substrat final en plastique.¹⁰⁸ Néanmoins, cette approche nécessite encore des développements techniques pour la rendre moins fastidieuse et son potentiel demande à être confirmé pour des films poreux de faible indice de réfraction.
- La technique de « Light Induced Self-Assembly » (LISA) développée par De Paz-Simon *et al.*¹⁰⁹⁻¹¹¹ est une autre alternative intéressante pour la synthèse de films de silice mésostructurés à température ambiante. Elle utilise les UV pour générer des photo-acides ou photo-bases qui, une fois activés, déclenchent les mécanismes de formation des micelles d'un copolymère à bloc et une condensation partielle du réseau inorganique. Cette approche n'a pas été retenue pour la suite de cette étude car la condensation du réseau inorganique de silice doit être complétée par traitement thermique afin d'assurer une cohésion minimum satisfaisante du revêtement.

Dans cette étude, nous nous sommes focalisés sur la synthèse de films mésoporeux de silice obtenus par EISA et leur condensation par traitement en vapeur d'ammoniacque pour éviter un traitement thermique. L'ammoniacque nous est apparu comme un candidat idéal pour un traitement en phase gazeuse du fait de sa forte volatilité, la pression de vapeur saturante de NH_3 étant de $8,9 \cdot 10^5$ Pa à 21°C. En 1994, Belleville *et al.*⁷⁸ ont mis en évidence le potentiel de cette technique. En effet, ils ont été les premiers à décrire ce type de traitement basique pour catalyser, à la surface de particules de silice, la condensation inter-particulaire de silanols et ainsi renforcer la cohésion de couche antireflet synthétisée par empilement colloïdal. Le durcissement de films de silice mésoporeux par vapeur d'ammoniacque a aussi été rapporté dans la littérature mais n'est utilisé que comme un traitement intermédiaire et est systématiquement complété par un traitement final à haute température ($T > 400^\circ\text{C}$).^{24,112,113} Ces travaux sont donc l'occasion de sonder plus en avant le traitement en vapeur

d'ammoniaque afin d'investiguer et déterminer son potentiel, notamment dans le cas de la condensation de films sol gel mésoporeux sur substrat de polymère.

II.3.A. DETAILS EXPERIMENTAUX

Les substrats de polymère ont des indices de réfraction généralement compris entre $n = 1,45$ et $n = 1,60$.¹¹⁴ Cela signifie qu'un antireflet monocouche idéal pour ce genre de substrat doit avoir un indice de réfraction compris entre $n = 1,20$ et $n = 1,26$ à $\lambda = 700$ nm, ce qui correspond à une porosité d'environ 40% du volume du film pour une matrice inorganique de silice. Dans le cas du PMMA (polyméthacrylate de méthyle) d'indice $n_{\text{PMMA}} = 1,49$ à $\lambda = 700$ nm, un antireflet d'indice $n = 1,24$ à $\lambda = 700$ nm est susceptible de fournir des réflectances de l'ordre de 0% à la longueur d'onde choisie pour résoudre les équations de Fresnels. Dans le cas des films sol gel mésoporeux, il est bien connu que le volume poreux et donc l'indice de réfraction final du matériau est directement lié au ratio du porogène organique par rapport aux précurseurs inorganiques de la solution initiale. Ici, le copolymère à bloc Pluronic F127 a été choisi pour générer la mésoporosité car il donne facilement des structures tridimensionnelles bien organisées composées de pores et de murs de pores de tailles comprises entre 5 et 10 nm^{16,36}, ce qui assure de meilleures stabilité et résistance mécanique de la matrice de silice comparé aux plus petits pores générés par des tensioactifs ioniques.¹¹

Composition des solutions sol gel

Deux types de films mésoporeux sol gel à base de silice ont été étudiés au cours de ce travail :

- La solution nommée S10 contient exclusivement le TEOS comme précurseur de silice. Composée de TEOS/F127/HCl/H₂O/EtOH avec les ratios molaires respectifs 1/0,002/0,005/5/41, elle sert à préparer des films mésoporeux de silice pure.
- La solution nommée S5M5, avec les termes S5 et M5 signifiant qu'elle contient en mole 50% de précurseur de silice pure et 50% de précurseurs de silice hybride respectivement. Composé de TEOS/MTEOS/F127/HCl/H₂O/EtOH avec les ratios molaires respectifs 0,5/0,5/0,002/0,005/5/41 elle est utilisée pour préparer des films mésoporeux hybrides de silice fonctionnalisés par des groupements méthyles.

L'utilisation de silane portant un groupe méthyle est connue pour conférer la propriété d'hydrophobie au matériau final après traitement thermique pour des températures comprises généralement entre 400°C (pour s'assurer de calciner le tensioactif) et 500°C pour s'assurer de ne pas dégrader thermiquement les fonctions méthyles.³⁶ Afin de sélectionner la composition optimale pour l'étude et l'optimisation du traitement ammoniacal, plusieurs films ont été préparés avec un ratio de F127 arbitraire mais avec différents ratios de MTEOS/TEOS. Ensuite ils ont été traités à 450°C pendant 10 min et enfin ont été analysés par ellipsométrie porosimétrie environnementale (EEP) pour caractériser leur prise hydrique. Tous les films ont une épaisseur comprise entre 100 et 140 nm, sont poreux et ont un indice de réfraction de $1,22 \pm 0,02$ dans le visible. Deux isothermes typiques d'adsorption et désorption d'eau sont données en insert dans la Figure II.18 tandis que les prises en eau des films pour différents ratios de MTEOS/TEOS sont indiquées pour une atmosphère saturée en humidité (RH = 100%). Il apparaît clairement que la quantité d'eau qui condense capillairement dans la mésoporosité diminue progressivement avec l'augmentation du taux de méthyle. L'échantillon

S5M5-T, où T signifie que le film a subi un traitement thermique à 450°C, composé de 50 mol% de MTEOS, atteint une bonne hydrophobie (prise hydrique inférieure à 5% du volume poreux) contrairement au même échantillon composé uniquement de silice pure (S10-T). Notons, qu'il est possible d'augmenter le ratio de MTEOS au-delà de 50 mol%, mais comme indiqué sur la figure II.18 cela n'améliore pas significativement le pouvoir hydrophobe du film.

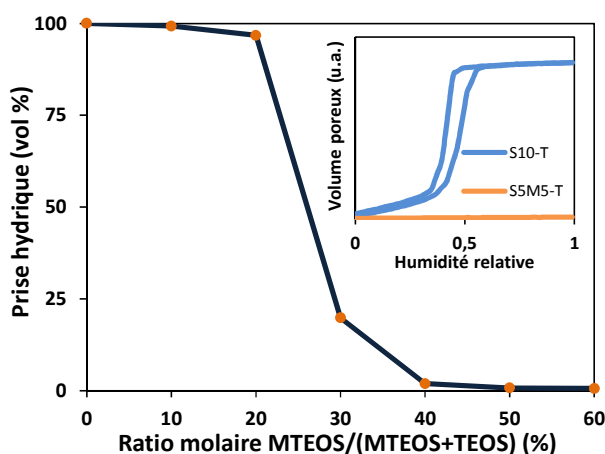


Figure II.18. Prise en eau à RH = 100% de films mésoporeux calcinés à 450°C en fonction du ratio molaire MTEOS/TEOS. En insert, les isothermes d'adsorption et désorption d'eau obtenues par éllipsométrie porosimétrie environnementale pour un film de SiO₂ pure (100 mol% TEOS, S10-T) et un film hybride méthylé de SiO₂ (50 mol% MTEOS/50 mol% TEOS, S5M5-T) calcinés à 450°C, 10 min.

Notons qu'après avoir subi un traitement thermique inférieur à 350°C, les films S5M5 ne sont pas complètement hydrophobes. Cela semble suggérer que le traitement thermique en plus de libérer la porosité joue aussi un rôle dans une probable réorganisation du réseau de silice qui pourrait permettre, notamment, l'expulsion des groupes méthyles contenus dans les murs à la surface de la porosité. Ce dernier point fera l'objet d'une discussion ultérieure.

Mise en forme des films minces

Les films ont été déposés sur wafer de silicium (100) et PMMA par dip coating des solutions S5M5 ou S10 à température ambiante et humidité relative de 20%. La vitesse de retrait, constante, a été ajustée à 3 mm.s⁻¹ afin de fixer l'épaisseur finale des films à environ 160 ± 10 nm. Après disparition de la ligne d'évaporation, les films sont immédiatement mis à mûrir dans une atmosphère à 75% d'humidité à température ambiante pour favoriser la formation d'une mésostructure cubique. Avant dépôt, la surface des substrats de PMMA est activée par un traitement UV (254 nm) ozone pendant 5 min. Les différentes étapes successives des traitements de stabilisation des couches présentées par la suite sont reportées dans la figure II.19.

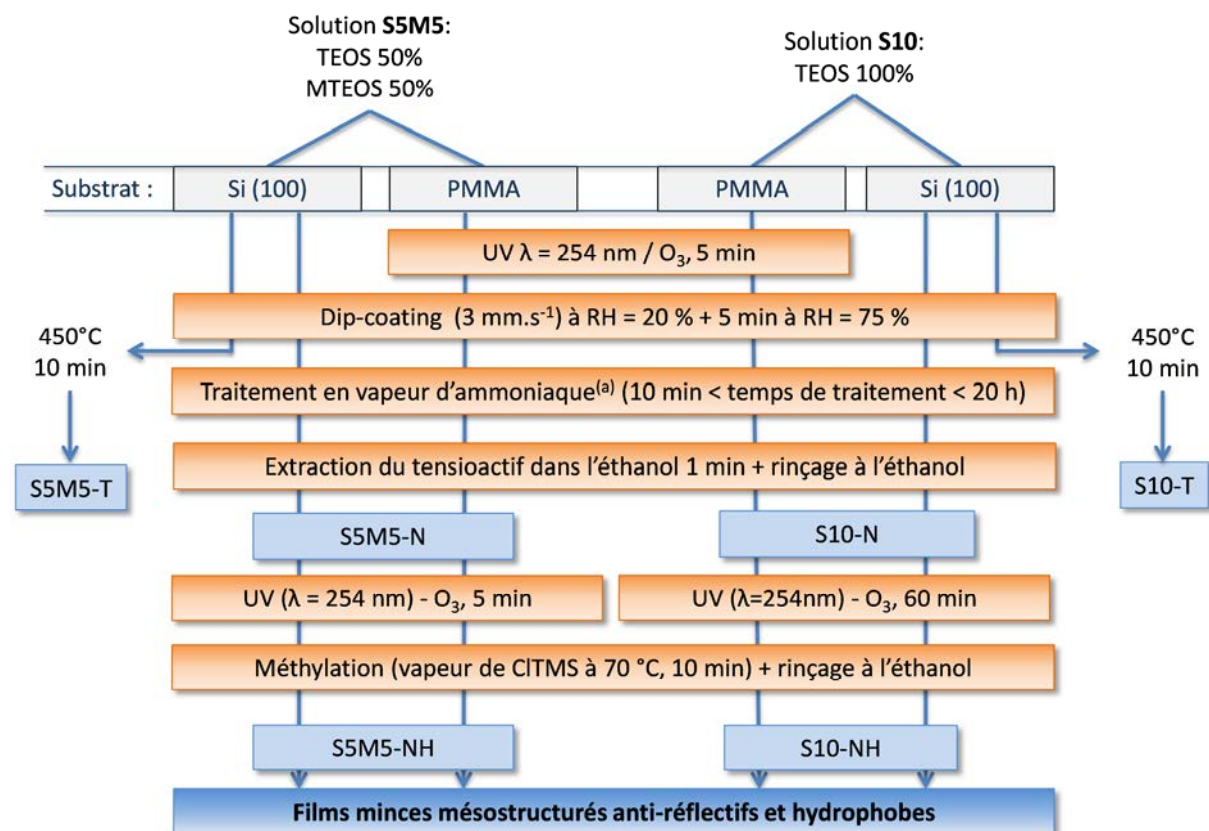


Figure II.19. Description des différents traitements et étapes utilisés pour préparer les films antireflets étudiés. Les films sont nommés S10-T et S5M5-T lorsqu'ils sont obtenus par traitement thermique. Les films traités par vapeur d'ammoniaque^(a) sont labellisés S10-N et S5M5-N. Les notations S10-NH et S5M5-NH indiquent que les films ont subi un post-traitement pour les rendre hydrophobes. ^(a)Le traitement en vapeur d'ammoniaque sélectionné pour l'étude se déroule à température ambiante dans une atmosphère saturée en vapeurs de NH_3 et H_2O générées de façon autogène par une solution aqueuse d'hydroxyde d'ammonium (28%).

Les traitements ammoniacque en phase vapeur statique ont été réalisés en exposant les films à une atmosphère d'ammoniaque saturée pendant 10 min, 30 min, 1 h, 2 h, 5 h, 10 h ou 20 h à température ambiante. Pour ce faire, les films sont entreposés 4 cm au-dessus de la surface d'une solution d'hydroxyde d'ammonium à 28% dans une enceinte hermétique. L'extraction du copolymère à bloc (F127) est réalisée sur les films durcis par traitement ammoniacque par immersion dans l'éthanol pendant 1 min suivi d'un rinçage toujours à l'éthanol puis d'un séchage sous flux d'air. Après traitement en vapeur d'ammoniaque (TVA), le nom des films est complété avec « -N », ce qui donne S10-N et S5M5-N. Ensuite, un traitement UV-Ozone de 5 min et 1 h pour les films S10-N et S5M5-N respectivement est réalisé avant l'étape de post-fonctionnalisation. La post-fonctionnalisation de la surface de la porosité par des groupes méthyles est effectuée par exposition des films à des vapeurs saturées de chlorotriméthylsilane (CITMS). Pour cela, 3 ml de CITMS sont disposés au fond d'une enceinte hermétique de 100 ml qui est portée à 70°C et dans laquelle les films sont introduits durant 10 min sans entrer en contact avec le liquide de CITMS. Ensuite les échantillons sont lavés à l'éthanol et séchés sous flux d'air. Ces échantillons hydrophobes sont annotés avec « NH » pour donner S5M5-NH et S10-NH, cf. Figure II.19.

II.3.B. OPTIMISATION DES CONDITIONS DU TRAITEMENT EN VAPEURS D'AMMONIAQUE

Dans ce paragraphe, l'analyse *in situ* par ellipsométrie résolue en temps lors du TVA a été utilisée pour suivre en direct l'évolution des films S10 et S5M5. En Figure II.20 est représenté le schéma de la cellule fabriquée pour l'occasion qui permet la mesure *in situ* de l'évolution à la fois des indices de réfraction et des épaisseurs des films en fonction de la température et de la composition de l'atmosphère en vapeurs de NH_3 et H_2O . A l'intérieur de la cellule, on réalise les traitements soit en atmosphère « statique » où l'échantillon repose sur un support au-dessus de 6 ml de solution ammoniacale à 28% qui génère naturellement une atmosphère saturée en NH_3 et H_2O , soit en atmosphère appelée « flux » où il n'y a pas de solution liquide mais un flux de gaz traversant la cellule à 1 L.min^{-1} et contenant de l'ammoniaque. Le flux de gaz est soit obtenu en faisant buller de l'air sec et filtrer dans une solution d'ammoniaque à 28% pour générer les vapeurs de NH_3 et H_2O , soit composé uniquement de NH_3 obtenu à partir d'une bouteille d'ammoniaque commerciale. La cellule est aussi pourvue d'un système de thermorégulation permettant de chauffer le volume de la cellule jusqu'à 50°C . Les faisceaux incident et réfléchi de l'ellipsomètre passent au travers de deux fenêtres non biréfringentes avec un angle de 90° . Ψ et Δ sont collectés à un angle de 70° avec la normale au film toute les 20 secondes. Un modèle de Cauchy caractéristique des matériaux diélectriques est utilisé pour extraire les valeurs des indices de réfraction et épaisseurs de films (cf. Annexes).

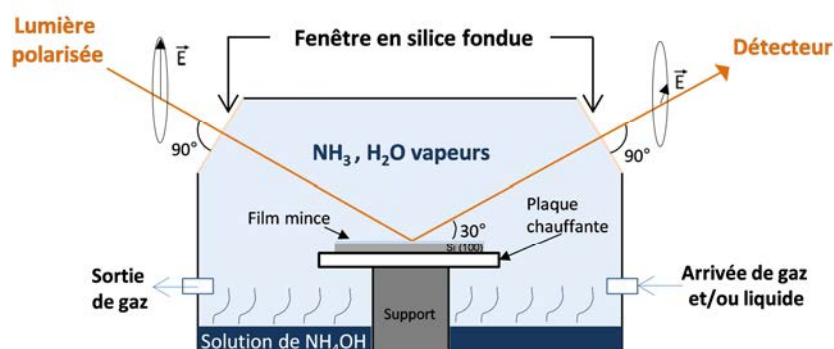


Figure II.20. Représentation de la cellule ellipsométrique, hermétique, utilisée lors des mesures *in situ* dynamiques des propriétés optiques durant le traitement en vapeur d'ammoniaque.

Le taux de contraction des films suite au TVA est en première approximation un moyen simple d'évaluer l'état de condensation du réseau de silice.¹¹⁵ La condensation des réseaux de silice est connue pour être catalysée en présence de NH_3 , mais elle est aussi très dépendante de la présence d'eau du fait de l'équilibre de protolyse entre les deux espèces absorbées dans le film : $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NH}_4\text{OH} \leftrightarrow \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$. Les ions hydroxydes générés par cet équilibre sont les entités catalytiques de la réaction de condensation. Les fractions absorbées des espèces (NH_3 et H_2O) au sein du matériau sont gouvernées par des équilibres dynamiques avec l'atmosphère, il est donc important d'évaluer l'influence des pressions relatives et de la convection des gaz sur la condensation des films mésoporeux pour en optimiser le durcissement.

Par souci de comparaison, les films S5M5 et S10 ont été immergés dans une solution aqueuse d'ammoniaque à 0,1 M. En quelques secondes, ils ont été partiellement ou entièrement dissous. Ceci montre que les traitements en phase liquide dans ces conditions ne sont pas adaptés à cause

des fortes concentrations d'espèces silicatées stables à l'équilibre dans les solutions à pH basique (cf. Figure I.2). Les traitements en phase liquide ne feront donc pas l'objet de plus d'attention dans la suite de ce manuscrit.

Taux de contraction des films S10 et S5M5 en fonction du traitement alcalin

Le Tableau II.2 liste les valeurs des contractions des films pour différentes conditions d'atmosphère statique ou dynamique, de température (20°C et 50°C) et de composition gazeuse (pure NH_3 et mélange $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$). Elles ont été calculées à partir des épaisseurs mesurées avant traitement et après 1 h de TVA.

Dans le cas des films S5M5-N, la plus forte contraction observée est de 11% pour l'échantillon (a) et correspond à un traitement statique dans une atmosphère composée de NH_3 et H_2O à 20°C. Ces conditions semblent favoriser une plus forte quantité absorbée des espèces actives et donc une plus forte activité catalytique. L'utilisation de NH_3 uniquement (échantillon (d) Tableau II.2) donne une contraction de seulement 5%, ce qui confirme le rôle crucial joué par l'eau lors de la réaction de condensation. Une légère augmentation de la température, de l'ordre de 50°C à l'intérieur de la cellule, a pour effet de diminuer de manière drastique la quantité d'espèce absorbée dans le film, comme l'indique la Figure II.21.a. Cette diminution de NH_3 et H_2O absorbés n'est que partiellement compensée par l'effet thermique avec un taux de contraction observé de 8%, indiquant qu'un chauffage modéré n'est pas bénéfique pour la condensation du réseau de silice.

Tableau II.2. Composition des films, taux de contraction et conditions de traitement utilisées lors des mesures in situ d'ellipsométrie.

Films AR		Conditions du traitement NH_3			Taux de contraction
Echantillons	Films	Gaz	Procédé	Temp. °C	% (*)
a	S5M5-N	$\text{NH}_3 / \text{H}_2\text{O}$	Statique	20	11
b		$\text{NH}_3 / \text{H}_2\text{O}$	Flux	20	9
c		$\text{NH}_3 / \text{H}_2\text{O}$	Flux	50	8
d		NH_3	Flux	20	5
e	S10-N	$\text{NH}_3 / \text{H}_2\text{O}$	Statique	20	-16
	S5M5-T	450 °C, 10 min			26
	S10-T	450 °C, 10 min			36

*Les taux de contractions sont mesurés à partir d'échantillons traités pendant 1 heure et après séchage hors de la cellule de traitement.

Les taux de condensation obtenus par TVA sont relativement faibles, comme on peut s'y attendre lorsqu'ils sont comparés à la valeur de contraction de 26% observée après un traitement thermique à 450°C (S5M5-T). Étonnamment, on note que les films sans groupements méthyles après calcination à 450°C (S10-T) fournissent des taux de contraction plus élevés avec une valeur de 36% comparé à S5M5-T, alors que la tendance inverse est observée dans le cas d'un traitement ammoniacal. En effet, pour les films S10-N, on observe après une heure de TVA statique à 20°C en présence de NH_3 et H_2O un gonflement des films de près de 16% par rapport à l'épaisseur initiale, contre une contraction de 11% pour S5M5-N. Ce comportement inattendu suggère qu'une importante modification de la

structure du squelette de silice a lieu durant le traitement ammoniacal et qu'il est dépendant de la présence de groupements organiques liés de manière covalente au réseau inorganique de silice. Ce comportement singulier fera l'objet d'une discussion ultérieure.

Evolution in situ des épaisseurs de films lors des traitements alcalins

Sur la Figure II.21.a sont représentées les variations des épaisseurs des films S10 et S5M5 en fonction du temps de traitement pour les différentes conditions de TVA répertoriées dans le Tableau II.2. On observe pour le traitement identifié comme optimal, c'est-à-dire avec une atmosphère statique de $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ à 20°C (Tableau II.2 échantillons (a) et (e)), que dès l'introduction des vapeurs dans la chambre les films S10 et S5M5 gonflent de façon importante et quasi spontanément. Ce phénomène est attribué à l'absorption du mélange de vapeurs. Notons qu'il est impossible de distinguer les deux espèces et leur quantité respective absorbée à partir de ces mesures. Néanmoins, une différence notable de gonflement est visible entre les couches : alors que l'épaisseur de S10-N augmente d'environ 25%, celle du film S5M5-N atteint le double de l'épaisseur initiale après un temps identique (5 min). Cette différence est probablement due à une plus grande élasticité de la matrice hybride qui est capable d'adsorber plus de gaz réactifs. Il faut noter que le caractère hydrophobe des méthyles n'a pas d'influence ou alors a un effet très limité face au caractère très hygroscopique du copolymère à bloc F127, d'autant que la matrice de silice faiblement condensée au début du TVA comporte encore beaucoup de groupements hydroxyles hydrophiles qui contrebalancent, eux aussi, l'effet hydrophobe de ces groupes alkyles. Après 20 min, l'épaisseur du film S5M5-N se contracte et se stabilise à une valeur de 125%, imputable à la réticulation du réseau de silice déclenchée par l'absorption d'une quantité importante de NH_3 .

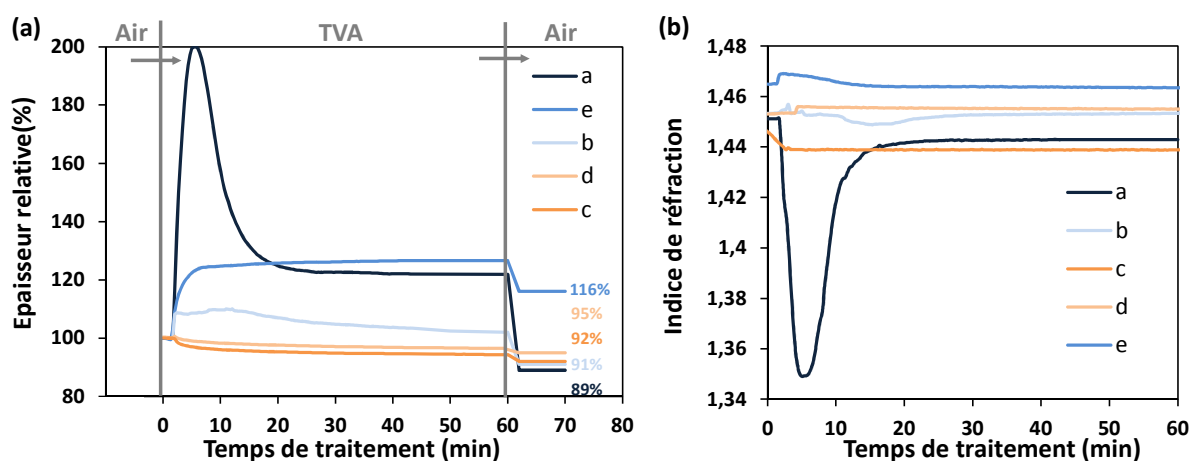


Figure II.21. (a) Courbes des évolutions des épaisseurs relatives et (b) courbes des évolutions des indices de réfraction des films S5M5-N et S10-N en fonction du temps pour différentes conditions de traitement répertoriées dans le Tableau II.2.

Dans le cas des films S10-N, cet effet de respiration n'est pas visible car initialement la matrice est moins élastique, probablement du fait d'un taux de réticulation plus important comparé à S5M5-N et l'absorption de NH_3 est donc plus faible. Tout de même, on observe un gonflement qui se stabilise vers 130% de l'épaisseur initiale. Pour les autres conditions de traitement ammoniacal (Figure II.21 échantillons (b), (c) et (d)), on observe un gonflement limité pour (b), voire inexistant pour les échantillons (c) et (d) qui atteste d'une faible absorption des vapeurs. Cela donne probablement lieu

à une faible production d'espèces catalytiques ($\text{HO}^\cdot$) de la condensation ce qui semble corrélérer les plus faibles taux de contraction observés auparavant.

Evolution in situ des indices de réfraction des films lors des traitements alcalins

Les variations des indices de réfraction des films S10 et S5M5 indiqués en Figure II.21.b en fonction du temps de traitement pour les différentes conditions de TVA répertoriées dans le Tableau II.2 nous renseignent sur l'évolution des densités optiques des matériaux. Les indices de réfraction des films restent tous stables, avec des valeurs comprises entre $n = 1,44$ et $n = 1,46$ en présence des vapeurs d'ammoniaque. Cela indique que l'absorption des espèces volatiles n'entraîne pas de modifications importantes de la structure des films. Seul l'échantillon (a) montre une forte chute de son indice correspondant à l'absorption d'une importante quantité de NH_3 et H_2O qui mène au gonflement drastique discuté auparavant et à la diminution de la densité optique du matériau.

Les épaisseurs finales des films quelques soient leur composition et les conditions de traitement sont inférieures à celles observées durant le traitement en vapeur d'ammoniaque après retour à atmosphère ambiante. Le passage d'une atmosphère saturée en NH_3 et/ou H_2O à l'atmosphère ambiante entraîne la désorption de NH_3 et H_2O qui se manifeste par la contraction des films. Cette contraction des films en présence des derniers ions hydroxydes de la réaction de protolyse participe probablement à figer par réaction de condensation la matrice de silice dans cet état contracté et aide ainsi à augmenter le taux de condensation apparent final des films.

En conclusion, les conditions optimales de traitement en vapeur d'ammoniaque qui ont été sélectionnées sont celles utilisant une atmosphère statique de $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ à 20°C car elles sont les plus efficaces pour condenser la matrice de silice mais aussi parce qu'elles sont les plus simples à mettre en œuvre et donc les moins onéreuses. Ces conditions de TVA sont celles qui sont utilisées pour la suite de l'étude. Il est important d'ajouter que les systèmes mésoporeux semblent stables après 20 min de traitement comme on peut le voir en Figure II.21.a (ajoutons aussi qu'aucune évolution *in situ* significative des systèmes n'a été observée au-delà d'une heure quel que soit le film). Ces 20 minutes de traitement sont donc nécessaires pour stabiliser le réseau de silice. Nous allons voir par la suite que même si plusieurs heures de traitement peuvent être nécessaires pour obtenir les meilleures propriétés optiques ou mécaniques pour les revêtements ARs, les couches mésostructurées S10-N et S5M5-N obtenues après extraction liquide du copolymère sont stables à partir d'un temps court de traitement et donnent des films poreux à faible indice de réfraction.

II.3.C. INFLUENCE DU TEMPS DE TRAITEMENT SUR LA POROSITE DES FILMS S5M5-N

Evolution de la mésostructure des films S5M5-N durant le traitement alcalin

L'évolution de la structure poreuse des films S5M5-N tout au long du traitement en vapeur d'ammoniaque a été suivie par mesure de diffraction des rayons X aux petits angles à incidence rasante (GI-SAXS) sur les films S5M5-N dont, pour rappel, le copolymère à bloc a été extrait par lavage. Un cliché de diffraction d'un film S5M5-N après 10 h de TVA est présenté en Figure II.22.a.

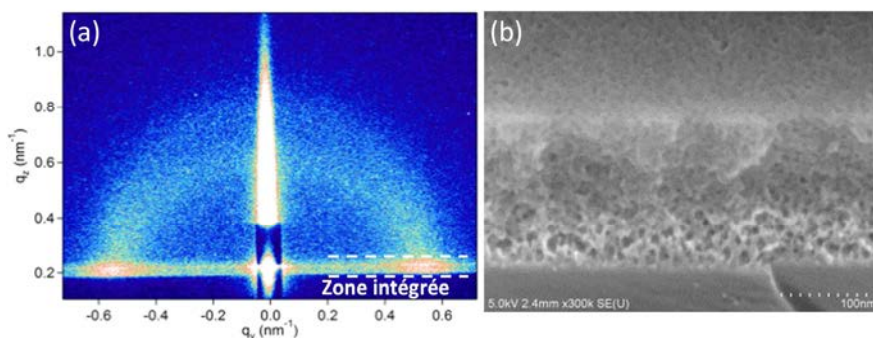


Figure II.22. (a) Cliché de diffraction obtenu par GI-SAXS d'un film S5M5-N traité 10 h en atmosphère d'ammoniaque. (b) Cliché SEM-FEG correspondant du film S5M5-N, 10 h.

Indépendamment des temps de traitement, compris entre 10 min et 20 h en atmosphère d'ammoniaque, tous les films S5M5-N fournissent le même profil de signal diffracté représenté en Figure II.22.a. Ce cliché de GI-SAXS est caractéristique d'une mésostructure vermiculaire¹¹⁶ qui est visible sur l'image de microscopie électronique à balayage à émission de champ (SEM-FEG) en Figure II.22.b. La structure vermiculaire observée ici diffère de ce qui est habituellement rapporté dans la littérature pour les films $\text{SiO}_2/\text{F127}$ réalisés dans les mêmes conditions, à savoir une structure cubique. Néanmoins, cela a déjà été observé et attribué à une diminution de la polarité de la matrice inorganique induite par la présence des groupements méthyles.^{117,118} Les profils d'intensité des signaux diffractés ont été intégrés dans la zone indiquée en Figure II.22.a pour chaque figure de diffraction enregistrée pour différents temps de TVA et sont présentés dans la Figure II.23.

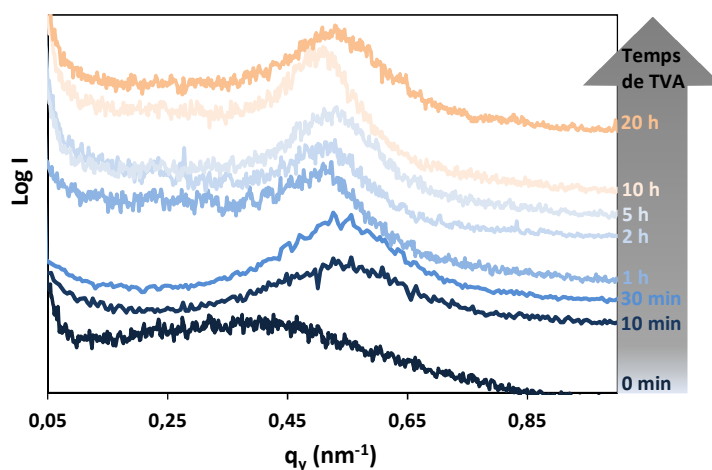


Figure II.23. Courbes d'intensité du signal diffracté ($\text{Log } I$) en fonction du vecteur d'onde dans la direction y du réseau réciproque des films S5M5-N pour différents temps de traitement.

L'intensité et la position des pics correspondant à la distance de corrélation du réseau, varient très peu entre 10 min et 20 h de TVA, révélant que la structure poreuse du réseau inorganique varie très peu au cours du traitement. Les périodicités des structures correspondant aux signaux diffractés sont reportées dans le Tableau II.3. On remarque que la distance de corrélation, quel que soit le temps de TVA, a une valeur $d_{\text{corrélation}} = 12 \pm 0.4 \text{ nm}$ avec $d_{\text{corrélation}} = 2\pi/q_y$.

Tableau II.3. Valeurs des distances de corrélation obtenues par GI-SAXS pour les films S5M5-N traités à différents temps de TVA.

Temps de TVA	0 min	10 min	30 min	1 h	2 h	5 h	10 h	20 h
$d_{\text{corrélation}}$ GI-SAXS (nm)	16,2	11,7	11,6	12,2	12,4	11,9	12,5	11,8

Seul le film S5M5 non traité possède une périodicité centrée à 16,2 nm, ce qui confirme la contraction de la globalité de la nanostructure subie lors du traitement en vapeur d'ammoniaque.

Analyse chimique des films S5M5-N

L'analyse chimique des films S5M5-N, utilisant la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), a été réalisée pour observer et comprendre l'efficacité de l'extraction du porogène après TVA. Les spectres infrarouges en Figure II.24 montrent l'évolution des phases organiques (F127 et méthyles liés à un atome de silicium) durant la première heure de traitement sur des films lavés.

Le spectre d'un film S5M5 calciné à 450°C (S5M5-T), pour lequel on peut supposer que le F127 est entièrement décomposé, est tracé pour comparaison avec les films obtenus par TVA. La bande d'absorption infrarouge à 2980 cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongation des liaisons C-H portées par les groupes Si-CH_3 , avec une contribution considérée comme négligeable des CH_3 provenant des potentielles traces de copolymère à bloc résiduel (spectres 10 min et 30 min). La présence de cette bande d'absorption, quelle que soit la manière d'éliminer le F127 indique bien que la fonctionnalité hybride apportée par le MTEOS n'est pas affectée comme attendu, que ce soit par traitement ammoniacal ou thermique. Seuls les $-\text{CH}_3$ présents en surface sont responsables de la propriété d'hydrophobie, par FTIR il n'y a pas de déplacement de bandes qui permet de différencier les groupes méthyles en surface de ceux se trouvant à l'intérieur des murs de la porosité et donc de les quantifier.

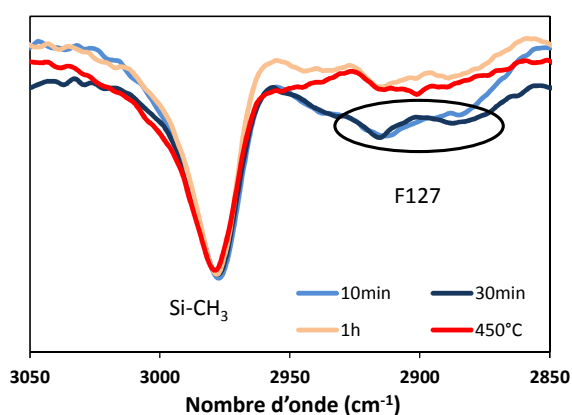


Figure II.24. Spectres FTIR d'un film S5M5-T (450°C, 10 min, courbe rouge) et de films S5M5-N pour des temps de traitement en vapeur d'ammoniaque de 10 min, 30 min et 1 h.

D'autre part, on retrouve les bandes d'absorption caractéristiques de l'élongation des liaisons C-H des groupes $-\text{CH}$ et $-\text{CH}_2$ appartenant au F127 dans la région comprise entre 2950 cm^{-1} and 2850 cm^{-1} . Ces signaux disparaissent pour le film traité thermiquement mais aussi pour les films traités en vapeur au moins 1 h et ensuite lavés contrairement aux films traités 10 min et 30 min. Au-delà de 1 h de TVA, l'ensemble de la quantité d'agent structurant F127 semble devenir accessible pour le solvant

de lavage, ce qui permet son extraction en totalité. Par conséquent, il est probable que le TVA induise un réarrangement local de la structure inorganique, permettant une percolation progressive des micelles de F127 nécessaire à son extraction en totalité.

Caractérisation de la porosité des films S5M5-N

Dans le Tableau II.4 sont répertoriés les indices de réfraction et les volumes poreux sondés pour les films S5M5-N par EEP après TVA. Tout d'abord, notons que les analyses par ellipsométrie porosimétrie environnementale (EEP) en vapeur d'eau ont mis en évidence que la porosité libérée après extraction du porogène ne subissait aucun dommage qui aurait pu être induit par stress capillaire lors de la condensation de l'eau, et cela quels que soient les temps de TVA. Cela atteste bien de la bonne résistance mécanique des films S5M5-N.

On remarque qu'au moins 1 h de TVA est nécessaire pour obtenir un indice de réfraction proche de celui recherché, $n = 1,24$ à $\lambda = 700$ nm, pour réaliser un antireflet performant sur substrat de PMMA. Cette valeur ensuite n'évolue plus pour des temps de traitement plus longs, confirmant la stabilisation de la structure inorganique déduite précédemment à partir des données GI-SAXS. De plus, le profil d'évolution des indices de réfraction confirme une extraction partielle du F127 pour les temps courts de TVA (1 à min et 30 min), déjà observée par FTIR.

Tableau II.4. Valeurs des indices de réfraction, volumes poreux et épaisseurs obtenus par ellipsométrie porosimétrie environnementale pour les films S5M5-N traités à différent temps de TVA.

Temps de TVA	0 min	10 min	30 min	1 h	2 h	5 h	10 h	20 h
Indice de réfraction (RH = 0% à $\lambda = 700$ nm)	-	1,34	1,29	1,25	1,24	1,23	1,23	1,25
Volume poreux (%)	-	11	22	33	33	31	32	32
Epaisseur (nm)	160	136	140	148	142	144	145	148

Les analyses EEP réalisées par adsorption et désorption d'eau montrent que l'eau condense à l'intérieur de la mésoporosité des films de S5M5-N contrairement à ce qui a été observé pour S5M5-T en Figure II.19!

Il est important de discuter cet effet particulier avant d'aller plus en avant dans l'étude de la structure des films. La porosité étant ouverte pour les deux types de films, la raison pour laquelle S5M5-T est hydrophobe et S5M5-N ne l'est pas, est certainement liée à une différence d'énergie de surface. Quel que soit le procédé mis en place pour condenser les films et en faisant l'hypothèse qu'aucun sous-produit organique suite à l'extraction ou la calcination du F127 reste présent dans la porosité, la surface de la porosité accessible par l'eau est composée de groupes Si-Me hydrophobes et de groupes Si-OH et Si-(OH²⁺) hydrophiles. Nous avons pu mettre en évidence par la mesure de contraction des films (Tableau II.2), que le traitement thermique entraîne un plus fort degré de condensation du réseau inorganique que le traitement en vapeur d'ammoniaque (26% contre 11%). De plus en Figure II.25, on observe qu'un traitement avec des températures en dessous de 350°C (ici 330°C, 1 min) donne un film

S5M5 mésoporeux partiellement hydrophobe, contrairement au même film calciné à 450°C et ayant un taux de contraction plus important.

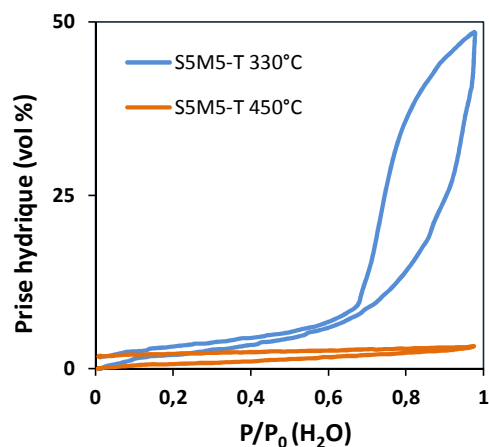


Figure II.25. Isothermes d'adsorption et désorption d'eau de films S5M5-T traités à 330°C, 1 min et à 450°C, 1 min obtenus par EEP.

Par conséquent, le degré de condensation du réseau de silice est probablement directement lié à la densité de groupes méthyles présents à la surface des murs des pores et donc au degré d'hydrophobicité de la porosité. Un schéma représentant le réarrangement local des deux motifs de silice composant un film S5M5 est proposé en Figure II.26.

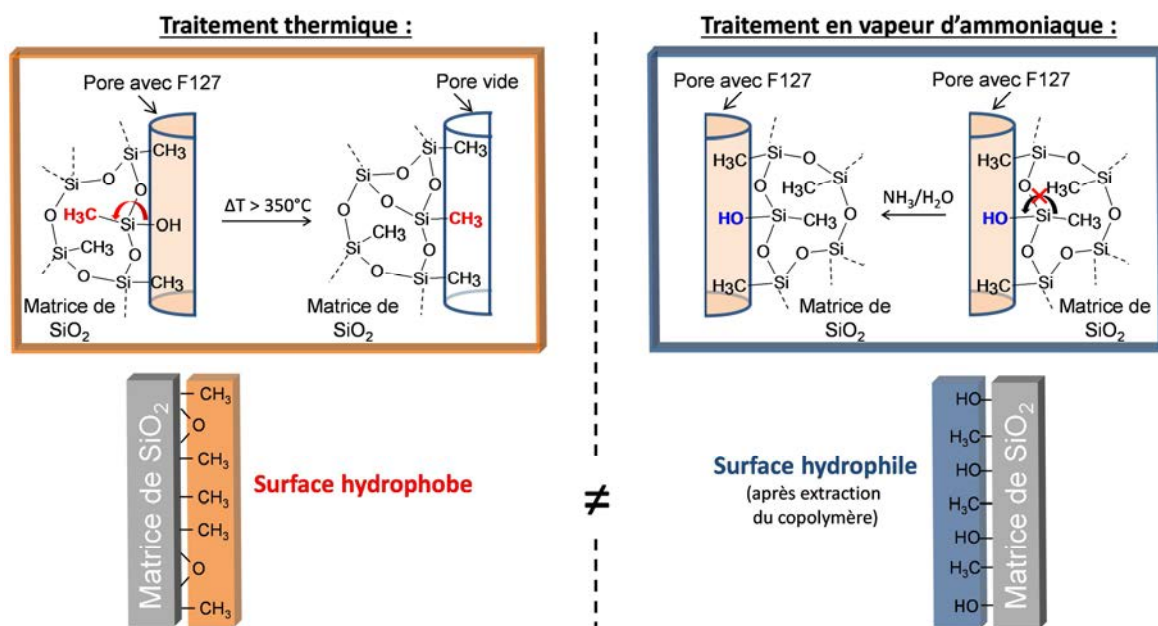


Figure II.26. Schéma illustrant le changement de conformation du motif $\text{Me-Si}(\text{O})_3^-$ à l'interface du réseau inorganique et d'un pore générant la propriété hydrophobe de S5M5-T et partiellement hydrophobe de S5M5-N.

Dans le cas du traitement thermique, le plus haut degré de réticulation dans le réseau de SiO_2 est accompagné par un changement de conformation des unités siloxanes aux interfaces entre le réseau inorganique et la surface des pores qui opère une relocalisation des groupements

méthyles de l'intérieur vers l'extérieur des murs de l'oxyde. Ce phénomène enrichit la surface en groupements hydrophobes. Le plus faible degré de condensation dans le cas d'un TVA a pour effet de donner une plus grande proportion de groupes hydroxyles aux interfaces, ce qui diminue l'hydrophobicité. Ce phénomène est favorisé dans ce cas, car les groupes hydroxyles se voient en plus stabilisés par leurs interactions avec les chaînes PEO du F127. Pour S5M5-T, ce n'est pas le cas parce que le F127 est entièrement décomposé pour des températures comprises entre 250°C et 350°C.¹¹⁹

Revenons à l'étude structurale des S5M5-N réalisée à l'aide de l'EEP dont les isothermes d'adsorption et désorption sont donnés en Figure II.27. Les isothermes permettent de calculer le volume poreux de la porosité accessible et révèlent que celle-ci passe de 10% à 33% pour des périodes de traitement en vapeur d'ammoniaque allant de 10 min à 60 min (Figure II.30.a). Au-delà de 1 h de traitement, les volumes de porosité accessibles des films S5M5-N n'évoluent plus et se stabilisent à 33%. Les distributions de taille de pores correspondant aux isothermes ont été extraites et sont données en Figure II.27.b.

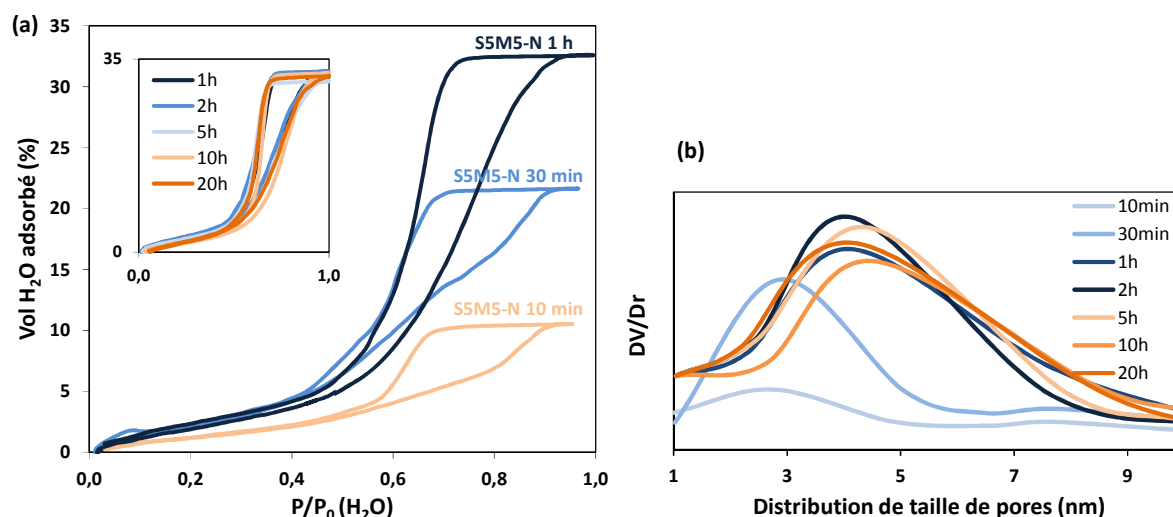


Figure II.27. (a) Isothermes d'adsorption et désorption d'eau et (b) les distributions de taille de pores correspondantes obtenues par ellipsométrie porosimétrie environnementale pour des films S5M5-N traités à différents temps de TVA.

Durant la première heure de traitement, la porosité est principalement composée de pores de 3 nm de diamètre. A partir d'une heure de traitement, la distribution de taille est centrée à 4,5 nm avec des diamètres de pores moyens compris entre 2 et 9 nm, correspondant aux valeurs attendues pour une structure désordonnée à base de F127. La structure ne subit pas de changement significatif pour des temps de traitement plus longs, en accord avec les interprétations faites précédemment à partir des données de GI-SAXS et FTIR.

On peut conclure pour les films S5M5-N, que 1 h de traitement en vapeur d'ammoniaque est nécessaire et suffisante pour stabiliser le réseau de silice et permettre la percolation des domaines de copolymère afin de réaliser une extraction complète de l'agent structurant organique (F127) libérant ainsi toute la porosité. Ce temps de traitement minimum permet aussi de fixer la structure mésoporeuse et l'indice de réfraction du système.

II.3.D. INFLUENCE DU TEMPS DE TRAITEMENT SUR LA POROSITE DES FILMS S10-N

Dans cette partie, les mêmes investigations structurales ont été conduites pour le système de films mésoporeux de silice pure (S10). La solution S10 est une alternative au système S5M5 vu précédemment et doit aussi permettre d'évaluer le rôle joué par les groupements méthyles.

Evolution de la mésostructure des films S10

Par diffraction des rayons X, on observe une importante réorganisation de la structure des films S10-N durant le TVA, Figure II.28. En effet, le cliché de GI-SAXS du film S10 non traité, qui a été figé thermiquement (Figure II.28.a), révèle les taches de diffraction caractéristiques d'une mésostructure cubique centrée (groupe d'espace Im3m).⁵ Les clichés enregistrés après 30 min, 1 h et 5 h de TVA sont radicalement différents et indiquent que la mésostructure évolue rapidement vers une structure vermiculaire après 30 min de traitement, avant de se transformer à nouveau en une mésostructure 2D hexagonale (groupe d'espace P6m)²⁰ pour finalement se réorganiser en une structure désordonnée au-delà de 5 h de traitement.

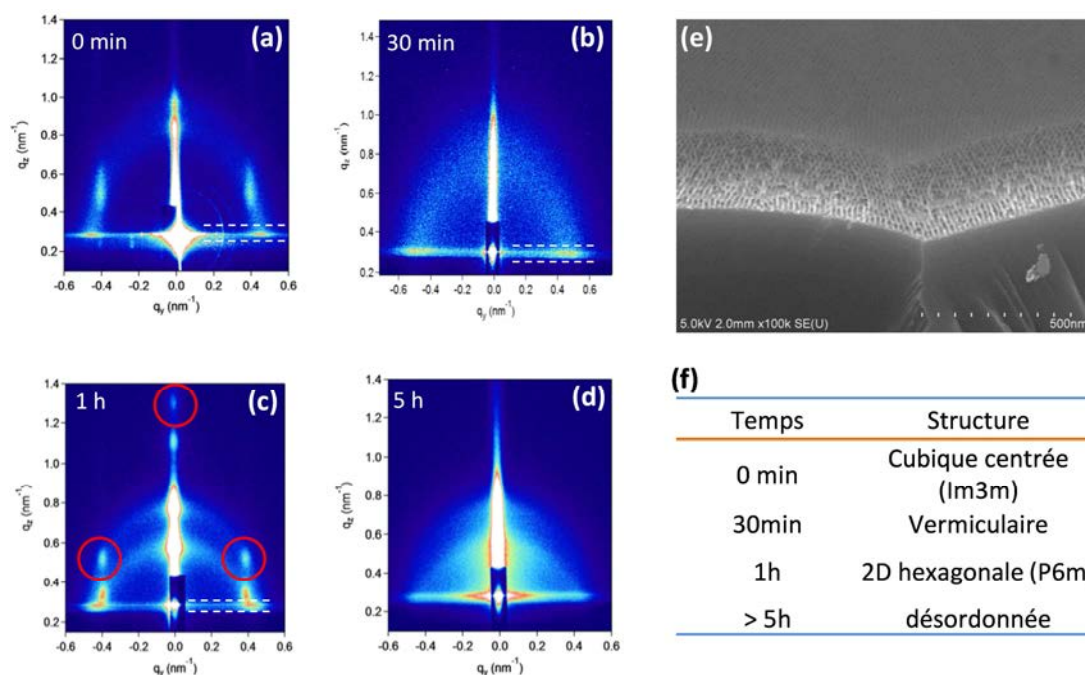


Figure II.28. (a-d) Clichés de diffraction GI-SAXS des films S10-N pour différents temps de TVA avec (f) les mésostructures correspondantes. Les cercles rouges correspondent aux signaux fantômes causés par les ondes évanescentes.¹¹⁶ (e) Image de SEM-FEG d'un S10-N traité pendant 1 h présentant une structure 2D hexagonale.

Des signaux fantômes sont indiqués par les cercles rouges. Ils sont déplacés par rapport aux points réels de diffraction car ils ont pour origine une partie du signal diffracté qui est resté confiné dans le film par évanescente avant d'en sortir à l'angle de Brewster.¹¹⁶ Le calcul des distances périodiques dans la direction parallèle à la surface, correspondant au renforcement du signal de diffraction le long des zones d'intégration (zones délimitées par les pointillés blancs) indiquées sur la Figure II.28.(a, b, c et d) donne les valeurs suivantes : 14,0 nm, 13 nm, 13,5 nm, 15,2 nm et 16,5 nm pour les échantillons traités pendant 0 min, 10 min, 30 min, 1 h et 2 h respectivement. Il est difficile d'interpréter l'évolution de ces distances du fait de la séquence de transformation de la structure.

L'image de microscopie électronique en Figure II.28.e correspond à un film S10-N après 1 h de traitement ammoniacal, elle confirme la structure 2D hexagonale de la mésoporosité. Les transformations induites par le TVA implique très probablement une réorganisation partielle, à la fois de la phase organique (agent structurant F127) et inorganique des films S10 et fera l'objet d'une discussion dans un prochain paragraphe. Soulignons aussi qu'une telle réorganisation de la porosité n'est pas observée pour les films S5M5-N.

Analyse EEP des films S10-N

La porosité des films S10-N (c'est-à-dire traités en vapeur d'ammoniaque et lavés pour extraire le copolymère) a été analysée par EEP pour les différents temps de traitement. Tout comme S5M5-N, la matrice est suffisamment condensée pour que la porosité résiste aux stress capillaires induits par l'adsorption et la désorption d'eau.

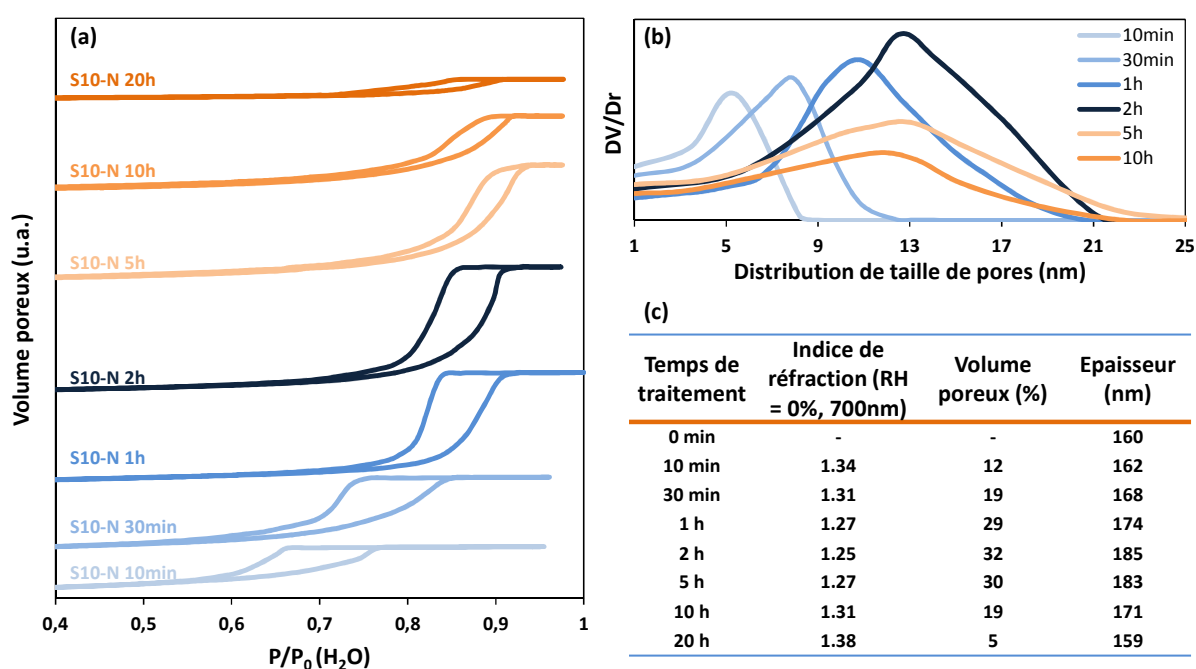


Figure II.29. (a) Isothermes d'adsorption et désorption d'eau et (b) les distributions de taille de pores correspondantes obtenus par ellipsométrie porosimétrie environnementale pour les films S10-N traités à différents temps de TVA. (c) Valeurs des indices de réfraction, épaisseurs (ellipsométrie) et volumes poreux (EEP) des mêmes films S10-N.

Tous les isothermes en Figure II.29.a sont de type IV, caractéristique de la présence de mésopores. Le volume poreux des films S10-N augmente progressivement de 12% pour 10 min de traitement à 32% après 2 h avant de décroître jusqu'à une valeur de 5% pour 20 h de TVA (Figure II.29.c). En parallèle, les distributions de taille de pores correspondantes tracées en Figure II.29.b montrent une augmentation significative de la taille des pores jusqu'à 5 h de traitement. En moyenne, on observe des tailles de pores centrées à 6 nm après 10 min qui s'élargissent jusqu'à 13 nm après les deux premières heures de traitement. Le doublement de cette valeur correspond au passage pour la porosité d'une structure vermiculaire à une structure 2D hexagonale observée précédemment en GISAXS. Ensuite, pour des temps de TVA plus longs, la taille des pores diminue légèrement jusqu'à une valeur moyenne de 11,5 nm pour 10 h de traitement. Enfin, la structure poreuse semble s'effondrer avec la chute de la porosité et de l'ordre mésoporeux à 20 h de traitement. En Figure II.29.c sont

aussi indiquées les valeurs d'indices de réfraction en fonction du temps de TVA. Ces valeurs suivent l'évolution des volumes poreux avec un minimum situé après 2 h de traitement à $n = 1,25$. Quant aux épaisseurs des films on remarque un phénomène de gonflement jusqu'à 2 h de traitement qui avait été observé précédemment. Il est suivi d'une diminution des valeurs d'épaisseur avec l'augmentation du temps de traitement au-delà de 5 h, qui semble confirmer l'effondrement de la structure poreuse des films.

Analyse FTIR des films S10-N

Une analyse chimique des films S10-N par FTIR a été menée pour mieux comprendre le mécanisme d'évolution de la structure poreuse. Les spectres infrarouges des films S10-N sont représentés en Figure II.30 pour différents temps de TVA après lavage.

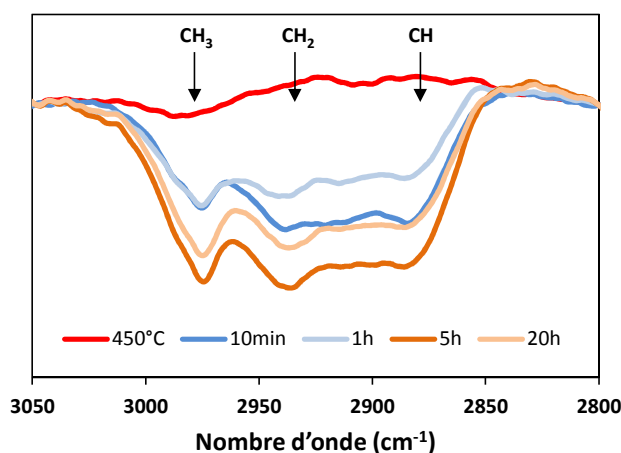


Figure II.30. Spectres de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier des films S10-N traités à différents temps de TVA.

Pour tous les temps de TVA, les spectres possèdent les bandes d'absorption caractéristiques des vibrations d'élongation de la liaison C-H pour les groupes $-CH_3$, $-CH_2$ et $-CH$ entre 2850 cm^{-1} et 3000 cm^{-1} du copolymère à bloc F127. La présence de ces bandes d'absorption indique que l'agent structurant organique n'a pas été extrait entièrement de la porosité, contrairement à ce qu'on a pu observer pour le système S5M5 qui requiert lui seulement 1 h de traitement en ammoniacque pour éliminer la totalité du porogène. Cette différence de comportement peut probablement être attribuée à la plus forte polarité de la matrice de silice pure S10 qui permet une forte pénétration des chaînes PEO du F127 dans les murs inorganiques lors de leur formation. Cet effet a déjà été décrit dans le cas de la synthèse hydrothermale à différentes températures de matériaux de silice mésostructurés par F127.¹²⁰ Une estimation de la quantité de F127 restant dans la porosité après lavage ne peut pas être réalisée sur ces échantillons par FTIR. En effet, les mesures sont faites en transmission avec des films déposés sur wafer de silicium (pour s'affranchir d'absorptions parasites du substrat) qui possède une face non polie et donc diffuse une partie du signal IR.

On peut conclure pour les films S10-N que ce sont des systèmes robustes mécaniquement mais changeants, qui bien que stabilisés ont une structure poreuse qui continue à évoluer et tend à se densifier. Il n'existe donc pas de temps de traitement minimum permettant de fixer la structure

mésoporeuse et l'indice de réfraction du système. Le traitement ammoniacal des films S10 demande donc un contrôle plus précis que pour les films S5M5.

II.3.E. PROPOSITION DE MECANISMES INDUITS PAR TRAITEMENT EN VAPEUR D'AMMONIAQUE

Un des points fondamentaux de cette étude est la différence de comportement des systèmes S10 et S5M5 face au traitement en vapeur d'ammoniaque. Une illustration des deux mécanismes est proposée en Figure II.31.

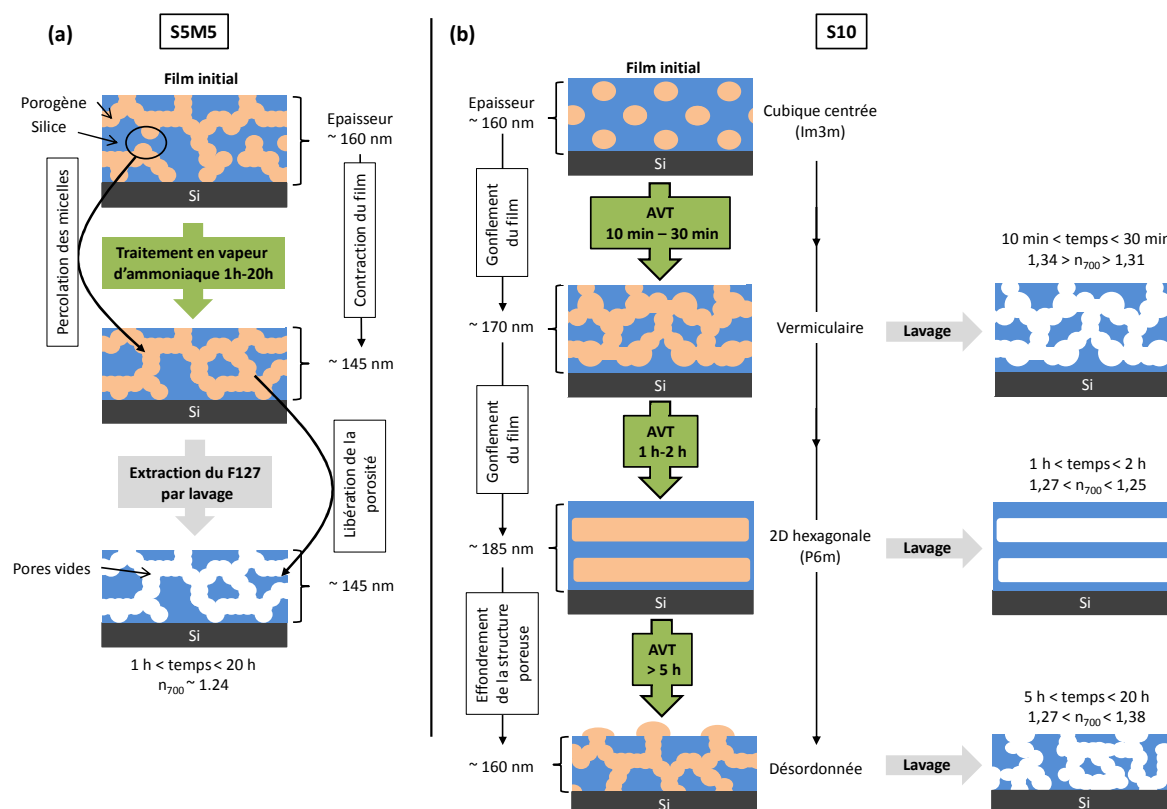


Figure II.31. (a) Illustration du mécanisme d'ouverture de la porosité des films S5M5 lors de la première heure de TVA. (b) Illustration du mécanisme de modification de la structure poreuse des films S10 par l'ammoniaque.

Mécanisme d'évolution des films S10

Commençons avec le système de silice pure S10. Durant le TVA, les vapeurs de NH_3 et H_2O sont absorbées à l'intérieur du film et génèrent les espèces NH_4^+ et OH^- par équilibre de dissociation. Cette première étape est accompagnée d'un gonflement modéré des films (Figure II.21.b). Initialement les chaînes PEO du F127, qui forment la couche externe des micelles, sont intimement combinées avec les oligomères de silice ce qui rend les interfaces des micelles mal définies. La mise en présence des films S10 avec NH_3 et H_2O induit alors une augmentation globale de la force ionique, à la fois dans le domaine des chaînes PEO et dans celui de la silice qui sont tous deux hygroscopiques. Cette augmentation de force ionique diminue de manière globale le contraste d'affinité chimique entre les deux phases. En parallèle, les OH^- sont connus pour catalyser la modification des réseaux de silice par des processus de dissolution locale et reprécipitation/condensation qui constituent

ensemble le mécanisme de mûrissement d'Ostwald. Dans le cas présent, il semble très probable que le phénomène précédent est responsable de l'évolution de la structure poreuse. Il semble raisonnable de penser que la dissolution/condensation a lieu aussi à l'interface entre les micelles et le réseau de silice. Ce phénomène provoque probablement un phénomène de déplétion entre la silice et les chaînes PEO. Les chaînes PEO vont alors se recroqueviller vers les centres hydrophobes des micelles engendrant un élargissement des micelles et la diminution de leurs rayons de courbure, responsables à leur tour de la transformation de la forme des micelles qui passe d'une forme sphérique à une forme cylindrique.

Dans ces conditions, cette transformation est aussi thermodynamiquement guidée vers la réduction des interfaces micelles/silice puisque le processus de dissolution a principalement lieu dans les parties convexes de l'interface et le processus de précipitation dans les parties concaves. Globalement, ce processus local restructure progressivement la porosité jusqu'à son effondrement partiel. Cette dernière étape de disparition de la porosité est accompagnée par l'expulsion du copolymère à l'extérieur des films, qui est visible à l'œil nu avec l'apparition d'un voile trouble à la surface des films S10-N, voile qui disparaît avec l'étape de lavage à l'éthanol.

Mécanisme d'évolution des films S5M5

Le même type de réactions vu pour S10 a lieu avec le système à base de silice méthylée (S5M5) illustré en Figure II.31.a. A la différence que les effets de restructuration et d'effondrement de la mésostructure n'ont pas lieu. Ceci est certainement dû à la plus faible réactivité du réseau de silice S5M5 face aux processus d'hydrolyse/dissolution/condensation. En effet, l'effet inducteur donneur d'électrons des groupes méthyles diminue le caractère électropositif des centres Si, ce qui entrave les attaques nucléophiles des OH⁻.¹²¹ De plus, le MTEOS ne permet la formation que de 3 liaisons oxo au lieu des 4 possibles pour le TEOS, gênant le mécanisme de densification du réseau.

Ces différents effets induits par la présence de méthyles suggèrent que le mûrissement d'Ostwald a lieu à une plus petite échelle comparé au système S10, ce qui ne provoque pas de réarrangement spectaculaire de la porosité et seulement une percolation du réseau des micelles.

II.3.F. RESISTANCE A L'ABRASION

Dans cette partie, revenons aux propriétés nécessaires pour la fabrication d'un antireflet sur PMMA. Nous avons vu précédemment que l'indice de réfraction idéal de 1,24 – 1,25 à $\lambda = 700$ nm requis pour les performances optiques est obtenu après 1 h de traitement pour le système hybride (films S5M5-N) et pour un temps de traitement de 2 h pour les échantillons composés de silice pure (S10-N). Les deux types de films sont à ce stade encore hydrophiles et seront donc post-fonctionnalisés lors d'une dernière étape pour les rendre hydrophobes. Mais avant de regarder les performances finales de l'AR déposé sur substrat organique (PMMA), intéressons-nous aux propriétés mécaniques des films durcis par TVA, car les propriétés mécaniques des films minces restent un paramètre critique qu'il faut absolument étudier pour déterminer, par exemple, le temps de vie d'un antireflet dans ses conditions normales d'utilisation.

Evolution des épaisseurs de film durant l'adsorption et désorption d'eau (EEP)

L'analyse des caractéristiques mécaniques des films minces est assez difficile car, selon la technique utilisée pour les déterminer, différentes hypothèses et/ou effets (substrat, interface, épaisseurs, environnement, etc...) doivent être pris en considération.^{122–125} Dans notre cas, les films ont été

déposés sur substrat de silicium et leurs propriétés mécaniques intrinsèques ont été sondées par ellipsométrie porosimétrie environnementale. En effet, la déformation transversale des films lors de la condensation capillaire d'eau dans les pores est directement observable à partir de la mesure des épaisseurs et permet de déduire le module d'Young des films.¹²⁶ Néanmoins, ces estimations ne tiennent pas compte d'un autre facteur mécanique qui est l'adhésion du film au substrat, de plus cette analyse doit être faite avec des pores hydrophiles, donc avant la post-fonctionnalisation hydrophobe pour nous. Il nous faut donc faire l'hypothèse que les propriétés des films ne changeront pas après ce post-traitement final.

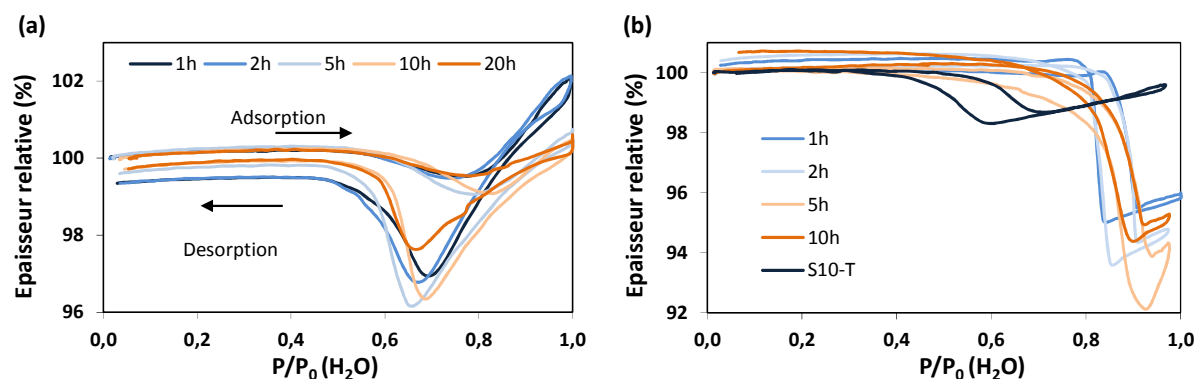


Figure II.32. Courbes des épaisseurs relatives pour les films (a) S5M5-N et (b) S10-N mesurées par EEP pour différents temps de TVA.

Sur la figure II.32 sont répertoriées les courbes des variations d'épaisseur en fonction de l'humidité pour les films S10-N (b) et S5M5-N (a) pour différents temps de TVA. On observe pour toutes les courbes les déformations liées aux stress capillaires lors de l'adsorption et désorption de l'eau dans la porosité. Les déformations plastiques et élastiques peuvent être quantifiées en comparant les épaisseurs initiales et finales en fin de cycle, et les variations en cours de cycle respectivement. Pour les deux systèmes, on observe que des TVA longs ou un traitement thermique donnent les déformations plastiques les plus faibles, confirmant que plus le degré de condensation est élevé, plus le réseau de silice est rigide et stable. En fin de cycle d'humidité, on observe que les évolutions d'épaisseur ne sont jamais réversibles (déformations plastiques), ceci est dû à la relaxation des stress structuraux qui a toujours lieu lors de la première isotherme d'humidité. Après plusieurs cycles, les hystérèses deviennent complètement réversibles et seules les déformations élastiques, correspondant aux contractions d'épaisseurs induites par la condensation capillaire sont mesurées. A partir de ces courbes d'épaisseur relative, les modules d'Young transversaux (E/GPa) sont calculés en utilisant la méthode développée par Boissière *et al.*¹²⁶

Modules d'Young des films S10-N et S5M5-N

Les valeurs calculées des modules d'Young (E), reportées en Figure II.33, sont comprises entre 1 GPa et 7 GPa, un ordre de magnitude inférieur à ce qui est communément mesuré pour de la silice dense en raison de la présence de porosité et du même ordre de grandeur que les valeurs observées dans la littérature pour ce type de matériaux.¹²⁶⁻¹²⁸

D'autre part, ces valeurs de module pour certaines durées de TVA sont proches de celle mesurée après traitement thermique (S10-T) égale à $5,9 \pm 0,2$ GPa. Cette proximité dans les valeurs indique

que le TVA est une méthode adaptée pour la synthèse de films poreux de silice mécaniquement résistants tout comme les traitements thermiques.

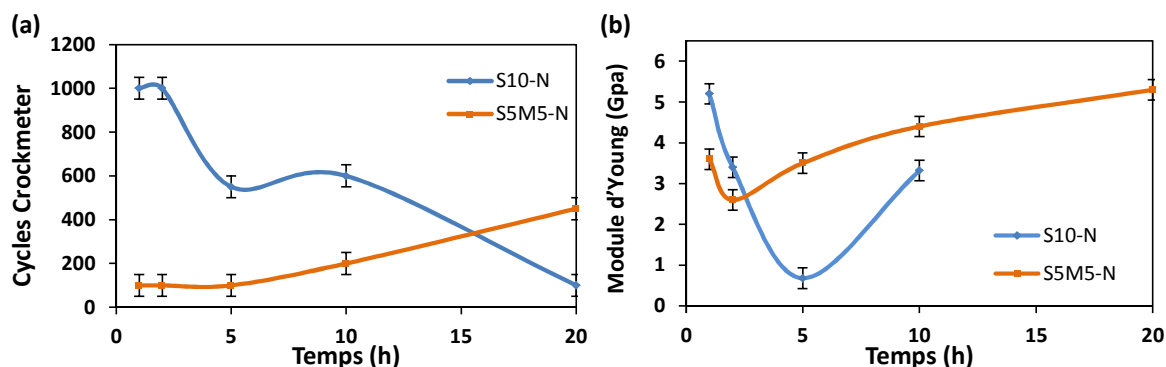


Figure II.33. (a) Tests d'abrasion Crockmeter (plus le nombre de cycles est élevé, plus le film est résistant) et (b) valeurs de modules d'Young obtenues par EEP des films S10-N et S5M5-N sur wafer de silicium pour différentes durées de traitement ammoniacale.

Analyse Crockmeter des films S10-N et S5M5-N

Afin de compléter l'analyse mécanique, des tests Crockmeter ont été réalisés sur chaque film pour déterminer leur propriété de résistance mécanique à l'abrasion. Le test Crockmeter permet de simuler une action d'abrasion que le film pourrait rencontrer dans des conditions normales d'utilisation. Il consiste à frotter la surface d'un film avec un patin, couvert d'un tissu calibré (ISO Test Method 105- F09), qui vient effectuer un mouvement de va et vient en ligne droite sur le film avec une charge de 5 N. Un cycle correspond à un aller-retour. La détermination du nombre de cycles correspond aux nombres de cycles nécessaires pour mettre à nu le substrat sur 50 % de la surface frottée. Le substrat de silicium n'est lui pas endommagé par le test. Contrairement aux mesures faites par EEP, avec ce test les films peuvent céder soit à cause d'une défaillance au niveau de leur cohésion intrinsèque que l'on peut considérer comme liée directement au module d'Young ou par délamination causée par des interactions trop faibles entre le film et le substrat. Il est donc primordial de comparer ces résultats avec ceux obtenus par EEP. Les nombres de cycles Crockmeter pour lesquels 50% de la surface abrasée a été totalement éliminée sont donnés en Figure II.33.a en fonction des temps de TVA.

Analyse de la résistance mécanique des films S10-N et S5M5-N

Le module d'Young correspond à une constante reliant la déformation subie par un matériau élastique isotrope à une contrainte. Dans notre cas, la réponse en déformation est fonction de l'énergie des liaisons chimiques et leur densité dans le matériau. Pour les deux systèmes, les liaisons chimiques impliquées dans la cohésion de la matrice sont les mêmes, à savoir les liaisons siloxanes (Si-O-Si) avec une énergie de liaison Si-O de $398 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Si l'on considère les interactions entre les groupes CH_3 , portés par les centres silicium et la matrice d'oxyde comme négligeables, on peut alors supposer que le module d'Young est directement lié au degré de condensation de la matrice de silice. On fait l'hypothèse, pour simplifier le raisonnement, que le module d'Young est la contribution principale à l'énergie cohésive des systèmes S10 et S5M5, les autres contributions étant négligées. L'évolution du module d'Young mesurée par EEP est par conséquent liée à l'activité des OH^- et au processus de mûrissement d'Ostwald décrit précédemment.

La restructuration de la porosité des films S10-N durant les cinq premières heures de traitement est rendue possible par une intense activité de dissolution des OH^- qui mène à d'importantes coupures des liaisons Si-O-Si, ce qui peut expliquer la chute importante du module d'Young de $5,2 \pm 0,2$ GPa (1 h de TVA) à $0,7 \pm 0,2$ GPa (5 h de TVA). Cette chute du module d'Young est aussi à mettre en parallèle avec l'évolution de la porosité d'une structure 2D hexagonale vers une structure désordonnée, ayant aussi pour conséquence de diminuer le module élastique des films de silice comme démontré par Fan et al.¹²⁷ Au-delà de 5 h de TVA, l'augmentation du module jusqu'à $3,30 \pm 0,2$ GPa (S10-N, 10 h) correspond au début de densification de la matrice. Pour l'échantillon S10-N traité 20 h, le module d'Young n'a pas pu être calculé du fait du trop faible volume poreux. En parallèle, les tests Crockmeter pour les films S10-N, Figure II.33.a, montrent que la meilleure résistance à l'abrasion est obtenue pour les temps de traitement courts (1 h et 2 h). Ensuite, elle décroît brutalement, de 1000 cycles à 550 cycles pour 5 h de traitement, une diminution qu'on observe aussi pour les modules d'Young. Les tendances similaires observées entre les deux techniques semblent indiquer que les films mis sous contraintes se dégradent par fractures cohésives au sein du revêtement. Cette interprétation est corroborée ensuite par la légère augmentation du nombre de cycles Crockmeter à 10 h de traitement qui coïncide avec l'augmentation du module élastique discutée précédemment. La dégradation rapide du film S10-N à 20 h de traitement ne peut plus être reliée au module d'Young du film mais plutôt à la trop forte restructuration de la porosité induite par un effet excessif du mûrissement d'Ostwald qui mènerait à la délamination du film. Dans la partie discutant du mécanisme de restructuration des films S10, on a vu que, pour 20 h de traitement, une expulsion du F127 par le système poreux à la surface du film avait lieu. On peut imaginer que ce phénomène thermodynamique d'expulsion du copolymère existe aussi à l'interface film/substrat et favorise ensuite la délamination du film, une fois soumis à des forces abrasives.

Concernant l'évolution des modules d'Young des films S5M5-N, un comportement similaire au S10-N est observé mis à part que les fluctuations sont moins intenses et le minimum est enregistré pour 2 h de traitement alcalin au lieu de 5 h. Il est important de noter qu'une fois passé deux heures de traitement, les couches S5M5-N sont plus rigides que leurs équivalents S10-N. La plus faible variation des modules d'Young confirme que le mûrissement d'Ostwald a un effet plus limité dans l'espace comme décrit auparavant. Par contre les tests Crockmeter indiquent que les films S5M5-N ont une plus faible résistance à l'abrasion que leurs homologues S10-N. On peut tirer de ces faibles valeurs que les films hybrides sont sujet à une délamination et non à des fractures cohésives pour expliquer le phénomène. La faible adhésion des films est probablement causée par la présence des groupements méthyles qui limite la formation des liaisons Si-O-Si avec la couche native de SiO_2 des substrats de silicium. Des temps longs de TVA semblent tout de même favoriser la création de ces liaisons adhésives, comme le montre l'augmentation progressive des valeurs de cycles en Figure II.33.a. Comme attendu, les tests Crockmeter réalisés sur les films S10-T et S5M5-T ont montré des résistances supérieures aux films S10-N et S5M5-N avec des nombres de cycles supérieurs à 1000.

II.3.G. PROPRIETES OPTIQUES ET RESISTANCE DES FILMS SUR SUBSTRAT DE PMMA

Les couches S10-N (2 h) et S5M5-N (20 h) représentent les meilleures alternatives pour chaque système tant au niveau de la résistance à l'abrasion, discutée auparavant, que de leur indice de réfraction ($n = 1,25$ pour les deux systèmes) pour des films déposés et stabilisés en vapeur

d'ammoniaque sur wafer de silicium. C'est pourquoi ces deux types de couches ont été sélectionnés afin de tester cette fois-ci leurs résistances mécaniques, leurs effets antiréfectifs et leurs stabilités chimiques en milieu aqueux sur substrat de PMMA dont la surface est auparavant activée par UV-O₃ (cf. partie expérimentale).

Après le TVA, les films S10-N (2 h) et S5M5-N (20 h) ont subi un traitement UV ozone pour s'assurer de l'élimination totale du copolymère à bloc restant potentiellement après le lavage à l'éthanol. Puis ils ont été soumis à un traitement en présence de vapeurs de CIMTS afin de greffer des groupes triméthylesilane à la surface des pores. Les films sont alors nommés S5M5-NH et S10-NH. Comme attendu, les films S5M5-NH et S10-NH sont bien hydrophobes, ainsi que le montrent les isothermes d'adsorption et désorption d'eau avant et après traitement représentés en Figure II.34 avec une prise en eau inférieure à 3% et 4,5% du volume poreux pour S5M5-NH et S10-NH respectivement.

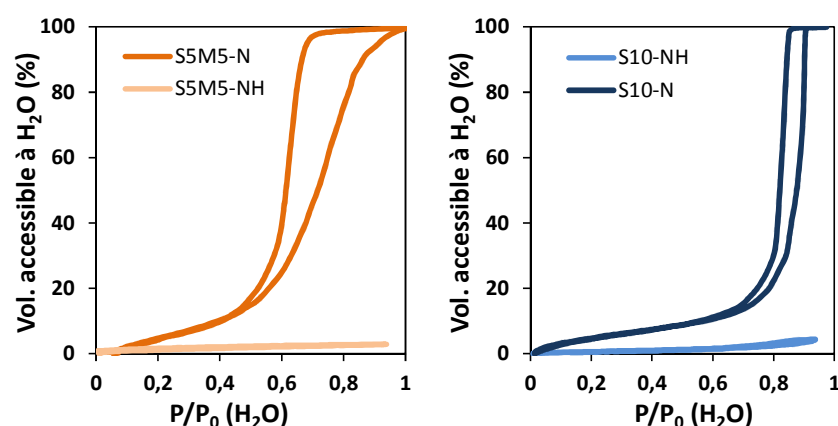


Figure II.34. Isothermes d'adsorption et désorption d'eau des films S5M5-N, S5M5-NH, S10-N et S10-NH obtenus par EEP.

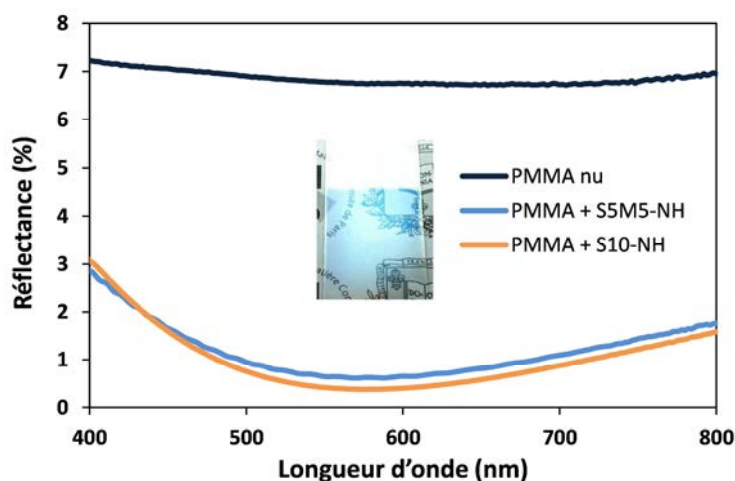


Figure II.35. Spectres de réflectance dans le visible à incidence normale pour les films S5M5-NH et S10-NH déposés sur les deux faces du substrat de PMMA. En insert, une photographie de l'antiréflex S5M5-NH.

Les propriétés d'antiréflex des couches hydrophobes S5M5-NH et S10-NH déposées sur les deux faces d'un substrat de PMMA ont été étudiées en comparant leurs réflectances dans le visible avec un

substrat nu de PMMA (Figure II.35). Les deux systèmes montrent une propriété antireflet quasi parfaite avec une réflectance inférieure à 1% à $\lambda = 575$ nm, cela représente un gain de 6,4% en transmission par rapport au substrat nu. Les systèmes n'atteignent pas exactement 0% de réflectance, ce qui indique que les indices de réfraction des films ne sont pas tout à fait égaux à $n = 1,25$. En effet, l'étape de post-fonctionnalisation qui rend hydrophobe les films a aussi pour effet d'augmenter légèrement l'indice de réfraction.

Les résistances de ces films au test d'abrasion Crockmeter sur PMMA sont de 30 cycles et 100 cycles pour les échantillons S5M5-NH and S10-NH respectivement. Ces valeurs sont bien plus faibles à celles obtenues sur silicium (100 cycles et 1000 cycles respectivement). Elles peuvent être expliquées à la fois par la dureté intrinsèque du substrat de PMMA plus faible qui en fait un matériau ayant une mauvaise résistance à l'abrasion, et aussi par une adhésion des films au substrat probablement plus faible. Il apparaît donc évident que le facteur limitant dans la conception d'un revêtement sol gel résistant mécaniquement sur substrat organique est la nature même du substrat et les faibles forces d'adhésion à l'interface qu'il est capable de générer (interactions faibles : liaisons hydrogènes et interactions de van der Waals). Par conséquent, une solution serait de fonctionnaliser en premier lieu la surface de PMMA avec un agent de couplage, par exemple le 3-(triméthoxysilyl)propylméthacrylate, pour améliorer l'adhésion interfaciale à l'aide de liaisons covalentes ou alors d'utiliser une solution sol gel hybride comportant des groupements organiques ayant une forte affinité avec le substrat.

Enfin, une dernière investigation a consisté à soumettre des films S5M5-T et S10-T déposés sur substrat de silicium ainsi que des films S5M5-NH et S10-NH sur substrats PMMA et silicium à un test d'attaque chimique, c'est-à-dire de résistance à la dissolution. Les différents films ont été immergés, jusqu'à 48 h, dans 100 ml d'une solution aqueuse de phosphate tamponnée à pH 7 et chauffée à 70°C pour simuler un vieillissement en milieu humide en accéléré. Des mesures ponctuelles d'ellipsométrie ont permis de suivre l'évolution de l'épaisseur qui reste un bon indicateur de la stabilité du réseau inorganique dans l'eau.

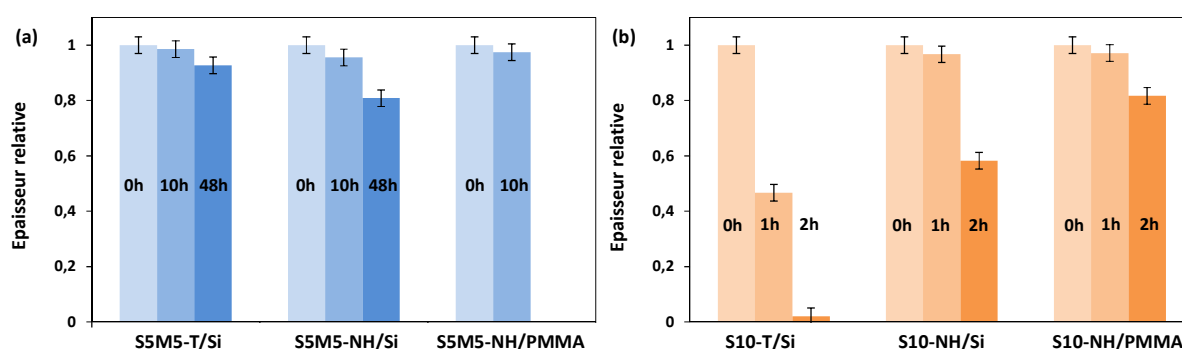


Figure II.36. (a) Variation d'épaisseur relative de S5M5-T sur wafer de silicium et S5M5-NH sur PMMA et wafer de silicium (Si) après 0 h, 10 h et 48 h d'immersion dans un tampon phosphate à pH = 7. (b) Variation d'épaisseur relative de S10-T et S10-NH sur PMMA et Wafer de silicium (Si) après 0 h, 1 h et 2 h d'immersion dans un tampon phosphate à pH = 7.

En Figure II.36 sont réunies les variations d'épaisseur des différents films en fonction des temps d'immersion dans le tampon phosphate. Tout d'abord, la nature des substrats ne semble pas affecter

de manière significative la stabilité des films. Globalement, la stabilité chimique du système S5M5 est meilleure que celle de S10 comme on pouvait s'y attendre et ce quel que soit le procédé de condensation du film. L'étape de post-méthylation de S10 après le TVA améliore sa résistance chimique mais ne lui permet pas de se hisser à la hauteur de S5M5. En effet, le réseau hybride de silice méthylée possède une bonne résistance face à la dissolution en milieu aqueux grâce à la combinaison d'une réactivité réduite face aux attaques nucléophiles et de la propriété d'hydrophobie. Le film S5M5-T se révèle être légèrement plus stable que S5M5-NH sur substrat de silicium après 48 h d'immersion, certainement grâce à un degré de condensation plus élevé obtenu par traitement thermique. Pour les films S5M5-NH sur PMMA, après 10 h d'immersion les mesures ellipsométriques ne sont plus possibles car les propriétés optiques du substrat sont dégradées du fait du gonflement du PMMA par absorption d'eau. Néanmoins, visuellement l'intégrité des films semble préservée. A nouveau, on voit avec ce test que les systèmes de couches inorganiques sur substrat organiques sont souvent limités par les propriétés intrinsèques du substrat. Il est assez clair que les propriétés de résistance chimique face aux réactions de dissolution sont bien meilleures pour le système de silice hybride S5M5.

II.3.H. CONCLUSION

La fabrication de films antireflets, hydrophobes, a été réalisée par procédé sol gel sur substrat thermosensible à l'aide d'un traitement en vapeur d'ammoniaque, dont les conditions ont été optimisées, à température ambiante. Deux voies de synthèse ont été explorées, l'une basée sur un système de silice pure et l'autre basée sur un système de silice hybride. Il a été démontré que la catalyse par les vapeurs d'ammoniaque de la condensation du réseau de silice requiert la présence d'eau provenant de l'humidité ambiante pour générer localement l'espèce OH^- qui est aussi responsable de modifications structurales induites par le processus de mûrissement d'Ostwald. Nous avons démontré que la présence des groupes méthyles dans le xérogel de silice limite très fortement les modifications de structure induites par le mûrissement d'Ostwald. Au final, les films sont hydrophobes et antiréflectifs avec une transmittance supérieure à 99,6% dans le visible. Néanmoins, si les films composés de silice pure démontrent une meilleure résistance mécanique que les films hybrides méthylés, ces derniers sont plus résistants face à la dégradation chimique (mécanisme de dissolution). Du point de vue industriel, le traitement en vapeur d'ammoniaque développé dans ce travail n'implique qu'un petit nombre d'étapes et aucune installation complexe. Cela en fait un traitement économiquement intéressant, notamment pour les films de silice pure qui nécessitent un temps de traitement moindre que leur homologue hybride pour des propriétés optiques et mécaniques optimales. Toutefois, des compromis sont nécessaires pour sélectionner la voie de synthèse et le type de traitement pour adapter le film antireflet à son environnement de fonctionnement.

Dans la partie suivante, le traitement ammoniaque qui a été optimisé ici pour un antireflet monocouche à faible indice de réfraction est repris à l'identique afin de réaliser un système bicouche en l'associant à un film à haut indice de réfraction.

II.4. Antireflet bicouche sur polariseur

Dans cette dernière partie du Chapitre 2, nous allons revenir à la mise en forme d'un antireflet bicouche à interférences destructives dans le cadre du projet AVATAR et notamment l'utilisation d'une couche mésoporeuse de silice bas indice durcie en vapeur d'ammoniaque pour la production d'un prototype. Des deux systèmes S10 et S5M5 décrits dans la partie II.3, c'est le S5M5 qui a été sélectionné pour la phase de prototypage, car son transfert technologique s'est révélé plus aisé que celui du S10, en particulier au niveau de l'obtention des indices de réfraction souhaités.

II.4.A. POLARISEUR ET COUCHE BAS INDICE

Résistance du polariseur au traitement ammoniacal

En tout premier lieu, nous avons cherché à déterminer si le traitement en vapeur d'ammoniaque sélectionné dans la partie II.3 était compatible avec le polariseur utilisé par Thales. Pour cela, le polariseur nu a été soumis à plusieurs temps de TVA allant de 1 h à 20 h. D'un point de vue macroscopique, comme indiqué sur la photographie en Figure II.37, on peut s'apercevoir que les vapeurs entraînent l'apparition de contraintes au sein des différentes couches composant le polariseur qui imposent une déformation du substrat. Il est difficile de déterminer clairement quelle partie du polariseur entre en jeu dans le mécanisme de déformation. Pour éviter l'apparition de ces déformations, les tests ont été ensuite réalisés en fixant les polariseurs sur un substrat rigide à l'aide de leur face collante (voir Figure II.14).



Figure II.37. Photographie d'un polariseur soumis aux vapeurs d'ammoniaque.

Tableau II.5. Valeurs de contraste des polariseurs en fonction du temps de TVA. Vert : Polariseurs opérationnels compatibles avec le cahier des charges. Oranges : Polariseurs opérationnels, non-compatibles avec le cahier des charges. Rouges : Polariseurs non-opérationnels.

Temps		1 h	2 h	5 h	10 h	20 h
Contraste	Test 1	10911	1629	343	480	62.4
	Test 2	8758	5601	725	925	71
	Test 3	4985	2453	580	363	2
	Test 1 + 6 mois	6940	3451	378	371	14

Les séries tests 1 et 2 correspondent à des polariseurs fixés sur un support rigide et vernis sur la tranche. Pour la série test 3 les échantillons n'ont pas été vernis. Le test (1 + 6 mois) correspond à la série test 1 après 6 mois de stockage à température et atmosphère ambiante.

Les valeurs de contraste en fonction du temps de TVA dans le Tableau II.5 indiquent l'efficacité des polariseurs pour sélectionner un rayonnement incident selon sa polarisation. Le CdC du projet impose une valeur minimum de 1000. Lors du test 1, le contraste décroît rapidement passant d'une

valeur de 10911 après 1 h à 1629 à 2 h de TVA, au-delà les contrastes sont trop faibles pour que le polariseur est une activité satisfaisante. La même tendance est observée pour le test 2 qui est identique au premier, toutefois les valeurs de contraste enregistrées sont assez différentes ce qui met en évidence la forte disparité de propriété au sein d'une même feuille de polariseur. La partie active du polariseur est un film plastique d'alcool polyvinylique (PVA) dopé à l'iode. L'étirement de ces feuilles de PVA permet d'aligner les chaînes dans une direction particulière, les ondes électromagnétiques qui peuvent alors traverser cette feuille sont celles dont le champ électrique est perpendiculaire aux chaînes moléculaires. Il est probable que les chutes de contraste résultent de l'absorption de H_2O et NH_3 dans le film de PVA, le faisant gonfler et perdre l'alignement de ses chaînes. Pour éviter la migration de molécules de H_2O et NH_3 dans le film à partir des bords, ceux-ci ont été enduits d'un vernis commercial pour les tests 1 et 2. Néanmoins cette protection s'est avérée inefficace au vue des résultats identiques obtenus sans vernis (test 3). En conclusion, le TVA est compatible avec ce polariseur organique uniquement pour des temps de traitement n'excédant pas 2 heures.

Résistance du polariseur au traitement de post-méthylation

De même que pour le traitement ammoniacal, l'impact du post-traitement servant à rendre hydrophobe l'antireflet a été évalué sur le polariseur nu, non collé et non vernis. Pour la phase de prototypage, un post-traitement en phase liquide a été préféré au procédé en phase gazeuse de CITMS décrite en partie II.3. Il consiste à immerger le film dans une solution de cyclohexane à 5% en masse de hexaméthylidisilazane (HMDS). Dans le Tableau II.6, les valeurs de contraste mesurées pour des temps d'immersion allant de 1 h à 10 h indiquent que le polariseur n'est pas affecté par ce traitement. En effet, le milieu composé d'espèces hydrophobes n'entre pas en interaction avec les chaînes hydrophiles du PVA.

Tableau II.6. Valeurs de contraste des polariseurs en fonction du temps de post-traitement hydrophobe.

Temps d'immersion	0 min	1 h	2 h	5 h	10 h
Contraste	4598	3100	1898	16415	4230

II.4.B. BICOUCHE, PERFORMANCES OPTIQUES ET MECANIQUES

Le prototypage du film bicouche antireflet est réalisé au CEA Le Ripault, les dépôts des couches haut indice formulées par Polyrise et bas indice ont été réalisés successivement par enduction laminaire avec un traitement UV et thermique pour le haut indice et ammoniacal pour le bas indice. L'avantage du procédé d'enduction laminaire est qu'il permet, sans préparation spéciale contrairement au dip coating, le dépôt de solution sol gel sur une seule face du polariseur, l'autre face ne nécessitant pas de dépôt puisqu'elle sera collée directement sur la cellule LCD par la suite. La phase prototypage est découpée en plusieurs campagnes destinées à améliorer à chaque nouvelle campagne le système pour, à terme, fournir un prototype fonctionnel. Les résultats issus de la première campagne sont présentés ci-après.

Performances optiques

Les mesures de réflectance des polariseurs en présence de l'antireflet bicouche sont rapportées en Figure II.38 pour des temps de TVA de 2 h et 17 h. Tout d'abord, le transfert de technologies entre le LCMCP et le CEA a entraîné la modification de la solution S5M5 avec notamment une augmentation du ratio molaire de F127 pour atteindre les performances observées lors de la mise au point de la solution. On note aussi, et contrairement à ce qui avait été observé lors de la face d'optimisation, qu'au-delà d'une heure de traitement en vapeur d'ammoniaque l'indice de réfraction du film mésoporeux de S5M5 continue à varier allant de $n = 1,31$ (TVA 2 h) à $n = 1,26$ après 17 h. Les causes de ces différences sont encore à l'étude au moment de l'écriture du manuscrit. Néanmoins, pour tous les temps de TVA, on note une bonne corrélation entre les valeurs expérimentales de réflectance de l'empilement sur polariseur et celles obtenues par modélisation à partir des valeurs d'indices et d'épaisseurs faites sur les couches individuelles déposées sur substrats tests (verre, silicium).

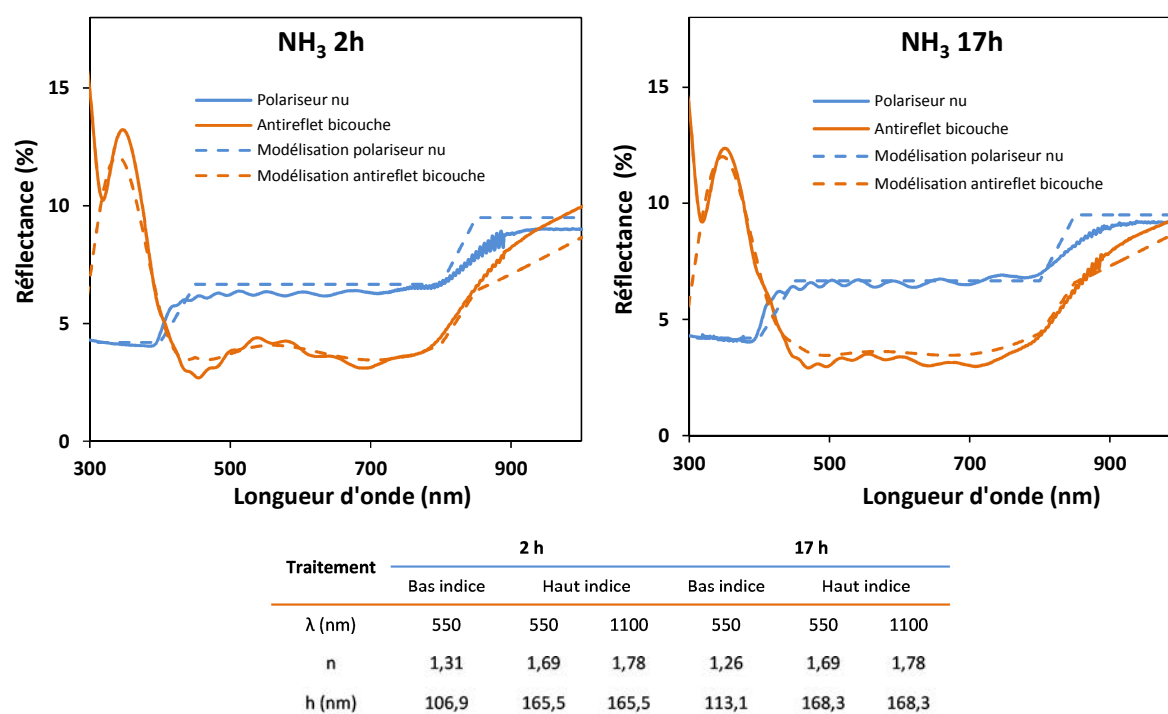


Figure II.38. Courbes de réflectance à incidence normale des polariseurs avec l'empilement antiréfléctif bicouche déposé sur une face du polariseur pour des temps de traitement en vapeur d'ammoniaque de 2 h et 17 h. Tableau des valeurs d'indices de réfraction et d'épaisseur des couches bas et haut indices utilisées pour les modélisations.

Le bon accord entre courbes expérimentales et théoriques démontre la faisabilité du prototypage, ici, sur des feuilles de polariseur de taille A4.

La mesure du point de colorimétrie de la réflexion, en Figure II.39, des films traités pendant 2 h et 17 h indique que le traitement le plus long donne les points les plus proches de la cible (représentée par une croix) mais doit être encore amélioré, notamment en ajustant les épaisseurs des couches haut et bas indices pour atteindre parfaitement la cible. L'intégration lors de la prochaine campagne de l'étape de post-fonctionnalisation de la couche bas indice pour la rendre hydrophobe, nécessitera

certainement à nouveau l'ajustement de la quantité de copolymère à bloc dans la solution S5M5 afin de compenser l'augmentation de l'indice $\Delta n = +0,04$ liée à l'hydrophobisation. Enfin, cette première campagne a mis en lumière la nécessité de développer un outillage adapté au substrat souple pour l'ensemble du procédé ainsi que l'incorporation du filtrage en continu des solutions et un nettoyage adapté des surfaces à traiter pour réduire les défauts de surface.

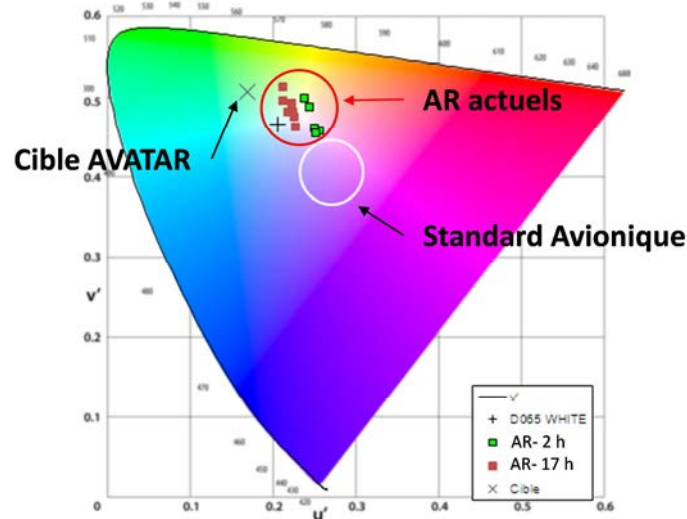


Figure II.39. Point de colorimétrie de la réflexion réalisée sur les ARs traités 2 h (carré vert) et 17 h (carré rouge) avec un illuminant D65.

Performances mécaniques

- La dureté crayon d'un matériau correspond à sa résistance face à la rayure, le cahier des charges fixe une valeur de 4H à atteindre (cf. Annexes). Les échantillons de polariseur traités pendant 2 h et 17 h donnent la valeur de 9B qui est la dureté la plus faible possiblement mesurable. Ce résultat décevant est à mettre en relation avec la dureté intrinsèque du polariseur qui est aussi de 9B. Le dépôt de la bicouche nanométrique est trop faible en épaisseur pour engendrer une amélioration notable des performances mécaniques de l'empilement. L'utilisation d'un « hardcoat » entre le substrat et la bicouche se révèle donc indispensable pour la suite du projet.

- La résistance à l'abrasion a été évaluée par Crockmeter sur les deux types d'ARs. Pour 2 h de traitement, la première rayure apparaît après seulement 5 cycles alors qu'il faut au moins 50 cycles Crockmeter pour faire qu'une première rayure apparaisse sur le film traité pendant 17 h. Ces observations sont tout à fait en accord avec les données présentées dans la partie II.3 et concluantes par rapport aux exigences du cahier des charges pour le TVA de 17 h. En Figure II.40 sont présentées les photographies de deux films traités pendant 2 h et 17 h frottés avec un chiffon imbibé d'alcool. On observe une abrasion évidente du premier film qui met à nu la couche haut indice et son reflet caractéristique violet.



Figure II.40. Polariseurs recouverts de la bicouche antireflet, traités pendant 2 h et 17 h en vapeur d'ammoniaque, frottés manuellement à l'aide d'un chiffon imbibé d'alcool.

Mécaniquement, le traitement de 17 h satisfait partiellement aux exigences du cahier des charges, avec une défaillance au niveau de la dureté crayon. Ces faibles performances mécaniques sont en grande partie liées au polariseur, dont les propriétés intrinsèques n'ont pas été prises en compte initialement. On a pu voir que l'antireflet ne permet pas d'apporter un renfort mécanique. Il est possible, pour améliorer la tenue mécanique de l'ensemble d'utiliser des polariseurs commerciaux durcis sur lesquels un « hardcoat » a été déposé et qui représenterait un substrat plus intéressant.

Tenue aux tests environnementaux

Les différents tests à valider pour le cahier des charges sont :

- 1- Test eau salée (0,8 M NaCl dans H₂O).
- 2- Test solvants (immersion successive de 10 min dans le trichloroéthylène, l'acétone et l'isopropanol).
- 3- Test chaleur humide (24 h, 50°C, RH = 85%).
- 4- Cyclages thermiques (cycles de -60°C à +70°C).

Pour l'ensemble de ces tests, les résultats sont difficiles à interpréter car à la fois l'AR et les polariseurs sont susceptibles d'évoluer. En effet, si le test eau salée est validé grâce à la protection des bords du polariseur par un scotch pour éviter la pénétration d'eau, dans le cas des tests solvants le polariseur est détruit au contact de l'acétone, de même le substrat est très abîmé pour le test en chaleur humide malgré la protection de ses bordures (Figure II.41). En ce qui concerne les cyclages thermiques, après seulement un cycle, une perte très importante des propriétés antiréfléctives a été observée sans que l'on puisse encore l'expliquer.

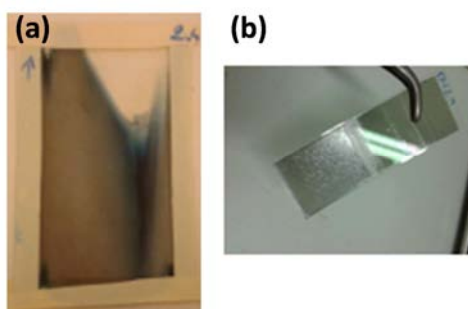


Figure II.41. (a) Photographie de la dégradation d'un polariseur suite au test de chaleur humide. (b) Photographie d'un polariseur détruit (partie basse du film) après immersion dans l'acétone.

Même si l'on peut penser que l'antireflet soit affecté au moins en partie par ces différents traitements dans des conditions extrêmes, d'autant plus que ces premiers tests ont été réalisés sur ARs non hydrophobés, on voit ici que les conditions de résistance édictées dans le CdC pour des

systèmes optiques dans l'aéronautique mettent autant en difficulté le substrat que l'antireflet lui-même.

II.4.c. CONCLUSION

L'intégration de la couche bas indice de silice hybride mésostructurée durcie par traitement ammoniacal au système antireflet AVATAR s'est révélée concluante pour la synthèse d'un empilement bicouche, notamment au sujet de la cohésion entre les différentes couches et le substrat ainsi qu'au niveau des performances optiques. Toutefois, il reste encore à améliorer d'une part le procédé pour éviter la chute des performances optiques du polariseur suite au traitement ammoniacal. Et d'autre part, les performances mécaniques et la tenue aux tests environnementaux peuvent aussi être perfectionnées, cette fois-ci en améliorant les propriétés intrinsèques du polariseur et celles de la couche bas indice par ajout d'un « hardcoat » et post-fonctionnalisation hydrophobe respectivement.

II.5. Conclusion

Au cours de ce second chapitre, nous sommes revenus sur les principes à la base des revêtements antireflets avec les outils fournis par la chimie sol gel pour leurs synthèses. Ensuite, nous avons vu la synthèse de films de silice pure ou hybride mésoporeux par auto-assemblage de copolymère à bloc par traitement en vapeur d'ammoniacal (TVA) sur substrat thermosensible. Dans un premier temps, l'optimisation du traitement ammoniacal a été réalisée à l'aide d'une technique d'ellipsométrie *in situ* spécialement développée pour l'occasion. Dans un second temps, l'influence du TVA sur la mésostructure, l'indice de réfraction, les propriétés mécaniques, pour ne nommer que celles-là, en fonction de la composition chimique des films AR a été étudiée et a mis en évidence le rôle central du mûrissement d'Ostwald dans l'évolution des différentes propriétés citées auparavant. Puis, un film antireflet monocouche a été réalisé sur substrat de PMMA, montrant de très bonnes caractéristiques optiques (transmittance de 99,6% à $\lambda = 575$ nm). Enfin, le projet AVATAR et les premiers résultats de la phase de prototypage obtenus pour des antireflets bicouches utilisant le procédé de traitement en vapeur d'ammoniacal vu auparavant ont été rapportés et donnent des caractéristiques optiques intéressantes.



CHAPITRE 3 :

ETUDE DES PHENOMENES D'ADSORPTION, DESORPTION ET DE DIFFUSION DANS LES MATERIAUX MESOPOREUX

Dans ce troisième chapitre sont rapportées deux études concernant l'adsorption d'eau dans les matériaux mésoporeux. Dans une première partie, nous discuterons de travaux concernant la condensation et la stabilisation de vapeur d'eau dans des films de silice mésoporeux hydrophobes à température ambiante et pression atmosphérique, à l'aide d'une méthode dite « douce » utilisant des espèces alcooliques.

Dans une seconde partie, nous verrons une étude menée en collaboration avec Dr. L. Mugherli du laboratoire Francis Perrin, NIMBE, IRAMIS, CEA, Gif-sur-Yvette. Elle porte sur une méthode optique d'observation des phénomènes de diffusion de gaz, ici le gaz sonde étant l'eau, dans des monolithes de xerogel de silice à partir d'analyse ellipsométrique *in situ* aux interfaces du matériau.

III.1. Condensation et stabilisation d'eau à l'aide de molécules d'alcool dans des mésopores hydrophobes¹²⁹

Il est bien connu que les faibles interactions entre les molécules d'eau et les surfaces non polaires face aux liaisons hydrogènes, qui sont de leur côté relativement fortes, sont à la naissance de la propriété d'hydrophobie. Propriété qui se manifeste par un grand angle de contact supérieur à 90° lorsque que l'on dépose une goutte d'eau sur une surface hydrophobe. Les surfaces hydrophobes obtenues par la présence de fonctions non polaires sont encore largement étudiées à ce jour, notamment au vu de leur potentiel pour des applications faisant appel aux propriétés d'anti-adhérence, anticontamination et autonettoyage.¹³⁰

Souhaiter mouiller une surface hydrophobe avec de l'eau semble antinomique à première vue, cependant plusieurs groupes ont déjà démontré que l'angle de contact d'une goutte d'eau pouvait être modifié de manière réversible dans une large gamme allant de 0° à 150° en modulant l'énergie de surface du matériau substrat à l'aide de stimuli extérieurs. Ceux-ci peuvent prendre la forme d'une modification de température, un rayonnement UV, un potentiel électrique ou encore une modification de pH.¹³¹⁻¹³⁴ Pour les surfaces super-hydrophobes, imitant les feuilles de lotus par exemple, une interface hydrophobe est combinée à une structure submicronique. Néanmoins, ce type de structure est différent d'une structure poreuse auquel nous allons nous intéresser ici et dans laquelle l'eau peut simplement condenser à une valeur d'humidité relative inférieure à 100% à cause des forces capillaires. Le seuil d'humidité relative pour lequel la condensation capillaire a lieu est décrit par l'équation de Kelvin¹³⁵ et est généralement observé pour des mésopores possédant des interfaces hydrophiles et des dimensions comprises entre 2 et 50 nm. Lorsque l'interface des pores est composée de groupes chimiques hydrophobes, l'angle de contact avec l'eau est $\geq 90^\circ$, ce qui empêche la condensation capillaire de l'eau à pression et température ambiante.

Les simulations informatiques des propriétés physiques de l'eau lorsqu'elle est confinée dans des méso-cavités hydrophobes prédisent des comportements surprenants, comme une densité volumique qui, lorsque qu'elle est au voisinage des surfaces hydrophobes, est plus faible que celle observée à l'échelle macroscopique, ou encore son évaporation spontanée quand les tailles des pores atteignent une valeur critique pour ne nommer que celle-là.¹³⁶⁻¹⁴⁰ Expérimentalement, pour confirmer ces prédictions il est nécessaire de développer des méthodes pour confiner l'eau dans des mésopores hydrophobes, sachant que le recours à la stratégie des changements réversibles des propriétés de mouillage par stimulus mentionnée précédemment est difficile à réaliser dans des espaces confinés. Des groupes ont montré qu'il était possible d'infiltrer de l'eau liquide dans des nano-pores hydrophobes à l'aide d'importantes pressions hydrostatiques (une dizaine d'atmosphères au minimum est nécessaire pour mouiller de manière réversible des pores d'une largeur de 50 nm)¹⁴¹ ou en utilisant des champs électriques pour créer un système semblable à des nano-portes qui peuvent être maintenues ouvertes, ce qui autorise alors le transport de solutions aqueuses à l'intérieur de nano-pores partiellement hydrophobes.¹⁴²

Une meilleure compréhension et maîtrise du confinement et des interactions de l'eau avec son environnement dans les nano-pores hydrophobes sont pertinentes dans différents domaines de la science des matériaux comme par exemple le biomédical, les piles à combustible, les systèmes

analytiques, ou l'adsorption sélective dans le cadre de la dépollution. Plus particulièrement, le travail présenté ici est la première pierre d'un projet qui ambitionne de développer des capteurs à alcool qui fonctionneraient par détection optique en prenant en compte et en exploitant l'humidité relative présente dans l'atmosphère. Avec ces travaux et contrairement à ce qui a été mentionné précédemment, nous avons démontré que l'eau peut être adsorbée et condensée de manière capillaire à l'intérieur de mésopores hydrophobes à pression atmosphérique, sans l'intervention d'ingénierie moléculaire, en réalisant la co-adsorption de mélanges gazeux d'eau et d'alcool. Nous verrons au cours de cette étude l'influence de la taille des pores, de la chimie de surface et des poids moléculaires des alcools pour confiner de l'eau dans des mésopores hydrophobes.

III.1.A. DETAILS EXPERIMENTAUX

Synthèse des films mésoporeux hydrophobes

Les systèmes étudiés sont des films mésoporeux de silice fonctionnalisée par des groupes méthyles possédant des pores interconnectés avec des diamètres de pore moyens ajustés entre 2,3 nm et 5,9 nm. Ces films ont été synthétisés par auto-assemblage de micelles induit par évaporation (EISA)¹⁹ avec différents agents structurants comme indiqué ci-dessous :

- Les films mésoporeux de silice hybride obtenus à partir de Pluronic F127 sont nommés « L » pour larges pores. Ils ont été préparés à partir d'une solution composée de TEOS/MTEOS/F127/HCl/H₂O/EtOH avec des ratios molaires de 0,5:0,5:0,002:0,005:5:41 respectivement.
- Les films mésoporeux de silice hybride obtenus à partir de CetylTrimethylAmmonium Bromide (CTAB) (nommés « M » pour pores moyens) ou de DecylTrimethylAmmonium Bromide (DTAB) (nommés « P » pour petits pores) ont été obtenus à partir de solutions composées de TEOS/MTEOS/CTAB ou DTAB/HCl/H₂O/EtOH avec des ratios molaires de 0,5:0,5:0,14:0,15:5:23 respectivement.

Le TEOS et le MTEOS sont tout d'abord dissouts dans le mélange composé de l'éthanol, l'acide chlorhydrique à 2M et l'eau avant addition des agents structurants. Les solutions sont ensuite mises sous agitation au moins 24 h à température ambiante avant d'être utilisées.

Les films ont été préparés sur wafers de silicium par dip coating à température ambiante et humidité relative de $30 \pm 5\%$ avec une vitesse de retrait constante de 3 mm.s^{-1} . Après dépôt, les films hybrides sont immédiatement calcinés à une température de 450°C pendant 10 min. Les groupes méthyles présents en surface de pores ne sont pas détruits par le traitement thermique et rendent les pores hydrophobes.^{101,117} Pour s'assurer une concentration minimale de groupes Si-OH restant en surface, une étape de post-méthylation a été réalisée en immergeant certains films durant 72 h dans une solution de hexaméthylidisilazane (HMDS) à 20% en volume dans le toluène anhydre. Ils ont été ensuite séchés à l'air sec et stabilisés à 450°C pendant 10 min. Seulement les films P ont subi ce type de post-traitement et sont alors nommés P*.

Caractérisation

Les analyses consistent principalement en des mesures d'ellipsométrie environnementale (EE) réalisées en atmosphère contrôlée. Les pressions relatives de vapeurs en H₂O et alcool au sein de la

cellule de mesure sont ajustées à l'aide d'un contrôleur de débit à température ambiante ($20 \pm 2^\circ\text{C}$). Ces vapeurs hydro-alcooliques sont obtenues en faisant buller un flux ($2 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$) d'air sec filtré dans 200 g d'une solution composée d'un mélange d'alcool et d'eau avec le ratio massique en alcool de X (%massique) = 0%, 5%, 10%, 20%, 50%, 80% ou 100%. Après chaque mesure d'EE, les films sont lavés à l'acétone et séchés à 350°C pendant 30 sec. Chaque mesure est prise après 20 secondes, ce temps étant suffisant pour atteindre l'équilibre. Le méthanol, l'éthanol et le 1-propanol ont été utilisés pour réaliser les mélanges aux différents ratios massiques.

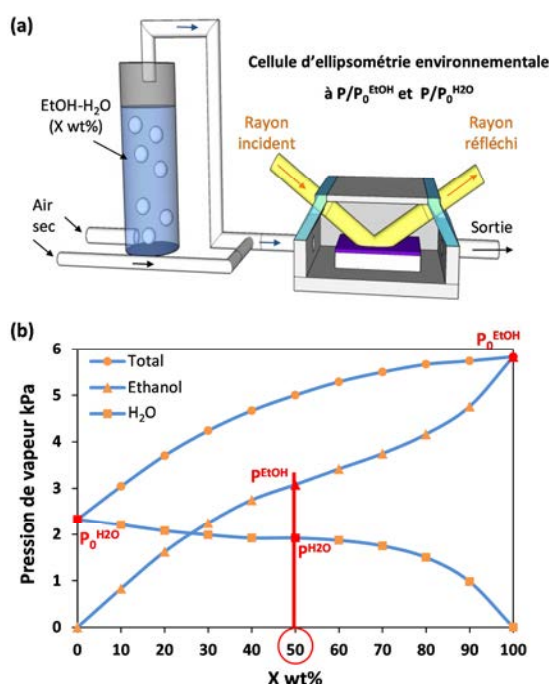


Figure III.1. (a) Illustration du montage d'ellipsométrie environnementale. (b) Pressions de vapeur totale, d'eau et d'éthanol ($P^{\text{Tot}} = P^{\text{H}_2\text{O}} + P^{\text{EtOH}}$) en fonction du ratio massique (X wt%) d'éthanol contenu dans la solution aqueuse de bullage à 20°C et 1 atm, adapté à partir de la réf 18.

Plus précisément, la génération de la phase gazeuse hydro-éthanolique introduite dans la cellule ellipsométrique (schéma de montage en Figure III.1.a) est obtenue selon deux configurations de montage précisées ci-après. La première configuration consiste à mélanger en proportion contrôlée un flux d'air sec avec un flux enrichi en vapeur d'éthanol et d'eau. Comme indiqué précédemment, l'air enrichi est produit en faisant buller de l'air sec dans des solutions hydro-éthanoliques de différentes compositions massiques à 20°C et 1 atm. La composition réelle des atmosphères dans la cellule de mesure en terme de pression partielle relative (P/P_0^{EtOH} , $P/P_0^{\text{H}_2\text{O}}$) est obtenue en faisant l'hypothèse que l'air extrait des bulleurs a la composition de la phase gazeuse en équilibre avec la solution alcoolique comme défini par O'hare *et al.* en Figure III.1.b, pondéré par le flux relatif d'air sec par rapport au flux d'air enrichi.¹⁴³ Par exemple, lorsque l'on mélange $1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ d'air sec avec $1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ d'air enrichi dans une solution à 50/50 en EtOH/H₂O ($X = 50\%$), on obtient au final un flux d'air injecté chargé avec $((P^{\text{EtOH}}/P_0^{\text{EtOH}})_{X=50})/2$ en éthanol et $((P^{\text{H}_2\text{O}}/P_0^{\text{H}_2\text{O}})_{X=50})/2$ en eau, avec les valeurs de P_0 and P extraites directement des courbes en Figure III.1.b pour la valeur $X = 50\%$. Cette première configuration ne permet pas d'obtenir toute la gamme de valeurs P/P_0^{EtOH} et $P/P_0^{\text{H}_2\text{O}}$, c'est pour cela que nous avons eu recours à une seconde configuration pour certaines expériences. La configuration 2 reprend celle décrite en Figure III.1.a (configuration 1) avec la seule différence que l'arrivée d'air

sec est remplacée par un second bulleur rempli d'eau pure pour avoir en sortie de l'air saturé en eau. Néanmoins, quelle que soit la configuration, les données sont exprimées en fonction des pressions partielles relatives en eau ou en éthanol entrant dans la cellule de mesure.

Les ratios de $\alpha_{\text{EtOH}} = p^{\text{EtOH}}/p^{\text{tot}} = p^{\text{EtOH}}/(p^{\text{H}_2\text{O}} + p^{\text{EtOH}})$ dans l'atmosphère qui représentent les ratios molaires en éthanol par rapport au nombre total de moles d'eau et d'éthanol dans l'atmosphère à l'équilibre avec les solutions composées de X (%massique) = 0%, 5%, 10%, 20%, 50%, 80% et 100% d'éthanol sont extraits à partir de la Figure III.1.b et résumés dans le Tableau III.1.

Tableau III.1. Valeurs des ratios molaires en éthanol α_{EtOH} dans l'atmosphère générée à partir des solutions de composition massique X en éthanol présent dans le bulleur.

X_{EtOH} (masse %)	0	5	10	20	50	80	100
$\alpha_{\text{EtOH}} = p^{\text{EtOH}}/(p^{\text{H}_2\text{O}} + p^{\text{EtOH}})$	0	0,16	0,27	0,44	0,62	0,74	1

III.1.B. CARACTERISATIONS STRUCTURALES DES FILMS

Les films minces hydrophobes fonctionnalisés par des groupes méthyles avec des épaisseurs moyennes de 200 nm et différentes tailles de pores ont été synthétisés par une méthode d'auto-assemblage induit par évaporation (EISA)¹⁹ utilisant pour générer le réseau inorganique la co-condensation des précurseurs de TEOS et MTEOS et comme agents micellaires le F127, CTAB ou DTAB.

Le traitement thermique final de 10 min à 450°C induit la création de porosité et confère le caractère hydrophobe aux films.¹⁵ Les films sont nommés P (petits pores), M (pores moyens) et L (larges pores) pour les tensioactifs ioniques DTAB, CTAB et le copolymère à bloc F127 respectivement. En Figure III.2, les clichés de microscopie électronique des trois types de films révèlent des organisations de la porosité similaires de type vermiculaire. L'analyse de la diffraction des rayons X aux petits angles à incidence rasante (GISAXS) de chacun des films confirme cette observation et donne des clichés avec un signal diffus qui est typique des structures vermiculaires peu ordonnées¹¹⁶ souvent rencontrées dans le cas de films mésoporeux de silice hybride préparés par co-condensation avec un ratio important (> 20 mol%) d'organosilane.¹¹⁷ Nous avons déjà vu auparavant que la condensation d'eau n'avait pas lieu à température ambiante et pression atmosphérique dans le cas de films minces hydrophobes ayant des pores compris entre 1 nm et 50 nm. Dans ce cas, des solvants organiques simples tels que l'éthanol, l'isopropanol ou le toluène sont généralement utilisés comme adsorbat pour sonder la porosité des films par analyse d'ellipsométrie porosimétrie environnementale (EEP) en utilisant la configuration 1 vue auparavant (Figure III.1) avec $X_{\text{solvant}} = 1$ ($\alpha_{\text{solvant}} = 1$) pour générer l'atmosphère d'étude.^{15,144} Dans notre cas, les isothermes d'adsorption et désorption ont été réalisés avec de l'éthanol et les résultats enregistrés par EEP sont donnés en Figure III.2 pour les films P, M et L.

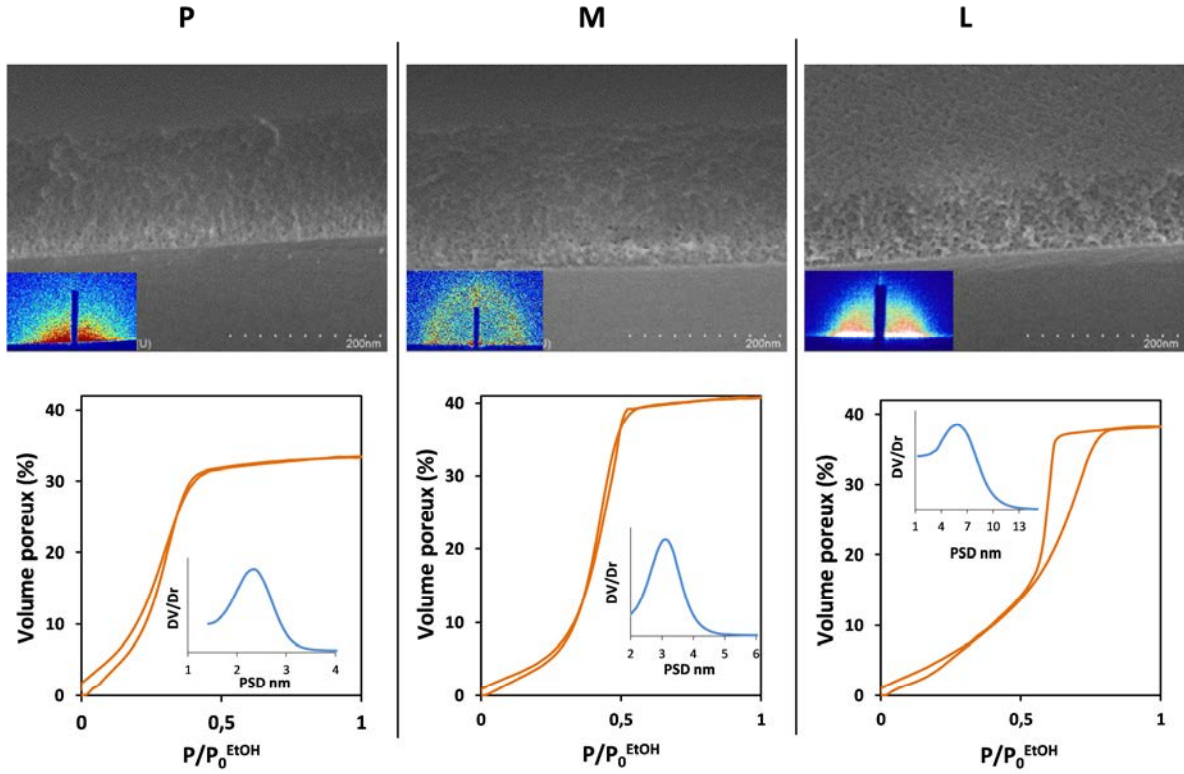


Figure III.2. Images SEM-FEG en coupe, clichés de GI-SAXS et isothermes correspondants d'adsorption et désorption d'éthanol obtenus par EEP (en insert les distributions de taille de pore) des films P, M et L.

Seule l'isotherme pour le film ayant les plus gros pores (L) possède une hystérèse probablement du fait de la désorption de l'éthanol qui a lieu au-delà de la pression de désorption critique de l'éthanol ($P/P_0^{\text{EtOH}} \approx 0,55$). Des volumes poreux de 33%, 41% et 38% ont été calculés respectivement pour les films P, M et L à partir de l'approximation des milieux effectifs de Bruggeman.¹⁴⁵ Les légères différences de volume poreux et d'épaisseur des trois types de film ne seront pas pris en compte dans le reste de la discussion puisqu'elles n'ont pas d'influence sur les équilibres de condensation capillaire dans le cas de films minces d'épaisseur inférieure à 1 μm .¹²⁶

Les condensations capillaires sont obtenues pour des pressions de vapeur en éthanol de 0,32, 0,48 et 0,72 pour les films P, M et L respectivement. Les distributions de taille de pore ont été déterminées grâce à l'équation de Kelvin :

$$\ln \frac{P}{P_0} = - \frac{2\gamma V_l \cos\theta}{r_p RT} \quad \text{Eq. III. 1}$$

où (P/P_0) est la pression relative en éthanol et r_p , γ , V_l , θ , R , T sont les rayons de pore de kelvin, la tension de surface, le volume molaire du liquide, l'angle de contact, la constante des gaz parfaits et la température.

Les distributions de taille de pore extraites des courbes d'adsorption (en Figure III.2 - insert) montrent des distributions assez étroites dans des gammes de taille de 1,5-3 nm, 2,5-4 nm et 4-11 nm pour les films P, M et L respectivement avec des tailles moyennes de diamètre de pore correspondantes de $2,30 \pm 0,15$ nm, $3,50 \pm 0,20$ nm et $5,90 \pm 0,40$ nm.

III.1.C. ÉTUDE DE LA CO-ADSORPTION D'EAU ET D'ÉTHANOL

Effet de l'éthanol adsorbé à la surface des pores hybrides

L'effet de l'éthanol adsorbé à la surface des pores hydrophobes a été observé pour la première fois en suivant par ellipsométrie environnementale *in situ* la variation de l'indice de réfraction des films P*, post-méthylés, induite par la variation directe de la composition de l'atmosphère à l'intérieur de la chambre de mesure.

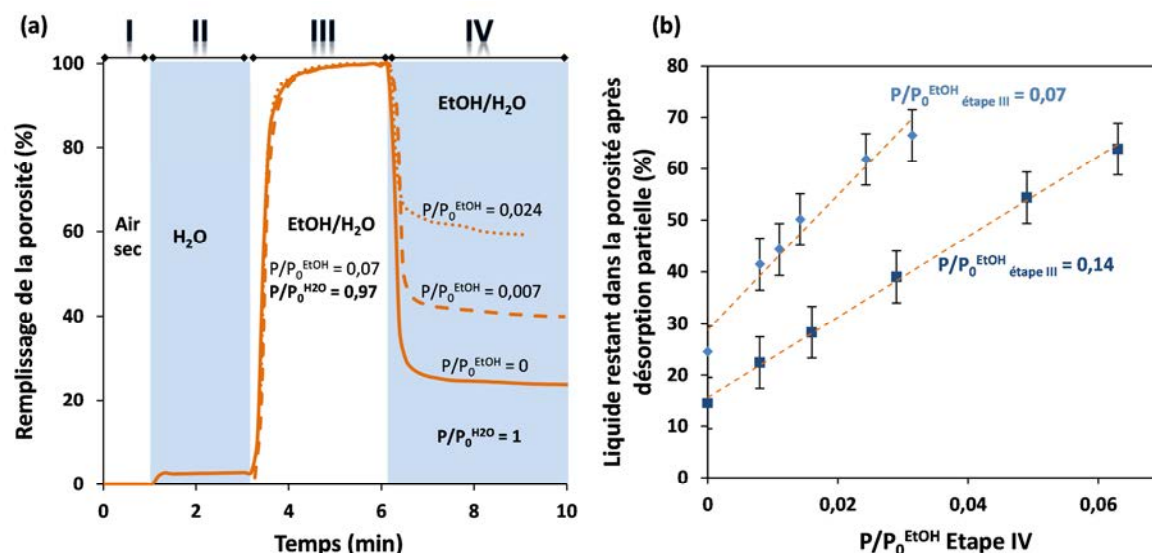


Figure III.3. (a) Remplissage résolu en temps de la porosité des films P*, déduit à partir de la variation de l'indice de réfraction en fonction de la composition de l'atmosphère des différentes étapes successives qui sont pour l'étape I ($P/P_0^{\text{EtOH}} = 0$; $P/P_0^{\text{H}_2\text{O}} = 0$), pour l'étape II ($P/P_0^{\text{EtOH}} = 0$; $P/P_0^{\text{H}_2\text{O}} = 1$), suivie de l'étape III ($P/P_0^{\text{EtOH}} = 0,07$; $P/P_0^{\text{H}_2\text{O}} = 0,97$) et finalement pour l'étape IV ($0 < P/P_0^{\text{EtOH}} < 0,024$; $P/P_0^{\text{H}_2\text{O}} = 1$). (b) Indication du volume de liquide restant à l'intérieur des pores lors de l'étape IV en fonction de la composition de l'atmosphère lors de l'étape III (losange : $P/P_0^{\text{EtOH}} = 0,07$; $P/P_0^{\text{H}_2\text{O}} = 0,97$; et carré : $P/P_0^{\text{EtOH}} = 0,14$; $P/P_0^{\text{H}_2\text{O}} = 0,95$) et de la composition de l'atmosphère à l'étape IV ($0 < \text{abscisse } P/P_0^{\text{EtOH}} < 0,065$ avec $P/P_0^{\text{H}_2\text{O}} = 1$).

Les résultats sont rassemblés en Figure III.3. La séquence constituée de différentes étapes successives est décrite en Figure III.3.a avec en correspondance la quantité de liquide (vol%) adsorbée à l'intérieur du film. La première étape a pour but de s'assurer de la désorption complète d'éventuelles traces de H_2O , EtOH ou espèces volatiles contenues dans la porosité avec un flux d'air sec. On observe ensuite que l'augmentation abrupte de l'humidité jusqu'à saturation lors de l'étape II est accompagnée d'une prise en eau inférieure à 3% du volume poreux total après 3 min, ce qui confirme la bonne hydrophobicité des films P*. On note que cette prise en eau semble linéaire avec une pente de $0,2 \text{ vol\%} \cdot \text{min}^{-1}$, semblant suggérer que le film va continuer à pomper de l'eau s'il est maintenu dans cet environnement, cet aspect n'a pas été étudié plus en profondeur par la suite. Par contre, la présence d'eau condensée même en très faible quantité indique que la surface des pores n'est pas couverte de manière homogène par les groupes méthyles et qu'une faible quantité de groupe hydroxyle reste présent dans la mésoporosité malgré la post-méthylation.

- La quantification de ces groupes hydroxyles présents en surface de la porosité est relativement difficile, notamment par analyse FTIR (Figure III.4), car il est difficile d'extraire le

signal des -OH vers 3500 cm^{-1} du bruit de fond et de différencier les -OH en surface de ceux présents à l'intérieur des murs de silice hybride.

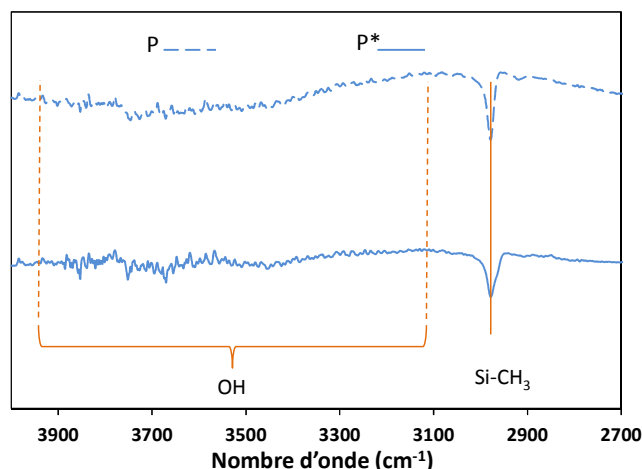


Figure III.4. Spectres FTIR des films P et P* enregistés en transmission sur wafer de silicium.

Quand l'atmosphère est à nouveau modifiée avec $P/P_0^{\text{EtOH}} = 0,07$ et $P/P_0^{\text{H}_2\text{O}} = 0,97$ lors de l'étape III, le phénomène de condensation capillaire apparaît très clairement comme le montre l'augmentation soudaine de l'indice de réfraction correspondant au remplissage complet de la porosité par la phase liquide. Cet effet a lieu seulement si une faible quantité d'éthanol est introduite dans l'atmosphère humide révélant le rôle critique que joue la partie organique ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}$) du co-adsorbant pour permettre l'adsorption de l'eau et sa condensation capillaire. Il semble assez clair que cet effet est possible uniquement grâce à l'augmentation de l'énergie de surface des pores induite par l'adsorption d'alcool. En effet, lors de la co-adsorption synergique de l'eau avec l'éthanol, l'alcool va venir tapisser la surface hydrophobe des pores grâce aux interactions préférentielles de sa chaîne alkyle avec les groupes méthyles. Suite à cette physisorption préférentielle, la surface des pores hydrophobes se retrouve couverte majoritairement de molécules d'éthanol avec leur partie polaire (-OH) orientée vers le centre des pores et leur moitié organique en interaction avec les murs hydrophobes, ce qui masque les groupes -CH_3 et rend *in fine* les pores hydrophiles.

Il est intéressant de remarquer que si la composition de l'atmosphère change à nouveau, par exemple de $P/P_0^{\text{EtOH}} = 0,07$; $P/P_0^{\text{H}_2\text{O}} = 0,97$ à $P/P_0^{\text{EtOH}} = 0$; $P/P_0^{\text{H}_2\text{O}} = 1$, comme indiqué dans l'étape IV de la Figure III.3.a., la porosité reste en partie remplie de liquide, environ 23% du volume poreux, ce qui est bien supérieur à la valeur observée lors de l'étape II avec la même composition de la phase gazeuse. Ceci semble suggérer que la phase liquide condensée dans la porosité peut ne pas être à l'équilibre avec l'atmosphère ! La quantité de phase liquide perdue étant relativement élevée, il est très probable que la modification de l'état d'équilibre entre les étapes III et IV soit provoquée par l'évaporation préférentielle de l'éthanol, ce qui déstabilise les interfaces liquide/mésopores et mène à la désorption spontanée de l'eau même à une humidité relative de 100%. L'éthanol joue le rôle de médiateur entre la surface des pores hydrophobes et l'eau. La quantité significative d'eau (23% du volume poreux) restant emprisonnée dans la porosité, à $P/P_0^{\text{EtOH}} = 0$ et 100% d'humidité relative ($P/P_0^{\text{H}_2\text{O}} = 1$), n'est évidemment pas répartie de manière homogène dans la porosité mais est plus probablement distribuée en une multitude de nano-domaines de liquide dispersés et stabilisés dans

les régions de plus forte densité en groupes Si-OH. En effet, les molécules d'eau n'ont pas d'autre choix que d'interagir avec elles-mêmes et les silanols de surface pour maximiser la densité de liaisons hydrogènes qui sont plus favorables au système du point de vue énergétique.

Les nano-domaines riches en eau sont donc stabilisés grâce à un ancrage à la surface des pores, comme illustré dans la Figure III.5. L'existence de telles nano-gouttelettes aqueuses à l'intérieur de nano-pores hydrophobes avec des diamètres de 3-4 nm a déjà été décrite par Molinero *et al.* à l'aide de simulations de dynamique moléculaire.¹⁴⁶ Malheureusement, il n'y a pas de preuves directes ici qui permettent d'affirmer que la phase liquide, et par conséquent la porosité, ne contient plus aucunes molécules d'éthanol pouvant participer à la stabilisation des domaines liquides. La composition des phases liquides obtenues lors des étapes III et IV ne peuvent pas être déterminées par ellipsométrie, mais il est très probable qu'elles soient principalement constituées d'eau.

Il est important de noter que la même tendance est observée lorsque l'on réalise la séquence en se passant de l'étape II, ce qui suggère que les 3 vol% de la porosité déjà remplis avec de l'eau ne sont pas responsables de la condensation capillaire observée à l'étape III. Au final, trois états d'équilibre stables sont obtenus à l'étape IV (Figure III.3.a) qui correspondent à trois compositions d'atmosphères différentes appliquées au final.

Au vu de l'exacte superposition des courbes de prise en liquide durant l'étape III pour les trois essais présentés, on peut conclure que l'effet est parfaitement reproductible et n'est pas affecté par la multiplication des essais qui aurait pu provoquer des modifications structurales ou de la chimie de surface du film. Ici, les équilibres résultent uniquement de la pression en éthanol puisque seul ce paramètre varie tandis que l'atmosphère reste saturée en vapeur durant toute l'étape IV. On observe que plus la pression partielle en éthanol est élevée, plus le volume de liquide stabilisé à l'intérieur de la porosité est important. Cette interdépendance est encore plus claire sur la Figure III.3.b, où l'on observe une variation linéaire de la quantité de phase liquide condensée restante en fonction de la composition en éthanol de l'atmosphère de l'étape IV. Les deux courbes, qui sont tracées en Figure III.3.b, le sont pour deux pressions d'éthanol différentes lors de la phase de remplissage (étape III). Toutes deux montrent une progression linéaire mais avec une pente et une ordonnée à l'origine différentes, mettant en évidence l'influence cruciale de la composition de l'atmosphère lors de l'étape III sur l'équilibre final atteint lors de la dernière étape. Une pression partielle d'éthanol supérieure en étape III est associée à un volume de liquide restant inférieur en étape IV malgré les mêmes conditions et une pente plus faible aussi. Il est probable que l'incorporation d'une quantité plus importante d'éthanol dans la phase liquide condensée issue de l'étape III conduit à la désorption d'un plus grand volume de liquide lors de l'étape IV lorsque les vapeurs d'éthanol sont éliminées. Ainsi, les états d'équilibre atteints en étape IV dépendent non seulement des densités relatives de méthyle, silanol et espèces alcooliques à la surface des pores et de la composition de l'atmosphère en étape IV, mais aussi de la composition du liquide condensé qui est fonction de l'atmosphère lors de l'étape III.

Influence de la densité en groupes hydrophiles à la surface des pores hybrides

Afin de confirmer le rôle joué par la densité des groupes silanols, les films P ont été comparés avec les films P*. Les films P portent à la surface de leurs pores moins de groupements méthyles que P* et donc plus de groupes silanols car ils n'ont pas été post-méthylés après le traitement thermique à 450°C. Ils ont été soumis à la même séquence de variations d'atmosphère vue précédemment. Les résultats sont indiqués en figure III.5.

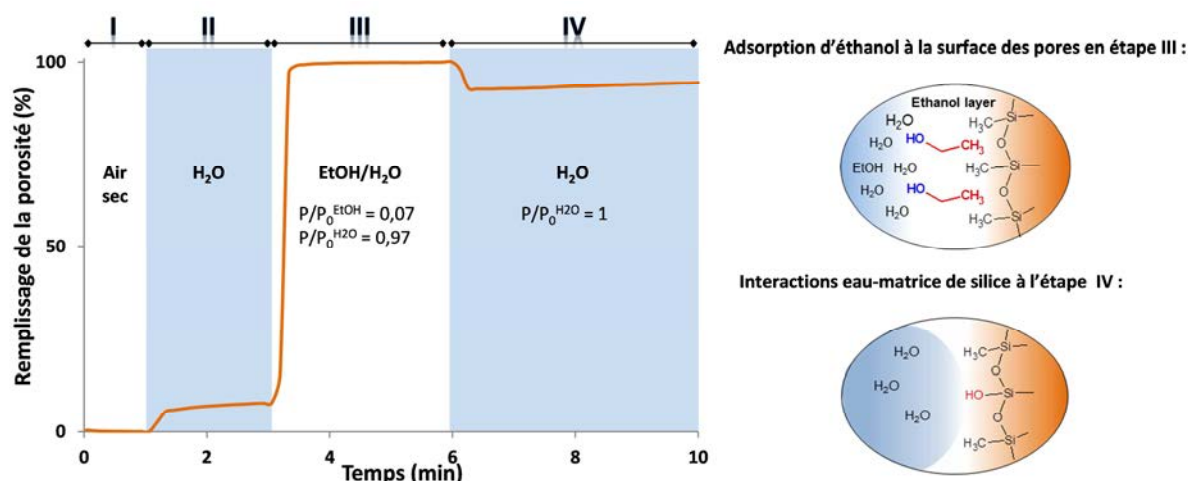


Figure III.5. Remplissage résolu en temps de la porosité d'un film P, déduit à partir de la variation de l'indice de réfraction en fonction de la composition de l'atmosphère des différents étapes successives qui sont pour l'étape I ($P/P_0^{\text{EtOH}} = 0$; $P/P_0^{\text{H}_2\text{O}} = 0$), pour l'étape II ($P/P_0^{\text{EtOH}} = 0$; $P/P_0^{\text{H}_2\text{O}} = 1$), suivie de l'étape III ($P/P_0^{\text{EtOH}} = 0,07$; $P/P_0^{\text{H}_2\text{O}} = 0,97$) et finalement pour l'étape IV ($0 < P/P_0^{\text{EtOH}} < 0,024$; $P/P_0^{\text{H}_2\text{O}} = 1$). Illustration du rôle joué par l'éthanol comme surfactant lors de l'étape III et de l'effet d'ancrage attribué à la présence de groupes silanols pour stabiliser les nano-domaines d'eau.

Premièrement, on observe une prise volumique en eau de 8% après 3 min pour le film P lorsqu'il est en atmosphère saturée d'eau (étape II) comparé à la valeur de 3% pour les films P*. La pente de la prise en eau est aussi 6 fois plus importante que celle calculé pour P*. Ceci indique bien qu'il y a une densité plus importante de -OH disponibles en surface des pores comme attendu pour les films P. Cependant ils restent hydrophobes indiquant qu'il y a toujours plus de groupes $-\text{CH}_3$ que $-\text{OH}$ en surface des pores.

De façon assez surprenante et intéressante, lorsque que l'on passe de l'étape III à l'étape IV ($P/P_0^{\text{EtOH}} = 0$; $P/P_0^{\text{H}_2\text{O}} = 1$) dans ce cas, on n'observe qu'une légère diminution de 7 vol% du volume de liquide condensé dans la porosité pour P, contrairement aux films P*. Une diminution identique est aussi observée quand les conditions en étape III sont fixées à $P/P_0^{\text{H}_2\text{O}} = 0,94$ et $P/P_0^{\text{EtOH}} = 0,14$. Cela signifie qu'une quantité plus importante d'éthanol au sein du liquide condensé dans la porosité au cours de l'étape III n'influence pas de façon significative la stabilité des domaines liquides restant durant l'étape IV. C'est probablement dû à la plus forte densité des groupes silanols qui permet une meilleure stabilisation des nano-domaines d'eau, les 7% de volume poreux qui sont libérés correspondent certainement aux régions poreuses où la densité des -OH est inférieure à la valeur critique pour stabiliser les nano-domaines aqueux. On note durant l'étape IV que l'eau continue à condenser lentement à l'intérieur de la mésoporosité après la perte de 7% du volume avec une vitesse de $0,5 \text{ } \%. \text{min}^{-1}$. Cette prise hydrique est attribuée à l'atmosphère saturée en humidité. Le mécanisme lors de l'établissement de l'équilibre implique probablement au début un départ brutal de l'éthanol qui est ensuite remplacé lentement par de l'eau. La lenteur de l'étape de recondensation est probablement liée à la difficulté pour les molécules d'eau de s'adsorber et diffuser au travers de la porosité jusqu'aux domaines liquides. Néanmoins, le processus de condensation ralentit et se stabilise aux alentours d'une valeur de 95% de volume poreux rempli. A nouveau, ici il est raisonnable de penser que les domaines liquides confinés dans la porosité hydrophobe et

stabilisés par la présence des groupes -OH sont principalement composés d'eau. Cependant les compositions réelles des phases liquides suivant la composition de la phase gazeuse ne peuvent pas être extraites à partir des données d'ellipsométrie disponibles.

En contrôlant l'équilibre de densité en surface entre les groupes silanols et méthyles, on a démontré qu'il est possible de simplement piéger de l'eau dans des pores hydrophobes en utilisant une séquence d'adsorption et désorption utilisant l'éthanol comme co-adsorbant (Figure III.6). Illustré par la Figure III.5, il est clair que la même composition d'atmosphère de $P/P_0^{\text{EtOH}} = 0$; $P/P_0^{\text{H}_2\text{O}} = 1$ appliquée lors de l'étape II ou de l'étape IV n'est pas associée au même état d'équilibre concernant le volume d'eau condensée. Ce qui met en évidence le rôle important que peuvent jouer les contaminants organiques volatils dans les dynamiques de condensation dans les pores de taille nanométrique. Ici, le rôle des molécules d'éthanol comme co-adsorbant est critique pour l'adsorption et la condensation de l'eau dans ce type de porosité car elles adoptent une conformation dans laquelle leur chaîne alkyle interagit avec les méthyles de surface et leur groupe polaire -OH est tourné vers l'intérieur du pore (Figure III.5). Lors de l'étape IV, la présence des sites hydrophiles Si-OH est nécessaire pour stabiliser la phase condensée après élimination de l'éthanol de l'atmosphère, qui est très probablement accompagnée par l'évaporation d'une majorité de l'éthanol confiné dans les domaines liquides restants.

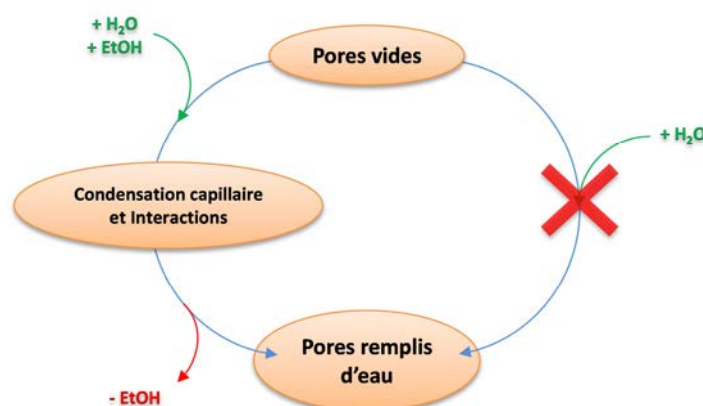


Figure III.6. Schéma illustrant la séquence d'adsorption et désorption en présence d'un co-adsorbant alcoolique (ici EtOH) nécessaire au remplissage par l'eau de mésopores hydrophobes

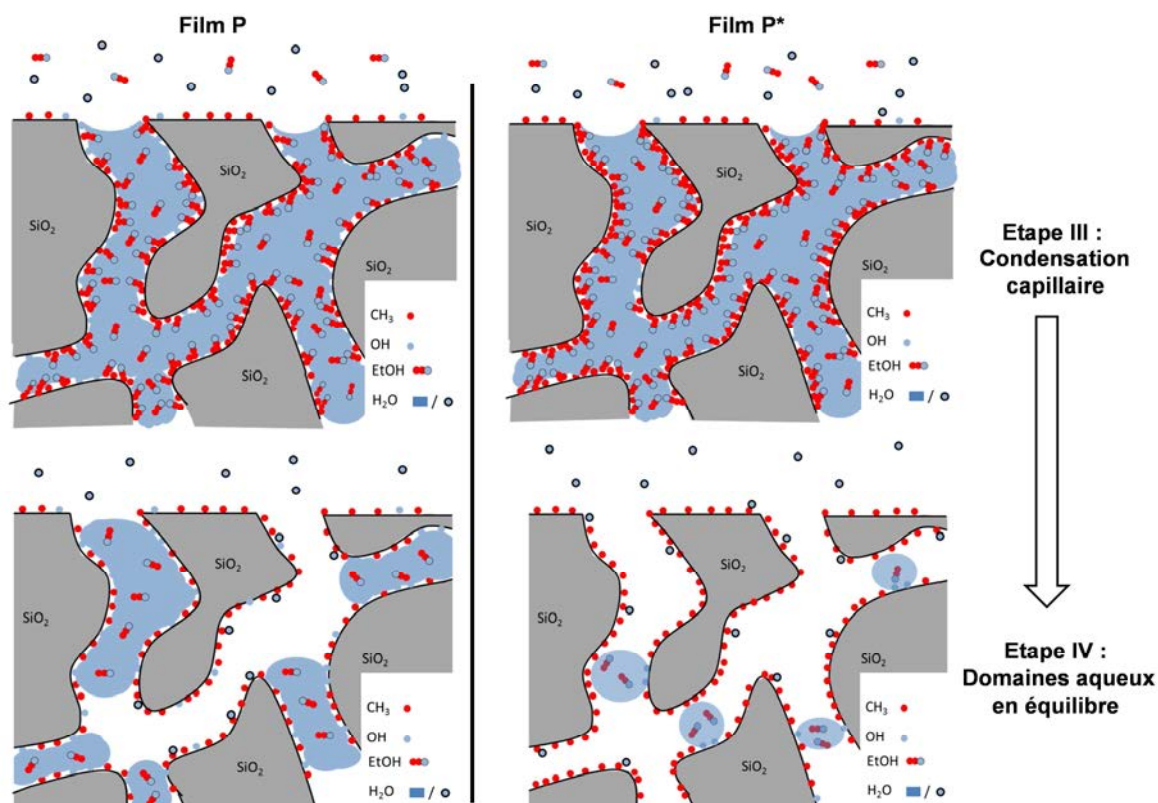


Figure III.7. Schéma représentant la dynamique de condensation capillaire durant l'étape III (haut de la figure) et l'état d'équilibre obtenu à l'étape IV (bas de la figure) pour les films hydrophobe et partiellement hydrophobe P* et P.

Le type de surface locale mouillante associé à l'effet de stabilisation (ancrage) des domaines aqueux est représenté en Figure III.5. A une autre échelle, la Figure III.7 montre une représentation schématique des réseaux poreux des films P et P* durant les étapes III et IV.

Les équilibres atteints avec l'étape IV, où une atmosphère libre d'alcool est appliquée, sont possibles uniquement grâce à la présence des groupes -OH à la surface qui stabilisent les interfaces liquide/vapeur des nano-domaines liquides. Dans ces conditions, les méthyles de surface mouillés par ces domaines ne jouent plus leur rôle d'entité hydrophobe puisque que les molécules d'eau n'ont pas d'autre choix que de rester confinées car elles sont stabilisées localement par la présence de silanols. Plus la densité des sites hydroxyles est importante en surface, plus la fraction du volume liquide stabilisé sera élevée du fait des chances plus grandes de créer des zones assez polaires dans le réseau poreux hydrophobe pour induire des phénomènes d'immobilisation des domaines liquides. Il est évident que de tels états d'équilibre finaux peuvent être atteints uniquement si la condensation capillaire a lieu, induite par la présence d'éthanol.

Influence de la taille des pores sur la condensation capillaire en atmosphère hydro-éthanolique

Pour les expériences suivantes, l'atmosphère est générée en contrôlant des volumes de mélange d'air sec et air saturé obtenu à partir de solutions hydro-éthanoliques de composition massique en éthanol $X_{\text{EtOH}} = 0\%, 5\%, 10\%, 20\%, 50\%, 80\%$ ou 100% . Dans cette configuration, les rapports de pression partielle en éthanol (α_{EtOH}) dans les atmosphères générées sont les mêmes pour une valeur de X_{EtOH} donné (voir tableau III.1), mais chaque pression de vapeur relative est simultanément et proportionnellement modulée à l'aide d'un flux d'air sec.

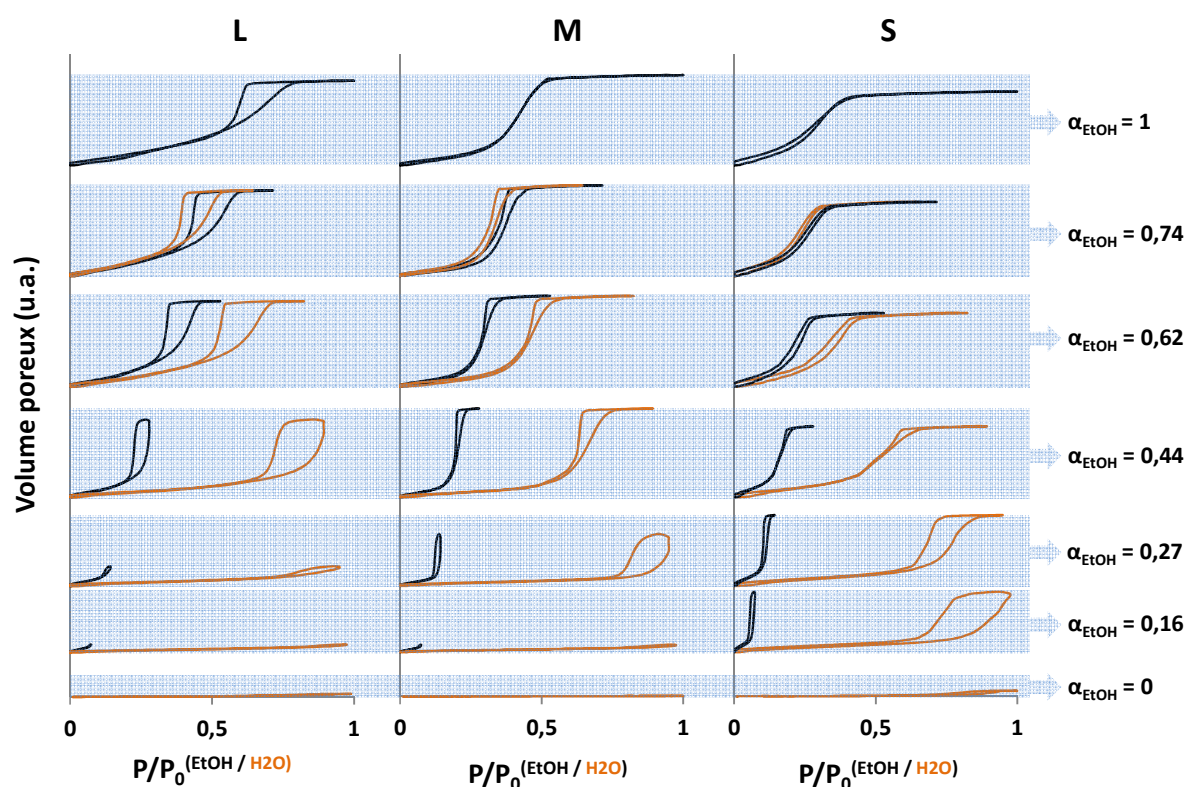


Figure III.8 Isothermes d'adsorption et désorption pour les films P, M et L tracés en fonction des pressions partielles d'éthanol (courbes noires) et d'eau (courbes oranges). Les fractions de pression partielle en éthanol $\alpha_{\text{EtOH}} = P^{\text{EtOH}} / (P^{\text{H}_2\text{O}} + P^{\text{EtOH}})$ sont indiquées à la droite des isothermes.

La Figure III.8 regroupe les isothermes d'adsorption et désorption de la fraction de volume de phase condensée présente au sein du film en fonction des pressions partielles pour les films P (Petit), M (Moyen) et L (Large) ayant des diamètres de pores moyens de $2,3 \pm 0,1(5)$ nm, $3,5 \pm 0,2$ nm et $5,9 \pm 0,4$ nm respectivement et pour différentes valeurs de α_{EtOH} mentionnées ci-dessus. Les données sont obtenues par ellipsométrie environnementale.

Chaque isotherme est tracé deux fois sur le même graphe, une première fois en fonction de P/P_0^{EtOH} (noir) et une seconde en fonction de $P/P_0^{\text{H}_2\text{O}}$ (orange) simultanément présent dans l'atmosphère. Les isothermes obtenus pour $X_{\text{EtOH}} = 0\%$ ($P/P_0^{\text{EtOH}} = 0$; $0 < P/P_0^{\text{H}_2\text{O}} < 1$) montrent une faible prise en eau pour les trois types de films comme attendu, confirmant l'hydrophobicité des pores déjà observée pour les films P en Figure III.5. Les isothermes obtenus pour $X_{\text{EtOH}} = 100\%$ ($P/P_0^{\text{H}_2\text{O}} = 0$; $0 < P/P_0^{\text{EtOH}} < 1$) sont ceux reportés en Figure III.2 et dont l'exploitation a permis d'extraire les distributions de taille des pores ; rappelons que la totalité de la porosité est remplie par condensation capillaire d'éthanol. Quand α_{EtOH} est compris entre 0,16 et 0,74, on observe que les condensations capillaires à l'adsorption ont lieu pour différentes pressions de vapeur pour un même type de pore quelle que soit leur taille. Pour toutes les conditions testées, les pressions partielles d'eau et d'éthanol pour lesquelles on observe un phénomène de condensation sont reportées dans le Tableau III.2.

Tout d'abord, il est clair que pour une valeur fixée de α_{EtOH} et quelle que soit cette valeur, la condensation capillaire a toujours lieu à une pression partielle supérieure pour les films ayant les tailles de pores les plus grandes, comme décrit par le modèle de Kelvin. Pour tous les films, la

pression partielle en éthanol à l'adsorption capillaire ($P/P_0^{\text{EtOH Cap.Cond}}$) augmente et $P/P_0^{\text{H}_2\text{O Cap.Cond}}$ diminue quand α_{EtOH} augmente. De tels déplacements de pressions à l'adsorption capillaire en fonction de α_{EtOH} , malgré des tailles de pore constantes met en lumière le mécanisme coopératif d'adsorption et désorption entre l'éthanol et l'eau. Cela corrobore les conclusions des expériences précédentes.

Tableau III.2. Pressions partielles en éthanol et en eau à la condensation capillaire en fonction de α_{EtOH} dans l'atmosphère pour les films P, M et L.

	L		M		P	
α_{EtOH}	P/P_0^{EtOH}	$P/P_0^{\text{H}_2\text{O}}$	P/P_0^{EtOH}	$P/P_0^{\text{H}_2\text{O}}$	P/P_0^{EtOH}	$P/P_0^{\text{H}_2\text{O}}$
0	-	-	-	-	-	-
0,16	-	-	-	-	0,07	0,95
0,27	-	-	0,14	0,95	0,12	0,79
0,44	0,28	0,89	0,22	0,68	0,17	0,59
0,64	0,43	0,68	0,31	0,48	0,25	0,41
0,74	0,56	0,50	0,39	0,35	0,29	0,26
1	0,72	-	0,48	-	0,32	-

Cette synergie est aussi la raison pour laquelle il est difficile de dissocier P/P_0^{EtOH} et $P/P_0^{\text{H}_2\text{O}}$ pour discuter ces isothermes. Un couple distinct de pression partielle minimale en éthanol et de pression partielle maximale en eau par taille de porosité peut être distingué grâce aux observations de remplissage capillaire des porosités. Pour les films P, une pression partielle en éthanol de 0,07 est suffisante pour initier la condensation d'une phase liquide avec une pression partielle en eau de 0,95. Pour les films M, $P/P_0^{\text{EtOH}} = 0,14$ est requis pour condenser une phase liquide à $P/P_0^{\text{H}_2\text{O}} = 0,95$ tandis que pour les films L, $P/P_0^{\text{EtOH}} = 0,28$ est nécessaire pour condenser une phase liquide à $P/P_0^{\text{H}_2\text{O}} = 0,89$. En d'autres termes, la condensation capillaire complète a lieu uniquement si les valeurs de pressions partielles des deux gaz sont supérieures à ces valeurs critiques. Seuls l'adsorption ou un remplissage partiel des pores sont observés si ces conditions ne sont pas respectées. Il est important de noter que, quels que soient la valeur de α_{EtOH} et le type de porosité, la condensation capillaire a toujours lieu à des pressions partielles en éthanol qui sont inférieures à la valeur de pression partielle pour laquelle a lieu la condensation capillaire pour $\alpha_{\text{EtOH}} = 1$ ($X_{\text{EtOH}} = 100\%$). Cela revient à dire, dans tous les cas où $\alpha_{\text{EtOH}} \leq 0,74$ ($X_{\text{EtOH}} = 80\%$), la condensation capillaire ne peut être imputée qu'aux molécules d'eau, l'éthanol servant uniquement à modifier l'énergie de surface. Cependant, il n'est pas encore tout à fait clair si dans ces conditions, on a affaire à une co-adsorption. De même, il n'est pas clairement établi après condensation que le liquide confiné est uniquement composé d'eau combinée aux molécules d'éthanol adsorbées, ou si progressivement la composition évolue jusqu'à celle imposée par l'équilibre dynamique liquide/vapeur, même si la seconde hypothèse semble la plus probable d'un point de vue thermodynamique.

Comme déduit précédemment, la condensation d'eau dans la mésoporosité hydrophobe n'est rendue possible que grâce à la co-adsorption avec les vapeurs d'éthanol du fait du comportement de tensioactif des molécules d'alcool. Si une importante densité d'éthanol est présente dans l'atmosphère, une plus grande quantité d'éthanol est susceptible de s'adsorber physiquement à la surface de la porosité, la rendant moins hydrophobe. Ensuite, dès que l'énergie de surface des pores

est assez élevée, la première goutte de H_2O peut condenser et initier localement la condensation capillaire. De plus, l'adsorption d'éthanol tend à réduire légèrement le diamètre moyen des pores, ce qui contribue à abaisser le seuil de pression partielle à partir duquel on observe la condensation d'eau.

Il est compliqué d'interpréter simplement le phénomène de condensation dans ce cas, parce que si l'on considère le volume molaire de l'adsorbat V_l comme constant en première approximation (seule l'eau condense), P/P_0 à la condensation capillaire est dépendant de γ qui varie certainement localement avec l'adsorption de l'éthanol, comme illustré en Figure III.5. Une telle inhomogénéité de tension de surface, associée à la présence locale de régions où statistiquement la densité de groupes hydroxyles provenant des silanols ou de l'éthanol est plus élevée, est la raison qui peut expliquer la présence d'hystérèses pour les isothermes réalisés à faible α_{EtOH} . Hystérèses qui disparaissent pour de plus hautes valeurs de α_{EtOH} . En effet, les régions de faible densité en sites -OH peuvent jouer le rôle de constriction, favorisant un effet de blocage dans les pores et responsable de la présence des hystérèses. Cet effet est visible principalement pour les films P et M, puisque les films L de par leur distribution de taille de pores plus large possèdent déjà un isotherme avec hystérèse pour $\alpha_{EtOH} = 1$.

Comportement de l'épaisseur des films en atmosphère hydro-éthanolique

Dans cette partie, on rapporte l'évolution de l'épaisseur mesurée par ellipsométrie pour un film P lors de l'isotherme d'adsorption et désorption de vapeurs créées à partir d'un mélange d'eau et d'éthanol $X_{EtOH} = 5$ wt% et dont la composition est $\alpha_{EtOH} = 0,16$ (Figure III.9.a). La même évolution pour un film P hydrophile, que l'on nommera P^h par la suite, obtenue par ellipsométrie avec des vapeurs d'eau pure est tracée en Figure III.9.b. Le film P^h est synthétisé dans les mêmes conditions que le film P à partir d'une solution composée de TEOS/DTAB/HCl/ H_2O /EtOH avec des ratios molaires de 1:0,14:0,15:5:23 respectivement. On rappelle ici que le film P est issu d'un mélange équimolaire de MTEOS/TEOS.

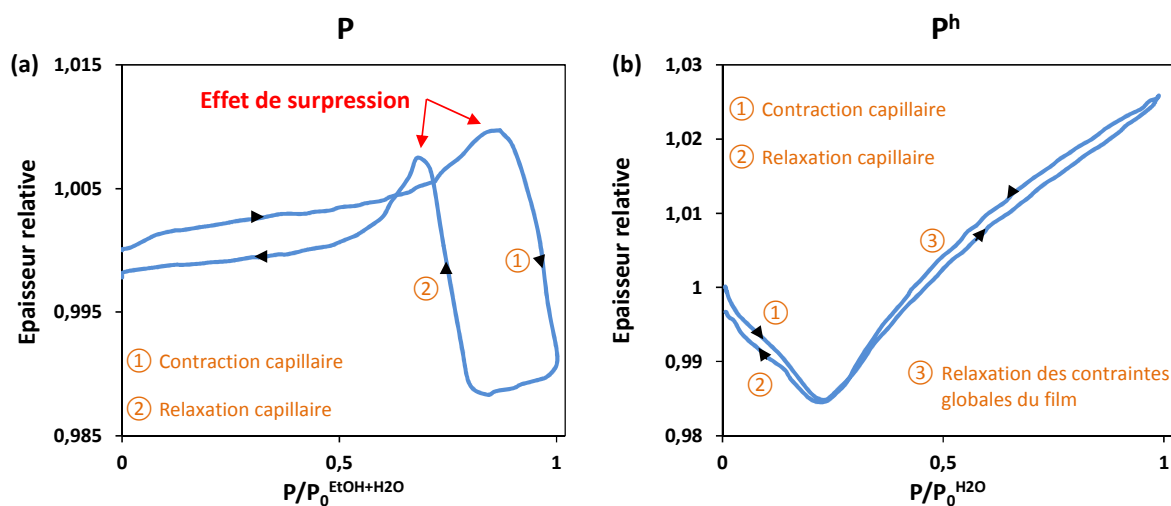


Figure III.9. Evolution de l'épaisseur relative d'un film P (a) et d'un film P^h hydrophile (b) durant un cycle d'adsorption et désorption réalisé avec une composition gazeuse en éthanol de $\alpha_{EtOH} = 0,16$ et $\alpha_{EtOH} = 0$ respectivement.

Pour une composition de vapeur similaire à celle utilisée au cours de l'étape III pour le remplissage capillaire résolu en temps de la porosité des films P (Figure III.5), on peut identifier, pour les films P et P^h la contraction capillaire et la relaxation des films (① et ② respectivement) induites par les

stress capillaires créés par l'adsorption et la désorption des vapeurs hydro-alcooliques ou d'eau dans la porosité (Figure III.9). Ce phénomène de respiration des films mésoporeux durant les cycles d'adsorption/désorption est régulièrement observé mais n'a jamais été entièrement décrit et interprété à ce jour.

La contraction transversale des films est le résultat de l'apparition de ménisques aux interfaces liquide/vapeur durant la condensation capillaire dans la porosité. La courbure négative de ces ménisques (forme concave) génère une pression négative à l'intérieur du volume poreux provoquant la contraction du film. Le film étant supporté, c'est-à-dire déposé sur un substrat dur, ici un wafer de silicium, le film n'a d'autre choix que de se contracter selon l'axe perpendiculaire au substrat. Quand les courbures aux interfaces liquide/vapeur disparaissent à la désorption, le réseau poreux se relaxe et l'épaisseur du film retrouve sa valeur initiale.

On observe quelques différences entre les films P et P^h qui possèdent des tailles de pores similaires, notamment un décalage de la contraction capillaire vers les plus hautes valeurs de pression partielle pour le film P qui est attribué à la nécessité d'atteindre la valeur minimale de $P/P_0^{\text{EtOH}} = 0,07$ pour que l'énergie de surface des pores soit suffisamment élevée pour autoriser la condensation d'eau. Le film P^h étant initialement hydrophile, la condensation de l'eau peut avoir lieu directement aux faibles pressions partielles d'eau. On note aussi la présence d'une hystérèse uniquement dans le cas du film P qui est, comme discuté précédemment, liée à l'inhomogénéité de distribution des sites hydrophiles (Si-OH, alcool) à la surface des pores hydrophobes. Enfin, dans le cas des films P^h on remarque que l'épaisseur du film atteint un minimum lorsque les contraintes capillaires semblent atteindre leurs intensités maximales à l'adsorption. Puis l'épaisseur augmente à nouveau à partir $P/P_0^{\text{H}_2\text{O}} = 0,20$ quasi linéairement jusqu'à $P/P_0^{\text{H}_2\text{O}} = 1$ (③). Cette augmentation d'épaisseur peut être attribuée, dans un premier temps, au remplissage total de la porosité, menant à la disparition des interfaces liquide/vapeur et donc à la disparition du stress capillaire dans le film. Mais dans un second temps, cette augmentation d'épaisseur qui vaut au final presque 103% de l'épaisseur initiale semble indiquer que la présence de liquide (eau) dans la totalité de la porosité permet au film de relaxer, en plus des contraintes créées capillairement, les précontraintes contenues initialement dans le film et qui résultent de l'étape de traitement thermique du film. Dans le cas du système P, le film semble accommoder la contrainte capillaire et, une fois la porosité entièrement remplie de liquide, l'épaisseur évolue peu jusqu'à la désorption capillaire. Cette aptitude à accommoder les déformations capillaires et l'absence de relaxation de précontraintes induites par traitement thermique du film, peut être raisonnablement attribuée à la présence de silanes hybrides (MTEOS). En effet, le MTEOS qui représente 50 mol% du réseau inorganique de P peut au mieux se lier trois fois à d'autres sites inorganiques, ce qui apporte structurellement de la souplesse, au contraire du film P^h composé uniquement de TEOS et qui est de fait beaucoup plus rigide.

Un autre phénomène intéressant est visible uniquement en Figure III.9.a. On observe juste avant la condensation capillaire et après la relaxation capillaire un gonflement inhabituel pour des films mésoporeux de la structure poreuse d'une valeur d'environ 1% de l'épaisseur initiale du film P. Ces comportements sont aussi observés lorsque $\alpha_{\text{EtOH}} \leq 0,27$ et $\alpha_{\text{EtOH}} \leq 0,44$ pour les films P et pour les films M, L respectivement. Cela peut être interprété comme un effet de surpression dans le volume poreux (effet cocotte-minute) induit par la présence de ménisques à l'interface liquide/vapeur de courbure positive (forme convexe). Il est probable que pour une faible composition en vapeur d'éthanol à une pression partielle donnée et pour un mélange hydro-éthanolique donné, $P/P_0^{\text{H}_2\text{O}}$ est assez élevé pour générer des patches d'eau dans la porosité (voir la partie précédente : *Effet de*

l'éthanol adsorbé à la surface des pores hybrides)¹⁴⁶ alors que P/P_0^{EtOH} est trop faible pour générer une couche uniforme d'alcool, rendant la porosité de P entièrement hydrophile. Ces nano-domaines aqueux ne sont pas capables de mouiller la surface hydrophobe des pores et donc possèdent un ménisque positif à l'interface liquide/vapeur. Ces patches cherchent à croître à partir des régions riches en sites polaires jusqu'à atteindre la surface du film ou à coalescer entre eux comme illustré en Figure III.7 (étape IV). A la fin, les patches d'eau sont déstabilisés soit par la formation de la monocouche d'éthanol quand P/P_0^{EtOH} atteint la valeur critique permettant le mouillage des domaines d'eau et la création de courbure négative (adsorption capillaire), soit par la désorption de l'eau si l'on se trouve dans la phase de désorption. Le degré de gonflement ou de contraction des films est probablement proportionnel à la densité des interfaces liquide/vapeur et aussi à leur rayon de courbure comme décrit par la loi de Laplace. Ainsi l'optimisation de ces deux paramètres est susceptible de renforcer ces phénomènes, ce qui pourrait permettre d'en tirer parti dans de futures applications et mérite donc d'être étudié plus en profondeur.

Influence du poids moléculaire de l'alcool

En plus de l'éthanol, le méthanol (MeOH) et le 1-propanol (PrOH) ont été utilisés comme co-adsorbants pour évaluer l'influence de la longueur de la chaîne carbonée des alcools (ROH) sur la capacité de la vapeur d'eau à condenser dans les pores hydrophobes des films P. Les pressions partielles de MeOH et PrOH n'ont pas pu être déterminées comme cela a été fait pour EtOH précédemment car les diagrammes des pressions partielles à l'équilibre avec les mélanges alcool/eau pour différentes concentrations ne sont pas disponibles dans la littérature, et nous ne possédons pas l'installation adéquate au laboratoire pour les déterminer. Nous utiliserons donc directement le ratio massique en alcool des mélanges liquides (X_{ROH}) pour discuter les données expérimentales. Comme nous l'avons vu précédemment, une valeur minimale de $X_{\text{EtOH}} = 5 \text{ wt\%}$ en éthanol est nécessaire pour permettre l'adsorption capillaire dans les mésopores des films P. Pour observer cette même condensation capillaire dans l'intégralité de la mésoporosité des films P, il faut $X_{\text{MeOH}} = 10\%$ et $X_{\text{PrOH}} = 2\%$. Les isothermes d'adsorption et désorption des films P pour les trois alcools aux valeurs critiques X sont tracés en Figure III.10 en fonction de la pression partielle globale en eau et alcool ($P/P_0^{(X)}$) déduite à partir des mélanges obtenus à l'aide du montage en configuration 1 pour générer les atmosphères.

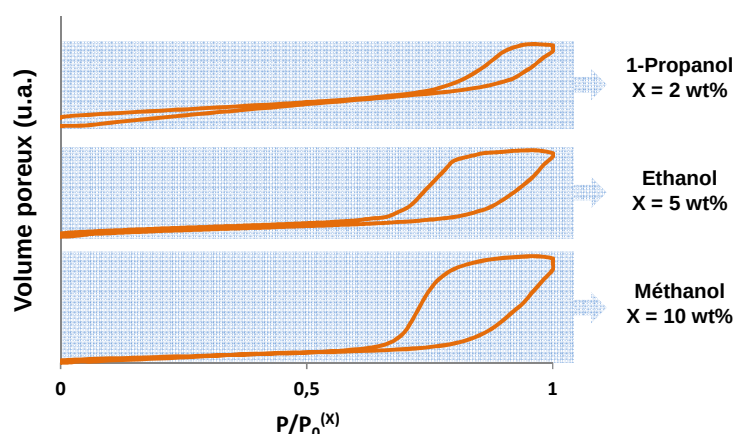


Figure III.10. Isothermes d'adsorption et désorption de films P en fonction de la pression partielle créée avec les mélanges eau et EtOH, MeOH, ou PrOH, obtenus pour les valeurs minimales X_{ROH} données à la droite du graphe.

Les trois isothermes présentent les mêmes profils et positions de condensation capillaire, avec la présence d'une hystérèse due à l'hétérogénéité de l'adsorption d'alcool discutée au-dessus. Il apparaît clairement que plus la longueur de la chaîne carbonée de l'alcool est importante, plus la quantité d'alcool (X_{ROH}) nécessaire pour l'obtention de la condensation de l'eau est faible. On suppose que le mécanisme décrit précédemment pour l'éthanol est le même qui gouverne la condensation capillaire avec les autres alcools. La différence de pressions partielles à la condensation entre le méthanol, l'éthanol et le 1-propanol est très probablement liée à l'affinité de ces alcools pour la surface des pores et leur pression de vapeur. Le méthanol, éthanol et 1-propanol ont des structures chimiques et polarités similaires : 1,70 D, 1,69 D, et 1,55 D respectivement¹⁴⁷, cependant ils ont des pressions de vapeurs saturantes relativement différentes : 13,0 kPa, 5,95 kPa, et 2,03 kPa à 20°C respectivement. La plus faible volatilité de PrOH associée à une plus faible valeur critique de α_{PrOH} , comparé aux deux autres alcools plus légers, signifie qu'une plus faible proportion de PrOH est nécessaire dans l'atmosphère pour permettre la condensation puisqu'elle intervient à une pression partielle globale de $P/P^0 \approx 0,9$ similaire à celles enregistrées pour les deux autres alcools. Ceci peut être uniquement attribué à une meilleure affinité et stabilité des molécules de 1-propanol avec les murs hydrophobes, combinée avec une légère réduction de la taille moyenne des pores après adsorption de l'alcool.

Calculs des angles de contact effectifs de la phase aqueuse confinée

Dans cette partie, nous considérerons uniquement les films P. L'objectif est de comparer l'angle de contact macroscopique qui gouverne le mouillage macroscopique à la surface du film, avec l'angle de contact effectif de la phase liquide dans la porosité déduit à partir de la loi de Kelvin à l'aide des pressions partielles pour lesquelles a lieu la condensation capillaire. A partir de cet angle de contact effectif, la loi de Cassie sur le mouillage sera utilisée pour déduire la proportion, à l'intérieur des pores, de ROH adsorbé selon le type d'alcool utilisé (MeOH, EtOH et PrOH).

Les angles de contact macroscopiques ont été mesurés à l'aide du système Kruss DSA 30 à température ambiante avec des gouttes de 4 μL des différents mélanges d'eau et d'alcool (méthanol-eau ; éthanol-eau ; 1-propanol-eau) pour des ratios massiques en alcool de $X \text{ (wt\%)} = 0\%, 5\%, 10\%, 20\%, 50\%, 80\% \text{ et } 100\%$. L'angle de contact macroscopique moyen est obtenu en effectuant la moyenne des mesures faites en trois points différents.

On fait l'hypothèse que les angles de contact macroscopiques sont de 0° par la suite lorsqu'on utilise un alcool pur, car l'appareillage ne permet pas de mesure fiable en dessous d'angles de contact de 5°. Nous avons aussi fait l'hypothèse que les mélanges alcool-eau en environnement confiné gardent les mêmes propriétés physico-chimiques qu'à l'échelle macroscopique notamment au niveau de la polarisabilité, du volume moléculaire (V)^{148,149} et de la tension de surface (γ)¹⁵⁰ à 20°C. Les évolutions de ces différentes propriétés en fonction de X_{ROH} ont été extraites des références citées précédemment et sont fournies en Figure III.11. Enfin, la variation de la dimension des pores (r_p) due à l'adsorption des molécules d'alcool est considérée comme négligeable.

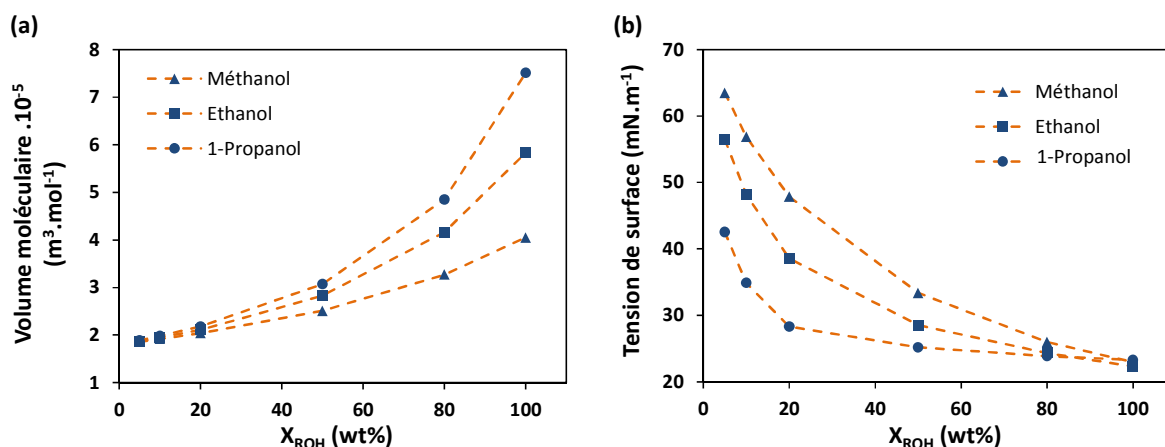


Figure III.11. (a) Volume moléculaire et (b) tension de surface des mélanges d'eau et d'alcool en fonction des ratios massiques en alcool (X_{ROH}).

Les angles de contact statique effectifs du liquide condensé à l'intérieur des pores (θ) peuvent être estimés en réécrivant l'équation de Kelvin et en utilisant les pressions partielles globales mesurées à la condensation capillaire à partir des courbes d'adsorption.

$$\theta = \cos^{-1} \frac{-\ln \frac{P}{P_0} r_p RT}{2\gamma V_l} \quad \text{Eq. III.2}$$

Par volonté de simplification, la composition du liquide condensé dans les pores est considérée similaire à la composition de la solution utilisée pour générer l'atmosphère si l'on considère qu'on est à tout moment à l'état d'équilibre. De cette façon, on connaît V_l et γ à chaque instant et ces paramètres peuvent être introduits dans l'équation de même que r_p (extrait des diamètres moyens calculés précédemment) et les valeurs de P/P_0 à la condensation capillaire. Les angles de contact statique effectifs ainsi que les angles macroscopiques mesurés sont reportés en fonction du ratio massique en alcool pour X_{ROH} allant de 5% à 100% pour les films P en Figure III.12.

Les angles de contact pour $X_{ROH} = 0\%$ ne sont pas considérés car ils sont au-delà de 90° . L'évolution des angles de contact effectifs en Figure III.12.a montre que la combinaison de l'eau avec les alcools à longue chaîne carbonée, tel que le PrOH, permet un mouillage de la surface hydrophobe des pores plus efficace que les plus petits alcools. Le point de mouillage complet ($\theta = 0^\circ$) est obtenu pour des ratios en alcool (X_{ROH}) de 10%, 50% et 80% pour le 1-propanol, l'éthanol et le méthanol respectivement. Les angles de contact macroscopiques présentés en Figure III.12.b montrent la même tendance que celle observée pour les angles de contact effectifs, avec là aussi un mouillage plus efficace avec le 1-propanol.

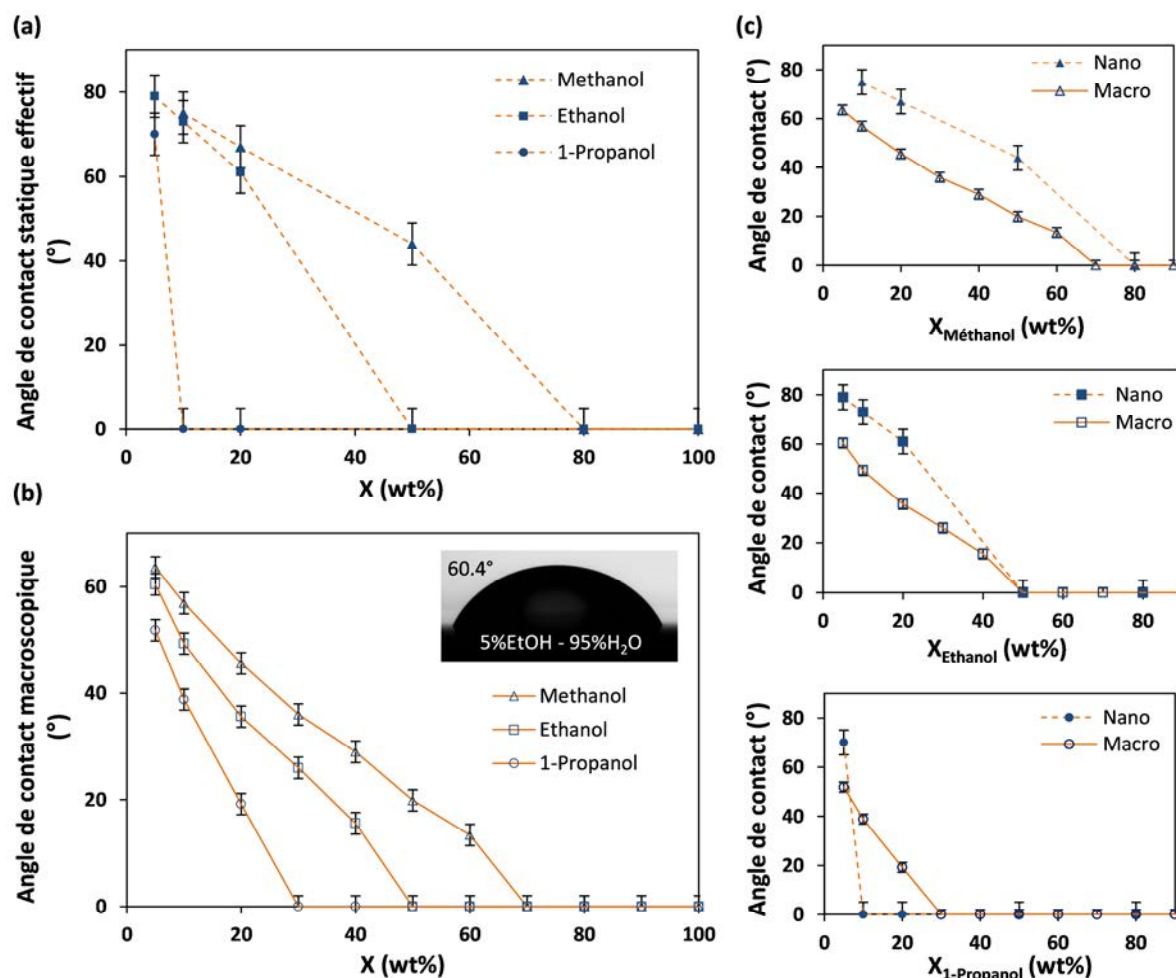


Figure III.12. (a) Angles de contact statique effectifs calculés à l'intérieur des pores, (b) angles de contact statique macroscopiques et (c) comparaison des angles effectifs (Nano) et macroscopiques (Macro) pour des films P en fonction des ratios massiques en alcool pour les mélanges eau-méthanol, eau-éthanol et eau-1-propanol.

Les courbes en Figure III.12.c révèlent qu'il existe une différence significative entre les valeurs calculées d'angle de contact effectif dans les nano-pores (Nano) et ceux mesurés macroscopiquement (Macro), avec des $\Delta\theta$ compris entre 40° et 0° selon les conditions. Pour les solutions aqueuses de méthanol et éthanol, les angles de contact Nano sont plus élevés pour les plus faibles valeurs de X_{ROH} , avec une différence qui tend à diminuer avec l'augmentation de la fraction d'alcool pour finalement coïncider avec les valeurs macroscopiques à $\theta = 0^\circ$. Cette différence entre les valeurs peut être attribuée à deux effets :

- L'angle de contact effectif calculé dans les nano-pores est en réalité un angle de contact dynamique mesuré à l'adsorption capillaire, qui est classiquement supérieur à l'angle de contact statique. La technique de mesure calorimétrique lors de l'intrusion d'eau liquide rapportée par Gomez *et al.*¹⁵¹ est une méthode qui permet la mesure des angles de contact d'avancement dans des pores hydrophobes et qui pourrait compléter nos résultats. Par ailleurs Spagnolo *et al.*¹⁵² ont publié une étude utilisant une technique identique, mais cette fois-ci des mélanges d'eau et d'alcool sont utilisés pour sonder les angles de contacts au sein de la

porosité hydrophobe. Cette méthode pourrait être aussi une manière de compléter nos interprétations concernant le rôle de l'éthanol dans le mécanisme de remplissage des pores.

- L'autre possibilité repose sur le fait que l'angle de contact externe est une mesure de la ligne triple (solide-liquide-gaz) d'une goutte liquide. Intrinsèquement, sa taille relativement importante moyenne les contributions des Si-OH et Si-CH₃ qui composent la surface, ce qui correspond donc à un angle de contact moyen. D'autre part, l'hétérogénéité de distribution des silanols à la surface du réseau poreux permet la nucléation et la croissance de nano-gouttes à partir des régions les plus hydrophiles, jusqu'à ce qu'elles atteignent une région plus hydrophobe qui inverse la courbure de ménisque liquide et arrête leur croissance. Par conséquent, la mesure de l'angle de nano-mouillage de la surface peut être interprétée comme probablement plus représentative de la zone la plus hydrophobe du réseau poreux. Cela expliquerait les valeurs d'angles de contact effectifs plus élevées que les valeurs macroscopiques.

Cette tendance est aussi observée pour PrOH, mais seulement pour les valeurs très faibles de X_{ROH} , en effet on observe rapidement un croisement des courbes Nano et Macro aux environs de $X_{ROH} = 10\%$. Cette inversion de courbe peut être attribuée à une diminution de la taille effective des pores lors de l'adsorption de PrOH qui n'a pas été considérée ici.

Pour les faibles valeurs de X_{ROH} , on considère que les molécules d'alcool présentes dans la phase liquide sont principalement situées aux interfaces entre le liquide et les pores en interaction avec les groupes méthyles, le cœur des domaines liquides étant composé principalement d'eau. La diminution des angles de contact Nano avec l'augmentation des valeurs de X_{ROH} peut donc s'interpréter comme une augmentation de la polarité des interfaces associée à l'augmentation de la densité de ROH adsorbé, mais peut aussi être attribuée à la diminution de la tension de surface de la phase liquide du fait de l'enrichissement en alcool. Cette tendance est plus marquée avec le 1-propanol que les autres alcools à cause de sa capacité à considérablement réduire la tension de surface du mélange aqueux comme indiqué en Figure III.11.b.

Les angles de contact effectifs calculés dans les nano-pores pour les faibles valeurs de X_{ROH} , où l'on considère que l'alcool est principalement situé aux interfaces sont maintenant utilisés pour évaluer la quantité d'alcool qui recouvre la surface des pores. Plus précisément, les valeurs obtenues pour les atmosphères générées à partir des solutions où $X_{Méthanol} = 10\%$, $X_{éthanol} = 5\%$, $X_{1-propanol} = 2\%$ ont été sélectionnées parce qu'elles correspondent aux concentrations en alcool minimales pour lesquelles on observe la condensation capillaire dans les pores. Dans ces conditions, l'angle de contact effectif de l'eau dans les pores peut être relié à la fraction d'alcool adsorbé à l'interface des pores en utilisant la relation de Cassie.¹⁵³

$$\cos \theta_{eff} = Y_{OH} \cos \theta_{OH} + Y_{CH_3} \cos \theta_{CH_3} \quad Eq.III.3$$

Où θ_{eff} , θ_{OH} , θ_{CH_3} , Y_{OH} , Y_{CH_3} sont l'angle de contact effectif, l'angle de contact macroscopique de l'eau sur une surface hydrophile (fixé arbitrairement à 10°), l'angle de contact macroscopique de l'eau sur une surface de méthyle (fixé arbitrairement à 90°), la fraction de surface hydrophile et la fraction de surface hydrophobe respectivement, avec $Y_{OH} + Y_{CH_3} = 1$. Y_{OH} correspond donc à la fraction de la surface à l'intérieur des pores couverte par les molécules d'alcools (on considère ici, les sites silanol

négligeables devant la quantité de molécules d'alcool). Ces fractions ont été reportées en Figure III.13.

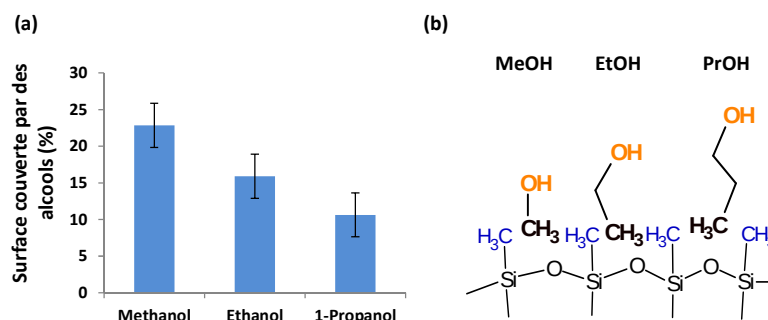


Figure III.13. (a) Ratio de surface couverte par des molécules d'alcool adsorbées pour des films P avec $X_{ROH} = 2\%$, 5% et 10% de méthanol, éthanol et 1-propanol respectivement. (b) Illustration de l'adsorption de molécules de méthanol, éthanol et 1-propanol à la surface des pores de silice hybride méthylée.

On observe qu'une surface plus faible des films P a besoin d'être couverte par des molécules de 1-propanol comparé à l'éthanol et au méthanol pour renverser l'énergie de surface de la porosité et condenser de l'eau, suggérant que les alcools avec les plus longues chaînes carbonées sont plus efficaces pour masquer l'hydrophobicité des pores. Cette tendance peut être attribuée aux plus fortes interactions de la chaîne propyle avec la surface méthylée et à la localisation de la tête polaire de l'alcool qui est relativement plus éloignée de la surface de la matrice, là où les interactions avec l'eau sont plus favorables (Figure III.13.b).

III.1.D. CONCLUSION

On a montré au cours de cette étude qu'une petite quantité d'alcool présent dans l'atmosphère s'adsorbait de manière préférentielle à la surface des nano-pores hydrophobes de silice fonctionnalisée par des groupes méthyles et joue le rôle de tensioactif permettant la condensation capillaire de l'eau dans ces pores. On a aussi mis en évidence le rôle primordial des groupes silanols restant en surface des pores pour stabiliser les nano-domaines d'eau et leur servir de point d'ancrage. L'utilisation de méthanol, éthanol et 1-propanol a révélé que plus la chaîne carbonée de l'alcool est longue, plus l'alcool est un co-adsorbant efficace de l'eau. A partir des co-condensations capillaires, nous avons déterminé les angles de contact effectifs à l'intérieur des pores dont la valeur est sensiblement supérieure à ceux observés macroscopiquement pour les taux d'alcool les plus faibles. Enfin, le comportement mécanique des films, leurs gonflements et contractions, a mis en évidence la présence successive de courbures négatives et positives des interfaces vapeur/liquide à l'intérieur des pores lors de l'adsorption et la désorption de l'eau.

Ce travail nécessite qu'on le poursuive pour arriver à quantifier de manière précise la composition des interfaces en groupements -OH et -CH₃ et la composition de la phase liquide condensée en H₂O et EtOH. Pour cela, des méthodes indirectes comme la microcalorimétrie pourront se révéler utiles. Ce travail offre un potentiel qui mérite d'être exploité dans de prochains travaux pour la fabrication de dispositifs dédiés à la détection de vapeur d'alcool.

III.2. Observation aux interfaces de la diffusion de l'eau à l'intérieur de xérogels de silice par ellipsométrie environnementale

La chimie des matériaux est une science en prise directe avec les besoins de la société, à qui l'on demande d'apporter des solutions aux grands enjeux sociétaux qui sont la santé, la production d'énergie « propre » ou encore la préservation de l'environnement pour ne nommer que ceux-là. Face à ce large panel d'enjeux, la chimie sol gel, de par la facilité de mise en forme des matériaux qu'elle autorise, la possibilité de nano-structuration et le nombre quasi infini de combinaisons hybrides organique-inorganique qu'elle propose, possède un grand potentiel. D'ailleurs, les procédés sol gel connaissent un intérêt croissant et trouvent déjà, à ce jour, des applications dans la vie courante.^{154,155}

Nous allons nous intéresser plus particulièrement dans cette partie aux matériaux sol gel mésoporeux et leurs interactions avec l'humidité de l'air. En effet, les matériaux mésostructurés sont très présents comme on a pu le voir précédemment pour les applications en optique mais aussi en microélectronique grâce à leur faible constante diélectrique ainsi que pour le développement de détecteurs où leur importante surface spécifique en font des matériaux de choix (*cf.* Chapitre II).

On a vu dans le chapitre précédent que le transfert d'eau de l'atmosphère vers les films minces mésoporeux, par adsorption capillaire, entraînait une perte de performances optiques. De la même façon, la présence d'humidité, qui est inéluctable, se révèle handicapante dans le cas des composants électroniques¹⁵⁶ et des détecteurs¹⁵⁷. Si certains matériaux sont fabriqués afin de favoriser ce transfert et les interactions entre la matrice poreuse et l'eau comme dans le cas des tamis moléculaires¹⁵⁸, la plupart nécessite la mise en place de stratégies d'hydrophobisation de la porosité. Parfois, la fonctionnalisation de la porosité n'est pas envisageable, c'est pourquoi l'étude du transfert d'eau au sein de matériaux mésoporeux hydrophiles est importante pour prédire et contrôler leur comportement lors de leur utilisation.

Dans cette étude en collaboration avec Dr. L. Mugherli, nous avons cherché à caractériser le transfert hydrique à l'intérieur de matériaux sol gel poreux sous forme de monolithes. Ces monolithes de xérogel sont synthétisés et utilisés par le laboratoire Francis Perrin (NIMBE, IRAMIS, CEA, Gif-sur-Yvette) pour des applications dans le domaine de la détection optique de polluant.¹⁵⁹ Contrairement aux films minces d'épaisseur de l'ordre de la centaine de nanomètres où l'équilibre entre l'atmosphère humide et l'eau adsorbée est atteint en quelques secondes, dans le cas de monolithes d'épaisseur millimétrique, l'équilibre des potentiels chimiques demande beaucoup plus de temps générant des phénomènes de diffusion d'eau dans la porosité observables sur une échelle de temps d'une dizaine de minutes au minimum.

La diffusion de gaz dans des matériaux poreux est communément observée à l'aide de techniques gravimétriques, volumétriques, chromatographiques ou encore par mesure de modulation de fréquence.¹⁶⁰⁻¹⁶³ Elles permettent de quantifier la diffusion de gaz dans le volume du matériau pour des échantillons qui sont initialement soit placés sous vide, soit chauffés à plusieurs centaines de degrés Celsius. Ces conditions de mesure sont assez éloignées des conditions réelles d'utilisation de nos matériaux. C'est pourquoi nous avons choisi d'utiliser, pour la première fois, l'ellipsométrie environnementale (EE) pour observer la diffusion d'eau dans les monolithes de xérogel. En effet, cette technique permet d'observer à pression et température ambiante l'évolution des propriétés optiques d'un matériau généralement d'épaisseur inférieure à la dizaine de microns en fonction de la pression partielle en eau de l'atmosphère. Ces travaux ont permis pour la première fois la

caractérisation de matériaux poreux millimétriques et la quantification des phénomènes de diffusion de gaz aux interfaces de xerogels.

III.2.A. DETAILS EXPERIMENTAUX

Préparation des monolithes de xérogel

Les systèmes étudiés sont des monolithes de xérogel de silice fonctionnalisée par des groupes amines. Ils sont obtenus à partir de solutions composées de TetraMéthOxySilane (TMOS)/3-AminoPropylTriEthoxySilane (APTES)/MeOH/H₂O avec des ratios molaires de 0,97/0,03/5/4 respectivement.

Les précurseurs de silice (TMOS et APTES) sont tout d'abord mélangés au méthanol. Ensuite l'eau est ajoutée afin de déclencher les réactions d'hydrolyse et de condensation des groupes alkoxydes, qui *in fine* permettent la gélification du sol qui a été versé dans des moules rectangulaires différents. Après séchage sous N₂ durant 1 mois, des monolithes de xérogel transparents de 1 mm (M1) ou 2 mm (M2) d'épaisseur sont obtenus (Figure III.14). Les monolithes sont alors entreposés après démoulage sous N₂ à température ambiante.

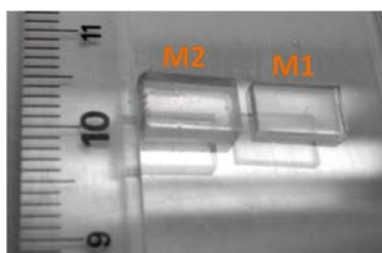


Figure III.14. Monolithes de xérogel de silice fonctionnalisée par des groupes amines transparents d'une épaisseur de 1 mm et 2 mm.

Caractérisation des monolithes de xérogel

Les analyses consistent principalement en des mesures d'ellipsométrie environnementale (EE) réalisées en atmosphère contrôlée. Les pressions relatives de vapeur en H₂O au sein de la cellule de mesure sont ajustées par débitmètre à température ambiante ($20 \pm 2^\circ\text{C}$). Les atmosphères à différentes humidités relatives sont obtenues en faisant buller un flux ($2 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$) d'air sec et filtré dans un bulleur d'eau comme illustré en Figure III.15.

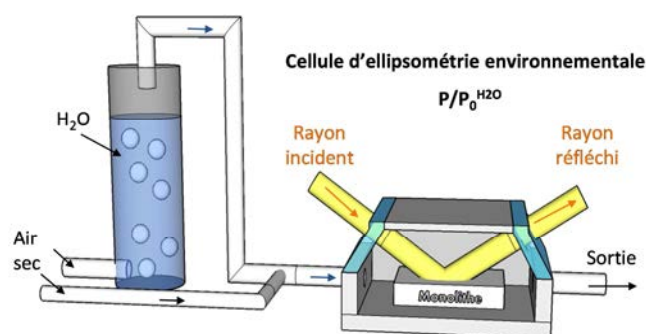


Figure III.15. Illustration du montage d'ellipsométrie environnementale.

Les propriétés optiques des monolithes sont obtenues pour des longueurs d'onde de travail se trouvant dans le visible avec un angle d'incidence de 80° . Seule la réflexion de la surface supérieure est prise en compte pour la mesure car la réflexion en face arrière ressort du monolithe avec une distance par rapport à la première réflexion trop importante pour être collectée. De plus, l'intensité de la réflexion de la face arrière est très atténuée certainement du fait d'une perte d'énergie le long du trajet causée par de la diffusion.

III.2.B. PRISE EN EAU DES XEROGELS SUIVIE PAR ELLIPSOMETRIE

Les xerogels de silice rectangulaire, d'épaisseur 1 mm (M1) et 2 mm (M2) possèdent des faces de qualité optique qui sont indispensables aux mesures ellipsométriques. La caractérisation de la structure poreuse des monolithes par adsorption et désorption de N_2 à 77K montre une surface spécifique de $317 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, un volume poreux de $0,31 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ et une distribution de taille de pores comprise entre 2,0 et 7,0 nm (Tableau III.3). Avec un diamètre de pore moyen de 3,2 nm, les monolithes M1 et M2 possèdent tous deux une structure mésoporeuse similaire du fait de leur mode de synthèse identique.

Tableau III.3. Caractéristiques de la porosité des monolithes de xerogel obtenues grâce aux isothermes d'adsorption et désorption de N_2 à 77K réalisés sur 30 mg de M1 et M2.

Surface spécifique ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	Volume poreux ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$)	Distribution de taille de pores (nm)	Diamètre de pore moyen (nm)
317	0,31	3,2	2,0 – 7,0

Régimes de diffusion

Il existe quatre principaux types de diffusion qui sont la diffusion gazeuse, la diffusion de Knudsen, la diffusion liquide et la diffusion atomique dans les solides.¹⁶⁴ Schématiquement, la diffusion gazeuse peut être considérée comme gouvernée par les collisions entre molécules, la diffusion de Knudsen peut être vue comme régie par les collisions des molécules de gaz avec les murs des pores, alors que la diffusion liquide fait appel aux mouvements des molécules induits thermiquement dans un état condensé. On met de côté dans notre cas la diffusion atomique qui correspond au déplacement d'atomes d'un site atomique à un autre au sein d'un matériau solide.

Afin de déterminer le type de régime de diffusion des molécules d'eau au sein de notre matériau poreux, il est important de considérer le diamètre des pores, le diamètre moléculaire cinétique minimum de l'espèce diffusante et son libre parcours moyen. Qualitativement, comme indiqué en Figure III.16, pour des pores larges comparés au diamètre cinétique, les molécules vont principalement rencontrer d'autres molécules gazeuses donnant un régime de diffusion gazeux. Pour des pores plus petits les collisions mur-molécules vont devenir prépondérantes, correspondant au régime de Knudsen. Enfin, pour des tailles de pores encore plus petites, on a apparition d'une phase condensée avec le régime de diffusion liquide qui lui correspond.

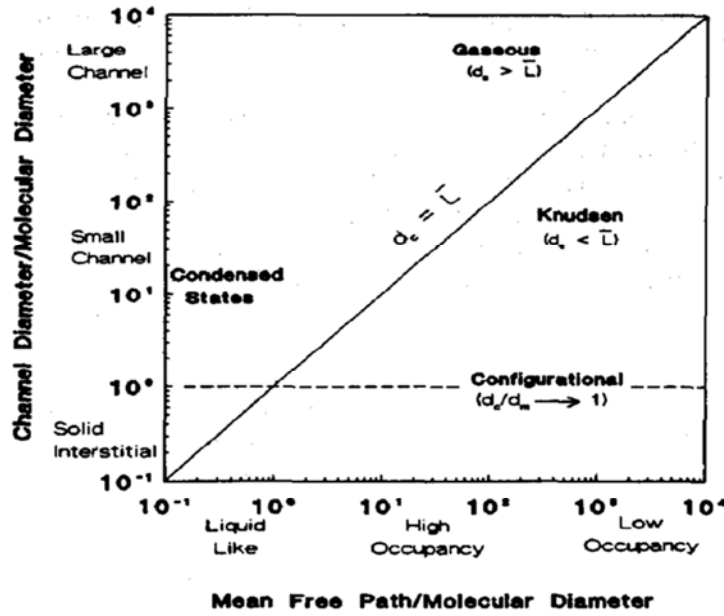


Figure III.16. Graphique illustrant l'influence des diamètres de pores, diamètres moléculaires et libres parcours moyens de l'espèce diffusante sur les régimes de diffusion.¹⁶⁴

Le diamètre moléculaire cinétique de l'eau est d'environ $d_w = 0,4$ nm, le diamètre de pore moyen est $d_p = 3,2$ nm et le libre parcours moyen d'une molécule d'eau gazeuse à température et pression ambiantes est d'environ $l = 40$ nm. Les rapports $d_p/d_w \approx 10$ et $l/d_w \approx 100$ indiquent que la diffusion dans les monolithes de xerogel correspond certainement à un mélange de régime de Knudsen et de régime de diffusion liquide. D'ailleurs, la forte affinité de l'eau pour la matrice de silice et les restrictions de diamètres de pores favorisent probablement l'apparition d'une phase liquide qui serait le régime limitant de diffusion au sein du matériau.

Indépendamment du régime de diffusion locale dans la porosité, le système du monolithe dans une atmosphère à humidité contrôlée peut être décrit macroscopiquement selon le modèle de diffusion de Fick représentant la diffusion d'eau au travers du plan formé par la surface supérieure du monolithe. On fait l'hypothèse que la diffusion sur les côtés du monolithe est négligeable du fait de leurs faibles surfaces par rapport à la face supérieure utilisée pour l'observation. Considérant M_∞ la quantité d'eau dans le monolithe pour une humidité fixée à un temps infini, L l'épaisseur du monolithe, D le coefficient de diffusion apparent de l'eau dans le monolithe et n un entier naturel, la quantité M_t d'eau à l'instant t présente dans le monolithe et ayant diffusé au travers de la surface supérieure du monolithe peut être décrite comme¹⁶⁵ :

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} e^{\left[-\frac{D(2n+1)^2\pi^2 t}{L^2}\right]} \quad \text{Eq. III. 4}$$

Pour des temps de diffusion courts, l'équation peut être décrite comme :

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{t^{\frac{1}{2}}}{L} \sqrt{\frac{2D}{\pi}} \quad \text{Eq. III. 5}$$

Par la suite les courbes de diffusion seront présentées en fonction de la racine carrée du temps.

Diffusion d'eau dans les xerogels observée par ellipsométrie

L'étude de la diffusion d'eau à l'intérieur des xerogels a été menée sur une gamme d'humidité allant de 20% à 80% qui correspond assez bien aux conditions que sont susceptibles de rencontrer les monolithes au cours de leur fonctionnement à pression et température ambiantes. M1 et M2 sont placés dans la cellule d'ellipsométrie environnementale pour la mesure *in situ* de l'évolution de l'indice de réfraction du matériau poreux (Figure III.15). Tout d'abord, l'échantillon est séché sous air sec durant 30 min, puis l'humidité est fixée à 20% pendant 20 minutes, l'échantillon est alors à l'équilibre avec une masse du monolithe au temps initial t_i de $M(t_i)$. Ensuite, le taux d'humidité relatif (RH) au sein de la cellule est brusquement augmenté à une valeur RH = 50% ou 80%. La variation *in situ* de l'indice de réfraction du matériau poreux est enregistrée jusqu'à atteindre un palier correspondant à la fin du phénomène de diffusion et l'équilibre entre les potentiels chimiques en eau dans le xérogel et l'atmosphère.

Les variations d'indice de réfraction obtenues à partir des réflexions du faisceau polarisé de l'ellipsomètre en surface du monolithe en utilisant un modèle de Cauchy nous renseignent uniquement sur la densité optique des premiers nanomètres du matériau à l'interface air-xérogel, son augmentation signifiant que la porosité hydrophile est progressivement remplie d'eau. A partir de cette information à l'interface, la quantité d'eau à un temps donné $M(t)$ est déduite pour l'ensemble du volume du matériau en utilisant l'approximation du modèle des milieux effectifs de Bruggeman.^{126,145} Pour cela, on considère que les indices de réfraction de l'eau confinée dans les mésopores et du réseau de silice sont de 1,00 et 1,45 respectivement. On a déterminé que les volumes poreux de M1 et M2 sont de $0,013 \text{ cm}^3$ et $0,027 \text{ cm}^3$ respectivement à partir des volumes poreux obtenus par adsorption et désorption d'azote (Tableau III.3) et connaissant les volumes des monolithes et leurs masses à RH = 0%. Notons que l'estimation de la masse d'eau présente au sein des xérogels par cette méthode fait l'hypothèse que l'interface est représentative de l'ensemble du matériau, hypothèse qui sera vérifiée par la suite à l'aide de mesures gravimétriques comparatives.

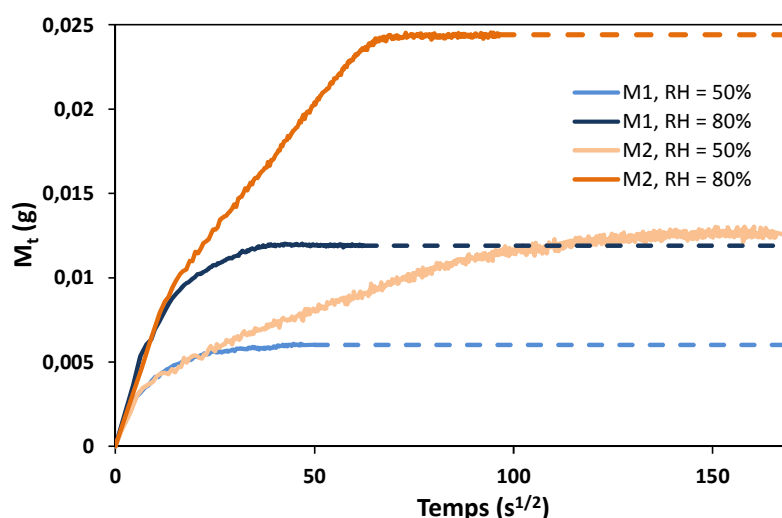


Figure III.17. Courbes de prise en masse d'eau en fonction de la racine carrée du temps des monolithes M1 et M2 pour des valeurs d'humidité relative de 50% et 80%. Les valeurs sont déduites des mesures d'ellipsométrie environnementale.

Lors du brusque passage de RH = 20% à RH = 50% ou 80%, le potentiel chimique dans l'atmosphère augmente et déclenche le transfert d'eau vers l'intérieur du monolithe. En Figure III.17, sont tracées les courbes des valeurs calculées de prise en masse d'eau (M_t) au sein de M1 et M2 pour des variations d'humidité allant de 20% à 50% ou 20% à 80%. Les valeurs de masses extrapolées, une fois l'équilibre atteint, pour les temps plus longs sont tracées en pointillé.

On observe que le temps nécessaire pour atteindre l'état d'équilibre dans le cas de M2 est de $t = 145 \text{ s}^{1/2}$ soit 350 min lors d'une faible variation du taux d'humidité (20% à 50%) alors qu'il n'est que de $t = 70 \text{ s}^{1/2}$ soit 80 min après une variation d'humidité plus importante allant de 20% à 80% (Tableau III.4). Au contraire, M1 ne semble pas affecté par les différences de potentiels chimiques appliquées à sa surface avec des temps d'équilibres identiques de $t = 42 \text{ s}^{1/2}$ soit 30 min pour les variations d'humidité de 20% à 50% et 20% à 80%. Cette différence de comportement entre les deux monolithes semble indiquer, malgré un mode de préparation identique des xérogels, des différences notables au sein de la structure du matériau. Quant aux masses d'eau adsorbées à l'équilibre données dans le Tableau III.4, les valeurs calculées de 6 mg et 12 mg pour M1 et 12 mg et 24 mg pour M2 à RH = 50% et RH = 80% respectivement correspondent proportionnellement à la différence d'épaisseur entre les deux types de monolithes à une humidité donnée, indiquant la pertinence de la méthode de mesure pour quantifier la masse d'eau ayant diffusé dans les matériaux.

Tableau III.4. Valeurs des temps d'équilibre, masses d'eau adsorbée à l'équilibre et taux de remplissage de la porosité calculées à partir des mesures ellipsométriques tracées en Figure III.17.

Monolithes	M1		M2	
RH imposé (%)	50	80	50	80
Temps avant équilibre (min)	30	30	350	80
Masse d'eau à l'équilibre	6	12	12	24
Remplissage de la porosité (%)	46	92	46	90

Les masses d'eau adsorbée à l'équilibre sont relativement importantes comparées à la masse des monolithes à RH = 0%, $m_{M2} = 0,095 \text{ g}$ et $m_{M1} = 0,048 \text{ g}$. Cela met en évidence l'adsorption capillaire et la condensation d'eau liquide dans la porosité qui induit probablement la présence du régime de diffusion liquide au sein de la porosité. Les valeurs des pourcentages de remplissage de la porosité de 46% et environ 90% à RH = 50% et RH = 80% respectivement pour M1 et M2 indiquent que la porosité n'est pas entièrement saturée (Tableau III.4). La gamme de valeurs de pressions partielles d'eau pour laquelle l'adsorption capillaire a lieu pour des diamètres de pores compris entre 2,0 et 7,0 nm va de 0,34 à 0,74 selon l'équation de Kelvin :

$$\ln \frac{P}{P_0} = - \frac{2\gamma V_l \cos \theta}{r_p RT} \quad \text{Eq. III. 6}$$

où (P/P_0) est la pression relative et r_p , γ , V_l , θ , R , T sont les rayons de pore de kelvin, la tension de surface, le volume molaire du liquide, l'angle de contact, la constante des gaz parfaits et la température respectivement.

Cela signifie qu'un taux d'humidité relative de 80% devrait permettre la saturation de la porosité en eau. Il semble que le calcul de la masse d'eau adsorbée à partir des données d'ellipsométrie sous-

estime la quantité réelle d'eau présente dans le xérogel. Une raison pourrait être la mesure de masse du monolithe à $RH = 0\%$ dont la valeur est utilisée dans le calcul de masse d'eau. En effet, on considère dans ce cas le monolithe comme totalement sec mais il est probable que de l'eau piégée dans la microporosité ou en surface de la mésoporosité reste présente. Dans la littérature, il est rapporté qu'un chauffage sous vide à 190°C est nécessaire pour s'assurer de la désorption totale des molécules d'eau à la surface de la silice.¹⁶⁶

Enfin, notons que si M1 montre une prise en masse en fonction de la racine carrée du temps classique d'un régime de diffusion avec un régime linéaire avant équilibre, M2 de façon surprenante fait apparaître deux régimes de diffusion linéaires différents avant d'atteindre l'équilibre. Ce point fera l'objet d'une discussion par la suite.

Comparaison des méthodes ellipsométrique et gravimétrique

La diffusion d'eau dans un monolithe M2 a aussi été étudiée par une méthode gravimétrique à l'aide d'une balance analytique Metler Toledo AG 245. Dans ce cas, le xérogel est entreposé dans une cellule sous humidité relative contrôlée. Après la mise à l'équilibre du système à $RH = 20\%$, le taux d'humidité relative dans la cellule est brusquement fixé à une valeur de 80% . La masse de l'ensemble (cellule + monolithe) est régulièrement mesurée afin de déterminer la prise en masse d'eau du monolithe. Les données gravimétriques résultant de la prise en masse d'eau du monolithe sont tracées en Figure III.18 avec les masses déduites par la méthode ellipsométrique dans les mêmes conditions.

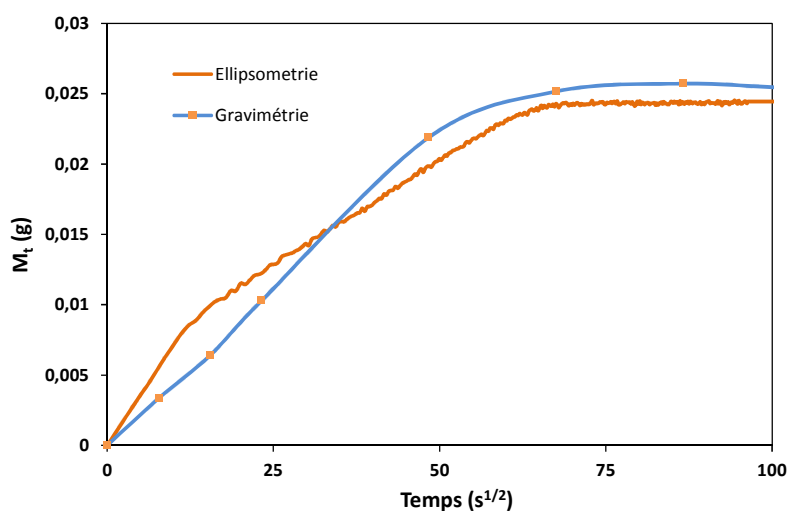


Figure III.18. Courbes des prises hydriques en fonction de la racine carrée du temps de monolithes M2 pour des valeurs d'humidité relative de 80% . Les valeurs sont déduites des mesures d'ellipsométrie environnementale et gravimétrique.

Les deux courbes de prise en masse d'eau de M2 en fonction du temps montrent un état d'équilibre atteint pour une valeur de temps $t = 70 \text{ s}^{1/2}$ soit 80 min à la fois pour la méthode gravimétrique et ellipsométrique. A l'équilibre, les masses d'eau adsorbées sont de 26 mg et 24 mg par mesure gravimétrique et ellipsométrique respectivement. On observe une bonne concordance entre les deux méthodes de mesure qui démontre que, basé sur une mesure optique locale à l'interface du matériau, l'ellipsométrie environnementale est une approche adaptée à l'observation de la diffusion d'eau et permet de déduire à tout instant la prise hydrique dans le volume du xérogel.

Notons que les courbes de prise en masse d'eau avant l'état d'équilibre sont différentes selon la méthode de mesure. En effet, rapportée à la racine carrée du temps, l'analyse volumétrique (gravimétrie) montre un seul régime classique de diffusion linéaire de l'eau avant équilibre tandis que la mesure surfacique (ellipsométrie) montre deux régimes de diffusion linéaires successifs. Le premier régime correspond à une prise en masse rapide durant les 4 premières minutes ($16 \text{ s}^{1/2}$) et fait place ensuite au second régime avec une adsorption plus lente d'eau. Ce comportement étonnant semble indiquer une évolution des chemins de diffusion et de leurs tortuosités durant l'étape de diffusion. Les différentes cinétiques d'adsorption sont discutées dans la partie suivante.

III.2.C. CINÉTIQUES D'ADSORPTION D'EAU DANS LES XEROGELS, DISCUSSION

Cinétiques de diffusion d'eau dans des xerogels : ellipsométrie

Les courbes rapportées en Figure III.19 indiquent le pourcentage de remplissage relatif de la porosité de chaque monolithe en fonction du temps. On observe des cinétiques d'adsorption d'eau très différentes entre M1 et M2. Alors que M1 montre un seul profil de diffusion en $\text{s}^{1/2}$ linéaire quel que soit le gradient d'humidité imposé, M2 possède un profil de diffusion en $\text{s}^{1/2}$ composé de deux étapes linéaires pour $\text{RH} = 50\%$ et $\text{RH} = 80\%$. Les pentes et durées des différentes étapes de diffusion pour M1 et M2 ont été extraites des données acquises par ellipsométrie comme indiqué dans les Figures III.19.a et b et reportées dans le Tableau III.5 avec leurs coefficients de diffusion apparents associés calculés à partir de l'équation III.5.

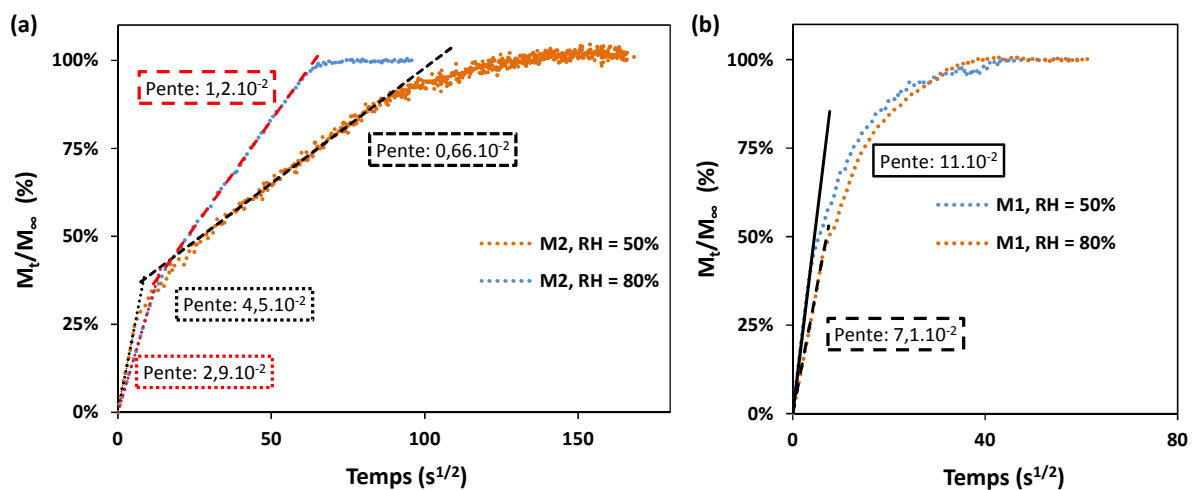


Figure III.19. Pourcentage relatif à chaque série de donnée de remplissage des porosités et pentes associées aux étapes de diffusion linéaire pour M2 (a) et M1 (b) respectivement.

On remarque en Figure III.19.a que le changement de régime de diffusion pour le xérogel M2 a lieu lorsque qu'environ 40% de la masse en eau à l'équilibre est atteint dans le matériau quel que soit le gradient d'humidité imposé aux interfaces. Le premier régime de diffusion (étape 1) avant $M_t/M_\infty \approx 40\%$ est caractérisé par une durée inférieure à 3 min et des coefficients de diffusion apparents $D_1^{50\%} = 130 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et $D_1^{80\%} = 54 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ qui sont relativement importants comparés aux coefficients de diffusion apparents observés lors du second régime (étape 2) avec $D_2^{50\%} = 2,7 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et $D_2^{80\%} = 9,2 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Tableau III.5. Valeurs des pentes, durées et coefficients de diffusion apparents des différentes étapes de prise en masse d'eau de M1 et M2 pour des humidités relatives de RH = 50% et RH = 80%.

RH		M1		M2	
		50%	80%	50%	80%
Etape 1	Temps (min)	< 1	< 1	1	2
	Pente ($10^{-2} \% \cdot s^{-1/2}$)	11	7,7	4,5	2,9
	D_1 ($10^{-10} m^2 \cdot s^{-1}$)	200	79	130	54
Etape 2	Temps (min)	-	-	70	30
	Pente ($10^{-2} \% \cdot s^{-1/2}$)	-	-	0,66	1,2
	D_2 ($10^{-10} m^2 \cdot s^{-1}$)	-	-	2,7	9,2

Lorsque l'humidité relative est brusquement fixée à 50% ou 80%, l'eau semble diffuser rapidement à l'intérieur du monolithe dans un premier temps (étape 1). Il est étonnant d'observer des valeurs de coefficient de diffusion $D_1^{80\%}$ inférieures à $D_1^{50\%}$, inversement proportionnel au gradient de concentration en molécules d'eau dans le milieu. Il est probable qu'en plus du gradient de concentration en eau comme force motrice de la diffusion, la condensation capillaire joue un rôle dans le processus de diffusion. En effet, en obstruant les pores les plus petits avec des nano-domaines d'eau liquide dès les premières secondes du changement d'humidité, le nombre de canaux permettant soit la diffusion de Knudsen, soit la diffusion liquide d'eau à l'interface des pores est réduit, limitant la diffusion. A RH = 80%, la gamme de taille de pores obstrués est plus large qu'à RH = 50% comme indiqué par l'équation de Kelvin limitant d'autant plus la diffusion.

A $M_t/M_\infty \approx 40\%$, pour RH = 50% et RH = 80%, proportionnellement il y a la même quantité de pores obstrués par rapport à la porosité remplie d'eau au final, si l'on considère la répartition des tailles de pore comme uniforme. Il semble alors que le nombre de zones liquides et leur répartition dans le système atteigne un état critique où le gradient de concentration en eau devient le paramètre prépondérant de la diffusion, avec cette fois-ci des coefficients de diffusion apparents $D_2^{80\%}$ supérieurs à $D_2^{50\%}$ indiquant que les zones d'eau condensée ne sont plus le facteur limitant.

On observe pour les xerogels M1 des coefficients de diffusion apparents de $D_1^{50\%} = 200 \cdot 10^{-10} m^2 \cdot s^{-1}$ et $D_1^{80\%} = 79 \cdot 10^{-10} m^2 \cdot s^{-1}$ lors des premières minutes de diffusion. Ces valeurs sont légèrement supérieures à celles obtenues pour M2 et on note que les ratios $(D_1^{50\%}/D_1^{80\%})^{M1}$ et $(D_1^{50\%}/D_1^{80\%})^{M2}$ sont identiques et égaux à 2,5, indiquant que la différence d'épaisseur des xerogels n'a pas d'influence significative lors des premières secondes sur le phénomène de diffusion. Néanmoins, au contraire de M2, on n'observe pas de second régime au-delà de $M_t/M_\infty \approx 40\%$ que ce soit pour RH = 50% ou RH = 80%, mais plutôt une diminution progressive des coefficients de diffusion apparents jusqu'à ce qu'ils tendent vers $0 m^2 \cdot s^{-1}$. D'ailleurs, c'est la présence d'un seul régime linéaire suivi d'une diminution progressive des vitesses de diffusion qui explique que, proportionnellement à son épaisseur, M1 atteint un état d'équilibre plus rapidement que M2.

La différence des profils de diffusion entre M1 et M2, qui sont par ailleurs synthétisés selon le même protocole et qui possèdent la même distribution de taille de pores (Tableau III.3), pour RH = 50% ou RH = 80% est difficile à attribuer directement aux différences d'épaisseur entre les monolithes. En revanche, elle semble indiquer des structures poreuses différentes entre les deux matériaux. En effet, il est possible que la différence d'épaisseur induise lors de la phase de condensation/séchage

des monolithes des géométries, des interconnexions et une distribution spatiale des pores différentes entre M1 et M2 qui pourraient induire ces différents mécanismes de diffusion de l'eau.

Cinétiques de diffusion d'eau dans des xerogels : gravimétrie vs ellipsométrie

Le calcul des coefficients de diffusion apparents dans le cas de M2 pour une variation d'humidité relative de 20% à 80%, en utilisant l'équation III.5 et les pentes calculées à partir des profils de diffusion en Figure III.20 donne : $D_1^{80\%} = 54.10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ et $D_2^{80\%} = 9,2.10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ à partir des données ellipsométriques (Tableau III.5) et $D_{\text{gravimétrie}}^{80\%} = 19.10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ à partir des mesures gravimétriques.

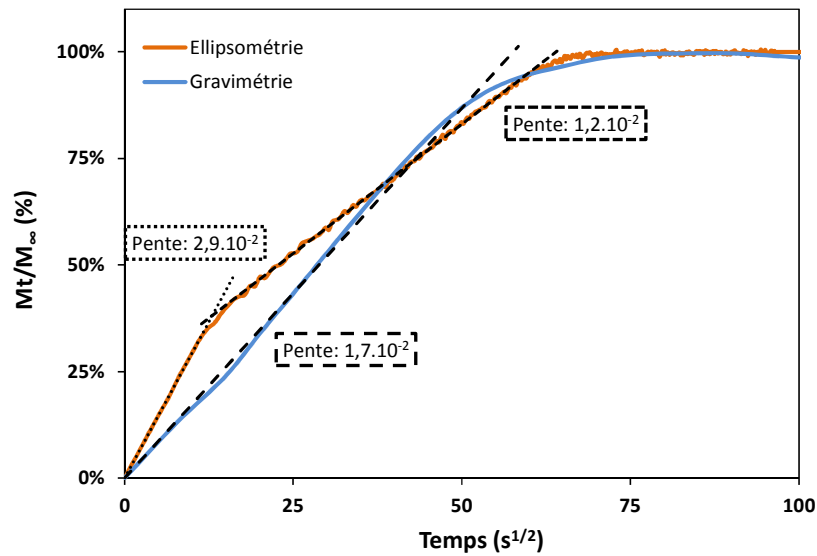


Figure III.20. Pourcentage de remplissage des porosités et pentes associées aux étapes de diffusion linéaire pour M2 extraits des données gravimétriques et ellipsométriques.

Comme nous l'avons vu précédemment, pour un même matériau (M2) la diffusion mesurée dans le volume suit une unique étape linéaire avant d'atteindre un état d'équilibre alors que l'observation surfacique montre un phénomène de diffusion en deux temps avant équilibre. Néanmoins, la moyenne pondérée par la racine carrée du temps des valeurs des coefficients de diffusion apparents $D_1^{80\%}$ et $D_2^{80\%}$ vaut $D_{\text{moy}}^{80\%} = 20.10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ montrant une bonne corrélation avec le coefficient obtenu par gravimétrie. Cela indique à nouveau que l'analyse ellipsométrique permet de remonter aux informations obtenues par d'autres méthodes classiques, mais fournit aussi d'autres informations relatives à la diffusion à l'interface qui sont discutées dans la prochaine partie.

Discussion des régimes de diffusion surfaciques

Comme nous l'avons mentionné auparavant, dans le cas des xerogels M1 et M2 le mécanisme de diffusion de l'eau dans la porosité des monolithes est théoriquement à la frontière entre la diffusion de Knudsen et la diffusion à l'état condensé. Pour les besoins de la discussion qui suit nous faisons l'hypothèse que la diffusion est de type Knudsen. Ce qui nous permet de calculer le coefficient de diffusion D_k :

$$D_K = \frac{d_p}{3} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad \text{Eq. III.7}$$

où R , T , d_p et M sont la constante des gaz parfaits, la température, le diamètre moyen des pores et la masse molaire des molécules de gaz respectivement.

Dans notre cas $D_K = 2,0 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, une valeur cent fois plus importante que celle obtenue par analyse gravimétrique $D_{\text{gravimétrie}}^{80\%} = 19 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, ce qui signifie que la diffusion est plus lente en pratique. Il est important de tenir compte du fait que la porosité dans les monolithes possède une distribution spatiale et de taille inhomogènes avec des interconnexions entre les pores. Pour cela, on intègre un nouveau paramètre qui est la tortuosité τ du réseau poreux. On obtient alors le coefficient de diffusion apparent de Knudsen D_{Kapp} :

$$D_{\text{Kapp}} = \frac{D_K}{\tau} = \frac{d_p}{3\tau} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad \text{Eq. III. 8}$$

Pour une valeur $D_3^{80\%} = D_{\text{Kapp}} = 19 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, on a donc une valeur de tortuosité de $\tau = 100$ qui est du même ordre de grandeur que la valeur obtenue par Tomita *et al.*¹⁶⁷ lors de la diffusion de N_2 à 77K à l'intérieur de monolithes de silice mésoporeuse ($4 \text{ nm} < d_p < 11 \text{ nm}$).

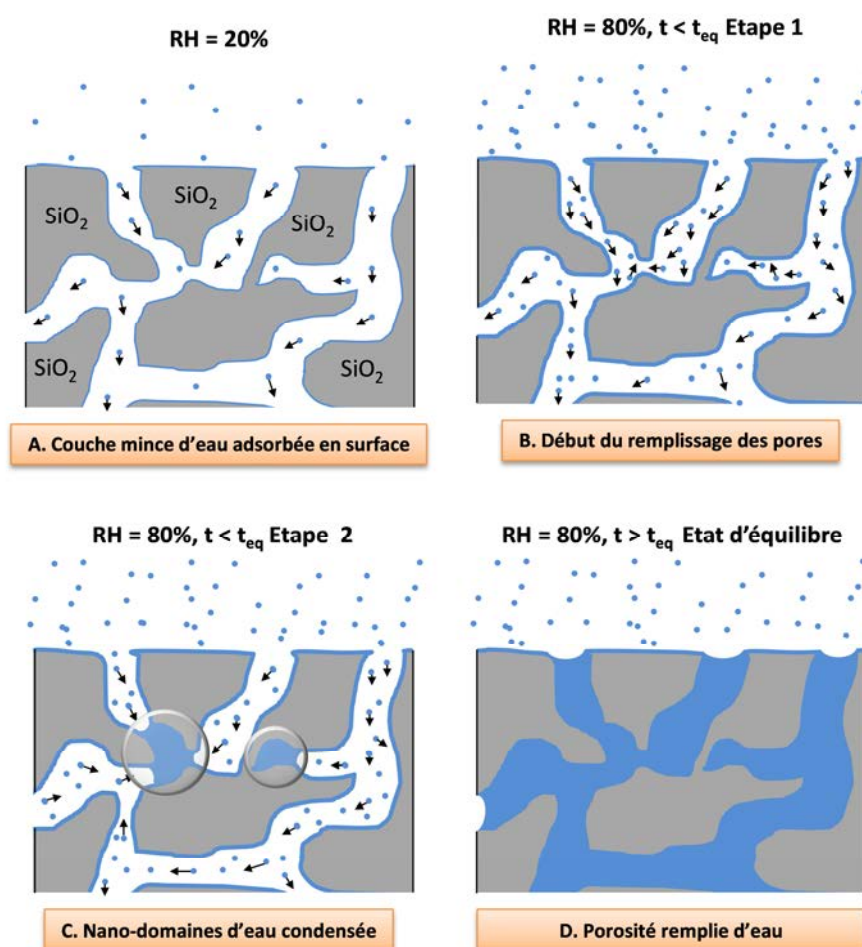


Figure III.21. Illustration de la diffusion de molécules d'eau dans la mésoporosité d'un xerogel pour une transition d'humidité relative de RH = 20% à RH = 80%.

L'évolution des cinétiques de diffusion des molécules d'eau dans les monolithes M2 observée par analyse surfacique peut laisser penser à une évolution de la tortuosité au cours du temps.

En effet, dans le cas d'une humidité relative passant d'un état d'équilibre à 20% à 80% pour M2, une première étape consiste, avant d'atteindre l'équilibre au temps t_{eq} , à la création d'un gradient de concentration d'eau entre l'extérieur et l'intérieur du monolithe qui va générer la diffusion rapide d'eau dans le matériau soit par diffusion de Knudsen soit par diffusion liquide à la surface des pores. Ce phénomène va augmenter l'épaisseur de la couche d'eau adsorbée déjà présente à $RH = 20\%$, comme illustré en Figure III.21. Le coefficient de diffusion apparent de cette première étape $D_{kapp} = D_1^{80\%} = 54 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ est un ordre de magnitude inférieur à D_K , ce qui correspond à une valeur de tortuosité initiale de $\tau = 40$. Au cours de cette première étape, les vitesses de diffusion obtenues par analyse gravimétrique sont inférieures à celles enregistrées par EE, probablement car l'analyse surfacique est plus sensible à l'adsorption initiale d'eau qui, à l'échelle du volume de monolithe, est trop faible pour être raisonnablement quantifiée.

Après les deux premières minutes, le système diffusif n'a toujours pas atteint l'équilibre. Néanmoins, les vitesses de diffusion de l'eau ralentissent soudainement (Figure III.20), on est alors à l'étape 2 (Figure III.21). L'eau qui a diffusé à l'intérieur de la porosité au cours des premières secondes forme des domaines liquides par condensation capillaire au niveau des interconnexions et pores les plus petits en taille qui obstruent une partie des canaux de diffusion, ce qui a pour effet d'augmenter la tortuosité jusqu'à une valeur de $\tau = 220$. Les coefficients de diffusion apparents diminuent alors de façon significative (Tableau III.5). L'eau continue alors à diffuser plus lentement car elle doit parcourir un chemin plus long avant d'aller condenser plus en avant dans le monolithe ou venir nourrir les nano-domaines d'eau liquide afin qu'ils grossissent. Il est aussi probable qu'un processus d'échange dynamique ait lieu au niveau des zones condensées avec un nourrissage en eau à l'interface située en amont de la diffusion et un appauvrissement en aval, ce qui peut expliquer le seconde régime linéaire.

Ce seconde régime n'est pas visible pour M1, laissant à penser que l'organisation poreuse est différente avec des interconnexions en col de bouteille moins nombreuses ou plus larges en taille. Lors de cette étape 2, la diffusion observée par gravimétrie est plus rapide que celle mesurée à l'interface du matériau, les premiers nanomètres de la surface du monolithe sont probablement assez proche de l'état d'équilibre même si la diffusion vers l'intérieur appauvrit cette interface et empêche l'établissement d'un équilibre. *A contrario* dans le volume du matériau la diffusion a encore lieu dans des porosités quasi vides, donc à des vitesses plus rapides, soutenue par la diffusion dans les 3 dimensions du matériau dont nous n'avons pas tenu compte auparavant.

Enfin, lorsque les potentiels chimiques sont à l'équilibre de part et d'autre de l'interface air/matériau, l'eau cesse de diffuser et un état d'équilibre est atteint.

III.2.D. CONCLUSION

Ce travail montre pour la première fois l'utilisation de l'ellipsométrie environnementale *in situ* pour caractériser le transfert d'eau dans un xérogel de silice. En la comparant avec une méthode classique de gravimétrie, on a montré qu'elle permettait de quantifier les masses d'eau transférée à l'intérieur du matériau à chaque instant et de calculer les cinétiques de diffusion à l'intérieur du matériau. L'ellipsométrie a permis de mettre en évidence différents profils de diffusion selon les monolithes

soulignant l'évolution des chemins de diffusion et de la tortuosité du matériau au cours du remplissage de la porosité, phénomènes qui ne transparaissent pas lors d'une analyse gravimétrique classique. Enfin, ce travail est une première approche concluante de l'utilisation de l'ellipsométrie pour l'observation des phénomènes de transfert dans les matériaux épais qui mérite d'être poursuivie pour mieux comprendre les phénomènes observés et l'appliquer à une plus large échelle.

III.3. Conclusion

Au cours de ce troisième chapitre, nous nous sommes intéressés aux phénomènes d'adsorption, condensation capillaire, désorption et diffusion d'eau dans des matériaux mésoporeux. Tout d'abord, nous avons pu démontrer la condensation capillaire et la stabilisation d'eau dans des films minces mésoporeux de silice hydrophobe dans des conditions de pression et de température ambiantes. Nous avons décrit le rôle capital des molécules d'alcool lors de leur co-adsorption avec l'eau et l'influence de leur nature sur l'efficacité de la condensation d'eau dans les pores. Puis, nous avons montré que la présence de groupes hydrophiles en surface des pores hydrophobes était cruciale pour la stabilisation des domaines aqueux et que leur densité dictait l'importance de la phase stabilisée. Dans un second temps, nous nous sommes intéressés à des matériaux mésoporeux hydrophiles dont l'épaisseur est relativement importante face aux films minces habituellement étudiés par ellipsométrie. Nous avons pu démontrer que dans ce cas l'ellipsométrie est adaptée à l'étude de la diffusion d'eau dans le matériau et permet le calcul précis des coefficients de diffusion et leur évolution tout au long du transfert diffusif.

CHAPITRE 4 :

FILMS MINCES NANOSTRUCTURES : AUTRES APPLICATIONS

Dans ce chapitre 4 sont présentés brièvement divers travaux menés en parallèle de mon sujet de thèse et qui sont en cours de réalisation.

Tout d'abord, nous verrons une étude portant sur les propriétés mécaniques des films de silice dense et mésostructurée déposés sur substrat souple et leurs potentiels pour réaliser notamment des actuateurs et des systèmes artificiels mobiles. Dans une seconde partie, nous discuterons de l'élaboration de couches minces de quartz à l'aide du procédé sol gel pour la réalisation de dispositifs nanostructurés piézoélectriques. Ces travaux sont réalisés en collaboration avec Dr. Guilhem Larrieu du LAAS-CNRS, Toulouse. Enfin, en utilisant différentes stratégies sol gel nous aborderons la synthèse de films minces mésostructurés ferroélectriques à base de titanate de baryum.

IV.1. Mise en mouvement de substrats souples à l'aide de films minces de silice induite par variation d'humidité relative

Des matériaux ou systèmes dont les propriétés et fonctions changent ou évoluent en fonction d'une sollicitation extérieure sont activement étudiés dans des domaines de recherche aussi différents que la médecine, la chimie, l'ingénierie, etc. Les stratégies de synthèse de matériaux capables de répondre à un stimulus externe sont souvent inspirées par des systèmes que l'on retrouve dans la nature.¹⁶⁸ Les graines de blé, ou encore les pommes de pin, sont de bons exemples de tels systèmes biologiques. En effet, avec la variation de l'humidité ambiante de l'air qui a lieu entre le jour et la nuit, les graines de blés sont capables de se mouvoir lorsqu'elles sont au sol grâce aux mouvements de barbes.¹⁶⁹ De même, les pommes de pin sont capables selon l'humidité ambiante de s'ouvrir ou se fermer pour relâcher leurs graines au moment le plus propice.¹⁷⁰

La grande majorité des systèmes artificiels capables de répondre à un stimulus extérieur sont à base de polymère, les hydrogels étant la catégorie de matériaux la plus connue. Leurs réseaux élastiques gonflent en présence d'eau, permettant à la fois d'obtenir le taux d'hydratation et le changement de volume souhaités. Une large gamme de gels et polymères sensibles à l'humidité, pH, température, champ électrique, lumière ou encore à la force ionique d'un milieu a déjà été étudiée^{171–175} et utilisée pour des applications dans la micro-fluidique, les matériaux à mémoire de forme, valves ou actuateurs, etc.

Pour notre part, nous avons souhaité explorer le potentiel de matériaux inorganiques sous la forme de films minces, afin de réaliser des systèmes dont certaines caractéristiques sont capables d'évoluer en fonction de l'environnement. Dans cette partie, on présente les premières observations faites à partir de systèmes composés d'une couche mince de silice dense ou mésostructurée hydrophile déposée sur un substrat souple de polymère. Ce système simple possède la particularité d'être sensible à l'humidité relative de l'atmosphère, ce qui se traduit macroscopiquement par une variation de la courbure de l'ensemble film/substrat.

IV.1.A. DETAILS EXPERIMENTAUX

Synthèse des films mésoporeux hydrophiles

Les systèmes étudiés sont des films denses ou mésoporeux de silice hydrophiles. Les films mésoporeux ont été synthétisés par auto-assemblage de micelles induit par évaporation (EISA)¹⁹ avec différents agents structurants comme indiqué ci-dessous :

- Les films denses de silice sont nommés « S^D ». Ils ont été préparés à partir d'une solution composée de TEOS/HCl/H₂O/EtOH avec des ratios molaires de 1:0,15:4,4:38 respectivement.
- Les films mésoporeux de silice sont obtenus soit à partir de CetylTriméthylAmmonium Bromide (CTAB) et nommés « S^C », soit à partir de Pluronic F127 et nommés « S^F ». S^C et S^F ont été obtenus à partir de solutions composées de TEOS/CTAB ou F127/HCl/H₂O/EtOH avec des ratios molaires de 1:0,11:0,008:4:38 et 1:0,004:0,005:5:41 respectivement.

Le TEOS est tout d'abord solubilisé dans le mélange composé de l'éthanol, l'acide chlorhydrique à 2M et l'eau avant addition de l'agent structurant. Les solutions sont ensuite mises sous agitation au moins 24 h à température ambiante avant d'être utilisées.

Les films ont été préparés soit sur substrat de silicium (l'indice Si est alors ajouté au nom du film), soit sur Kapton (l'indice K est alors ajouté au nom du film) d'épaisseur 0,050 mm, par dip coating à température ambiante et en atmosphère sèche, c'est-à-dire une humidité relative inférieure à 10%, avec une vitesse de retrait constante de 3 mm.s^{-1} et $7,5 \text{ mm.s}^{-1}$ respectivement. Après dépôt, une face du substrat de Kapton est délicatement nettoyée avec un papier imbibé d'éthanol afin de laisser un film de silice présent uniquement sur une face. Le substrat est ensuite découpé en bandelettes d'environ 60 mm de long et 6 mm de large et immédiatement calciné à une température de 350°C pendant 10 min. Le Kapton est un film de polyimide (poly 4,4'-oxydiphénylene pyromellitimide) stable chimiquement sur une plage de température allant de -269°C à 400°C .¹⁷⁶ Le traitement thermique à 350°C permet la calcination des agents structurants organiques, la libération de la porosité et la condensation du réseau de silice sans altérer les propriétés du substrat organique. L'étape de calcination induit une courbure du système film/substrat comme indiqué en Figure IV.1.



Figure IV.1. Photographie d'un film S^D déposé sur substrat de Kapton (a) avant et (b) après traitement thermique à 350°C pendant 10 min.

Caractérisations

Les analyses consistent d'une part en des mesures d'ellipsométrie porosimétrie environnementale (EEP) réalisées en atmosphère contrôlée pour des films S^D_{Si} , S^C_{Si} et S^F_{Si} déposés sur wafer de silicium. La pression relative de vapeur en H_2O au sein de la cellule de mesure est ajustée à l'aide d'un contrôleur de débit à température ambiante ($20 \pm 2^\circ\text{C}$). D'autre part, les variations des rayons de courbure (R) des films S^D_K , S^C_K et S^F_K déposés sur substrat de polyimide en fonction de l'humidité relative ont été mesurées à partir d'images enregistrées à l'aide du montage indiqué en Figure IV.2 et analysées en utilisant le logiciel ImageJ.

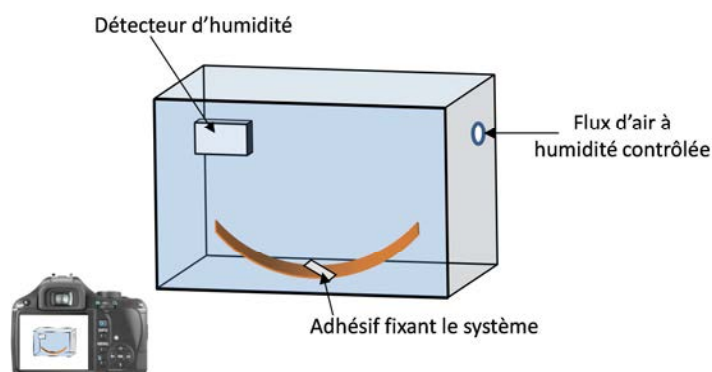


Figure IV.2. Schéma du dispositif expérimental permettant l'observation de la variation des rayons de courbure des films S^D_K , S^C_K et S^F_K en fonction de l'humidité relative.

IV.1.B. CARACTERISATIONS STRUCTURALES DES FILMS DEPOSES SUR WAFER DE SILICIUM

Les films minces hydrophiles de silice dense et mésoporeuse avec des épaisseurs moyennes de 100 nm et différentes tailles de pores ont été synthétisés par une méthode d'auto-assemblage induit par évaporation (EISA)¹⁹ utilisant pour générer le réseau inorganique la condensation de TEOS et comme agents micellaires le F127 ou CTAB.

Le traitement thermique final de 10 min à 350°C induit la création de porosité par calcination des porogènes. Les films déposés à la surface d'un substrat de silicium sont nommés S^D_{Si} (SiO_2 dense), S^C_{Si} (SiO_2 CTAB) et S^F_{Si} (SiO_2 F127). En Figure IV.3, on retrouve les isothermes d'adsorption et désorption réalisés avec de l'eau pour ces films.

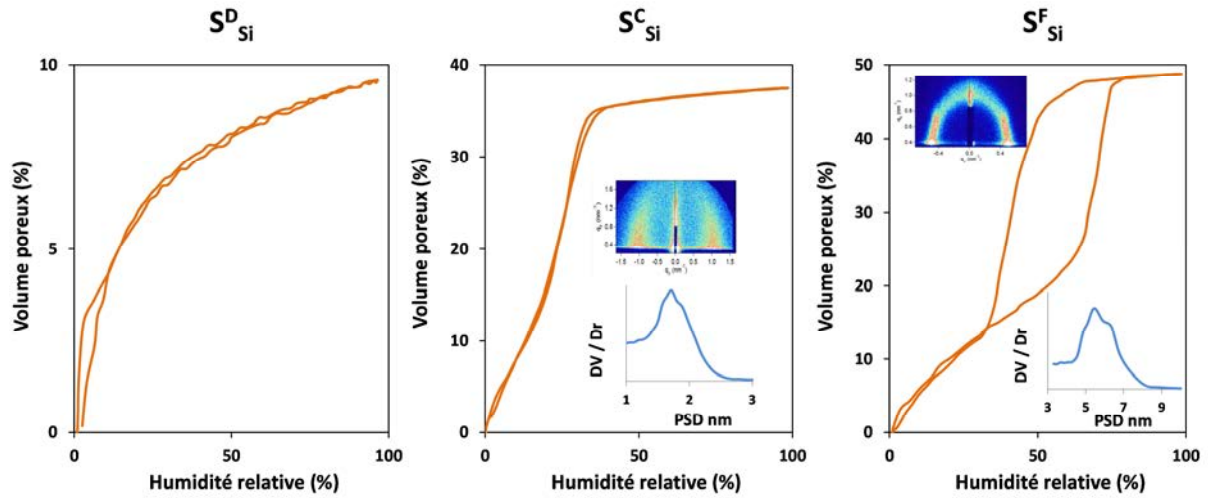


Figure IV.3. Isothermes d'adsorption et désorption d'eau obtenus par EEP (en insert les distributions de taille de pore) des films S^D_{Si} , S^C_{Si} et S^F_{Si} et les clichés de diffusion obtenus en GISAXS correspondants.

Des volumes poreux de 10%, 37% et 49% ont été calculés respectivement pour les films S^D_{Si} , S^C_{Si} et S^F_{Si} à partir de l'approximation des milieux effectifs de Bruggeman.¹⁴⁵ Les condensations capillaires sont obtenues pour des pressions de vapeur en eau de 0,27 et 0,70 pour les films S^C_{Si} et S^F_{Si} respectivement. Les distributions de taille de pore ont été déterminées grâce à l'équation de Kelvin :

$$\ln \frac{P}{P_0} = -\frac{2\gamma V_l \cos\theta}{r_p RT} \quad Eq. IV. 1$$

où P/P_0 est la pression relative en eau et r_p , γ , V_l , θ , R , T sont les rayons de pore de kelvin, la tension de surface, le volume molaire du liquide, l'angle de contact, la constante des gaz parfaits et la température.

Les distributions de taille de pore extraites des courbes d'adsorption (en Figure IV.3 - insert) montrent des distributions assez étroites dans des gammes de taille de 1,3-2,5 nm et 4,3-8,1 nm pour les films S^C_{Si} et S^F_{Si} respectivement et des tailles moyennes de diamètre de pore correspondantes de $1,6 \pm 0,10$ nm et $5,5 \pm 0,40$ nm. Les figures de diffusion des rayons X aux petits angles à incidence rasante (GISAXS) correspondent à une structure vermiculaire pour S^C_{Si} et pseudo cubique pour S^F_{Si} . Les structures poreuses sont mal définies pour les deux types de film car l'humidité n'a pas été contrôlée lors de l'état stable modulable (cf. Chapitre 1). On remarque que le film S^D_{Si}

avec un volume poreux de 10% n'est en réalité pas totalement dense, le réseau de silice possède une microporosité. La taille des micropores ne peut pas être raisonnablement déterminée à partir de l'équation de Kelvin qui est adaptée à la description de pores de taille mésoscopique.

On fait l'hypothèse par la suite que les caractéristiques structurales des films S^D , S^C et S^F restent inchangées quelle que soit la nature du substrat.

IV.1.C. OBSERVATIONS MACROSCOPIQUES DES FILMS DEPOSES SUR SUBSTRAT DE KAPTON

Lors du dépôt d'un film mince, le substrat peut subir une déformation induite par la formation du film déposé. Pour un substrat plan et une épaisseur de film homogène, cette déformation sera sphérique. La déformation de l'ensemble substrat/film est soit convexe si la contrainte exercée par le film est une contrainte en compression ($\sigma < 0$), soit concave si la contrainte est en tension ($\sigma > 0$).¹⁷⁷

La contrainte exercée par un film mince est calculable par mesure de la courbure du substrat élastique isotrope sur lequel est présent le film à partir de l'équation de Stoney^{178,179} :

$$\sigma_f = \frac{E_s h^2}{6 t_f (1 - \nu_s) R} \quad \text{Eq. IV. 2}$$

où σ_f , E_s , h , t_f , ν_s et R sont la contrainte résiduelle dans le film, le module d'Young du substrat ($E_s = 2,5$ GPa à 25°C), l'épaisseur du substrat, l'épaisseur du film, le coefficient de Poisson du substrat ($\nu_s = 0,3$) et le rayon de courbure du substrat après dépôt du film respectivement.

On note que pour un substrat, une composition et une structure de film identiques, seule l'épaisseur du film mince semble influencer sur la valeur de contrainte au sein du film.

Formations de systèmes substrat/film sous contrainte

Dans la suite de cette partie nous ne considérons que la contrainte longitudinale dans le film. La contrainte transversale n'est pas discutée même si elle existe bien, néanmoins son impact est ici négligeable dans nos observations du fait de la géométrie rectangulaire (60 mm * 6 mm) des échantillons.

Pour rappel, les différentes solutions sol gel S^D , S^C et S^F sont déposées sur une seule face du substrat de polyimide thermorésistant avant qu'il ne soit découpé en lamelles et calciné à 350°C pendant 10 min. Comme nous avons pu le voir en Figure IV.1, le traitement thermique permet l'apparition d'une contrainte longitudinale dans les films de silice qui impose une courbure au substrat de Kapton.

En effet, un film adhérent au substrat peut difficilement se contracter dans le plan du substrat. Dans ces conditions, le rétreint causé par le séchage et la calcination des films est principalement accommodé par une diminution de l'épaisseur des films. Ceci induit l'apparition de contraintes en tension dans le film parallèles à l'interface avec le substrat.¹⁸⁰ Au cours du séchage du gel, la somme totale des contraintes dans le plan du film est approximativement égale à la pression capillaire dans le liquide¹⁸¹. Néanmoins, le stress résiduel induit par l'étape de séchage menant du sol au gel est relativement faible car la contraction du film est accommodée par les déformations visqueuses et plastiques du film qui n'est que très partiellement condensé. C'est pour cette raison que les films déposés sur Kapton ne possèdent après séchage aucune courbure comme on peut le voir sur la Figure IV.1.a.

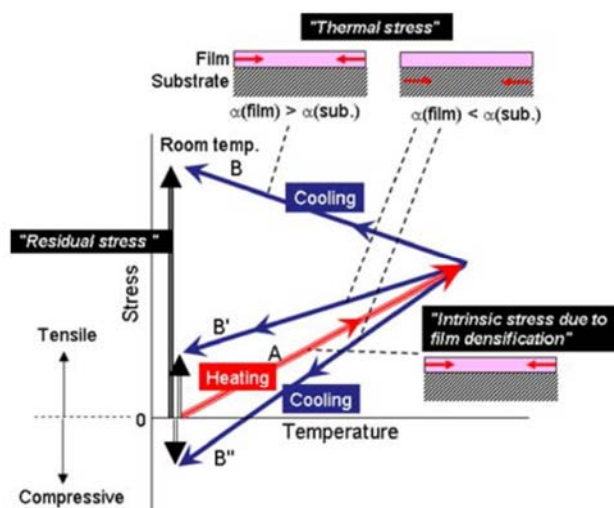


Figure IV.4. Illustration de l'évolution de la contrainte dans un film lors des étapes de traitement thermique et de retour à température ambiante.¹⁸²

Lors de l'étape de calcination, le gel formant le film se densifie par condensation du réseau inorganique, il perd alors un pourcentage important de son volume. Comme le film est contraint par le substrat, à nouveau il y a génération de contraintes importantes dans le film qui ne peuvent cette fois-ci être dissipées par des mécanismes visqueux ou plastiques, on parle ici de contraintes intrinsèques.¹⁸² On voit alors apparaître une courbure du substrat comme indiqué en Figure IV.1.b. L'intensité de la contrainte intrinsèque dans le plan du film est fonction de la température de traitement, du taux d'hydrolyse du sol ou encore de l'état amorphe ou cristallin final du film.¹⁸³⁻¹⁸⁵ Néanmoins, cette courbure induite par le traitement thermique n'est pas celle observée lorsque l'échantillon est ramené à température ambiante et qui sera mesurée plus tard. En effet, après l'étape de calcination (350°C, 10 min), la courbure observée macroscopiquement est plus faible que celle visible lors du traitement thermique et correspond à la contrainte résiduelle qui est la somme de la contrainte intrinsèque et de la contrainte thermique due à la différence des coefficients d'expansion thermique entre le substrat et le film qui est générée lors de l'étape de refroidissement, cf. Figure IV.4. Cette différence de coefficient d'expansion thermique existe aussi lors de la montée en température mais son influence est faible comparée à l'effet de la condensation du film.¹⁸⁶ Les contraintes longitudinales générées dans les films S^D , S^C et S^F lors du traitement thermique n'engendrent pas de fissuration des films visible à l'œil nu ou au microscope optique comme indiqué en Figure IV.5.

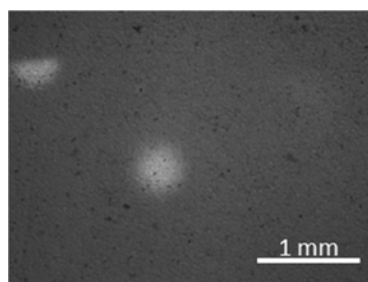


Figure IV.5. Cliché de microscopie optique de la surface d'un film S_K^D .

Les films S_K^D , S_K^C et S_K^F sont présentés en Figure IV.6 après traitement thermique à 350°C pendant 10 min. Les mesures des rayons de courbure montrent que la contrainte en tension au sein des films est plus importante pour un film dense S_K^D comparé aux films poreux S_K^C , S_K^F selon l'équation de Stoney avec $R(S_K^D) = 5,0 \pm 0,3$ cm, $R(S_K^C) = 8,3 \pm 0,3$ cm et $R(S_K^F) = 6,8 \pm 0,3$ cm respectivement pour une humidité relative inférieure à 10%. Les films mésoporeux ont une densité volumique de matériaux inférieure à celle d'un film dense, ce qui génère durant le traitement thermique des contraintes en tension plus faibles et explique le rayon de courbure plus important pour S_K^D . Néanmoins, contre intuitivement $R(S_K^C) > R(S_K^F)$ alors que le volume poreux de S_{Si}^C de 37% est inférieur au volume poreux de S_{Si}^F (49%). On peut raisonnablement penser qu'en plus du volume poreux, la nature du porogène joue aussi un rôle important : avec premièrement, un nombre de murs de pore pour le F127 moins grand mais comparativement plus épais a ceux obtenus avec le CTAB, cette différence de structuration des pores rend les comportements certainement très différents au niveau des contraintes résiduelles pour S_K^F comparé à S_K^C . Deuxièmement, les tailles de pores plus petites dans le cas de S_K^C augmentent très probablement les contraintes résiduelles au sein du film du fait des rayons de courbure des pores plus grands. Enfin, il y a aussi l'épaisseur des films qui est un paramètre important. L'influence de l'ensemble de ces paramètres nécessite encore d'être précisément étudiée. Par ailleurs, nous considérons les propriétés mécaniques des substrats de Kapton identiques pour chaque échantillon.

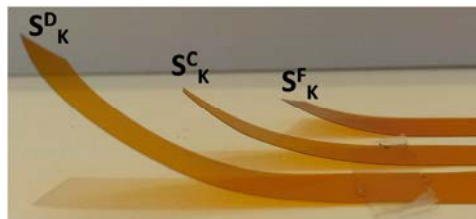


Figure IV.6. Photographie illustrant les différents rayons de courbures des films S_K^D , S_K^C et S_K^F à RH = 50%.

Réponses des films S_K^D , S_K^C et S_K^F en fonction de l'humidité relative

Afin d'enregistrer leurs réponses à la variation d'humidité relative, les films S_K^D , S_K^C et S_K^F ont été placés dans une cellule à atmosphère contrôlée et température ambiante comme indiqué en Figure IV.2. Les films sont scotchés dans l'enceinte, le flux d'air est fixé à 1 L.min⁻¹ afin ne pas induire de mouvement parasite des films et permet d'imposer une humidité relative comprise entre 10% à 85%. Les photographies sont enregistrées à l'aide d'un appareil Samsung GT-I9195 et exploitées avec ImageJ pour déterminer les rayons de courbure des films.

La Figure IV.7 est un montage photographique qui représente la superposition de photographies pour les films S_K^D , S_K^C et S_K^F réalisées à différentes valeurs d'humidité relative.

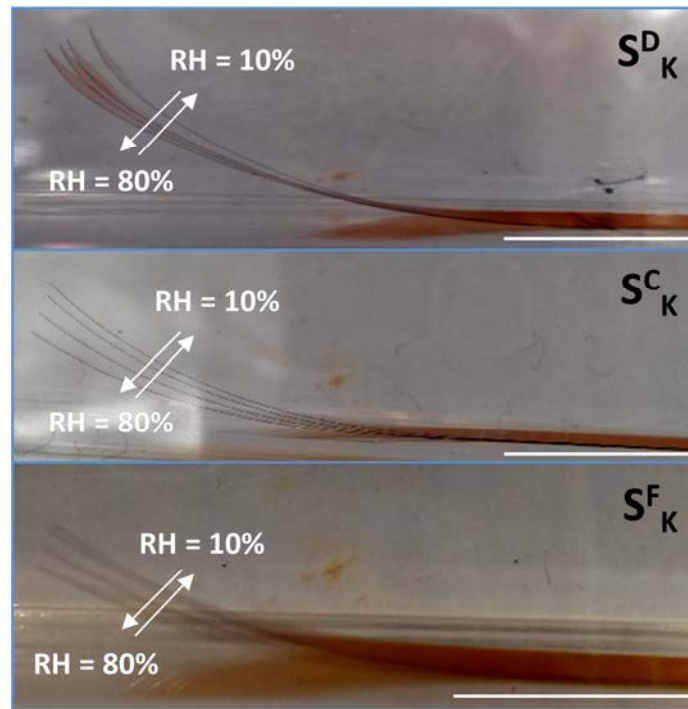
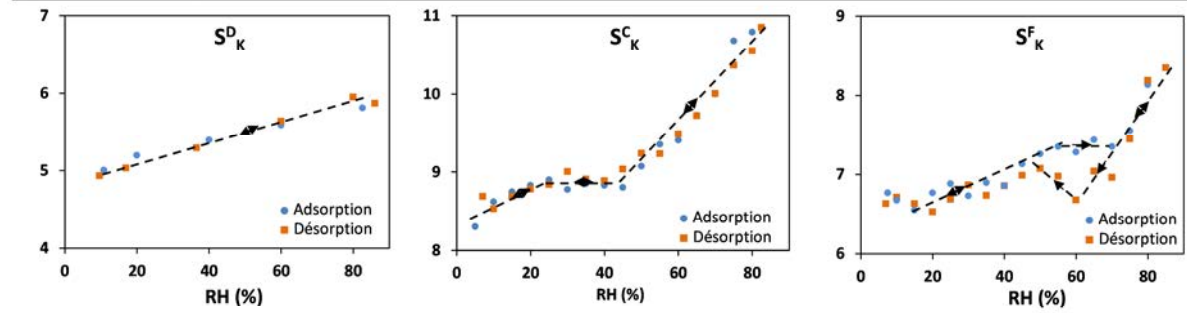


Figure IV.7. Montage photographique de l'évolution des rayons de courbure des films S_K^D , S_K^C et S_K^F pour une humidité relative allant de 10% à 80%. La barre d'échelle correspond à 1 cm.

On observe pour les trois types de films minces une diminution significative du rayon de courbure des substrats de Kapton lors de l'augmentation du taux d'humidité allant de 10% à 85%. L'évolution de la courbure des films est réversible avec un retour au rayon initial pour une atmosphère sèche ($RH < 10\%$). Le système substrat/film possède donc une réponse proportionnelle à un stimulus extérieur qui est l'humidité. Selon l'équation de Stoney, cette augmentation des rayons de courbure semble indiquer que la contrainte dans les films de silice diminue avec l'augmentation de l'humidité relative.

Les évolutions des rayons de courbure en fonction de l'humidité relative sont tracées en Figure IV.8 pour S_K^D , S_K^C et S_K^F ainsi que les variations d'épaisseur relatives des films S_{Si}^D , S_{Si}^C et S_{Si}^F . Alors que les valeurs de rayons de courbure nous renseignent sur la contrainte longitudinale parallèle au substrat, les valeurs de variation d'épaisseurs de film sur silicium nous informent plus particulièrement sur les contraintes et stress mécaniques transversaux perpendiculaires au substrat contenus dans les films. Néanmoins, que ce soit pour les épaisseurs ou les rayons de courbures, la Figure IV.8 montre exactement les mêmes tendances en fonction de l'humidité relative. Indiquant que la variation d'humidité induit des relaxations isotropes des contraintes quelle que soit la structures des films. Ceci est observable sur les films mésostructurés certainement du fait de pores sphériques ou bien cylindriques mais désorganisés.

Rayons de courbure (cm) sur substrat de Kapton:



Épaisseurs relatives sur substrat de silicium:

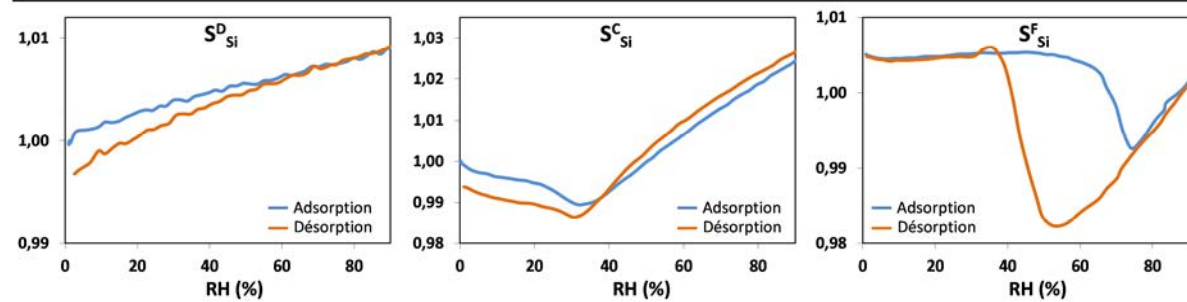


Figure IV.8. Evolution des rayons de courbure des films S_K^D , S_K^C et S_K^F déposés sur substrat de Kapton et des épaisseurs relatives des films S_{Si}^D , S_{Si}^C et S_{Si}^F déposés sur substrat de silicium.

Tandis qu'on observe une augmentation linéaire du rayon de courbure pour le film S_K^D avec des rayons de courbure allant de $R(S_K^D) = 4,9 \pm 0,3$ cm à $R(S_K^D) = 5,8 \pm 0,3$ cm pour des humidités de RH = 10% et RH = 86% respectivement, en présence de films mésoporeux l'évolution des rayons de courbure se décompose en plusieurs étapes. En effet, pour le film mésoporeux à base de CTAB (S_K^C), on observe une augmentation linéaire du rayon de courbure à l'adsorption pour $5\% \leq RH \leq 25\%$ et $45\% \leq RH \leq 83\%$ et réciproquement une diminution linéaire à la désorption. Lorsque $25\% \leq RH \leq 45\%$, l'évolution linéaire de la courbure des films de Kapton cesse, la valeur de R se stabilise à l'adsorption et atteint même un minimum local à la désorption pour RH = 40%. Cette différence entre les films S_K^D , S_K^C est sans aucun doute imputable à la présence de mésopores. On observe une tendance semblable pour S_K^F qui sera discutée plus en détail par la suite.

Dans le cas de S_{Si}^D , le film de silice est uniquement microporeux, le film ne subit pas de contraction capillaire comme on peut le voir en Figure IV.8 contrairement à S_{Si}^F et S_{Si}^C . Et on n'observe donc pas de rupture dans l'évolution des courbures. On note plutôt une relaxation réversible des contraintes au sein du film qui se manifeste par une légère augmentation de son épaisseur (environ 1 nm en valeur absolue) sur substrat dur à haute humidité.

Le gonflement issu de la relaxation élastique partielle du film avec l'augmentation de l'humidité induit une contrainte en compression qui vient contrebalancer, en partie, la contrainte résiduelle en tension présente au sein du film mince, donnant sur substrat souple une diminution de la courbure du système substrat/film à haute humidité.

Ce même mécanisme de relaxation du film est observable pour S_{Si}^C après l'étape de contraction capillaire à l'adsorption pour RH > 45%. Dans la Figure IV.9 sont reportées les variations d'épaisseur de film par rapport à la variation de contrainte résiduelle (σ_f) calculée par l'équation de Stoney pour S_K^D et S_K^C à $10\% \leq RH \leq 86\%$ et $45\% \leq RH \leq 83\%$ respectivement. On remarque une relation linéaire qui

semble indiquer que seule la compression induite par gonflement des films est responsable de la diminution de la contrainte globale des films.

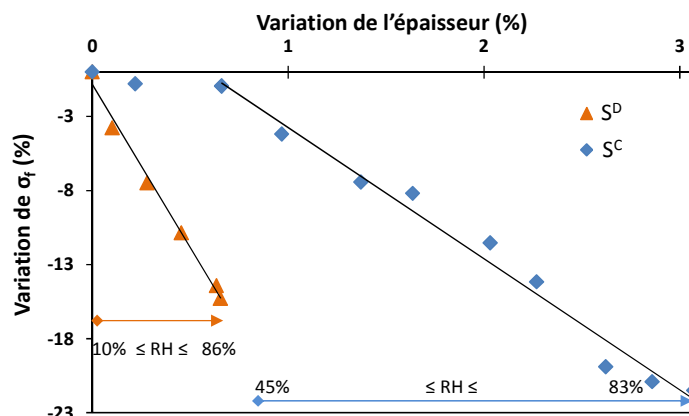


Figure IV.9. Evolution de la contrainte dans le plan des films minces S^D et S^C sur Kapton en fonction de la variation d'épaisseur des mêmes films sur silicium pour des gammes d'humidité de $10\% \leq RH \leq 86\%$ et $45\% \leq RH \leq 83\%$ respectivement.

Toutefois en présence de mésopores, le mécanisme de relaxation des contraintes résiduelles se complexifie.

Lorsque l'on compare l'évolution de R pour des films S^C_K déposés sur Kapton avec l'évolution des épaisseurs relatives de ces mêmes films minces déposés sur silicium, en considérant en première approximation que les comportements à l'interface sont identiques pour les deux substrats, on remarque que la zone $25\% \leq RH \leq 45\%$ (zone où les valeurs de R sont quasi constantes correspond lors des étapes de montée et descente en humidité à l'adsorption et à la désorption capillaire dans les mésopores de S^C_K respectivement. Le remplissage capillaire de mésopores est connu pour entraîner une contraction capillaire du film dans la direction perpendiculaire au substrat dur comme indiqué en Figure IV.8 avec une diminution de l'épaisseur du film déposé sur silicium.

Les modules d'Young du Kapton et du silicium sont de 2,5 GPa et 140 GPa à température ambiante respectivement.¹⁸⁷ Le substrat de polymide étant beaucoup plus souple que le substrat de silicium, il est donc beaucoup plus sensible au stress capillaire subi par le film mince mésoporeux qui est transmis en partie au substrat.

En effet, à l'adsorption capillaire il se forme des interfaces air/eau dans les pores avec des rayons de courbure négatifs qui engendrent localement des pressions négatives (loi de Laplace) qui sont responsables de la contraction capillaire. Ce stress capillaire qui est contraint par l'adhérence du film au substrat a une composante parallèle minoritaire et une composante perpendiculaire majoritaire par rapport au substrat. Cela a pour effet de générer une contrainte mécanique capillaire similaire à une contrainte en tension. Cette nouvelle contrainte mécanique temporaire vient très certainement s'opposer à la relaxation de la contrainte résiduelle du film mésoporeux induite au cours du traitement thermique à l'adsorption, expliquant le plateau au cours de l'évolution du rayon de courbure en fonction de l'humidité de S^C_K . Cette contrainte capillaire disparaît ensuite, lorsque les pores sont remplis d'eau et réapparaît à la désorption capillaire.

Dans le cas du film mésoporeux de F127 (S^F_K) comme pour S^C_K , on observe une évolution de R en plusieurs étapes. Les valeurs de R augmentent pour $7\% \leq RH \leq 50\%$ et $RH > 70\%$, tandis qu'elles sont

relativement stables pour $50\% \leq RH \leq 70\%$ lors de la montée en humidité. A la désorption, les valeurs de R pour S_K^F n'empruntent pas le même chemin qu'à l'adsorption, le plateau observé suite à l'apparition du stress capillaire à l'adsorption capillaire est remplacé à la désorption capillaire par un minimum local significatif de R . Contrairement à S_{Si}^C , le film mésoporeux de F127 possède une hystérèse lors de l'isotherme d'adsorption et désorption d'eau (Figure IV.3) visible aussi lors de la mesure de l'épaisseur relative du film sur silicium (S_{Si}^F) en Figure IV.8. La contraction capillaire à la désorption est de 4 nm en valeur absolue alors qu'elle n'est que de 2 nm lors de l'adsorption. La contrainte capillaire produite à l'adsorption capillaire, comme on l'a vu précédemment pour S_K^C , s'oppose à la relaxation des contraintes résiduelles du film mince lors de l'étape d'adsorption et semble s'équilibrer comme le laisse penser le plateau de valeurs de R pour $50\% \leq RH \leq 70\%$. Lors de la diminution de l'humidité relative, le stress capillaire généré à la désorption par la courbure négative des interfaces air/eau dans la porosité s'additionne à l'augmentation de la contrainte résiduelle induite aussi par la baisse d'humidité. La somme des deux a pour effet une diminution drastique de R et crée un minimum local. Ensuite les valeurs de R reviennent à l'équilibre lorsque les contraintes capillaires sont relaxées suite à la désorption totale de l'eau. Notons aussi que dans le cas du F127, les changements de pente des valeurs de R ne coïncident plus exactement avec les contractions capillaires observées en ellipsométrie porosimétrie environnementale pour le film mince déposé sur silicium. Il semble que l'approximation des interfaces et des transferts de contraintes identiques entre le film et les différents substrats arrive à sa limite dans ce cas.

Enfin, il existe des gammes d'humidité relative, $5\% \leq RH \leq 30\%$ et $7\% \leq RH \leq 50\%$, $70\% \leq RH \leq 85\%$ pour les films S_K^C et S_K^F respectivement, où l'on observe une augmentation du rayon de courbure signifiant une relaxation de contraintes sans noter en parallèle un gonflement de ces films lorsqu'ils sont déposés sur silicium ou bien une contraction capillaire. Ce phénomène peut être attribué au module élastique des films mésoporeux. En effet, le module d'Young considéré comme constant, notamment dans l'équation de Stoney, est susceptible d'évoluer fortement en fonction de l'humidité. Blanc *et al.*¹⁸⁸ ont montré en combinant l'ellipsométrie porosimétrie environnementale et l'analyse d'onde Love que le module Young d'un film mince d'oxyde de titane poreux diminue en présence d'eau et chute jusqu'à un tiers de sa valeur en atmosphère sèche lors de la désorption capillaire. Il est tout à fait envisageable qu'un scénario similaire s'applique aux films minces de silice mésoporeux, les variations de module élastique étant alors un paramètre supplémentaire à prendre en compte pour la réponse de la courbure du substrat de polyimide selon l'humidité.

Dans le tableau IV.1, les valeurs moyennes à l'adsorption et la désorption des pentes tirées de l'évolution de rayons de courbure de films S_K^D , S_K^C et S_K^F sont regroupées pour différentes gammes d'humidité à température ambiante hors domaine de contraction capillaire. On observe pour tous les films des vitesses d'évolution de contrainte dans le plan du substrat identiques d'environ $0,01 \text{ cm.}\%^{-1}$ d'humidité avant l'adsorption capillaire et après la désorption capillaire. Il semble que l'adsorption d'eau dans la microporosité des films permet de manière réversible la relaxation partielle de contraintes élastiques présentes dans la structure de silice mésoporeuse. Pour les films mésoporeux, les vitesses d'augmentation des rayons de courbure après adsorption capillaire ou de réduction de rayon avant désorption capillaire sont de $0,05 \text{ cm.}\%^{-1}$ et $0,07 \text{ cm.}\%^{-1}$ d'humidité pour S_K^C et S_K^F respectivement. La présence de mésoporosité accentue à la fois l'amplitude et la vitesse des changements de rayons de courbure pour les films.

Tableau IV.1. Valeurs des pentes issues de la variation des rayons de courbure en fonction de la gamme d'humidité relative pour les films S_K^D , S_K^C et S_K^F .

	S_K^D	S_K^C	S_K^F
Pente 1 (cm.% ⁻¹)	0,01 (10% ≤ RH ≤ 86%)	0,02 (5% ≤ RH ≤ 30%)	0,01 (7% ≤ RH ≤ 50%)
Pente 2 (cm.% ⁻¹)	-	0,05 (45% ≤ RH ≤ 83%)	0,07 (70% ≤ RH ≤ 85%)
Amplitude (cm)	1 ± 0,3	2,5 ± 0,3	1,7 ± 0,3

IV.1.D. CONCLUSION

La contrainte longitudinale dans le plan appliquée par un film mince de silice déposé sur un substrat souple lors sa condensation par traitement thermique impose une courbure qui varie ensuite en fonction de l'humidité relative de l'atmosphère. La variation de courbure du substrat de Kapton est liée à la contrainte en tension à laquelle il est soumis. La modification de cette contrainte, liée au taux d'humidité est assez complexe et fait intervenir à la fois la relaxation de stress élastiques emmagasinés par le film inorganique lors du traitement thermique, le gonflement du film qui crée une contrainte en compression sur le substrat mais aussi les contraintes capillaires induites par l'adsorption et désorption capillaire pour les films mésoporeux ainsi que la très probable variation du module d'Young du réseau de silice amorphe. Ces premiers résultats mettent en évidence le potentiel des matériaux inorganiques pour la mise en forme d'actuateurs ou de détecteurs. Toutefois, il reste nécessaire d'étudier plus en profondeur ces systèmes, notamment par ellipsométrie porosimétrie environnementale, analyse de la propagation d'onde de Love et tests mécaniques pour déterminer les contributions des phénomènes mentionnés précédemment afin d'optimiser les paramètres chimiques et structuraux des films pour adapter le comportement des films en fonction de l'humidité selon les applications.

IV.2. Synthèse de couches minces de quartz nanostructurées

Récemment Carretero *et al.*¹⁸⁹ ont décrit la formation de films minces macroporeux, mésoporeux et dense de quartz polycristallin épitaxié sur substrat de silicium (100). Cette synthèse tire avantage de la chimie sol gel pour former par ségrégation de phase induite par évaporation (macropores) ou auto-assemblage de micelles induit par évaporation (mésopores) des films minces de gel de silice structurés. Selon le rayon de courbure des pores R , après cristallisation par traitement thermique, les films minces de quartz possèdent soit la structure poreuse initiale du gel ($R > 40$ nm), soit une structure dense ($R < 40$ nm). La cristallisation du quartz s'opère en présence d'agents vitrifiants, Ba^{2+} ou Sr^{2+} , à haute température (900°C – 1000°C) et atmosphère ambiante. La distribution homogène des cations Ba^{2+} ou Sr^{2+} dans la matrice de silice permet de diminuer sa température de fusion, promeut une dévitrification à plus basse température et facilite aussi la diffusion d'oxygène. L'orientation cristallographique du substrat de silicium [Si(100)] induit la sélection unique du polymorphe de α -quartz et contrôle la taille des cristallites et leur orientation. Cette voie de synthèse offre pour la première fois l'opportunité de fabriquer des films minces de quartz nanostructurés et piézoélectriques.

En collaboration avec Dr. Guilhem Larrieu du LAAS-CNRS, Toulouse, nous avons travaillé à adapter cette synthèse à l'élaboration de films minces piézoélectriques supportés sur nanofils de silicium.

IV.2.A. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE COUCHES MINCES DE QUARTZ SUPPORTÉES SUR NANOFILS DE SILICIUM

Synthèse de films de quartz supportés

La synthèse des films de quartz supportés sur nanofils de silicium se décompose en trois étapes. Tout d'abord, une couche de silice mésoporeuse est déposée à la surface des nanofils de silicium, ensuite la porosité est imprégnée par une solution contenant le catalyseur de strontium avant d'être traitée thermiquement.

- Les films mésoporeux de silice ont été préparés par auto-assemblage de micelles induit par évaporation (EISA)¹⁹ à partir d'une solution composée de TEOS/Brij 56/HCl/H₂O/EtOH avec des ratios molaires de 1:0,05:0,7:5:25 respectivement.

Le TEOS est tout d'abord solubilisé dans un mélange composé de l'éthanol, l'acide chlorhydrique à 37 wt% et l'eau avant addition du copolymère à bloc. La solution est ensuite mise sous agitation au moins 4h à température ambiante avant d'être utilisée. Les films de silice poreux ont été préparés sur nanofils de silicium, obtenus par gravure ionique d'un wafer de silicium (100), par dip coating à température et atmosphère ambiante avec une vitesse de retrait constante de 1,5 mm.s⁻¹. Après dépôt, les films sont calcinés à une température de 450°C pendant 10 min.

- Les films mésoporeux de silice sont imprégnés par une solution aqueuse de $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ à 1 mol.L⁻¹ par dip coating à température et atmosphère ambiante avec une vitesse de retrait constante de 1 mm.s⁻¹. Les films subissent ensuite un traitement thermique à 1000°C pendant 5h avec une rampe de température de 3°C.min⁻¹ à atmosphère ambiante. Enfin, les films sont

nettoyés par lavage dans une solution d'acide nitrique concentrée pour éliminer l'agent vitrifiant.

Observation en microscopie électronique et caractérisation DRX

En Figure IV.10 sont regroupées les images de microscopie électronique à balayage (MEB) (cf. annexe) des nanofils de silicium synthétisés par gravure ionique d'un wafer de silicium (100) au LAAS. Les nanofils ont tous une hauteur d'environ 3,5 μm et des diamètres compris entre 150 nm et 2,7 μm (Figure IV.10.b, c, d et e). Notons que, lors de la synthèse, la distance entre nanofils est fixée soit à 2 μm , soit à 5 μm . Les nanofils forment des réseaux linéaires ou carrés composés de 4*4 ou 10*10 nanofils, Figure IV.10.a et b.

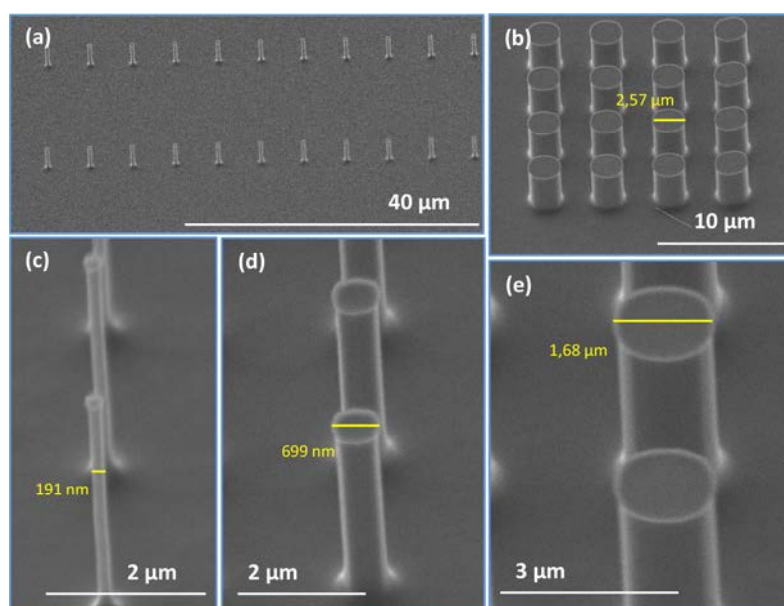


Figure IV.10. Clichés de MEB des nanofils de silicium obtenus par gravure ionique : (a) réseau linéaire, (b) réseau carré 4*4. (c), (d) et (e) les nanofils avec des diamètres compris entre 191 nm et 2,57 μm .

Après dépôt de la couche de silice mésoporeuse, son imprégnation par le strontium et le traitement thermique à 1000°C, on remarque, pour le diamètre le plus petit de nanofils de 150 nm, un effondrement systématique des structures colonnaires comme indiqué en Figure IV.11.a. Il est probable que les contraintes capillaires engendrées durant l'évaporation des solvants lors de l'étape de dépôt de la couche sol gel ou lors de l'imprégnation par la solution aqueuse d'ions Sr^{2+} entraînent la fracture des nanofils les plus fins comme le montre les cassures à leurs bases en Figure IV.11.b. On observe le même phénomène pour les nanofils de 250 nm de diamètre d'une périodicité de 2 μm en Figure IV.11.b.

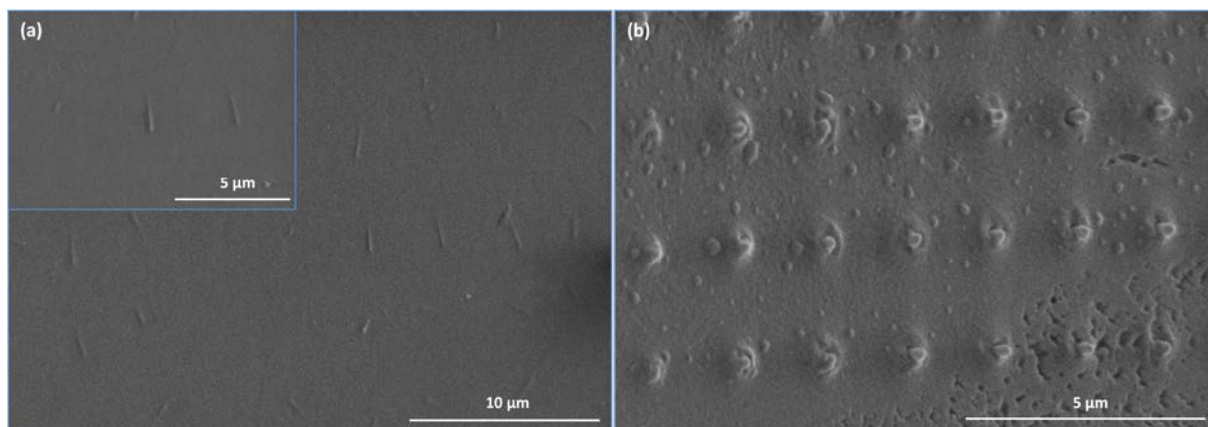


Figure IV.11. Clichés de MEB des nanofils de silicium de (a) 150 nm et (b) 250 nm de diamètre après dépôt de la couche mésoporeuse de silice, imprégnation par l'agent vitrifiant et traitement thermique à 1000°C pendant 5 h.

Pour les structures colonnaires de diamètre 250 nm avec une périodicité de 5 µm ainsi que pour tous les diamètres supérieurs, on observe des nanofils intègres recouverts d'une couche de SiO_2 comme le montre la Figure IV.12. On note la présence de macro-domaines automorphes sur chacun des films qui possèdent des faces bien définies (cercles oranges). Ces domaines sont aussi visibles lors de la synthèse de couches planes de quartz, ils correspondent à une rupture du film polycristallin de quartz provoquée par la différence de coefficient d'expansion thermique et la différence de structure de maille entre le film de quartz et le substrat de silicium.¹⁸⁹ Ces premières observations de microscopie indiquent donc indirectement la présence de quartz.

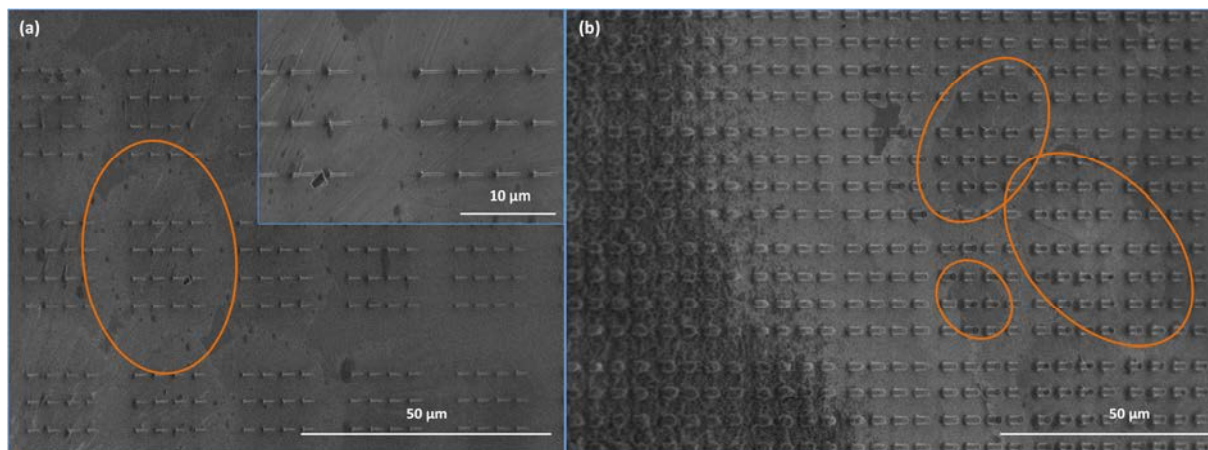


Figure IV.12. Clichés de MEB des nanofils de silicium de (a) 350 nm et (b) 1,7 µm de diamètre après dépôt de la couche mésoporeuse de silice, imprégnation par l'agent vitrifiant, traitement thermique et lavage dans l'acide nitrique concentré.

L'analyse en diffraction des rayons X (DRX) des films supportés sur nanofils de silicium après traitement thermique à 1000°C met en évidence les pics de diffraction des plans (100) et (200) du quartz alpha (fiche JCPDS : 01-089-8938) comme l'indique le diffractogramme donné en Figure IV.12. Les pics correspondants aux autres orientations du quartz ou aux polymorphes de silice n'apparaissent pas. Sont aussi présents les pics de diffraction caractéristiques du silicate de strontium alpha, $\alpha\text{-Sr}_3\text{Si}_3\text{O}_9$, (fiche JCPDS : 01-075-2281) à $2\theta = 25^\circ$, $2\theta = 21^\circ$, $2\theta = 26^\circ$ et $2\theta = 44^\circ$,

indiquant que le catalyseur qui agit comme un fondant de la silice cristallise lors du traitement thermique. Après lavage en milieu acide des films au cours duquel le strontium est éliminé (Figure IV.12), les pics diffraction du silicate de strontium alpha disparaissent et cela met en évidence à $2\theta = 26,5^\circ$ le pic de diffraction du plan (011) du quartz qui était masqué par la présence de silicate de strontium auparavant. Son intensité est relativement faible indiquant une faible proportion d'orientation (011). La présence du plan cristallin du quartz d'orientation (011) indique soit un défaut d'épitaxie, soit de façon plus probable la cristallisation de quartz non épitaxié sur les faces verticales circulaires des nanofils non orientées selon le plan (100).

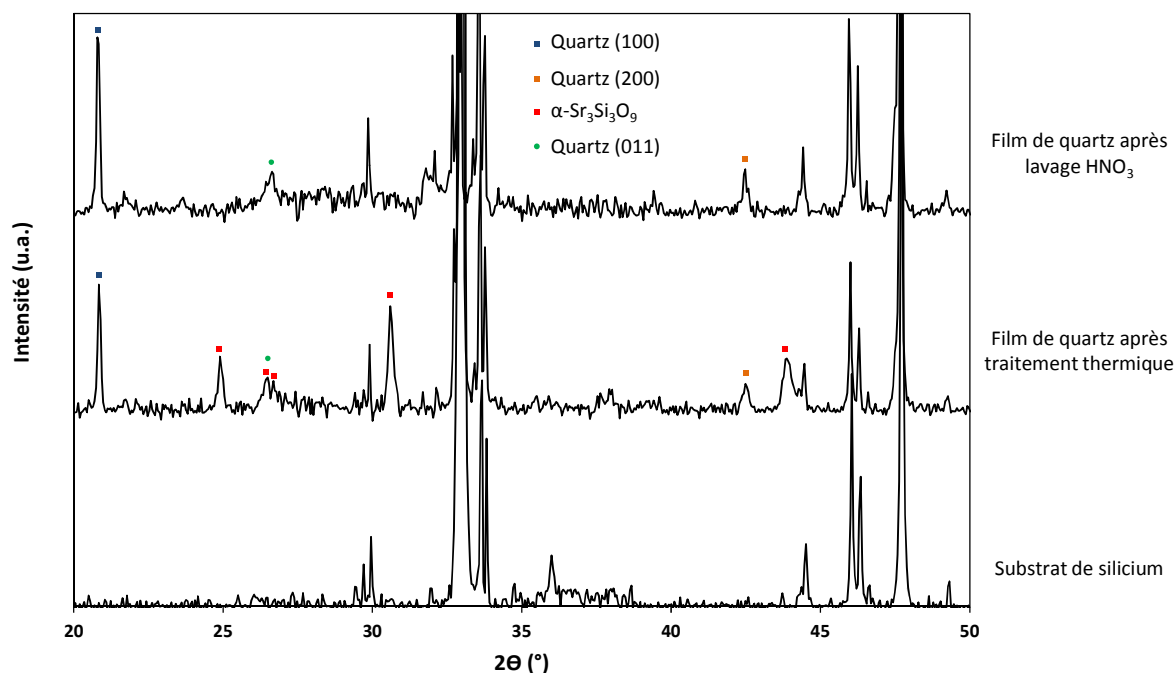


Figure IV.13. Diffractogrammes des rayons X des films déposés sur nanofils de silicium après traitement thermique et lavage dans une solution d'acide nitrique concentrée.

Si l'on revient sur la Figure IV.12.b, on observe un état de surface inhomogène après lavage en milieu acide. La méthode choisie d'imprégnation par une solution aqueuse de Sr^{2+} de la porosité provoque un dépôt inhomogène de sel de strontium à l'intérieur des réseaux de nanofils. En effet, lors de l'évaporation de l'eau, une partie du sel est concentrée entre les piliers à cause des forces capillaires. Ce surplus de strontium qui n'est pas utile pour la formation du quartz va cristalliser sous forme d'amas de silicate de strontium (Figure IV.13) et nécessite des temps d'immersion en solution d'acide nitrique concentrée assez longs pour l'éliminer entièrement, ce qui explique qu'il puisse encore en rester après lavage comme en Figure IV.12.b (zone sombre).

Une dernière caractérisation réalisée lors de cette première étude a consisté à réaliser des observations en microscopie électronique à balayage en coupe des nanofils traités après ablation par sonde ionique focalisée, les clichés sont regroupés en Figure IV.14. Au départ, avant imprégnation de l'agent vitrifiant, la couche de silice mésoporeuse déposée sur les nanofils possède une épaisseur homogène d'environ 50 nm.

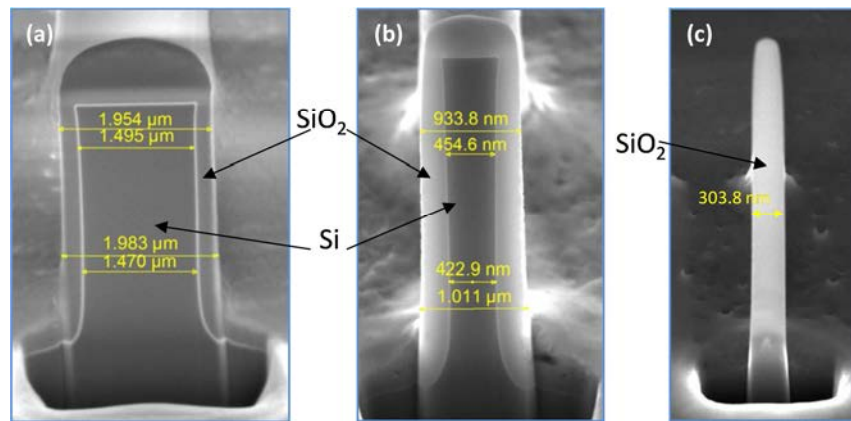


Figure IV.14. Clichés de MEB en coupe des nanofils de silicium de (a) 1,7 μm , (b) 700 nm et (c) 250 nm de diamètre usinés par sonde ionique focalisée après dépôt de la couche mésoporeuse de silice, imprégnation par l'agent vitrifiant, traitement thermique et lavage dans l'acide nitrique concentré.

On observe sur les clichés de microscopie en coupe que cette couche après traitement thermique et lavage acide est en moyenne de 300 nm pour la Figure IV.14. a et b. Pour les nanofils les plus fins (Figure IV.14.c), on n'observe plus la présence de silicium. Carretero *et al.*¹⁸⁹ ont mis en évidence que la croissance du quartz alpha a lieu à partir de l'interface silicium/ SiO_2 et que la diffusion d'oxygène par les mésopores jusqu'à l'interface est responsable de la croissance d'une sous-couche de quartz alpha dense à partir du substrat de silicium. Cette sous-couche peut atteindre une épaisseur de 300 nm après 5 h de traitement thermique à 1000°C, ce qui explique dans le cas des nanofils les plus fins la disparition du silicium remplacé, après oxydation, par SiO_2 .

IV.2.B. CONCLUSION

Au cours de ces premiers travaux ayant pour but de réaliser des couches de quartz supportées sur nanofils de silicium, nous avons montré que nous déposons de façon homogène un film de SiO_2 sur toute la surface des structures selon la méthode proposée par Carretero *et al.*¹⁸⁹. L'analyse DRX des échantillons met en évidence la présence des pics de diffraction correspondant à la phase de quartz alpha indiquant une croissance de cristaux en épitaxie avec le substrat de silicium. Cette étude doit être complétée dans le futur afin de confirmer les phases cristallographiques locales notamment à la base des nanofils et sur leur surface supérieure où l'on peut s'attendre à la présence de quartz alpha. La face circulaire verticale des nanofils ne présente pas l'orientation unique (100) *a contrario* des faces planes et ne peut sélectionner un polymorphe de SiO_2 , elle nécessite d'être étudiée tout d'abord pour vérifier qu'il y a bien cristallisation et le cas échéant quelle est la phase cristallographique. Pour cela, l'analyse de coupes en microscopie électronique à transmission sera utile. Enfin, les propriétés piézoélectriques pourront être étudiées par microscopie à force piézoélectrique.

III.3. Synthèse de films minces nanostructurés de titanate de baryum

Le titanate de baryum (BaTiO_3) est un matériau connu pour être ferroélectrique. Les matériaux ferroélectriques sont caractérisés par une polarisation spontanée commutable possédant les propriétés de piézoélectricité et pyroélectricité ainsi qu'une haute activité en optique non linéaire et un comportement diélectrique non linéaire.¹⁹⁰ Sous la forme de films minces, on les retrouve dans un très grand nombre d'objets commerciaux et ils sont encore en développement pour des applications tels que les mémoires non volatiles, les composants électroniques micro-ondes, les systèmes de micro-détection piézo et pyroélectriques ou encore les actuateurs.¹⁹¹

La synthèse de films ferroélectriques mésoporeux offre d'une part l'opportunité d'utiliser la porosité pour incorporer d'autres fonctionnalités, d'autre part la présence de pores permet de diminuer la permittivité diélectrique du matériau, d'augmenter ces propriétés piézoélectriques ou encore sa température de Curie.^{192,193} Dans le cas du BaTiO_3 auquel nous nous intéressons, plusieurs voies de synthèse de films poreux sont répertoriées dans la littérature. Une première consiste à utiliser une voie sol gel classique en utilisant des précurseurs moléculaires de baryum et de titane et l'auto-assemblage de micelles induit par évaporation afin de former après traitement thermique à haute température un film de BaTiO_3 poreux polycristallin.^{193,194} Une deuxième voie possible consiste en un traitement hydrothermal d'une surface d'oxyde de titane ou de titane métallique dans une solution aqueuse de Ba(OH)_2 à des températures comprises entre 200°C et 800°C.^{195,196} Les deux approches permettent la synthèse de films minces poreux de BaTiO_3 quadratique, la phase cubique n'étant pas ferroélectrique, avec des structures désordonnées et des tailles de pores mal définies.

Les deux méthodes mentionnées auparavant ont été étudiées avec le but de réaliser de manière simple la synthèse de films de BaTiO_3 mésoporeux avec des structure et taille de pores contrôlées.

IV.3.A. SYNTHÈSE HYDROTHERMALE DE FILMS MESOSTRUCTURES DE BaTiO_3

La synthèse hydrothermale de film de BaTiO_3 poreux contrairement à la synthèse de film dense est très peu décrite dans la littérature. Padture *et al.*¹⁹⁶ ont rapporté la synthèse de film poreux à partir de substrat de titane métallique dont la surface est anodisée sous forme de nanotubes et ensuite traitée en solution aqueuse Ba(OH)_2 à 200°C pour donner au final un film de titanate de baryum dont la structure poreuse garde partiellement la forme de nanotube initiale. Afin d'étendre la méthode à d'autres substrats, nous avons réalisé le traitement hydrothermal en solution aqueuse de Ba(OH)_2 de films structurés d'oxyde de titane par voie sol gel.

Synthèse de films de BaTiO_3 par voie hydrothermale

Lors d'une première étape, des films mésoporeux de TiO_2 et des nano-cratères de TiO_2 ont été synthétisés par auto-assemblage de micelles induit par évaporation (EISA) avec comme agent structurant les copolymères à bloc Pluronic F127 et PB-PEO 2325 [Polybutadiène($D_p=640$)-Polyoxyde d'éthylène ($D_p=989$)] fournis par Polymer Sources.^{197,198}

- Les films mésoporeux d'oxyde de titane à base de F127 sont nommés « T^M ». Ils ont été préparés à partir d'une solution composée de TiCl₄/EtOH/H₂O/F127 avec des ratios molaires de 1:40:5:0,008 respectivement.

Le TiCl₄ est tout d'abord introduit dans l'éthanol refroidi par un bain de glace. Ensuite, l'eau et le F127 sont ajoutés. La solution est ensuite mise sous agitation au moins 2 h à température ambiante avant d'être utilisée.

- Les films de nano-cratères de TiO₂ à base de PB-PEO 2325 sont nommés « T^C ». Ils ont été obtenus à partir d'une solution composée de TiCl₄/EtOH/H₂O/PB-PEO 2325 avec des ratios molaires de 1:323:43:0,00077 respectivement.

Le PB-PEO 2325 est tout d'abord introduit dans un mélange d'éthanol et d'eau et mis sous agitation à 70°C afin de le dissoudre. Ensuite, un mélange de TiCl₄ et d'éthanol préparé dans un bain de glace est ajouté. La solution est ensuite mise sous agitation au moins 2 h à température ambiante avant d'être utilisée.

Les films de TiO₂ mésostructurés ont été préparés sur substrat de silicium et d'alumine par dip coating à température et atmosphère ambiantes avec une vitesse de retrait constante de 1,5 mm.s⁻¹ et 0,005 mm.s⁻¹ pour T^M et T^C respectivement. Après dépôt, les films sont calcinés à une température de 500°C pendant 20 min. Ensuite dans un récipient hermétique, ils sont immergés dans une solution aqueuse composée de 5 g de Ba(OH)₂, 8H₂O dissout dans 25 g d'eau (pH = 14) dégazée à l'azote pour éliminer le CO₂ dissout et portée à 90°C pendant 1 nuit. Après le traitement hydrothermal, les échantillons sont lavés avec une solution aqueuse d'acide acétique afin d'éliminer les cristaux de BaCO₃ éventuellement présents.

Caractérisation des films de BaTiO₃ obtenus par voie hydrothermale

Le dépôt des couches d'oxyde de titane T^M et T^C suivi d'un traitement thermique à 500°C pendant 20 min sur substrat de silicium et d'alumine entraîne la cristallisation de la phase anatase de l'oxyde de titane comme indiqué (carré rouge) sur les diffractogrammes de rayons X en Figure IV.15.

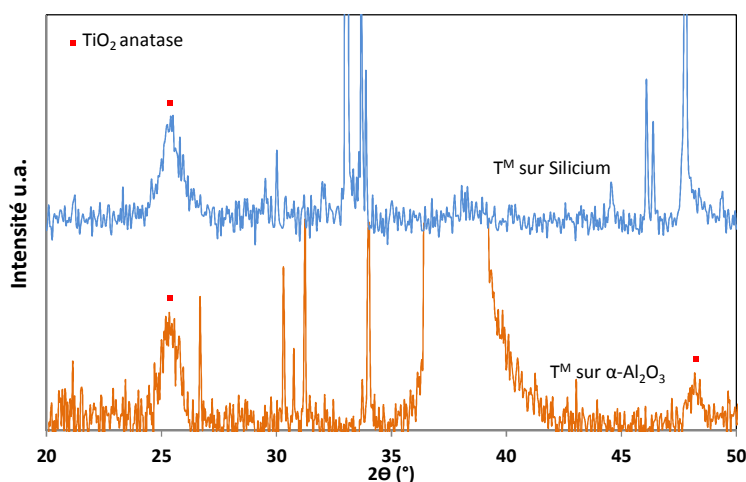


Figure IV.15. Diffractogrammes des rayons X des couches T^M sur substrat de silicium et d'alumine (α-Al₂O₃). Les pics d'anatase sont indiqués par une marque rouge. Les pics tronqués appartiennent aux substrats.

Lors du traitement hydrothermal des couches T^M et T^C , on observe sur substrat de silicium, contrairement au substrat d'alumine, la délamination des couches d'oxyde de titane. En surface des substrats de silicium se trouve une couche de silice native (< 20 nm) due à l'oxydation du substrat par l'oxygène de l'air. La silice étant fortement sensible à la dissolution en milieu aqueux basique, lorsqu'elle entre en contact avec la solution aqueuse de $Ba(OH)_2$ elle est dissoute et entraîne la délamination de la couche supérieure de TiO_2 . Par la suite nous ne discuterons que des films T^M et T^C déposés sur alumine ou alumine platinée.

Les clichés de microscopie électronique à balayage à émission de champ (FEG-SEM) en Figure IV.16.a et c montrent les films T^M obtenus après traitement thermique. Les films d'anatase ont une épaisseur moyenne de 130 nm avec une porosité de 42% mesurée par ellipsométrie porosimétrie environnementale et des tailles moyennes de particules d'anatase de 10 nm. Après traitement à $90^\circ C$ pendant 1 nuit dans une solution à $0,1 \text{ g.mL}^{-1}$ en $Ba(OH)_2$ à $pH = 14$, on observe en Figure IV.16.b des agrégats d'une taille moyenne de 130 nm. L'analyse DRX (insert) indique qu'il s'agit de $BaTiO_3$, néanmoins cette analyse ne permet pas d'affirmer s'il s'agit de la phase cubique ou quadratique ou d'un mélange avec certitude contrairement à des analyses RAMAN qui sont en cours de réalisation.¹⁹⁹ L'absence de pics de diffraction relatifs à l'anatase indique que la totalité du TiO_2 a été convertie en titanate de baryum.

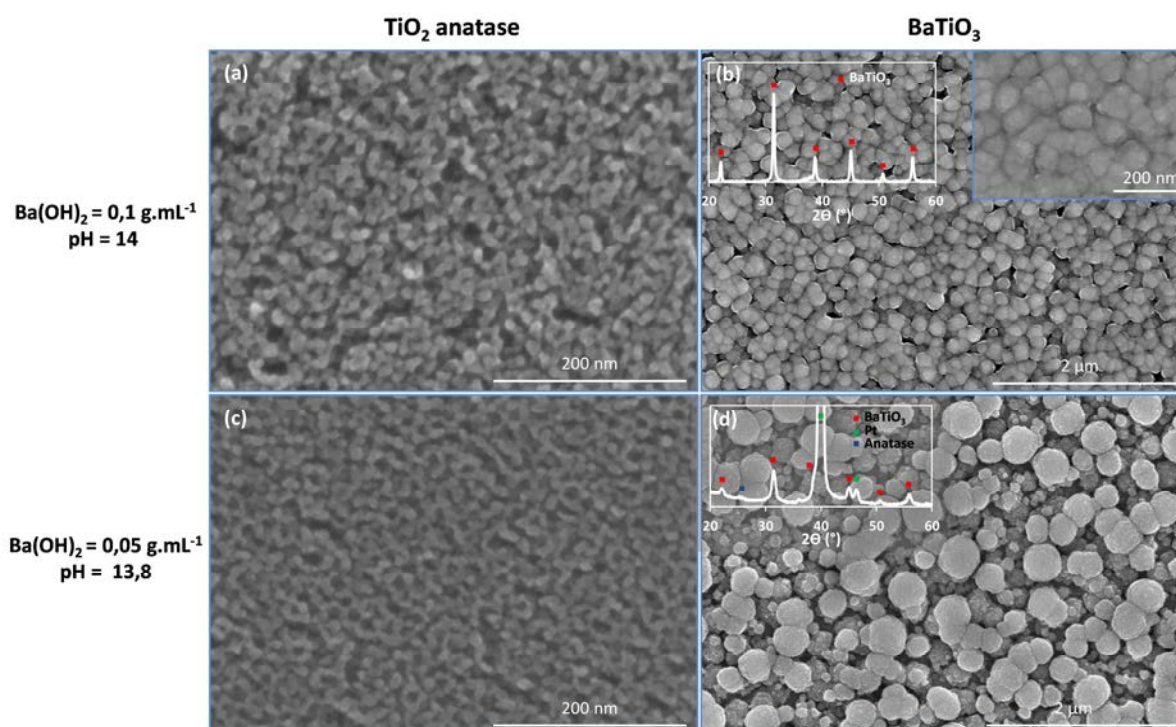


Figure IV.16. Clichés de FEG-SEM d'un film T^M sur alumine avant (a, c) et après (b, d) traitement hydrothermal dans des solutions de $Ba(OH)_2$ à $0,1 \text{ g.mL}^{-1}$ et $0,05 \text{ g.mL}^{-1}$ avec en insert les diffractogrammes des rayons X des films correspondants.

Pour une concentration en $Ba(OH)_2$ de moitié ($0,05 \text{ g.mL}^{-1}$), le cliché de microscopie en Figure IV.16.d montre la formation d'agrégats de taille plus importante pouvant atteindre 400 nm. Le diffractogramme des rayons X en insert montre la présence de $BaTiO_3$, de platine et aussi des traces de d'oxyde de titane en phase anatase pour $2\theta = 25^\circ$. Il semble que la diminution de la concentration

en ions baryum dans la solution ainsi qu'un pH légèrement plus faible ralentisse la cinétique de réaction de Ba^{2+} avec TiO_2 .

En Figure IV.17 sont regroupés les clichés de SEM-FEG de films T^{C} d'une épaisseur de 20 nm. On observe la formation d'une couche de nano-cratères de TiO_2 cristallisé comme en atteste la présence de grains de diamètre moyen de 10 nm (Figure IV.17.a). La faible quantité de matière déposée sur le substrat d'alumine ne permet pas de confirmer par DRX la présence d'anatase. En Figure IV.17.b, c et d sont rassemblés les clichés de la surface des nano-cratères d'anatase pour différents temps de traitement hydrothermal dans une solution aqueuse de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ à $0,1 \text{ g.mL}^{-1}$. Après 30 min, il y a apparition d'agrégats épars d'environ 60 nm qui sont très vraisemblablement composés de BaTiO_3 . Ces agrégats continuent ensuite leur croissance avec des tailles moyennes de 110 nm et 170 nm pour 3 h et 6 h de traitement respectivement, en parallèle les nano-cratères d'oxyde de titane disparaissent progressivement, dissouts par attaque hydrolytique et précipitation sous forme de titanate de baryum.

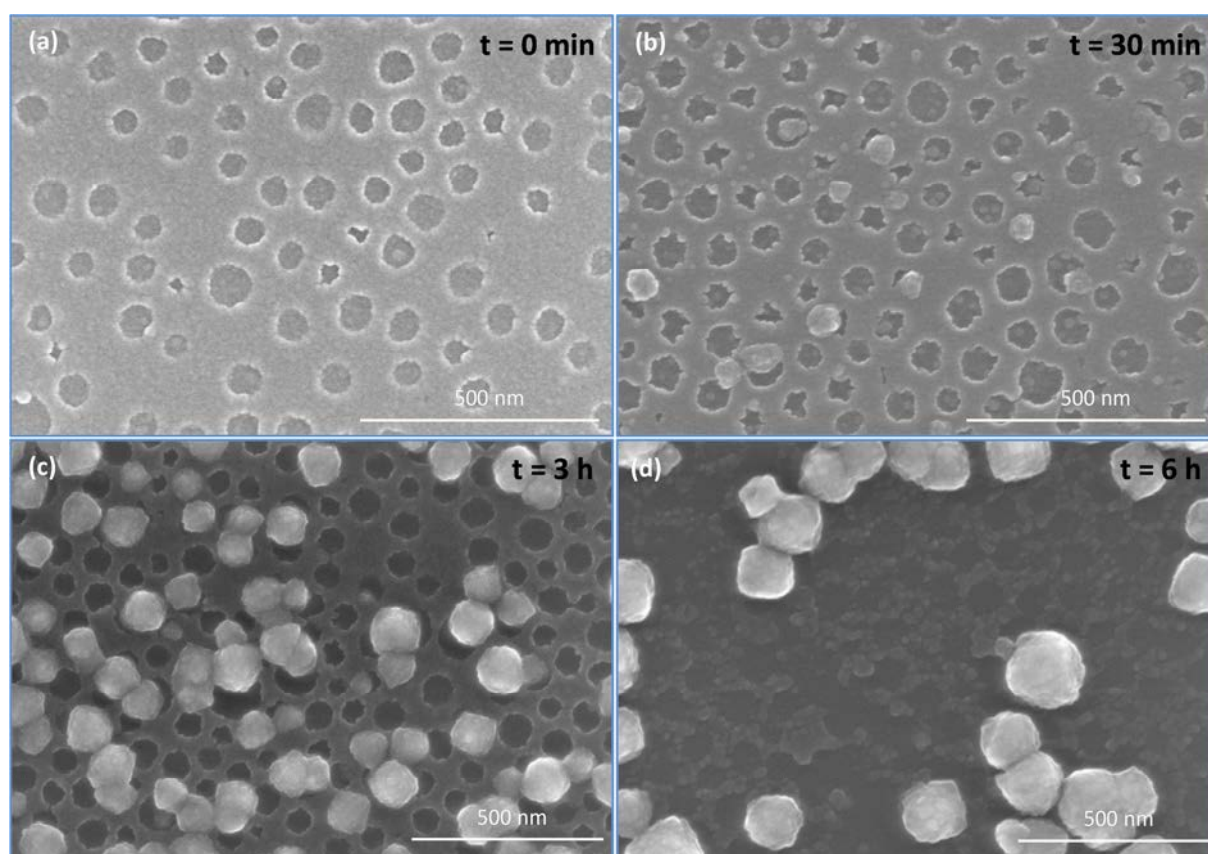


Figure IV.17. Clichés de microscopie électronique à balayage à émission de champ d'un film T^{C} sur alumine pour différents temps de traitement hydrothermal : $t = 0 \text{ min}$, $t = 30 \text{ min}$, $t = 3 \text{ h}$ et $t = 6 \text{ h}$ pour (a), (b), (c) et (d) respectivement dans une solution aqueuse de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ à $0,1 \text{ g.mL}^{-1}$.

Dans la littérature sont décrits deux principaux mécanismes de formation de particules de BaTiO_3 par voie hydrothermale qui peuvent être étendus à la synthèse de films poreux. Le premier est un modèle de transformation *in situ*, considérant que la surface de l'oxyde de titane réagit avec le baryum dissout en solution et forme une couche continue de BaTiO_3 au travers de laquelle le baryum doit ensuite diffuser pour continuer la réaction avec le TiO_2 jusqu'à épuisement de l'oxyde ou de

Ba^{2+} .²⁰⁰ Le second fait appelle à un mécanisme de dissolution-précipitation dans lequel, pour un oxyde de titane anhydre, la liaison Ti-O doit être tout d'abord clivée par une attaque hydrolytique afin de former un complexe d'hydroxyde de titane ($\text{Ti}(\text{OH})_x^{4-x}$) soluble dans le milieu et capable de réagir avec les ions ou complexes de baryum (Ba^{2+} , BaOH^+) en solution pour donner le précipité de BaTiO_3 .²⁰¹

Notons que l'utilisation de titane amorphe hydraté donne des cinétiques de transformation plus rapides.¹⁹⁹ Dans notre cas, le traitement thermique permet de calciner le porogène, de libérer la porosité pour augmenter la surface de matériau susceptible de réagir mais entraîne la perte d'hydratation du matériau et sa cristallisation. Toutefois, un test réalisé sur un film calciné à 130°C pendant 1 h a mis en évidence l'absence de réaction du film face au traitement hydrothermal. Il est possible que la présence d'ions chlorures résiduels introduits lors de l'utilisation du précurseur de titane (TiCl_4) inhibe l'action des ions baryum par précipitation du sel de BaCl_2 très peu soluble en milieu aqueux.

L'observation des différents clichés de microscopie électronique met clairement en lumière un mécanisme de dissolution-précipitation avec diffusion des espèces solubles dans le milieu. En Figure IV.16.b et d pour les films T^{M} , on observe dans le cas où la solution est la plus concentrée (b) une conversion complète de l'oxyde de titane en BaTiO_3 et la formation d'agrégats de plus petite taille que lorsque la concentration en ion baryum est plus faible (d). Il est probable, dans le cas d'une forte concentration en Ba^{2+} combinée avec une grande surface spécifique de TiO_2 (film mésoporeux) capable de générer une quantité importante d'espèces de titane soluble dans le milieu, qu'il y ait une sursaturation locale à la surface du film générant une forte nucléation hétérogène de BaTiO_3 à la surface du TiO_2 au niveau des défauts cristallographiques. On n'observe pas la formation de particules dans le milieu liquide qui pourrait indiquer la présence d'un processus de croissance homogène. Pour une solution de concentration plus faible en baryum, la nucléation hétérogène est moins importante du fait d'une sursaturation plus faible, ce qui permet probablement une diffusion des espèces solubles plus importante et la croissance d'agrégats de plus grande taille. L'utilisation des nano-cratères de TiO_2 comme source de titane (Figure IV.17) donne aussi la formation d'agrégats épars malgré une concentration importante en baryum ($\text{Ba}(\text{OH})_2$ à 0,1 g.mL⁻¹). Dans ce cas d'agrégats, ce n'est plus la concentration en baryum mais celle en espèce de titane soluble qui est limitante. En effet, la surface spécifique des films de nano-cratères est beaucoup plus faible que celle des films mésoporeux.

Enfin, au vu de ces premières expériences on note que le mécanisme de dissolution-précipitation nécessite d'être optimisé pour éviter la formation d'agrégats de titanate de baryum de grande taille et la perte de la structure mésoporeuse. Plusieurs voies sont envisageables, comme maintenir artificiellement par ajouts externes de précurseur de titane une forte concentration d'espèce Ti^{4+} afin de limiter la diffusion des espèces solubles et les mécanismes de croissance des cristaux. Le pH et la nature de la couche de titane sont aussi des paramètres importants à prendre en compte pour gérer les cinétiques de dissolution et la solubilité des espèces de titane. On peut aussi envisager l'utilisation de chélatants organiques pour maîtriser les cinétiques de croissance et la forme des cristaux. Enfin, privilégier un mécanisme de transformation *in situ* mentionné précédemment pourrait s'avérer intéressant afin de garder la mésostructure initiale du film.

IV.3.B. SYNTHÈSE SOL GEL DE FILMS MESOSTRUCTURES DE BaTiO_3

Tout comme la voie hydrothermale, on retrouve peu de travaux traitant de la synthèse de films de BaTiO_3 poreux par voie sol gel classique utilisant des agents structurants organiques. Suzuki *et al.* et Ferreira *et al.* utilisent la formation de micelles induites par évaporation pour créer des gels structurés hybrides qu'ils calcinent ensuite à des températures supérieures à 600°C afin de cristalliser le titanate de baryum.^{193,194} Lors de la cristallisation, le réseau poreux inorganique subit une forte réorganisation qui mène à sa densification. Pour contrer ce phénomène, l'utilisation de copolymère à bloc à fort poids moléculaire permet la création de gel avec des pores de taille relativement importante, la cristallisation des films ne comblant que partiellement cette porosité. Néanmoins, ce type de copolymères reste relativement onéreux. Une autre solution consiste à réaliser un traitement thermique flash après condensation du réseau poreux à faible température pour éviter une croissance trop importante des cristallites et la diffusion solide du matériau.

Nous avons voulu montrer qu'il était possible de réaliser des films minces mésoporeux de BaTiO_3 par voie sol gel à l'aide d'un copolymère à bloc commercial très répandu et peu coûteux en contrôlant uniquement la composition de l'atmosphère lors de l'étape de traitement thermique. En effet, en réalisant un traitement thermique en atmosphère inerte le copolymère à bloc n'est pas calciné par oxydation thermique et est susceptible d'être transformé en carbone.²⁰² Il reste donc présent au sein du film lors de la cristallisation du BaTiO_3 et oriente cette cristallisation dans la direction du film mésostructuré.

Synthèse de films de BaTiO_3 par voie sol gel thermique

Le système étudié est un film mésoporeux de BaTiO_3 nommé T^{MT} . Ce film a été synthétisé par auto-assemblage de micelles induit par évaporation (EISA)¹⁹ à l'aide d'un copolymère à bloc :

- Les films T^{MT} sont obtenus à partir d'une solution composée de $\text{Ba}(\text{OH})_2$, $\text{H}_2\text{O}/\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4/\text{CH}_3\text{COOH}/\text{Acétylacétone}/\text{EtOH}/\text{F127}$ avec des ratios molaires de 1:1:21:0,75:41:0,004 respectivement.

L'hydroxyde de baryum monohydraté est tout d'abord dissout dans l'acide acétique, ensuite l'isopropoxyde de titane, l'acétylacétone, l'éthanol et le F127 sont ajoutés. La solution est ensuite mise sous agitation au moins 4 h à température ambiante avant d'être utilisée.

Les films ont été préparés sur substrat de silicium par dip coating à température ambiante et atmosphère sèche soit une humidité relative inférieure à 10%, avec une vitesse de retrait constante de 3 mm.s^{-1} . Le film est mis à mûrir dans une atmosphère à 75% d'humidité pendant 5 min afin de générer une mésostructure organisée. Ensuite, le film subit un traitement thermique à 700°C pendant 15 min sous argon avec une rampe de température de $10^\circ\text{C.min}^{-1}$. Enfin, il est calciné durant 2 min à 400°C en atmosphère ambiante afin d'éliminer la phase organique du film et libérer la porosité.

Caractérisation du film de BaTiO₃ obtenus par voie sol gel thermique

La Figure IV.18.a et b présente les clichés de microscopie électronique de films T^{MT} de qualité optique après les mêmes traitements thermiques en atmosphère inerte et dans l'air respectivement avec les diffractogrammes de rayons X correspondants.

Quelle que soit la composition de l'atmosphère lors du traitement thermique à 700°C, on observe la cristallisation de BaTiO₃ pour des films minces d'une épaisseur finale de 130 nm. Des analyses RAMAN sont en cours pour déterminer s'il s'agit de phases quadratique, cubique ou d'un mélange des deux.

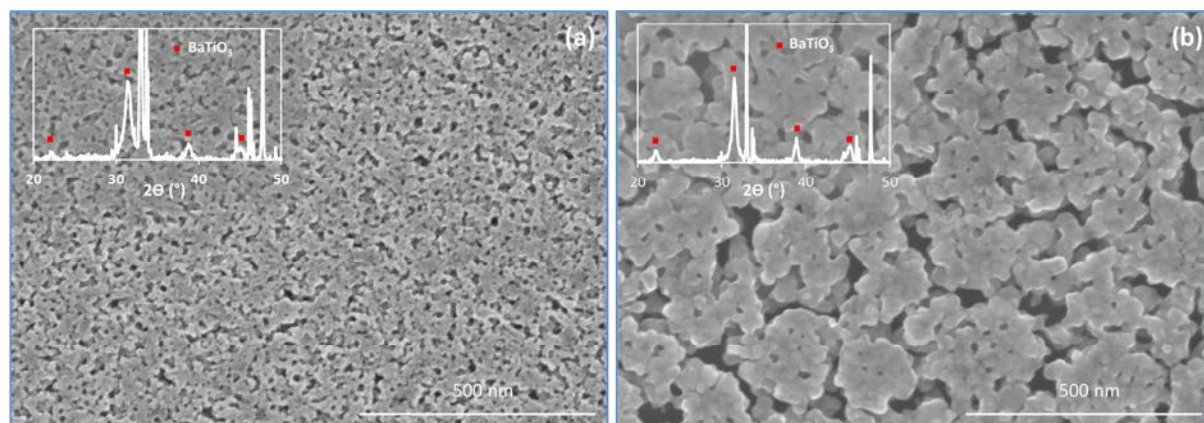


Figure IV.18. Cliché de microscopie électronique à balayage à émission de champ (FEG-SEM) d'un film T^{MT} sur silicium après traitement thermique à 700°C pendant 15 min avec en insert le diffractogramme des rayons X du film.

Le film T^{MT} calciné en atmosphère inerte possède une mésosstructure désordonnée comme l'indique la Figure IV.18.a, composée de pores ouverts de taille inférieure à 40 nm. Suite à la calcination flash à 400°C à atmosphère ambiante du film après son traitement thermique en atmosphère d'argon, on constate une chute de l'indice de réfraction du film passant de $n^{\text{argon}} = 1,87$ à $n^{\text{air}} = 1,70$ pour $\lambda = 700$ nm, confirmant la calcination du carbone produit à partir du F127 lors de la première étape de traitement thermique. Les mesures d'ellipsométrie à humidité contrôlée ont confirmé l'accessibilité des pores à l'adsorption et désorption d'eau. Le volume poreux du film déterminé par le modèle des milieux effectifs de Bruggeman indique une fraction de volume mésoporeux de 37%.

De la même façon le volume poreux du film T^{MT} calciné à atmosphère ambiante est de 37% en volume. Néanmoins, on observe sur la Figure IV.18.b que la porosité résultant de ce traitement est très différente de celle observée en atmosphère inerte avec des pores de plus grande taille. En effet, il apparait clairement que la majorité de la mésoporosité (diamètre de pore < 50 nm) a disparu lors de la cristallisation suite à un phénomène de coalescence entre les cristaux de titanate de baryum et fait apparaitre une macroporosité avec des pores de tailles supérieures ou égales à 100 nm.

On peut en conclure que l'interpénétration de la phase de carbone dans le réseau inorganique lors de la cristallisation de BaTiO₃ confine les cristaux et limite les distorsions du réseau poreux par coalescence et diffusion de matière permettant ainsi de limiter la croissance de cristallites de grande taille.

Les premiers résultats de la synthèse de films mésoporeux de titanate de baryum par voie sol gel thermiques sont encourageants. Ils démontrent l'intérêt d'un traitement thermique en atmosphère

inerte pour créer une phase solide de carbone capable de jouer le rôle d'agent structurant à haute température et de maintenir une structure mésoporeuse lors de la cristallisation du film. Pour la suite de ces travaux, il semble intéressant de travailler la mise en place d'une mésostructure organisée capable de subsister tout au long du traitement thermique ainsi que la synthèse de nano cratères notamment en vue d'applications dans l'électronique.

III.4. Conclusion

Ce chapitre a été l'occasion de présenter les premiers résultats de travaux en cours de réalisation menés en parallèle de mes travaux de thèse. Dans une première partie, nous avons mis en évidence que la contrainte résiduelle emmagasinée par un film mince de silice déposé sur un substrat souple après calcination pouvait être utilisée et modulée en fonction de l'humidité relative pour réaliser des systèmes mobiles utilisables comme actuateurs par exemple. Les premières observations démontrent l'implication de plusieurs phénomènes mécaniques permettant la relaxation élastique de la contrainte résiduelle et nécessitent une étude plus approfondie pour déterminer leurs degrés d'implication. La deuxième partie du chapitre a été consacrée à la description de la synthèse de couches de quartz déposées sur nanofils de silicium et aux premières caractérisations en microscopie électronique à balayage et diffraction des rayons X. Cette étude doit être poursuivie notamment pour caractériser plus finement les domaines cristallins et la piézoélectricité associée. La dernière partie de ce chapitre discute de la synthèse de films mésostructurés de titanate de baryum ferroélectriques par voie hydrothermale et voie sol gel thermique. Pour la première méthode de synthèse, qui nécessite le recours à des traitements à faible température, on a observé un mécanisme de dissolution de TiO_2 et précipitation de BaTiO_3 qu'il faudra optimiser et contrôler dans le futur pour pouvoir maintenir la structure mésoporeuse initiale du film traité. La seconde voie de synthèse, plus couteuse en énergie du fait de l'utilisation de températures relativement élevées (700°C), donne des films cristallins et mésoporeux grâce à la présence d'un agent structurant de carbone obtenu par traitement thermique en atmosphère inerte.

CONCLUSION

L'objectif principal de cette thèse, en lien direct avec le projet AVATAR (Amélioration des Visualisations Avioniques par Traitement Anti-Reflet Sol-Gel), était de mettre au point un protocole de synthèse de films minces de faible indice de réfraction utilisant un procédé à faible température qui soit industrialisable et fournisse des films compatibles avec le cahier des charges tant du point de vue des propriétés optiques que de la résistance mécanique et chimique. Nous avons rapidement identifié les principales contraintes qui nous étaient imposées par le substrat organique devant recevoir le système anti réfléchissant composé d'une couche à haut indice de réfraction déposée directement au contact du substrat et d'une couche à bas indice de réfraction dont nous avons en charge le développement. Nous avons dans un premier temps sélectionné un mode opératoire utilisant un traitement en vapeur d'ammoniaque afin de condenser des films de silice mésostructurés par auto-organisation de micelles induite par évaporation parmi d'autres techniques comme le transfert thermique de couches minces de céramique sur substrat polymère ou le traitement par UV utilisant des photo-générateurs d'acide ou de base. La composition et le mode de traitement en vapeur d'ammoniaque des films de silice pure ou hybride mésostructurés ont tout d'abord été optimisés par ellipsométrie *in situ* en observant indirectement l'évolution du taux de condensation des films. Ensuite, il a été mis en évidence que la catalyse par les vapeurs d'ammoniaque de la condensation du réseau de silice requiert la présence d'eau provenant de l'humidité ambiante pour générer localement l'espèce OH^- . Puis nous avons cherché à optimiser les temps de traitement des films en fonction de leur composition chimique pour ajuster au mieux les indices de réfraction et les performances mécaniques des films. A cette occasion, nous avons remarqué que l'espèce catalytique de la condensation, OH^- , est aussi responsable de modifications structurales induites par le processus

Conclusion.

de mûrissement d'Ostwald auquel elle donne naissance et que la présence de groupes méthyles dans le xérogel de silice limite très fortement ces modifications de structure.

Au final, nous avons démontré le potentiel du traitement ammoniacal pour la synthèse de revêtements monocouches hydrophobes et antiréflectifs avec une transmittance supérieure à 99,6% dans le visible.

La première campagne prototypage du système bicouche AVATAR sur polariseur réalisé au CEA a donné de bons résultats concernant la cohésion entre les différentes couches et le substrat ainsi qu'au niveau des performances optiques. Des points demandent encore à être optimisés comme la chute des performances optiques du polariseur suite au traitement ammoniacal ainsi que les performances mécaniques comme la tenue aux tests environnementaux de la bicouche anti réfléchive.

Dans un second temps, il m'a été donné de mener des études en parallèle du sujet principal et de participer à des travaux collaboratifs :

L'un de ces travaux présente une méthode simple et généralisable à grande variété de solutions (sol gel, MOF, polymère etc...) pour fabriquer des systèmes à gradient de fonctionnalité qui sont basés sur des films à gradient d'épaisseur obtenus par procédé de dip coating avec des profils vitesses non constants. Cette étude de dip coating en accélération met en évidence les paramètres principaux de contrôle des gradients d'épaisseur : le taux d'évaporation et la viscosité des solutions. Les équations requises pour prévoir la forme des profils d'épaisseur en fonction des variations de vitesse sont décrites et des exemples d'un système optique ou d'un système à gradient d'énergie de surface sont présentés.

J'ai pu aussi travailler sur les films minces mésostructurés hydrophobes. En effet, l'énergie de surface des films mésoporeux de silice obtenus par co-condensation en présence de précurseurs d'organosilane est modulable afin de rendre la porosité des films hydrophobes. Néanmoins, nous avons montré, malgré la présence de groupements Si-CH_3 , qu'il est possible de condenser de l'eau dans des mésopores hydrophobes. L'étude a démontré qu'en présence d'un mélange gazeux d'eau et d'alcool, les molécules alcooliques s'adsorbaient de manière préférentielle à la surface des nanopores hydrophobes de silice et jouaient ainsi le rôle de tensioactif permettant la condensation capillaire de l'eau dans les pores. L'utilisation de méthanol, éthanol et 1-propanol a révélé que plus la chaîne carbonée de l'alcool est longue, plus l'alcool est un co-adsorbant efficace de l'eau.

Ensuite, les groupes silanols présents en surface des pores comme autant de défauts de la surface hydrophobe ont révélé leurs rôles primordiaux pour stabiliser les nano-domaines d'eau et servir de points d'ancrage lors de la désorption sélective des molécules amphiphiles alcooliques.

Le comportement de la phase liquide condensée dans les pores (angles de contact effectifs) et son influence sur les films ont été illustrés par l'observation du comportement mécanique des films au travers de leurs gonflements et contractions. Cela a mis en évidence la présence successive de courbures négatives et positives des interfaces vapeur/liquide à l'intérieur des pores lors de l'adsorption et la désorption de l'eau. Cette première étude fondamentale sur le mouillage par l'eau de pores hydrophobes en appelle d'autres, notamment pour quantifier de manière précise la composition des interfaces en groupements -OH et -CH_3 et la composition de la phase liquide

condensée en H₂O et EtOH. Elle semble aussi être un point de départ pertinent pour la fabrication de dispositifs de détection.

L'ellipsométrie a été une des techniques de prédilection utilisée au cours de cette thèse pour l'étude des films minces. En effet, elle est versatile et particulièrement adaptée à la caractérisation à la fois de l'épaisseur et l'indice de réfraction de films minces mais aussi de leurs structures poreuses et propriétés mécaniques. Elle permet de suivre l'évolution tant des propriétés chimiques que physiques de films lors de leur synthèse ou de leur utilisation grâce aux différentes techniques d'ellipsométrie *in situ*.

L'une des études rapportées dans cette thèse a consisté à adapter l'une de ces techniques, l'ellipsométrie environnementale développée au départ pour caractériser la structure poreuse de films minces, pour l'observation du transfert d'eau sous forme vapeur dans des xérogels de silice de 1 mm et 2 mm d'épaisseur.

En la comparant avec une méthode classique de gravimétrie, on a montré que l'ellipsométrie environnementale permettait de quantifier les masses d'eau transférée à l'intérieur du matériau à chaque instant et de calculer les cinétiques de diffusion à l'interface du matériau et de son environnement. Les profils de diffusion selon l'épaisseur des monolithes ont été déterminés et ont mis en lumière l'évolution des chemins de diffusion et de la tortuosité du matériau au cours du remplissage de la porosité, phénomènes qui ne transparaissent pas lors d'une analyse gravimétrique classique.

Cette première observation des phénomènes de transfert gazeux dans les matériaux poreux par ellipsométrie offre une nouvelle voie d'investigation qui pourra être étendue à l'avenir à une large gamme de gaz et de matériaux.

Enfin, les premiers résultats de travaux encore en cours de réalisation ont été brièvement présentés dans le dernier chapitre.

Le premier de ces travaux traite de films minces de silice dense ou mésostructurée déposés sur substrat souple organique. On a pu voir que la condensation par traitement thermique des films impose une contrainte en compression au substrat visible macroscopiquement par l'apparition d'une courbure qui varie ensuite en fonction de l'humidité relative de l'atmosphère. Les premières observations et interprétations semblent indiquer que la variation de rayon de courbure des films fait intervenir plusieurs phénomènes comme la relaxation de stress élastiques emmagasinés par le film inorganique lors du traitement thermique, le gonflement du film qui crée une contrainte en tension sur le substrat, les contraintes capillaires induites par l'adsorption et désorption capillaire pour les films mésoporeux ainsi que la très probable variation du module d'Young du réseau de silice amorphe selon l'humidité relative.

Pour cette investigation qui n'en est qu'à ses prémises, il est nécessaire de déterminer séparément les effets des différents phénomènes identifiés à ce jour permettant la diminution de la contrainte de manière réversible au sein du film mince et donc de la courbure du substrat ainsi que l'impact du substrat lui-même pour optimiser le comportement et la sensibilité des systèmes en fonction de l'humidité. Néanmoins, on observe déjà à ce jour des résultats encourageants qui permettent de penser que ces systèmes ont du potentiel dans les domaines des actionneurs et détecteurs.

Conclusion.

Le second sujet abordé dans cette dernière partie traite de la réalisation de couches de quartz supportées sur nanofils de silicium. Les premiers résultats mettent tout d'abord en évidence le dépôt homogène d'une couche de silice sur toute la géométrie complexe que représente le substrat composé de nanofils obtenus par gravure ionique et la cristallisation de quartz alpha en épitaxie avec le substrat de silicium. Une étude locale à l'échelle nanométrique de la cristallinité de la couche déposée de silice reste à mener pour s'assurer de son homogénéité ainsi que des tests de piézoélectricité qui est la propriété visée *in fine* pour ces films.

La dernière étude vise à réaliser des films ferroélectriques possédant une mésostructure contrôlée à base de titanate de baryum. La première approche consiste en une transformation en milieu hydrothermal de films mésostructurés d'anatase à l'aide de solutions aqueuses d'hydroxyde de baryum. On a mis en évidence une transformation de TiO_2 en BaTiO_3 par mécanisme de dissolution-précipitation qui a tendance à former des agrégats de taille importante avec une perte de la structure poreuse initiale. La seconde voie est une synthèse sol gel classique faisant appel à un traitement thermique en dernière étape pour cristalliser le titanate de baryum. On a pu montrer l'intérêt d'un traitement thermique en atmosphère inerte pour créer une phase solide de carbone capable de jouer le rôle d'agent structurant à haute température et de maintenir une structure mésoporeuse lors de la cristallisation du film.

Ces deux voies de synthèse sont toutefois perfectibles, il semble intéressant dans le cas de la voie haute température de travailler à la mise en place d'une mésostructure organisée capable de subsister tout au long du traitement thermique ainsi que la synthèse de nano-cratères par exemple. Pour la voie à basse température (hydrothermale), il sera certainement plus délicat de contrôler aisément la fabrication d'un film mésostructuré.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- (1) C. J. Brinker and G.W. Scherrer. *Sol-gel science: the physics and chemistry of Sol-Gel Processing*; American Press; Gulf Professional Publishing, **1990**.
- (2) Stöber, W.; Fink, A.; Bohn, E. *J. Colloid Interface Sci.* **1968**, *69*, 62–69.
- (3) Sanchez, C.; Boissiere, C.; Cassaignon, S.; Chaneac, C.; Durupthy, O.; Faustini, M.; Grosso, D.; Laberty-Robert, C.; Nicole, L.; Portehault, D.; Ribot, F.; Rozes, L.; Sassoïe, C. *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 221–238.
- (4) Faustini, M.; Boissière, C.; Nicole, L.; Grosso, D. *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 709–723.
- (5) Sanchez, C.; Boissière, C.; Grosso, D.; Laberty, C.; Nicole, L. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 682–737.
- (6) Beck, J. S.; Vartuli, J. C.; Roth, W. J.; Leonowicz, M. E.; Kresge, C. T.; Schmitt, K. D.; Chu, C. T. W.; Olson, D. H.; Sheppard, E. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10834–10843.
- (7) Soler-Illia, G. J. D. a a; Sanchez, C.; Lebeau, B.; Patarin, J. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 4093–4138.
- (8) Klotz, M.; Albouy, P.; Ayral, A.; Ménager, C.; Grosso, D.; Van der Lee, A.; Cabuil, V.; Babonneau, F.; Guizard, C. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 1721–1728.
- (9) Wen, Z.; Wang, Q.; Zhang, Q.; Li, J. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 2772–2778.
- (10) Peng, T.; Zhao, D.; Dai, K.; Shi, W.; Hirao, K. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 4947–4952.

Références bibliographiques.

- (11) Galarneau, A.; Cambon, H.; Di Renzo, F.; Ryoo, R.; Choi, M.; Fajula, F. *New J. Chem.* **2003**, *27*, 73–79.
- (12) Tanev, P. T.; Pinnavaia, T. J. *Science* **1995**, *267*, 865–867.
- (13) Zhao, D.; Yang, P.; Melosh, N.; Feng, J.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 1380–1385.
- (14) Yang, P.; Zhao, D.; Margolese, D. I.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 2813–2826.
- (15) Faustini, M.; Nicole, L.; Boissière, C.; Innocenzi, P.; Sanchez, C.; Grosso, D. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 4406–4413.
- (16) Zhao, D.; Huo, Q.; Feng, J.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6024–6036.
- (17) Yang, H.; Kuperman, A.; Coombs, N.; Mamiche-Afara, S.; Ozin, G. A. *Nature* **1996**, *379*, 703–705.
- (18) Ogawa, M. *Langmuir* **1997**, *13*, 1853–1855.
- (19) Brinker, C. J.; Lu, Y.; Sellinger, A.; Fan, H. *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 579–585.
- (20) Grosso, D.; Cagnol, F.; Soler-Illia, G. J. de A. A.; Crepaldi, E. L.; Amenitsch, H.; Brunet-Bruneau, a.; Bourgeois, a.; Sanchez, C. *Adv. Funct. Mater.* **2004**, *14*, 309–322.
- (21) Sanchez, C.; Rozes, L.; Ribot, F.; Laberty-Robert, C.; Grosso, D.; Sassoie, C.; Boissiere, C.; Nicole, L. *Comptes Rendus Chim.* **2010**, *13*, 3–39.
- (22) Grosso, D.; Babonneau, F.; Albouy, P.-A.; Amenitsch, H.; Balkenende, A. R.; Brunet-Bruneau, A.; Rivory, J. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 931–939.
- (23) Grosso, D.; Babonneau, F.; Soler-Illia, G. J. D. a a; Albouy, P.-A.; Amenitsch, H. *Chem. Commun.* **2002**, 748–749.
- (24) Grosso, D.; Balkenende, a. R.; Albouy, P. a.; Ayral, A.; Amenitsch, H.; Babonneau, F. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 1848–1856.
- (25) Innocenzi, P.; Malfatti, L.; Kidchob, T.; Costacurta, S.; Falcaro, P.; Piccinini, M.; Marcelli, A.; Morini, P.; Sali, D.; Amenitsch, H. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 5345–5350.
- (26) Faustini, M.; Louis, B.; Albouy, P. A.; Kuemmel, M.; Grosso, D. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 7637–7645.
- (27) Krins, N.; Faustini, M.; Louis, B.; Grosso, D. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 6218–6220.
- (28) Faustini, M. Nanopatterning through bottom-up approach; an alternative way for data storage device, Université Pierre et Marie Curie, 2011, pp. 38–39.
- (29) L.D. Landau; V.G. Levich. *Acta Chim. Phys. URSS* **1942**, *17*, 42–54.

- (30) Le Berre, M.; Chen, Y.; Baigl, D. *Langmuir* **2009**, *25*, 2554–2557.
- (31) Faustini, M.; Ceratti, D. R.; Louis, B.; Boudot, M.; Albouy, P.-A.; Boissière, C.; Grosso, D. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 17102–17110.
- (32) Uchiyama, H.; Sasaki, R.; Kozuka, H. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2014**, *453*, 1–6.
- (33) Davis, R. L.; Jayaraman, S.; Chaikin, P. M.; Register, R. a. *Langmuir* **2014**, *30*, 5637–5644.
- (34) Ju, J.; Bai, H.; Zheng, Y.; Zhao, T.; Fang, R.; Jiang, L. *Nat. Commun.* **2012**, *3*, 1247.
- (35) Pierscionek, B. K.; Chan, D. Y. C. *Optom. Vis. Sci.* **1989**, *66*, 822–829.
- (36) Faustini, M.; Nicole, L.; Boissière, C.; Innocenzi, P.; Sanchez, C.; Grosso, D. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 4406–4413.
- (37) Chaudhury, M. K.; Whitesides, G. M. *Science* **1992**, *256*, 1539–1541.
- (38) J.Fraunhofer. *Joseph von Fraunhofer Gesannekte Schriften* ,Munich, Germany; 1888.
- (39) Taylor, H. D. *The Adjustment and Testing of Telescopes Objectives*, York, England; 1896.
- (40) Rayleigh, L. *Proc. London Math. Soc.* **1879**, *s1-11*, 51–56.
- (41) Dobrowolski, J. a; Poitras, D.; Ma, P.; Vakil, H.; Acree, M. *Appl. Opt.* **2002**, *41*, 3075.
- (42) Guillemot, F. Couches poreuses de silice structurées par des latex : structure, propriétés mécaniques et applications optiques, 2010, p. 10.
- (43) J. Krepelka. *Jemna Mech. A Opt.* **1992**, *37*, 53–56.
- (44) J.-Q. Xi, Martin F. Schubert, Jongkyu Kim, E. Fred Schubert, Mi. C.; Shawn-Yu Lin, W. L.; Andj.A.Smart. *Nat. Photonics* **2008**, *1*, 176–179.
- (45) Clapham, P. B.; Hutley, M. C. *Nature* **1973**, *244*, 281–282.
- (46) Ko, D.-H.; Tumbleston, J. R.; Henderson, K. J.; Euliss, L. E.; DeSimone, J. M.; Lopez, R.; Samulski, E. T. *Soft Matter* **2011**, *7*, 6404.
- (47) Min, W.-L.; Jiang, B.; Jiang, P. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 3914–3918.
- (48) Park, H.; Shin, D.; Kang, G.; Baek, S.; Kim, K.; Padilla, W. J. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 5796–5800.
- (49) Kitamura, S.; Kanno, Y.; Watanabe, M.; Takahashi, M.; Kuroda, K.; Miyata, H. *ACS Photonics* **2014**, *1*, 47–52.
- (50) Huang, Y.-F.; Chattopadhyay, S.; Jen, Y.-J.; Peng, C.-Y.; Liu, T.-A.; Hsu, Y.-K.; Pan, C.-L.; Lo, H.-C.; Hsu, C.-H.; Chang, Y.-H.; Lee, C.-S.; Chen, K.-H.; Chen, L.-C. *Nat. Nanotechnol.* **2007**, *2*, 770–774.

Références bibliographiques.

- (51) Galeotti, F.; Trespidi, F.; Timò, G.; Pasini, M. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 5827–5834.
- (52) Southwell, W. H. *Opt. Lett.* **1983**, *8*, 584.
- (53) Park, K.-C.; Choi, H. J.; Chang, C.-H.; Cohen, R. E.; McKinley, G. H.; Barbastathis, G. *ACS Nano* **2012**, *6*, 3789–3799.
- (54) H. A. Macleod. *Thin-Film Optical Filters, 4th edition*; McGraw-Hill, 2010; Vol. 53.
- (55) Raut, H. K.; Ganesh, V. A.; Nair, a. S.; Ramakrishna, S. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 3779.
- (56) Glaubitt, W.; Löbmann, P. J. *Eur. Ceram. Soc.* **2012**, *32*, 2995–2999.
- (57) Gombert, A.; Glaubitt, W.; Rose, K.; Dreibholz, J.; Bläsi, B.; Heinzl, A.; Sporn, D.; Döll, W.; Wittwer, V. *Thin Solid Films* **1999**, *351*, 73–78.
- (58) Li, X.; Shen, J. *Thin Solid Films* **2011**, *519*, 6236–6240.
- (59) Zhang, X.-X.; Cai, S.; You, D.; Yan, L.-H.; Lv, H.-B.; Yuan, X.-D.; Jiang, B. *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23*, 4361–4365.
- (60) Pettit, R. B.; Brinker, C. J.; Ashley, C. S. *Sol. Cells* **1985**, *15*, 267–278.
- (61) Lien, S.; Wu, D.; Yeh, W.; Liu, J. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2006**, *90*, 2710–2719.
- (62) Thomas, I. M. *Appl. Opt.* **1986**, *25*, 1481.
- (63) Brinker, C. J.; Harrington, M. S. *Sol. Energy Mater.* **1981**, *5*, 159–172.
- (64) Louis, B.; Krins, N.; Faustini, M.; Grosso, D. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 3115–3122.
- (65) Murata, T.; Ishizawa, H.; Tanaka, A. *Appl. Opt.* **2008**, *47*, C246.
- (66) Ishizawa, H.; Niisaka, S.; Murata, T.; Tanaka, A. *Appl. Opt.* **2008**, *47*, C200.
- (67) Noack, J.; Scheurell, K.; Kemnitz, E.; Garcia-Juan, P.; Rau, H.; Lacroix, M.; Eicher, J.; Lintner, B.; Sontheimer, T.; Hofmann, T.; Hegmann, J.; Jahn, R.; Löbmann, P. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 18535.
- (68) Raut, H. K.; Dinachali, S. S.; Ansah-Antwi, K. K.; Ganesh, V. A.; Ramakrishna, S. *Nanotechnology* **2013**, *24*, 505201.
- (69) Grosso, D.; Boissière, C.; Sanchez, C. *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 572–575.
- (70) Bass, J. D.; Boissiere, C.; Nicole, L.; Grosso, D.; Sanchez, C. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 5550–5556.
- (71) Prevo, B. G.; Hwang, Y.; Velez, O. D. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 3642–3651.
- (72) Hattori, H. *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 51–54.
- (73) Thomas, I. M. In *Proc. SPIE 2288*; **1994**; pp. 50–55.

- (74) Wicht, G.; Ferrini, R.; Schüttel, S.; Zuppiroli, L. *Macromol. Mater. Eng.* **2010**, *295*, 628–636.
- (75) Thomas, I. M. *Appl. Opt.* **1992**, *31*, 6145–6149.
- (76) Moghal, J.; Kobler, J.; Sauer, J.; Best, J.; Gardener, M.; Watt, A. a R.; Wakefield, G. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4*, 854–859.
- (77) Nostell, P.; Roos, A.; Karlsson, B. *Thin Solid Films* **1999**, *351*, 170–175.
- (78) Belleville, P. F.; Floch, H. G. In *Proc. SPIE 2288*; **1994**; pp. 25–32.
- (79) Shimizu, W.; Murakami, Y. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2010**, *2*, 3128–3133.
- (80) R. B. Pettit, C. S. Ashley, S. T. Reed, C. J. B. *Sol-Gel Technology For Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics and Specialty Shapes*; Noyes Publications, 1988; pp. 80 – 109.
- (81) Clark,, T.; Ruiz, J. D.; Fan, H.; Brinker, C. J.; Swanson, B. I.; Parikh, A. N. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 3879–3884.
- (82) Saxena, R.; Rodriguez, O.; Cho, W.; Gill, W. N.; Plawsky, J. L.; Baklanov, M. R.; Mogilnikov, K. P. *J. Non. Cryst. Solids* **2004**, *349*, 189–199.
- (83) Li, S.; Li, Z.; Yan, Y. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1528–1531.
- (84) S. Polarz, B. Smarsly, L. Bronstein, M. A. *Angew. Chemie* **2001**, *40*, 4417–4421.
- (85) Nguyen, C. V; Carter, K. R.; Hawker, C. J.; Hedrick, J. L.; Jaffe, R. L.; Miller, R. D.; Remenar, J. F.; Rhee, H.; Rice, P. M.; Toney, M. F.; Trollsås, M.; Yoon, D. Y. *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 3080–3085.
- (86) Guillemot, F.; Brunet-Bruneau, a.; Bourgeat-Lami, E.; Gacoin, T.; Barthel, E.; Boilot, J.-P. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 2822–2828.
- (87) Boonamnuyvitaya, V.; Tayamanon, C.; Sae-ung, S.; Tanthapanichakoon, W. *Chem. Eng. Sci.* **2006**, *61*, 1686–1691.
- (88) Zhao, X. S.; Lu, G. Q. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 1556–1561.
- (89) Fisher, L. R.; Gamble, R. A.; Middlehurst, J. *Nature* **1981**, *290*, 575–576.
- (90) Jung, S.; Park, H. *Thin Solid Films* **2002**, *420-421*, 503–507.
- (91) Carretero-Genevri, A.; Boissiere, C.; Nicole, L.; Grosso, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 10761–10764.
- (92) Hensch, G.; Deubener, J. *Sol. Energy* **2012**, *86*, 831–836.
- (93) Gohin, M.; Allain, E.; Chemin, N.; Maurin, I.; Gacoin, T.; Boilot, J.-P. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2010**, *216*, 142–148.

Références bibliographiques.

- (94) Guldin, S.; Kohn, P.; Stefik, M.; Song, J.; Divitini, G.; Ecarla, F.; Ducati, C.; Wiesner, U.; Steiner, U. *Nano Lett.* **2013**, *13*, 5329–5335.
- (95) Polyrise. Modification de la chimie de surface d'espèces macromoléculaires en présence d'une guanidine conjuguée. EP2257589, 2010.
- (96) Polyrise. Revêtements Antireflet comprenant des objets dispersé présentant deux domaines séparés ayant des indices de réfraction distincts. EP2335096, 2011.
- (97) Wang, H.-W.; Tang, C.-J.; Lee, C.-C. *Appl. Opt.* **2008**, *47*, C79–82.
- (98) Koo, K.; Mi Park, Y.; Yeong Yu, J. *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *102*, 3963–3971.
- (99) Kim, J.-Y.; Han, Y.-K.; Kim, E.-R.; Suh, K.-S. *Curr. Appl. Phys.* **2002**, *2*, 123–127.
- (100) Nakamura. Anti-glare, anti-reflection film, polarizing plate and liquid crystal display device. US20020085284 A1, 2001.
- (101) Boudot, M.; Gaud, V.; Louarn, M.; Selmane, M.; Grosso, D. *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 1822–1833.
- (102) Joo, W.; Park, M. S.; Kim, J. K. *Langmuir* **2006**, *22*, 7960–7963.
- (103) Schulz, U.; Munzert, P.; Leitel, R.; Wendling, I.; Kaiser, N.; Tünnermann, a. *Opt. Express* **2007**, *15*, 13108–13113.
- (104) Li, Y.; Liu, F.; Sun, J. *Chem. Commun. (Camb)*. **2009**, 2730–2732.
- (105) Li, X.; Han, Y. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 18024.
- (106) Lee, W.; Zhang, X.; Briber, R. M. *Polymer (Guildf)*. **2010**, *51*, 2376–2382.
- (107) Sun, C.-H.; Gonzalez, A.; Linn, N. C.; Jiang, P.; Jiang, B. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92*, 051107.
- (108) Kozuka, H.; Fukui, T.; Takahashi, M.; Uchiyama, H.; Tsuboi, S. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4*, 6415–6420.
- (109) Paz-Simon, H. De; Chemtob, A.; Crest, F.; Croutxé-Barghorn, C.; Michelin, L.; Vidal, L.; Rigolet, S.; Lebeau, B. *RSC Adv.* **2012**, *2*, 11944.
- (110) De Paz-Simon, H.; Chemtob, A.; Croutxé-Barghorn, C.; Rigolet, S.; Michelin, L.; Vidal, L.; Lebeau, B. *Langmuir* **2013**, *29*, 1963–1969.
- (111) De Paz-Simon, H.; Chemtob, A.; Croutxé-Barghorn, C.; Rigolet, S.; Michelin, L.; Vidal, L.; Lebeau, B. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 4959–4966.
- (112) Lee, H.-J.; Lin, E. K.; Wang, H.; Wu, W.; Chen, W.; Moyer, E. S. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 1845–1852.
- (113) Vogel, R.; Dobe, C.; Whittaker, a; Edwards, G.; Riches, J. D.; Harvey, M.; Trau, M.; Meredith, P. *Langmuir* **2004**, *20*, 2908–2914.

- (114) Kausch Hans-Henning, Heymans Nicol, Decroly Pierre, P. C. J. *Traité des matériaux, numéro 14 - Matériaux polymères : Propriétés mécaniques et physiques*; **2001**.
- (115) Falcaro, P.; Grosso, D.; Amenitsch, H.; Innocenzi, P. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 10942–10948.
- (116) Tate, M. P.; Urade, V. N.; Kowalski, J. D.; Wei, T.; Hamilton, B. D.; Eggiman, B. W.; Hillhouse, H. W. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 9882–9892.
- (117) Cagnol, F.; Grosso, D.; Sanchez, C. *Chem. Commun. (Camb)*. **2004**, 1742–1743.
- (118) Nicole, L.; Boissière, C.; Grosso, D.; Quach, A.; Sanchez, C. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 3598.
- (119) Bass, J. D.; Grosso, D.; Boissiere, C.; Sanchez, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7882–7897.
- (120) Galarneau, A.; Cambon, H.; Di Renzo, F.; Fajula, F. *Langmuir* **2001**, *17*, 8328–8335.
- (121) Fontecave, T.; Sanchez, C.; Azais, T.; Boissière, C. *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 4326–4336.
- (122) Ayouch, A.; Dieudonné, X.; Vaudel, G.; Piombini, H.; Vallé, K.; Gusev, V.; Belleville, P.; Ruello, P. *ACS Nano* **2012**, *6*, 10614–10621.
- (123) Gauthier, C.; Schirrer, R. *J. Mater. Sci.* **2000**, *5*, 2121–2130.
- (124) Mammeri, F.; Bourhis, E. Le; Rozes, L.; Sanchez, C. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 3787.
- (125) Saha, R.; Nix, W. D. *Acta Mater.* **2002**, *50*, 23–38.
- (126) Boissiere, C.; Grosso, D.; Lepoutre, S.; Nicole, L.; Bruneau, A. B.; Sanchez, C. *Langmuir* **2005**, *21*, 12362–12371.
- (127) Fan, H.; Hartshorn, C.; Buchheit, T.; Tallant, D.; Assink, R.; Simpson, R.; Kissel, D. J.; Lacks, D. J.; Torquato, S.; Brinker, C. J. *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 418–423.
- (128) Fan, H.; Bentley, H. R.; Kathan, K. R.; Clem, P.; Lu, Y.; Brinker, C. J. *J. Non. Cryst. Solids* **2001**, *285*, 79–83.
- (129) Boudot, M.; Ceratti, D. R.; Faustini, M.; Boissière, C.; Grosso, D. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 23907–23917.
- (130) Li, X.-M.; Reinhoudt, D.; Crego-Calama, M. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1350–1368.
- (131) Sun, T.; Wang, G.; Feng, L.; Liu, B.; Ma, Y.; Jiang, L.; Zhu, D. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2004**, *43*, 357–360.
- (132) Feng, X.; Feng, L.; Jin, M.; Zhai, J.; Jiang, L.; Zhu, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 62–63.
- (133) Yoon, J.-Y.; Garrell, R. L. *Anal. Chem.* **2003**, *75*, 5097–5102.
- (134) Bain, C.; Whitesides, G. *Langmuir* **1989**, *5*, 1370–1378.

Références bibliographiques.

- (135) Sidney John Gregg, K. S. W. S. *Adsorption, surface area, and porosity*; Academic P.; **1991**; p. 303.
- (136) Lum, K.; Chandler, D.; Weeks, J. D. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 4570–4577.
- (137) Lum, K.; Luzar, A. *Phys. Rev. E* **1997**, *56*, R6283–R6286.
- (138) Lum, K.; Chandler, D. *Int. J. Thermophys.* **1998**, *19*, 845–855.
- (139) Luzar, A. *J. Phys. Chem. B* **2004**, 19859–19866.
- (140) Helmy, R.; Kazakevich, Y.; Ni, C.; Fadeev, A. Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12446–12447.
- (141) Smirnov, S.; Vlassiuk, I.; Takmakov, P.; Rios, F. *ACS Nano* **2010**, *4*, 5069–5075.
- (142) Powell, M. R.; Cleary, L.; Davenport, M.; Shea, K. J.; Siwy, Z. S. *Nat. Nanotechnol.* **2011**, *6*, 798–802.
- (143) O’Hare, K. D.; Spedding, P. L. *Chem. Eng. J.* **1992**, *48*, 1–9.
- (144) Vayer, M.; Nguyen, T. H.; Grosso, D.; Boissiere, C.; Hillmyer, M. A.; Sinturel, C. *Macromolecules* **2011**, *44*, 8892–8897.
- (145) Niklasson, G. a; Granqvist, C. G.; Hunderi, O. *Appl. Opt.* **1981**, *20*, 26–30.
- (146) De la Llave, E.; Molinero, V.; Scherlis, D. a. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 1833–1840.
- (147) *CRC Handbook of chemistry and physics 85th edition.*
- (148) Natividade, N. A. T.; Ferreira, A. G. M.; Fonseca, I. M. A. *J. Chem. Eng. Data* **1997**, *42*, 1232–1234.
- (149) Arce, A.; Blanco, A.; Soto, A.; Vidal, I. *J. Chem. Eng. Data* **1993**, *38*, 336–340.
- (150) Vazquez, G.; Alvarez, E.; Navaza, J. M. *J. Chem. Eng. Data* **1995**, *40*, 611–614.
- (151) Gomez, F.; Denoyel, R.; Rouquerol, J. *Langmuir* **2000**, *16*, 4374–4379.
- (152) Spagnolo, D. a.; Maham, Y.; Chuang, K. T. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 6626–6630.
- (153) Cassie, A.; Baxter, S. *Trans. Faraday Soc.* **1944**, 546–551.
- (154) Sanchez, C.; Belleville, P.; Popall, M.; Nicole, L. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 696–753.
- (155) Ciriminna, R.; Fidalgo, A.; Pandarus, V.; Béland, F.; Ilharco, L. M.; Pagliaro, M. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 6592–6620.
- (156) Guo, X.; Jakes, J. E.; Banna, S.; Nishi, Y.; Leon Shohet, J. *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* **2014**, *32*, 031512.
- (157) Korotcenkov, G.; Cho, B. K. *Sensors Actuators B Chem.* **2011**, *156*, 527–538.

- (158) Golubovic, M. N.; Hettiarachchi, H. D. M.; Worek, W. M. *Int. J. Heat Mass Transf.* **2006**, *49*, 2802–2809.
- (159) Hue, J.; Dupoy, M.; Bordy, T.; Rousier, R.; Vignoud, S.; Schaerer, B.; Tran-Thi, T.-H.; Rivron, C.; Mugherli, L.; Karpe, P. *Sensors Actuators B Chem.* **2013**, *189*, 194–198.
- (160) Reyes, S. C.; Sinfelt, J. H.; DeMartin, G. J.; Ernst, R. H.; Iglesia, E. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 614–622.
- (161) Katsanos, N. a; Bakaoukas, N.; Koliadima, a; Karaiskakis, G.; Jannussis, a. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 11240–11246.
- (162) Lee, D.; Jin, Y.; Jung, N.; Lee, J.; Lee, J.; Jeong, Y. S.; Jeon, S. *Environ. Sci. Technol.* **2011**, *45*, 5704–5709.
- (163) Olea, a.; Sanz-Pérez, E. S.; Arencibia, a.; Sanz, R.; Calleja, G. *Adsorption* **2013**, *19*, 589–600.
- (164) Xiao, J.; Wei, J. *Chem. Eng. Sci.* **1992**, *47*, 1123–1141.
- (165) Crank, J. *The mathematics of diffusion*; Oxford, C. P., Ed.; 2nd edition.; **1975**.
- (166) Zhuravlev, L. T. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2000**, *173*, 1–38.
- (167) Tomita, Y.; Takahashi, R.; Sato, S.; Sodesawa, T.; Otsuda, M. *J. Ceram. Soc. Japan* **2004**, *112*, 491–495.
- (168) Fratzl, P.; Barth, F. G. *Nature* **2009**, *462*, 442–448.
- (169) Elbaum, R.; Zaltzman, L.; Burgert, I.; Fratzl, P. *Science* **2007**, *316*, 884–886.
- (170) Reyssat, E.; Mahadevan, L. *J. R. Soc. Interface* **2009**, *6*, 951–957.
- (171) Ma, M.; Guo, L.; Anderson, D. G.; Langer, R. *Science* **2013**, *339*, 186–189.
- (172) Beebe, D.; Moore, J.; Bauer, J.; Yu, Q.; Liu, R.; Devadoss, C.; Jo, B. *Nature* **2000**, *404*, 588–590.
- (173) Lendlein, A.; Jiang, H.; Jünger, O.; Langer, R. *Nature* **2005**, *434*, 695–697.
- (174) Osada, Y.; Matsuda, A. *Nature* **1995**, *376*, 219.
- (175) Osada, Y.; Okuzaki, H.; Hori, H. *Nature* **1992**, *355*, 242–244.
- (176) Clark, R. P. *Thermochim. Acta* **1973**, *6*, 473–480.
- (177) Dieudonné, X. Etude d'empilements multicouches colloïdaux préparés par voie sol gel: Propriétés optiques et mécaniques, 2011, p. 80.
- (178) Stoney, G. G. *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **1909**, *82*, 172–175.
- (179) Janssen, G. C. a. M.; Abdalla, M. M.; van Keulen, F.; Pujada, B. R.; van Venrooy, B. *Thin Solid Films* **2009**, *517*, 1858–1867.

- (180) Scherer, G. W. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **1997**, *8*, 353–363.
- (181) C.J. Brinker and G.W. Scherer. *Sol Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*; Academic Press, NY, **1990**; pp. 447–448.
- (182) Kozuka, H. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2006**, *40*, 287–297.
- (183) Syms, R. R. a.; Holmes, a. S. *J. Non. Cryst. Solids* **1994**, *170*, 223–233.
- (184) Parrill, T. J. *Mater. Res.* **2011**, *9*, 723–730.
- (185) Fardad, M. A.; Yeatman, E. M.; Dawney, E. J. C.; Green, M.; Horowitz, F. J. *J. Non. Cryst. Solids* **1995**, *183*, 260–267.
- (186) Kozuka, H. *J. Ceram. Soc. Japan* **2003**, *111*, 624–632.
- (187) Spiering, V. L.; Bouwstra, S.; Spiering, R. M. E. *J. Sensors Actuators A Phys.* **1993**, *39*, 149–156.
- (188) Blanc, L.; Tetelin, A.; Boissiere, C.; Tortissier, G.; Dejous, C.; Rebiere, D. *IEEE Sens. J.* **2012**, *12*, 1442–1449.
- (189) Carretero-Genevriar, A.; Gich, M.; Picas, L.; Gazquez, J.; Drisko, G. L.; Boissiere, C.; Grosso, D.; Rodriguez-Carvajal, J.; Sanchez, C. *Science* **2013**, *340*, 827–831.
- (190) Haertling, G. H. *J. Am. Ceram. Soc.* **1999**, *82*, 797–818.
- (191) Setter, N.; Damjanovic, D.; Eng, L.; Fox, G.; Gevorgian, S.; Hong, S.; Kingon, a.; Kohlstedt, H.; Park, N. Y.; Stephenson, G. B.; Stolitchnov, I.; Taganstev, a. K.; Taylor, D. V.; Yamada, T.; Streiffer, S. *J. Appl. Phys.* **2006**, *100*, 051606.
- (192) Seifert, A. *J. sol-gel Sci. Technol.* **1999**, *20*, 13–20.
- (193) Suzuki, N.; Jiang, X.; Salunkhe, R. R.; Osada, M.; Yamauchi, Y. *Chemistry* **2014**, *20*, 11283–11286.
- (194) Ferreira, P.; Hou, R. Z.; Wu, A.; Willinger, M.-G.; Vilarinho, P. M.; Mosa, J.; Laberty-Robert, C.; Boissière, C.; Grosso, D.; Sanchez, C. *Langmuir* **2012**, *28*, 2944–2949.
- (195) Kajiyoshi, K.; Ishizawa, N.; Yoshimura, M. *J. Am. Ceram. Soc.* **1991**, *74*, 369–374.
- (196) Padture, N.; Wei, X. *J. Am. Ceram. Soc.* **2003**, *17*, 2215–2217.
- (197) Crepaldi, E. L.; Soler-Illia, G. J. de A. A.; Grosso, D.; Cagnol, F.; Ribot, F.; Sanchez, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9770–9786.
- (198) Kuemmel, M.; Allouche, J.; Nicole, L.; Boissière, C.; Laberty, C.; Amenitsch, H.; Sanchez, C.; Grosso, D. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 3717–3725.
- (199) Clark, I. J.; Takeuchi, T.; Ohtori, N.; Sinclair, D. C. *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 83–91.
- (200) Hertl, W. *J. Am. Ceram. Soc.* **1988**, *71*, 879–883.

- (201) Eckert, J. O.; Hung-Houston, C. C.; Gersten, B. L.; Lencka, M. M.; Riman, R. E. *J. Am. Ceram. Soc.* **1996**, 79, 2929–2939.
- (202) Ryoo, R.; Joo, S. H.; Jun, S. J. *Phys. Chem. B* **1999**, 103, 7743–7746.

ANNEXE 1 :

DESCRIPTION DES TECHNIQUES DE CARACTERISATION

A.1. FEG-SEM et MEB

Les clichés de FEG-SEM (« Field Emission Gun Scanning Electron Microscopy » / Microscopie électronique à balayage avec canon à émission de champ) ont été réalisés par David Montero de l'Institut des Matériaux de Paris Centre de l'Université Pierre et Marie Curie. Les clichés ont été effectués sur un appareil Hitachi Su-70 équipé d'une sonde EDX Oxford Xmax.

Les clichés de MEB (Microscopie Electronique à Balayage) ont été réalisés par Isabelle Génois du Laboratoire Chimie de la Matière Condensée de Paris de l'Université Pierre et Marie Curie. Ils ont été effectués sur un appareil Hitachi S-3400N équipé d'une sonde EDX Oxford Xmax.

A.2. Diffraction des rayons X

Les analyses de diffraction des rayons X ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre Bruker D8 Advance en configuration Bragg-Brentano avec une source de rayons X au cuivre ($\lambda_{\text{CuK}_{\alpha 1}} = 1,5406 \text{ \AA}$ et $\lambda_{\text{CuK}_{\alpha 2}} = 1,5444 \text{ \AA}$) et un détecteur 1D Lynxeye. Les diffractogrammes ont été exploités avec le logiciel EVA. Les acquisitions ont été réalisées entre 20° et 60° avec un pas de $0,05^\circ$ avec un temps d'acquisition de 1 seconde par pas et une accumulation de signal pendant un cycle répété au minimum deux fois en boucle.

A.3. Ellipsométrie spectroscopique

L'ellipsométrie mesure le changement de polarisation de la lumière réfléchi par la structure d'un matériau de qualité optique généralement plan (Figure A.1). La réponse mesurée dépend des propriétés optiques et de l'épaisseur de chaque matériau composant le film mince étudié.

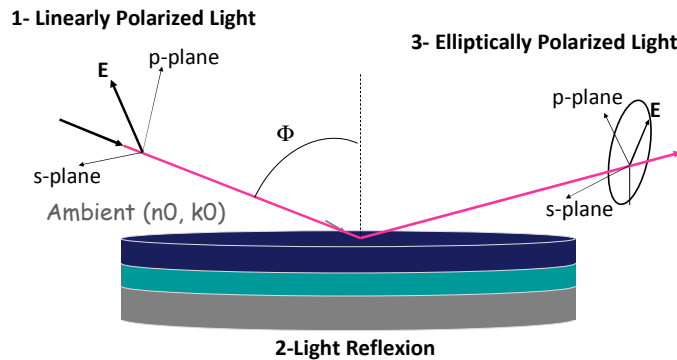


Figure A.1. Représentation du changement de polarisation d'un faisceau incident polarisé réfléchi à la surface d'un film.

En pratique, dans un premier temps les changements relatifs d'amplitude et de phase du faisceau réfléchi sont enregistrés en fonction de la longueur d'onde du faisceau incident $[(\Psi, \Delta) = f(\lambda)]$. Puis les valeurs expérimentales (Ψ, Δ) sont ajustées à l'aide d'un modèle afin d'en retirer les constantes optiques $n(\lambda)$, $k(\lambda)$ et l'épaisseur h de la couche.

L'ellipsométrie spectroscopique à angle variable (VASE) a été utilisée pour déterminer les propriétés de films minces déposés sur silicium, verre et substrat de polymère (PMMA) en utilisant l'ellipsomètre spectroscopique M-2000U Woollam sur la gamme de longueur d'onde allant de $\lambda = 250$ nm à $\lambda = 1000$ nm à un angle d'incidence typique de 70° . L'analyse des données a été réalisée à l'aide du logiciel WVase 32 en utilisant comme modèle une couche de type Cauchy caractéristique des matériaux diélectriques.

Ellipsométrie Porosimétrie Environnementale (EEP) et Ellipsométrie Environnementale (EE)

L'EEP ou l'EE consistent à enregistrer les propriétés optiques et l'épaisseur de films minces en fonction de l'humidité relative ou la pression partielle de gaz. Pour cela, le film est placé dans une cellule adaptée à l'ellipsomètre et dans laquelle l'hygrométrie peut être ajustée à pression et température ambiante à l'aide d'un contrôleur de débit en air sec et saturé en eau. Le contrôle est effectué de manière automatique par informatique avec un hygromètre présent dans la cellule de mesure.

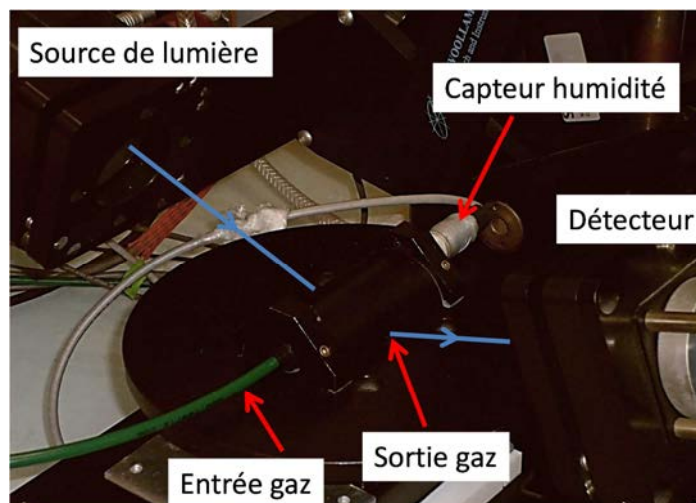


Figure A.2. Photographie de la cellule à humidité contrôlée utilisée pour les analyses EEP et EE.

Les mesures ellipsométriques *in situ* en atmosphère contrôlée permettent de réaliser des isothermes d'adsorption et désorption en réalisant des rampes de pression partielle. Pour les films mésoporeux, l'exploitation des isothermes fournit des informations telles que les tailles de pores, le volume poreux ou encore les modules d'Young des films. En adaptant la technique à des monolithes, on a aussi montré que l'on pouvait observer la diffusion d'un gaz dans des mésopores par cette technique.

A.4. Analyses mécaniques

Analyse Crockmeter

L'analyse Crockmeter est un test qui simule une action d'abrasion à la surface d'une surface plane. Il consiste à frotter la surface d'un film avec un patin, couvert d'un tissu calibré (ISO Test Method 105-F09), qui vient effectuer un mouvement de va-et-vient en ligne droite sur le film avec une charge de 5 N. Un cycle correspond à un aller-retour. La détermination du nombre de cycles correspond au nombre de cycles nécessaires pour mettre à nu le substrat sur 50 % de la surface frottée.



Figure A.3. Photographie d'un Crockmeter.

Test de dureté crayon

Le principe du test au crayon est l'exercice d'une pression constante sur un outil de dureté variable. Des crayons de dureté progressive (grades 6B à 9H), maintenus par un support standard, sont déplacés sur la surface des films sous une pression constante de 750 g (7.5N) et un angle fixe de 45°. Le grade de dureté du crayon qui endommage la surface détermine la dureté à la rayure.

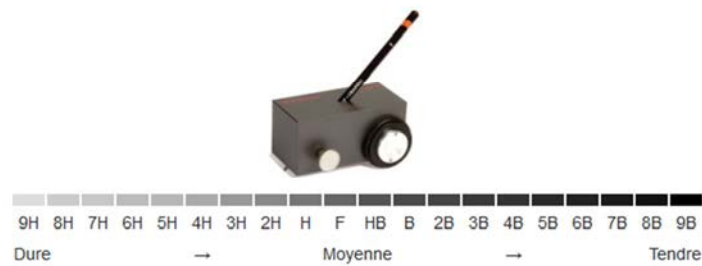


Figure A.4. Photographie de l'outil pour réaliser les tests de dureté crayon avec l'échelle de dureté.

A.5. Diffraction des rayons X aux petits angles à incidence rasante (GI-SAXS)

Les analyses de GISAXS (« Grazing Incident Small-Angle X-ray Scattering » / Diffusion des rayons X aux petits angles à incidence rasante) ont été réalisés par Mohamed Selmane de l'Institut des Matériaux de Paris Centre de l'Université Pierre et Marie Curie. Elles ont été réalisées sur un appareil Rigaku S-max 3000 avec une source micro foyer à la longueur d'onde $\lambda_{\text{CuK}\alpha 1} = 0,154 \text{ nm}$ et un angle d'incidence de $0,2^\circ$. Les motifs de diffraction sont ensuite exploités avec le logiciel Igor.

A.6. Mesures de réflectance

Les mesures de réflectance des films antireflets déposés sur verre et PMMA ont été collectées avec un spectrophotomètre UV-Visible-NIR entre 400 nm et 800 nm.

ANNEXE 2 :
ARTICLES PUBLIES.
