

Université Louis Pasteur de Strasbourg

Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg
Groupe des Matériaux Inorganiques

THÈSE DE DOCTORAT

Présentée par

MAFOUANA Rodrigue Roland

Pour obtenir le grade de
Docteur de l'Université de Strasbourg I – Louis Pasteur
Spécialité : Chimie des Matériaux

Élaboration des matériaux à bande interdite photonique

Soutenue le 16 janvier 2006
Devant le jury composé de :

M. Marc HENRY
M. Bruno CHAUDRET
Mme Cathie VIX-GUTERL
M. Charles HIRLIMANN
M. Claude ESTOURNES
M. Jean-Luc REHSPRINGER

Pr. Univ. Louis Pasteur
Dr. Univ. Toulouse
Dr. Univ. Mulhouse
Dr. Univ. Louis Pasteur
Dr. Univ. Toulouse
Dr. Univ. Louis Pasteur

Rapporteur interne
Rapporteur externe
Rapporteur externe
Examineur
Directeur de thèse
Codirecteur de thèse

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé dans le cadre d'une collaboration entre le Groupe des Matériaux Inorganiques (GMI) et le Groupe d'Optique Non Linéaire et d'Opto-électronique (GONLO) de l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS).

Je tiens à exprimer mes plus vifs remerciements à Claude ESTOURNES et Jean-Luc REHSPRINGER, mes deux directeurs de thèse, qui m'ont accueilli et encadré au cours de ces quatre années de travail avec enthousiasme et dévouement. Je vous remercie de m'avoir accordée votre confiance, de votre très grande disponibilité, de votre assistance matérielle et du soutien moral dans les moments difficiles.

Je suis reconnaissant à monsieur Marc DRILLON pour m'avoir accueilli au sein de son institut. J'adresse également ma reconnaissance à Geneviève POURROY, directrice du GMI, pour les meilleures conditions de travail.

Je suis également reconnaissant à madame Cathie VIX-GUTERL, messieurs Bruno CHAUDRET et Marc HENRY qui m'ont fait l'honneur d'être membre de mon jury.

J'exprime ma gratitude pour Serge VILMINOT et Guillaume ROGER pour les critiques constructives et les conseils qu'ils m'ont suggérés lors de la lecture de mon mémoire.

Je voudrais remercier toutes les personnes qui m'ont aidée et beaucoup appris durant ces quatre années, et tout particulièrement :

- Charles HIRLIMANN qui trouvait toujours le temps de discuter de la science avec moi malgré son agenda débordant,
- Fabienne HUBER pour sa disponibilité et pour m'avoir appris à utiliser le porosimètre à mercure, le granulomètre et le microscope à force atomique. Nos discussions m'ont été très utiles.
- Kokou Dodzi DORKENOO pour les expériences sur le laser DFB et ses conseils.
- Olivier CRÉGUT qui malgré ses multiples occupations a trouvé le temps de réaliser le montage optique qui nous a permis de caractériser les couches de billes de silice.
- Jean GUILLE et Cédric LEUVREY qui se sont « battus » avec beaucoup d'abnégation pour obtenir des images de grande qualité au microscope à balayage électronique.
- Sébastien JOULIÉ et Corinne ULHAQ pour l'enthousiasme avec lequel ils ont traqué mes petites particules au microscope électronique à transmission.
- Jean-Paul HOESSLER et Jeannot STOLL pour la conception et la réalisation de l'automate grâce auquel nous avons pu faire du « dip-coating ».
- Alain DERORY pour les mesures au SQUID, « c'est un métier le magnétisme ».
- Jacek ARABSKI pour la spontanéité avec laquelle il a toujours accepté de réaliser des évaporations à la MBE sur nos échantillons.
- Manuel ACOSTA MENDEZ et Guy SCHMERBERG pour les « manipes » de sputtering.
- Mircea RASTEI qui m'a permis avec beaucoup de gentillesse d'utiliser « son » potentiostat/galvanostat et pour nos discussions sur l'électrodéposition.

Une thèse s'inscrit dans la vie du laboratoire et des ses occupants. A ce titre, je tiens à remercier Pierre RABU, Sylvie BEGIN, Nathalie VIART, Silviu COLIS,

Sylvie MAINGÉ, Didier BURGER, Jean-Paul LAMBOUR et tous les autres membres du GMI pour leur accueil au sein de ce groupe et les moments que nous avons partagés.

Je ne saurais oublier mes amis thésards pour la bonne entente et le climat fraternel qui a régné entre nous et qui a contribué à rendre l'ambiance de travail particulièrement agréable : Aude DEMESSENCE, Sylvain HALLYNCK, Adel BEGHIDJA, Rodaina SAYED HASSAN, Abderrahim ELMOUAKIBI, Thomas FIX, Céline D'ORLÉANS, Zineb KLOUCHE, Toufic DAOU, Nicolas STENGER.

Je suis particulièrement reconnaissant à mes parents, mes sœurs et mes frères qui ne ménagent aucun effort pour me soutenir malgré la distance qui nous sépare.

J'adresse mes remerciements également à tous ceux qui, en dehors du laboratoire, ont partagé des moments avec moi durant ces quatre années : Apollinaire TENGO, Elisabeth KIKHOUNGA, Cyrille NDZANZO, Patrick LELEMBE, Thomas MOUROKO-MITOULOU, Nadège NDZANZO, Guy KIMINOU, Blanchard KIMINOU, Christian TCHICAYA, Denis LOMBOTO, Alain MAKAYA, Jean-Dedieu SAMBOU, Alexis NKENZO, Paul-Sand MOUSSOUNDA, Rufin ONDAY, Eudoxie BASSIDI, Edgar MBEMBA, Séverin KESSY, Roch Stéphane BAKANA, Edmond NIAMANKESSI et ceux que j'ai oublié de citer.

Pendant ces quatre années de travail, vous vous en doutez certainement, il n'y a pas eu que du bonheur. Hé oui ! La joie et la peine sont comme le jour et la nuit car elles se succèdent tour à tour dans le cœur de l'homme, agissent au-dedans et se manifestent aux états extérieurs. A chacun de ces moments, j'ai toujours pu compter sur le soutien indéfectible de ma bien-aimée Rébecca. Merci pour tout.

SOMMAIRE

SOMMAIRE

INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
Chapitre 1 : ÉTAT DE L'ART	
I. Généralités sur les cristaux photoniques	5
I.1 Matériaux photoniques	5
I.2 Fabrication de cristaux photoniques tridimensionnels aux longueurs d'ondes optiques	9
I.3 Band gap	14
I.3.1 Bande interdite unidimensionnelle	15
I.3.2 Bandes interdites bi ou tri dimensionnelles	17
I.4 Opales	18
I.4.1 Synthèse	18
I.4.2 Caractérisation	20
I.5 Élaboration de couches de billes et procédés dérivés	21
II. Voies de préparation de solutions colloïdales de silice	23
II.1 Procédé Wagner	23
II.2 Procédé Stöber	24
III. Contexte de l'étude	25
III.1 La synthèse des opales	26
III.1.1 La préparation de solutions colloïdales de silice	26
III.1.1.1 Influencent de la concentration en TEOS et de la température de réaction sur la taille et la distribution de tailles des nanobilles de silice	26
III.1.1.2 Influence du solvant alcoolique sur la distribution de tailles des solutions colloïdales	27
III.1.2 La sédimentation des nanobilles de silice	28
III.1.3 La consolidation des opales par frittage	30
III.2 La synthèse des opales directes et inverses	30

Chapitre 2 : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES OPALES

I. Synthèse des opales	32
I.1. Préparation de suspensions colloïdales de silice	32
I.2. Étude des conditions qui permettent d'affiner la distribution de taille suspensions des colloïdales	36
I.2.1 Réactions faites sans ultrafiltration des réactifs et sans agitation du milieu Réactionnel	37
I.2.2 Réactions faites avec des réactifs ultrafiltrés et sans agitation du milieu Réactionnel	40
I.2.3 Réactions faites avec des réactifs ultrafiltrés et avec différentes vitesses d'agitation du milieu réactionnel	42
I.2.4 Réactions faites sans agitation du milieu réactionnel, sans filtration des réactifs et avec des quantités de réactifs différentes	45
I.2.4.1 Quantité de réactifs initiale Q_i	46
I.2.4.2 Quantité de réactifs $Q_i = Q_i/2$	48
I.2.4.3 Quantité de réactifs $Q_i = 2 \times Q_i$	49
I.2.4.4 Quantité de réactifs $Q_i = 5 \times Q_i$	51
I.2.4.5 Effet de la surface de contact entre le flacon et le mélange réactionnel	52
I.2.5 Discussion	57
I.3. Mesure du potentiel zêta des suspensions	58
I.3.1 Potentiel Zêta des suspensions préparées immédiatement après la mise en flacon des réactifs	59
I.3.2 Potentiel Zêta des suspensions préparées quelques minutes après la mise en flacon des réactifs	61
I.3.3 Conclusion	63
II. Sédimentation – Électrosédimentation	63
II.1 Sédimentation	64
II.2 Électrosédimentation	65
III. Caractérisation	68
III.1 Microscope électronique à balayage (MEB)	68
III.2 Microscope à force atomique (AFM)	71
III.3 Spectroscopie InfraRouge à transformée de Fourier (FTIR) en Transmission	73
III.4 Microscope électronique à transmission (MET)	78

III.5 Caractérisations optiques	84
IV. Conclusion	88

Chapitre 3 : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES OPALES INVERSES

I. Opales inverses de résine époxy	91
I.1 Infiltration de la résine époxy dans les opales	91
I.2 Dissolution du réseau de nanobilles de silice	91
I.3 Caractérisation	92
I.3.1 Par Microscopie Électronique à Balayage (MEB)	92
I.3.2 Par spectrophotométrie en transmission	93
I.4 Conclusion	93
II. Opales inverses d'oxydes de titane et de zirconium	94
II.1 Infiltrations des oxydes de titane et de zirconium dans les opales	94
II.2 Caractérisation par Microscopie Électronique à Balayage	95
II.3 Conclusion	95
III. Opales inverses de cobalt, de nickel et d'or	96
III.1. Infiltration des opales	97
III.1.1 Infiltration des opales de cobalt et de nickel par immersion	97
III.1.2 Infiltration des opales de cobalt et d'or par électrodéposition	98
III.2 Dissolution du réseau de nanobilles de silice	100
III.3 Caractérisation	100
III.3.1 Microscopie Électronique à Balayage	100
III.3.2 Caractérisations Magnétiques	104
III.3.2.1 Echantillons infiltrés par immersion	104
III.3.2.2 Echantillons infiltrés par électrodéposition	105
III.3.2.3 Echantillons dont on a dissous le réseau de nanobilles de silices	108
III.4 Discussion	109
IV. Conclusion	111

Chapitre IV : SYNTHÈSE DES OPALES COUCHE PAR COUCHE

I.Méthode d'élaboration de couches de nanobilles de silice	113
1.2 Description de la technique utilisée	113

1.2	Elaboration de monocouches de particules de silice	115
1.2.1	Influence de la concentration de la suspension colloïdale	115
1.2.2	Influence de la taille des nanobilles de silice	120
1.2.3	Influence de la vitesse d'extraction du substrat	122
1.2.4	Influence de la nature du solvant	124
1.2.5	Influence de l'hydrophile du substrat	125
1.2.6	Obtention de la monocouche de nanobilles de silices	132
1.3	Elaboration de multicouches de nanobilles de silice	137
II caractérisation Optique des couches de nanobilles de silices		144
III.Conclusion		149

Chapitre V : VERS DES APPLICATIONS

La nanostructuration métallique de surfaces	152
2-D photonic crystals for distributed feedback polymer lasers	155
Self- controlled growth and 2D-ordering of metallic nano particles	164
Conclusion	172

CONCLUSION GÉNÉRALE

ANNEXES : Techniques de caractérisations utilisées

Spectroscopie à Corrélation de Photons (PCS)	179
Spectroscopie par diffraction laser	181
Zétamétrie	183
Microscopie Électronique à Balayage (MEB)	185
Caractérisation par Microscopie à Force Atomique (AFM)	188
Caractérisation par Spectroscopie infrarouge (FTIR)	189
Caractérisation par Microscopie Électronique à Transmission (MET)	190
Pulvérisation cathodique (Sputtering)	192
Rappel sur le magnétisme	193
Mesures magnétiques - foner	199
Mesures magnétiques - SQUID	200
Mesure de l'angle de contact	203

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Ces quinze dernières années, les matériaux à bande interdite photonique « BIP » ou cristaux photoniques ont suscité un intérêt important dans la communauté scientifique. Cet intérêt pour ces matériaux, dans lesquels l'indice de réfraction varie de façon périodique, est dû au fait qu'ils ont des propriétés optiques spécifiques. En effet, le développement de ces nouveaux matériaux ouvre des perspectives nouvelles pour le confinement de la lumière, les sources optiques, les systèmes micro-ondes, les lasers et les fibres optiques ou miroirs qui n'induiraient pas de perte d'énergie. A ce jour, ces matériaux n'ont été réalisés que dans le domaine des micro-ondes. Pour les autres domaines de longueurs d'onde, seuls des matériaux à bande interdite photonique partielle ont pu être élaborés. On utilise souvent l'acronyme de matériaux photoniques pour les désigner.

Un BIP est dit à une, deux ou trois dimensions (1D, 2D et 3D) lorsque la variation de l'indice de réfraction dans celui-ci se fait dans une, deux ou les trois directions de l'espace. La première fonction d'un BIP est de réfléchir la lumière et cette réflectivité se traduit par l'apparition d'une bande interdite photonique. La bande interdite photonique est d'autant plus large que le contraste d'indice de réfraction entre les matériaux qui le compose est élevé. Pour une longueur d'onde donnée, la pénétration du faisceau de lumière dans un BIP 1D est toujours possible sous certains angles. Pour avoir une bande interdite quel que soit l'angle d'incidence, il est nécessaire que la périodicité de l'indice de réfraction puisse s'étendre sur les trois dimensions et un rapport des indices de réfraction entre les matériaux constitutifs supérieure ou égale à 2.

Dans la pratique, une structure périodique dans une direction est facile à réaliser. Par contre elle est difficile à réaliser dans les trois directions de l'espace, surtout pour une périodicité submicrométrique. Ainsi, les premiers cristaux photoniques 3D qui ont été fabriqués en laboratoire sont ceux qui possèdent une périodicité centimétrique. Jusqu'à ce jour, la réalisation des cristaux photoniques 3D se heurte à la difficulté d'obtenir des périodicités inférieures au micromètre et une taille globale des objets fabriqués supérieure au millimètre. Devant cette difficulté, les efforts d'élaboration des BIP 3D dans le domaine du visible se sont tournés vers l'utilisation des structures auto-organisées. A l'heure actuelle, la structure qui semble la plus intéressante est l'opale car constituée d'un empilement de nanosphères de silice. Cependant, le rapport des indices de réfraction de la silice (1,42) et de l'air (1) est inférieur à 2. Pour remédier à cet inconvénient, de nombreuses expériences permettant d'infiltrer les interstices des opales de différents matériaux à fort indice de réfraction ont déjà été réalisées.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'élaboration de cristaux photoniques 3D dans le domaine du visible, avec l'intention de réaliser des véritables BIP à partir des opales artificielles. L'élaboration de celles-ci s'inspire largement de l'élaboration des opales naturelles. La phase cruciale de cette élaboration concerne la préparation des suspensions colloïdales de silice. En effet, comme les opales sont des structures périodiques auto-organisées de nanosphères de silice, il est nécessaire de disposer d'une suspension dont les particules de silice ont une taille (comprise entre 250 et 400 nm) et une dispersion de taille la plus étroite possible (inférieure ou égale à 5 %). Dans le cadre de notre travail, dans le but d'obtenir un cristal photonique à fort contraste d'indices entre les matériaux constitutifs, nous avons infiltré nos opales de *métaux*, *d'oxyde* et de *résine*. Par la suite, le réseau poreux de silice a été dissout.

Dans le premier chapitre, nous avons fait l'état de l'art sur l'élaboration des matériaux à bandes interdites photoniques. *E. Yablonovitch* démontra le premier la possibilité théorique de fabriquer dans des matériaux diélectriques, des structures possédant une périodicité comme des cristaux atomiques, dans le but de contrôler directement l'émission de lumière. Depuis, différentes structures ont été imaginées telles que les empilements de petites billes de matériaux diélectriques, des réseaux de minuscules galeries creusées dans des matériaux diélectriques ou des assemblages de mini poutres sous une forme appelée « tas de bois ». Des

structures périodiques ayant des contrastes d'indice plus élevés réalisées avec des éléments tels que les barreaux de section carrée, ovoïdes ou des rondins cylindriques peuvent également avoir une bande interdite complète.

Dans le deuxième chapitre nous avons décrit l'élaboration des opales, celle-ci se décompose en trois étapes. La première étape concerne la préparation des suspensions colloïdales de silice. Dans notre cas, nous avons utilisé un procédé *Stöber* modifié pour préparer des grands volumes (\geq deux litres) de suspensions colloïdales avec comme enjeu l'obtention des suspensions de distribution en taille étroite. Cette étape étant la plus cruciale, nous avons par la suite, dans ce chapitre, étudié les conditions qui permettent d'affiner la distribution de taille des suspensions colloïdales. Dans cette voie, nous avons étudié l'influence de la température du milieu réactionnel, de la quantité des réactifs, de l'élimination des centres de germination extrinsèque (hétérogène) par ultrafiltration et de l'homogénéisation du milieu réactionnel. Notre objectif n'était pas de faire une étude du mécanisme de formation des particules de silice. La deuxième étape est celle de la sédimentation des billes de silice obtenues. Deux méthodes ont été utilisées à cet effet, la méthode de sédimentation où les particules de silice ne sont soumises qu'à l'effet de la gravité, et la méthode de l'électrosédimentation dans laquelle la chute des billes de silice est accélérée par l'application d'un champ électrique convenable. L'avantage de cette deuxième méthode est de réduire les durées de sédimentation. Dans un troisième temps, nous nous sommes attachés à consolider les sédiments par frittage afin d'en améliorer les propriétés mécaniques et optiques. Les échantillons obtenus sont caractérisés par MEB, MET, AFM et IR.

Dans le troisième chapitre, nous décrivons les techniques utilisées pour remplir les interstices des opales afin de remédier à leur faible contraste d'indice de réfraction. Pour cela, nous avons choisi de remplir les interstices des opales, de bonne qualité optique, en utilisant la technique d'immersion pour infiltrer les opales d'*oxyde de titane*, d'*oxyde de zirconium*, de *cobalt*, de *nickel* et de *résine époxy* et la technique d'électrodéposition pour infiltrer les opales d'*or* et de *cobalt métallique*. Dans la deuxième partie de ce chapitre nous avons exposé les caractérisations microstructurales de nos opales par Microscopie Électronique à Balayage (MEB) sur ces échantillons. De plus, le *cobalt* étant ferro-magnétiques, des mesures magnétiques ont été faites en plus sur des échantillons infiltrés de ce métal.

Nous avons également dans le cadre de ce travail exploré une nouvelle méthode d'élaboration des opales : l'élaboration des opales couche par couche par trempage des substrats dans une suspension colloïdale, cela dans le double but de contrôler la qualité de la première couche de nanobilles de silice ainsi que le nombre de couches. Ceci faisant l'objet du chapitre IV. Au cours de ces dépôts, nous avons fait varier les paramètres tels que la concentration de la suspension colloïdale, la vitesse d'extraction du substrat de la suspension colloïdale et l'hydrophilie du substrat afin de déterminer les conditions nécessaires pour déposer une monocouche de bonne qualité sur des substrats de *verre* de *silicium* monocristallin, et *verre* revêtu d'oxyde d'*étain* et d'*indium* (*ITO*).

La stabilité des monocouches de particules de silice obtenues offre la possibilité de réaliser différentes applications sur celles-ci. Dans le cinquième chapitre, nous avons présenté quelques applications que nous avons réalisées avec les monocouches de silice.

Elles ont été utilisées comme masque pour faire de la nanostructuration de surfaces. Suivant la quantité de métal déposée sur une monocouche et après dissolution du réseau des nanosphères de silice, nous avons obtenu soit un réseau de plots métalliques soit un réseau de trous dans le métal.

La structure périodique des particules de silice de la monocouche a été exploitée pour réaliser un laser à réaction distribuée. Dans ce cas, une inversion de population est occasionnée par l'excitation d'un colorant (utilisé pour recouvrir la monocouche), par un faisceau laser envoyé perpendiculaire à la couche, entraîne une émission laser de celle-ci.

Une méthode originale d'élaboration d'un réseau de plots métalliques de taille submicrométrique presque identique a été mise au point en exploitant la structuration des particules de silice de la monocouche.

Chapitre 1

ÉTAT DE L'ART

I. Généralités sur les cristaux photoniques

Depuis quelques années, une communauté de chercheurs rassemblant opticiens, électromagnéticiens, physiciens et chimistes du solide s'est fixée l'ambitieux objectif de réaliser un matériau qui serait, pour les photons, l'analogie de ce qu'est un cristal semiconducteur pour les électrons.

En effet, dans un cristal semiconducteur la périodicité atomique empêche les électrons de prendre n'importe quelle valeur d'énergie ; elle doit appartenir à certaines gammes d'énergies séparées par des « bandes d'énergies interdites ». Ces « bandes d'énergies interdites » sont encore appelées bandes interdites électroniques (en anglais *electronic band gap*). Tout l'intérêt des semiconducteurs découle de l'existence de cette zone.

E. Yablonovitch démontra [1], dans le but de contrôler directement l'émission de lumière, la possibilité théorique de fabriquer dans des matériaux diélectriques, des structures possédant une périodicité semblable à celles des cristaux atomiques. Dans ces structures, les bandes interdites ne concerneraient plus les électrons mais les photons. C'est ainsi que naquirent les concepts de Bande Interdite Photonique (BIP), en anglais *Photonic Band Gap* (PBG) et de cristaux photoniques (CP).

I.1 Matériaux photoniques

Les matériaux à bande interdite photonique ou cristaux photoniques sont donc des matériaux dans lesquels l'indice de réfraction varie périodiquement. Cette variation peut se faire suivant une, deux ou trois dimensions ; on parle alors de cristaux photoniques 1D, 2D ou 3D.

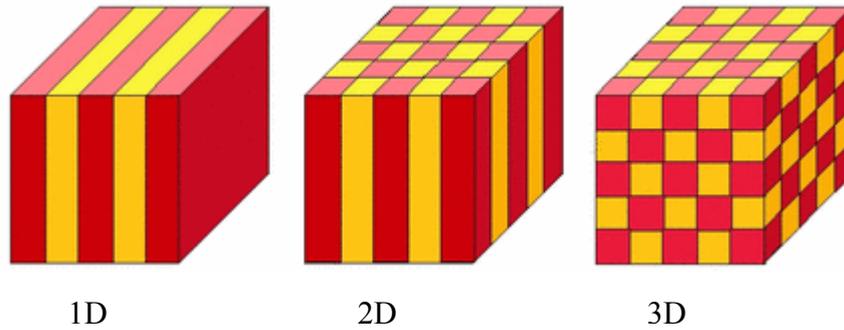


Figure I. 1 : Représentation de cristaux photoniques 1D, 2D et 3D [2]

Bien que la principale caractéristique des BIPs soit leur bonne périodicité, il existe cependant une autre contrainte : le contraste d'indices (c'est à dire le rapport des indices de réfraction) entre les matériaux présents dans le BIP doit être au moins égal à 2 [3]. Le développement des cristaux photoniques ouvre des perspectives nouvelles pour le confinement de la lumière, les sources optiques et les systèmes micro-ondes. Ce type de matériau pourrait aussi être à la base de futurs lasers, de fibres optiques, de cellules solaires à haut rendement ou de miroirs qui n'entraîneraient que peu de perte d'énergie. Ainsi, leurs applications devraient s'étendre à l'ensemble du domaine de l'optoélectronique.

Les cristaux photoniques 1D sont les plus simples à réaliser. Ils sont obtenus en empilant périodiquement des couches planes de diélectriques d'indices de réfraction différents. À chaque interface entre deux couches, la lumière est partiellement réfléchi et transmise. Selon la valeur des déphasages (qui eux-mêmes dépendent de la longueur d'onde) on obtient des interférences destructives ou constructives. Les interférences constructives des ondes réfléchies entraînent une réflexion totale. Ainsi pour certaines longueurs d'onde, la structure multicouche se comporte comme un miroir. C'est ainsi que sont fabriqués les miroirs multidiélectriques à haute réflexion utilisés en optique.

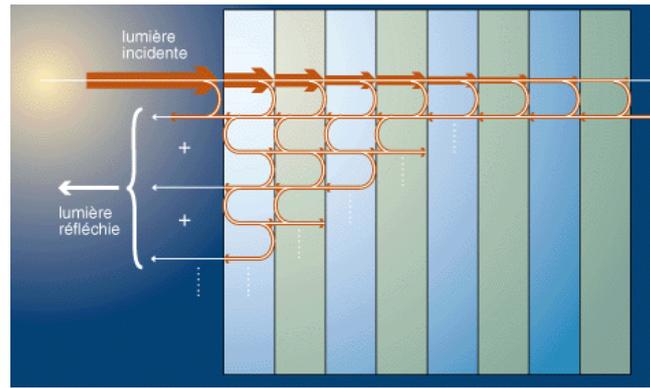


Figure I. 2 : Représentation d'un miroir de Bragg [3]

Cette réflectivité est la manifestation d'une bande interdite photonique. Cependant, dans les cristaux photoniques 1D la lumière monochromatique n'est réfléchi que lorsqu'elle se propage dans une direction proche de la normale à la structure multicouche. Et, le cône d'acceptance autour de la normale augmente avec le contraste d'indices entre les matériaux constitutifs de la multicouche [4].

Pour que cette lumière soit réfléchi quel que soit son angle d'incidence, il faut étendre la périodicité du cristal photonique à deux ou trois dimensions. Et, quand le cristal photonique réfléchit la lumière quelle que soit son incidence, il est dit « BIP complet ». Dans le cas contraire, c'est à dire lorsque la lumière peut trouver un angle de pénétration possible dans le BIP celui-ci est dit « pseudo-BIP », « BIP incomplet » ou pic d'extinction (en français) ou encore « stop-band » (en anglais).

Les matériaux usuels (*polymères, verre, oxydes, ...*) que l'on trouve dans la nature ont des indices de réfraction qui dépassent rarement 1,6 ; cela fait que les cristaux photoniques sont obtenus de façon artificielle en structurant périodiquement et de diverses manières des matériaux différents. Mais par contre, il existe dans la nature des « BIPs incomplets », c'est à dire des structures périodiques auto-organisées qui ne possèdent pas un contraste d'indices suffisant : c'est le cas de l'opale. Elle est faite de nanobilles de silice empilées périodiquement et les superbes opalescences qui la caractérisent sont dues à la diffraction de la lumière sur ces empilements [3]. La nature va encore plus loin en créant des cristaux photoniques qui participent au « fonctionnement » de certaines espèces vivantes. Par exemple, les plumes de l'oiseau Tangara dont la couleur bleue provient du processus de diffraction de la lumière sur les structures périodiques de celles-ci [5]. Beaucoup d'autres cas sont connus, comme les

vives colorations des ailes du papillon Morpho d'Amazonie, l'irisation des poils d'un ver marin nommé « souris de mer » [6] ou la structure des élytres de certains coléoptères [7].

Sur le plan expérimental, le problème essentiel est de trouver la bonne géométrie du BIP à plusieurs dimensions. C'est dans ce sens qu'en 1990, *C. M. Soukoulis* démontra théoriquement que des sphères diélectriques disposées dans un empilement de type diamant pourraient présenter une « BIP complète » (c'est à dire réfléchir la lumière quel que soit son angle d'incidence) [8, 9]. Ainsi, en tenant compte des exigences nécessaires, différentes structures ont déjà été imaginées : des empilements de petites billes de matériaux diélectriques [10, 11], des réseaux de minuscules galeries creusées dans des matériaux diélectriques [12, 13] ou des assemblages de mini poutres sous une forme appelée « tas de bois » [14]. Il a été aussi prouvé qu'en réalisant des structures périodiques ayant des contrastes d'indice plus élevés avec des éléments tels que les rondins de section carrée, ovoïdes ou des barreaux cylindriques on peut avoir une bande interdite complète [6].

Au niveau de la théorie, ce sont d'abord les concepts déduits de l'analogie électronique qui ont été validés [12, 15, 16]. Par la suite, les calculs ont permis de modéliser certaines fonctionnalités réalisables par des BIPs [17, 18]. Mais les calculs sont plus simples en 2 dimensions qu'en 3 [19].

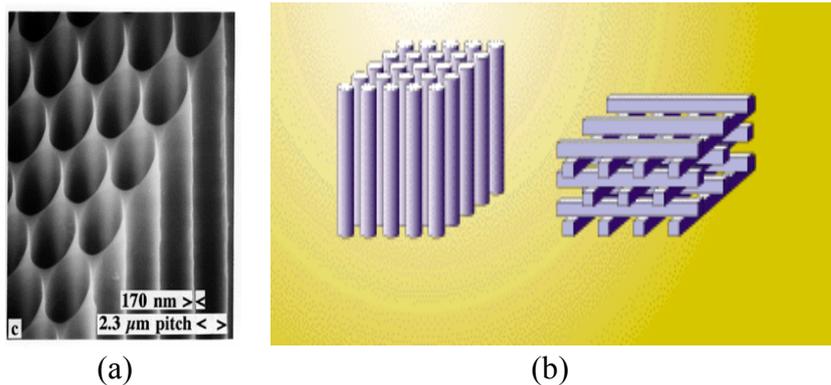


Figure I. 3 : (a) BIP bidimensionnel obtenu par gravure électrochimique du silicium, (b) Représentation de cristaux photoniques 2D et 3D (structure dite « tas de bois ») [3]

Dans les paragraphes qui suivront, nous allons d'abord faire de manière succincte l'état des lieux des connaissances actuelles sur l'élaboration des cristaux photoniques 3D en général. Ensuite, nous passerons en revue de façon détaillée l'élaboration de cristaux photoniques 3D à partir des opales. Cela parce que nous avons choisi de fabriquer des cristaux photoniques 3D à partir des opales synthétiques. Enfin dans la dernière partie de ce chapitre, nous ferons l'inventaire de ce qui a déjà été fait sur l'élaboration de couches de microbilles.

I.2 Fabrication de cristaux photoniques 3D aux longueurs d'ondes optiques

La fabrication des cristaux photoniques 3D aux longueurs d'ondes optiques se heurte à la difficulté pratique de réaliser des structures de période inférieure au micromètre et de taille globale supérieure au millimètre [20]. Voilà pourquoi les premiers cristaux photoniques ont été réalisés pour des longueurs d'onde millimétriques [12, 21]. L'un de ces cristaux photoniques a été obtenu en perçant dans du plexiglas trois séries de cylindres parallèles disposés suivant un réseau hexagonal. Les cylindres de ces trois réseaux font un angle de 35° par rapport à la verticale, et un angle de 120° entre eux. Cette structure est aussi appelée « yablonovite ».

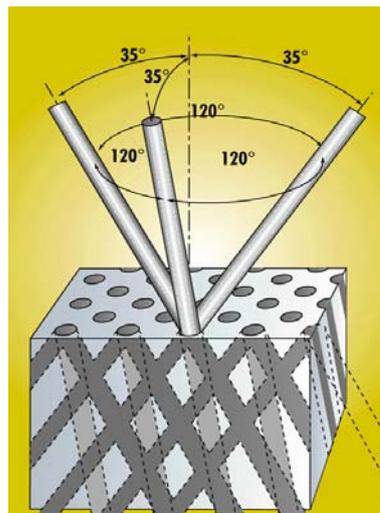


Figure I. 4 : Représentation de la « yablonovite », première structure à bande interdite photonique réalisée pour des longueurs d'onde centimétriques [3].

La même méthode de fabrication a été utilisée pour réaliser des structures cubiques simples présentant une bande interdite omnidirectionnelle [22]. Mais, aujourd'hui, la plupart des procédés de microfabrication sont des procédés de couches minces. C'est à dire que des couches sont déposées une à une et gravées de façon à former un réseau périodique de tiges par exemple [23, 24]. Cependant, d'autres méthodes de fabrication de structures périodiques 3D ont été proposées. On peut citer parmi celles-ci l'holographie à faisceaux lasers multiples et la photolithographie par absorption à deux photons [25, 26]. Dans le domaine optique, ce sont les progrès de la lithographie, de la gravure et de l'épitaxie en microélectronique qui ont permis de réaliser des cristaux photoniques de période submicrométrique [27-29]. Mais ces techniques ne permettent pas d'obtenir des échantillons de quelques millimètres. C'est pourquoi, les efforts d'élaboration de structures de périodicité submicrométrique se sont tournés vers des voies « naturelles » qui reposent sur l'auto assemblage [30]. Plusieurs études montrent qu'il est possible de réaliser des cristaux photoniques par écoulement entre deux lames ou par cisaillement de solutions colloïdales [6]. Cet engouement pour les structures auto assemblées a conduit certains chercheurs à étudier une famille de cristaux photoniques particuliers : les opales [31-36]. Cependant ces procédés d'auto assemblage ne permettent que la fabrication des BIPs incomplets, à cause du faible contraste d'indices des matériaux qui les constituent.

Les opales naturelles sont constituées de nanobilles de silice aussi régulières dans leur taille que dans leur disposition. De plus, la taille de ces nanobilles (150–400 nm) permet d'avoir des effets de bandes interdites photoniques pour des longueurs d'onde du visible. Ces effets sont mis en évidence par les belles irisations des opales. Elles sont dues à la diffraction de la lumière sur le réseau compact de billes de silice. Cette diffraction est analogue à la diffraction des rayons X par les atomes des cristaux. La seule différence est que : la diffraction des rayons X concerne les dimensions atomiques (quelques fractions de nanomètres), alors qu'elle concerne des sphères de silice de quelques centaines de nanomètres dans le cas des opales.

Ainsi, si on considère qu'un faisceau parallèle de lumière ADI (voir figure I.5) frappe les sphères d'une opale selon un angle d'incidence θ . Et si on considère d'autre part que, le rayon A est diffracté par la sphère située en B et le rayon D par la sphère située en F.

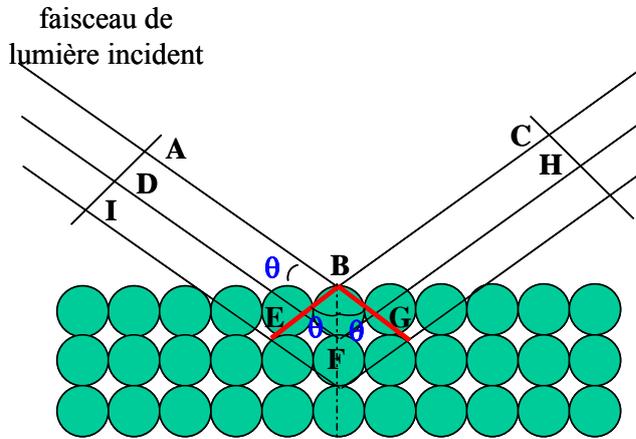


Figure I. 5 : Illustration de la condition de Bragg pour la diffraction de la lumière par une opale.

Pour que les faisceaux réfléchis interfèrent constructivement, c'est à dire pour qu'ils puissent constituer un seul faisceau d'intensité raisonnable, ils doivent être en phase les uns des autres. Cela n'est possible que si la différence de marche des faisceaux réfléchis est un multiple entier de la longueur d'onde. Cette condition nous donne l'équation ci-dessous dite équation de Bragg, qui relie la distance inter-plane à l'angle pour lequel la diffraction sur ces plans est possible.

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad 1.1$$

Avec : n, l'ordre de diffraction

λ , la longueur d'onde diffractée

d, la distance inter-plan

θ , l'angle d'incidence

C'est pourquoi, de nombreux efforts ont été faits afin de parvenir à synthétiser des opales [37]. Cependant les opales ne sont que des « stop-band » à cause du contraste d'indices, entre la silice ($n = 1,459$) des nanobilles et l'air ($n = 1$) qui remplit les interstices, qui est inférieur à 2. Pour augmenter le contraste d'indices, les interstices des opales peuvent être remplis de matériaux à fort indice de réfraction [38]. Les opales ainsi obtenues sont dites opales inverses. Dans le cas où les matériaux infiltrés dans les opales auraient un indice de réfraction inférieur à celui de la silice, les opales sont dites directes.

Pour avoir un contraste d'indices supérieur à 2, il faut infiltrer les opales avec des matériaux dont les indices de réfraction sont au moins égaux à 3. Or la plupart des matériaux

usuels ont des indices de réfraction qui dépassent rarement 1,6. C'est pourquoi les opales sont souvent utilisées comme patron dans l'élaboration des cristaux photoniques 3D dans le domaine optique. C'est à dire qu'après avoir remplis les interstices des opales avec des matériaux à fort indice de réfraction, la silice est ensuite éliminée. Pour cela, les matériaux utilisés doivent s'infiltrer facilement dans les interstices des opales, et être compatibles avec la silice. Ainsi, de nombreuses expériences ont été réalisées afin d'infiltrer les opales de divers matériaux.

Parmi les techniques d'infiltration connues, on trouve celles qui utilisent directement le matériau à infiltrer. C'est le cas des polymères lorsqu'ils sont infiltrés dans les opales. On peut citer en exemple la résine époxyde *bisphenol A epichlorhydrine* [39], le *poly (méthyl méthacrylate)* (*plexiglas*) [40], le *trifluoroéthylène de polyvinylidène* [41]. Ces composés sont infiltrés dans les opales à l'état liquide. Pour cela, les échantillons sont simplement immergés dans le liquide qui s'y infiltre par capillarité. Après l'infiltration du polymère dans l'échantillon, on déclenche la polymérisation. Ces polymères doivent en général avoir un faible retrait à la polymérisation pour ne pas détruire l'arrangement de l'opale. Souvent ils remplissent bien les interstices des opales et s'interconnectent entre les nanobilles. Mais ils ont pour la plupart des indices de réfraction voisins de celui de la silice.

D'autres techniques utilisent les précurseurs des matériaux choisis qui peuvent être infiltrés par immersion, par techniques de croissance en phase vapeur ou par électrodéposition.

Pour l'infiltration par immersion, la plupart des précurseurs sont des alcoxydes des matériaux choisis. C'est le cas lorsque les matériaux à infiltrer sont : le *germanium*, l'*oxyde de titane*, l'*oxyde de zirconium*, le *niobate de lithium* [39, 42, 43] ... L'alcoxyde est d'abord dilué dans un alcool, le plus souvent dans son alcool correspondant, afin de le rendre moins visqueux. Ensuite, il est infiltré dans l'échantillon de l'opale. Lorsque l'alcoxyde est très réactif, comme c'est le cas par exemple de l'*isopropoxyde de titane* [44], la manipulation est faite en atmosphère inerte ou à l'abri de l'humidité. Par la suite la réaction d'hydrolyse est réalisée sur l'échantillon par immersion dans l'eau ou par exposition à l'air [45]. Enfin l'oxyde obtenu après hydrolyse est, soit traité thermiquement pour être cristallisé, soit réduit pour avoir l'élément correspondant. Dans d'autres cas, les précurseurs sont les sels des matériaux que l'on souhaite infiltrer [46, 47]. L'infiltration peut aussi se faire à chaud, pour

avoir une plus grande solubilité. Pour l'infiltration du GaN par exemple, après obtention du Ga_2O_3 à partir du précurseur l'échantillon est traité thermiquement sous un flux d'azote [48]. Mais cette méthode a certains inconvénients. Le composé intermédiaire qui se forme est moins dense que le produit final. Cela fait qu'il est d'une part difficile de remplir les interstices de l'opale, et le matériau infiltré ne peut pas s'interconnecter entre les nanobilles de silice. Par conséquent la structure s'affaisse après la dissolution de la silice. D'autre part il y a une désorganisation de la périodicité des opales qui se produit au cours de l'infiltration du matériau [49].

L'infiltration des opales par la technique de croissance en phase vapeur nécessite des précurseurs gazeux des matériaux choisis. Dans certains cas, par exemple celui du *germanium*, le gaz précurseur (Ge_2H_6) est infiltré dans l'opale sous vide à température ambiante. L'échantillon est refroidi aussitôt après avec de l'azote liquide pour condenser le gaz infiltré dans les interstices de l'opale. Ensuite le matériau souhaité est obtenu par décomposition du gaz après un premier traitement thermique. Enfin un deuxième traitement thermique permet de cristalliser le matériau obtenu. Par contre dans d'autres cas, celui du *silicium* par exemple, l'infiltration du précurseur se fait à chaud et à pression atmosphérique, l'échantillon n'est traité thermiquement qu'une fois [39]. Cependant bien d'autres expériences d'infiltration des opales ont été réalisées dans diverses conditions opératoires. On peut par exemple énumérer les cas du *graphite* et du *diamant*. Pour le *graphite* le mélange de propylène et d'azote est infiltré à pression atmosphérique et à haute température. Et, pour le *diamant*, le mélange hydrogène et de méthane est infiltré par plasma, sous vide et à haute température [50]. Les échantillons ne subissent plus d'autres traitements thermiques. Plusieurs autres matériaux tels que le *sulfure d'étain*, le *platine*, l'alliage *palladium-platine*, le *tungstène* et *InP* ont été infiltrés dans des opales par la technique de croissance en phase vapeur [51-53]. Les matériaux infiltrés dans les opales par cette technique sont plus homogènes que ceux infiltrés par immersion. Cette technique permet en outre de mieux remplir les interstices des opales, et n'entraîne pas la désorganisation de la périodicité de la structure.

La technique d'électrodéposition chimique est aussi très utilisée pour l'infiltration de matériaux dans les opales. Cela est dû au fait que cette technique peut s'appliquer pour divers types de matériaux parmi lesquels : les métaux, les semiconducteurs et les polymères conducteurs. Ainsi, des métaux tels que *Co*, *Ni*, *Fe*, *Au* ; des alliages comme *Ni-Fe*, *Ni-Co* et des semiconducteurs comme *CdSe*, *CdS* ont été infiltrés dans des opales par électrodéposition chimique [48, 54, 56]. À cet effet, l'une des deux faces de l'opale est rendue conductrice.

Ensuite un contact électrique est établi à partir de cette face. Enfin l'ensemble est bien isolé de sorte que l'opale n'entre en contact avec la solution que par sa deuxième face. Selon le choix de l'opérateur, l'électrodéposition peut se faire soit en mode galvanostatique, soit en mode potentiométrique. Le dépôt du matériau peut être contrôlé à travers la quantité d'électricité que l'on fait passer dans la solution. Le matériau infiltré est très dense parce que le dépôt commence par la face conductrice, croît à l'intérieur de l'opale et se termine par la face exposée à la solution. Ce mode de croissance fait que le matériau infiltré dans l'opale s'interconnecte entre les nanobilles. Par conséquent, après dissolution de la silice, la structure ne s'affaisse pas. En outre avec cette technique, la périodicité de la structure n'est pas désorganisée.

I.3 Band gap

L'équation de propagation d'un champ électromagnétique (1.2) qui permet de contrôler la propagation des photons dans la matière est analogue à l'équation de Schrödinger (1.3) qui permet de traiter les fonctions d'onde électroniques.

$$\nabla_{\mathbf{x}} [\nabla_{\mathbf{x}} \mathbf{E}(\mathbf{r})] = \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_r(\mathbf{r}) \mathbf{E}(\mathbf{r}) \quad 1.2$$

$$\nabla^2 \Psi(\mathbf{r}) = - \frac{2m}{\hbar^2} (E - V(\mathbf{r})) \Psi(\mathbf{r}) \quad 1.3$$

La permittivité diélectrique relative $\epsilon_r(\mathbf{r})$ joue dans l'équation (1.2) un rôle analogue au potentiel $V(\mathbf{r})$ dans l'équation (1.3). Cependant, la nature de l'équation d'onde qui est scalaire dans le cas des électrons et vectorielle dans le cas des photons constitue la seule différence entre celles-ci [57].

Ainsi, le fait que la périodicité d'un cristal solide entraîne l'apparition de bandes interdites électroniques a amené certains scientifiques à penser qu'une structuration périodique des matériaux diélectriques pourra conduire à l'apparition de bandes interdites pour les photons.

Comme $\epsilon_r(\mathbf{r})$ est périodique, l'équation (1.2) se résout en décomposant $\epsilon_r(\mathbf{r})$ et $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ sous la forme :

$$E(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} \bar{E}(\mathbf{G}) \exp(i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}) \quad 1.4$$

$$\varepsilon_r(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} \varepsilon_r(\mathbf{G}) \exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}) \quad 1.5$$

où \mathbf{k} est le vecteur d'onde et \mathbf{G} appartient au réseau réciproque.

Ainsi, après la transformation de Fourier, l'équation (1.2) devient [57]:

$$-(\mathbf{G} + \mathbf{k}) \times \{(\mathbf{G} + \mathbf{k}) \times \bar{E}(\mathbf{G})\} = \frac{\omega^2}{c^2} \sum_{\mathbf{G}'} \varepsilon_r(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \bar{E}(\mathbf{G}') \quad 1.6$$

Le développement de cette équation donne une équation aux valeurs propres $\frac{\omega^2}{c^2}$ et de vecteurs propres $\bar{E}(\mathbf{G})$. Si on se limite à N vecteurs du réseau réciproque, le problème est de dimension $3N \times 3N$. En réalité, on se ramène à $2N$ inconnues parce que seules deux polarisations transverses de E sont à prendre en compte. Une diagonalisation doit être effectuée pour chaque valeur de \mathbf{k} et cela permet de déterminer les valeurs propres $\omega_n(\mathbf{k})$ avec n qui indique le numéro de la valeur propre. Les valeurs de \mathbf{k} sont en pratique limitées à certaines directions de symétrie de la première zone de Brillouin. Cela permet d'obtenir les courbes de dispersion du cristal photonique. La première zone de Brillouin est la cellule élémentaire de l'espace réciproque où les points sont plus proches de l'origine que de tous les autres nœuds du réseau périodique [4].

De manière générale, les fréquences $\omega_n(\mathbf{k})$ recouvrent continûment le spectre d'énergie lorsque les vecteurs \mathbf{k} décrivent la première zone de Brillouin. Dans certains cas cependant, il existe des domaines d'énergie dans lesquels aucun mode $\omega_n(\mathbf{k})$ n'est accessible : ce sont les bandes interdites photoniques.

I.3.1 Bande interdite unidimensionnelle

Considérons un milieu constitué d'une alternance de couches d'épaisseur $0,5a$ de deux matériaux différents (GaAs). A chaque interface, une onde se propageant dans le milieu subit des réflexions partielles et des transmissions. Lorsque k est très différent des valeurs $k = \pm n\pi/a$ ($n = 0, 1, 2, \dots$), le déphasage entre deux ondes réfléchies successives est trop important et cela les empêche d'interférer constructivement. Mais, lorsque $k \approx \pm n\pi/a$ il se

produit une levée de dégénérescence au centre et en bord de la première zone de Brillouin, c'est à dire là où les modes se croisent (figure I.6).

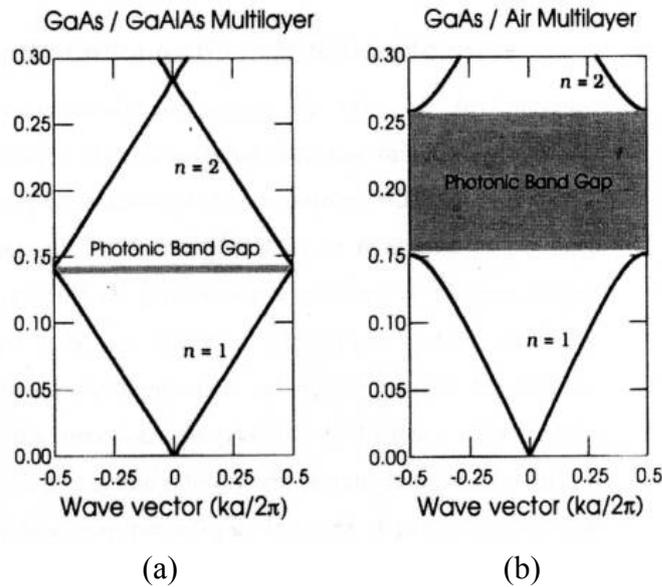


Figure I. 6 : Courbes de dispersion, suivant l'axe de modulation, des structures multicouches. La période de la multicouche est a et l'épaisseur d'une couche est $0,5a$. (a) les indices des couches sont 3,46 et 3,6, (b) les indices des couches sont 1 et 3,6 [58]

Par conséquent, deux ondes de même énergie et de même vecteur d'onde qui se propagent dans deux directions opposées se couplent. Ce couplage donne en bord de première zone de Brillouin, une onde stationnaire de vecteur d'onde $k = \pi/a$, donc de longueur d'onde $2.a$ (deux fois la période). Il n'y a que deux ondes stationnaires de ce type qui peuvent exister dans la structure sans violer la symétrie. Les maxima de l'une de ces ondes stationnaires sont situés dans le matériau de bas indice, et ceux de l'autre sont situés dans le matériau de fort indice (figure I.7).

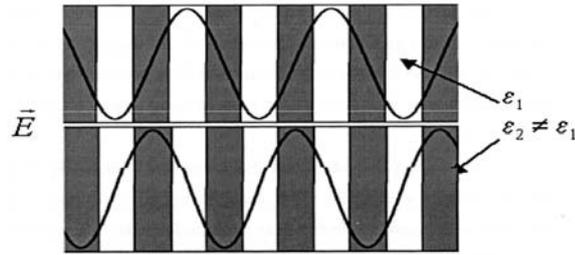


Figure I. 7 : *Champ électrique des deux ondes stationnaires en bord de première zone de Brillouin d'une structure multicouche de matériaux d'indice de réfraction différents [4].*

Le fait que l'énergie d'une onde électromagnétique est proportionnelle à $|E|^2 / \langle \epsilon_r \rangle$ entraîne que ces deux ondes n'auront pas la même énergie, il y aura donc une levée de dégénérescence (avec $\langle \epsilon_r \rangle$ la constante diélectrique pondérée par le champ électrique local).

Nous avons ainsi, l'ouverture d'une bande de fréquences où aucun mode n'est accessible, c'est à dire une bande interdite photonique qui existe quelles que soient les caractéristiques de l'empilement. La bande interdite s'élargit lorsque la différence d'indice de réfraction entre les matériaux augmente (figure I.6 (b)). En effet, sa largeur est une fonction croissante de la différence entre les deux matériaux. Les cristaux photoniques à une dimension ne permettent que de réfléchir les photons possédant une énergie dans la bande interdite et se propageant dans une direction proche de la normale à l'empilement.

I.3.2 Bandes interdites bi ou tridimensionnelles

La réalisation d'un matériau périodique à deux ou trois dimensions permet de généraliser ce concept. Dans ce cas, la bande interdite s'obtient par recouvrement des bandes interdites unidimensionnelles de toutes les directions du plan et de l'espace. Cependant, contrairement au cas unidimensionnel où la bande interdite suivant la normale existe quelles que soient les caractéristiques du cristal photonique, l'ouverture d'une bande interdite large à deux ou trois dimensions est conditionnée par le réseau périodique, le motif et par la modulation d'indice de réfraction. Ainsi, pour que la première zone de Brillouin soit la plus circulaire ou sphérique possible afin que les différentes bandes interdites unidimensionnelles

ne soient pas trop décalées en énergie, il faut que le cristal photonique soit relativement isotrope. D'autre part, pour que le cône d'acceptance des bandes interdites unidimensionnelles soit assez large et se recouvre, il faut que la modulation d'indice de réfraction soit suffisante.

I.4 Opales

Elles sont constituées de silice hydratée qui a pour formule chimique : SiO_2, nH_2O . Leur teneur en eau est variable, avec une moyenne qui se situe entre 4 et 10%. Les opales sont translucides, et se caractérisent d'une part par leur légèreté (densité comprise entre 1,9 et 2,5 $g.cm^{-3}$) ; et d'autre part par leur opalescence qui laisse apparaître des éclats colorés. En effet les opales sont une des rares gemmes qui peuvent présenter toutes les couleurs du spectre visible. Leur couleur dépend de l'angle d'incidence de la lumière. Ainsi lorsque l'opale bouge, sa couleur change.

Il existe deux formes principales d'opales naturelles : les opales communes et les opales précieuses ou nobles. Cette classification est basée sur le fait que les opales présentent ou ne présentent pas d'irisations. Les opales communes sont souvent opaques et ne montrent pas d'irisations. Par contre les opales précieuses sont pour la plupart transparentes et montrent des irisations.

Pendant longtemps, ce jusqu'en 1920, les opales de *Hongrie* ont été exploitées sans concurrence. De nos jours, la plupart des opales proviennent de l'*Australie* et du *Brésil*. On trouve aussi des opales au *Mexique*, aux *Etats Unis*, au *Pérou*, en *Italie*, en *Turquie* et en *France* ; plus précisément à *Biot* dans les *Alpes-Maritimes*, dans la région de *Quincy* dans la *Nièvre* et en *Guyane*.

I.4.1 Synthèse

Des nombreux travaux parmi lesquels ceux de *P. J. Darragh* et *R. K. Iler* ont été réalisés pour comprendre les mécanismes conduisant à la formation des opales. Ceux-ci ont permis d'une part de dégager quelques similitudes dans les processus de formation des opales naturelles et synthétiques, et d'autre part de déterminer les principales étapes nécessaires lors

du processus de croissance. Ces étapes sont : l'apport de silice pure, la formation des billes de silice et leur sédimentation ; et enfin l'évacuation de la solution et la consolidation du matériau. Cependant, bien que les principales étapes de formation des opales naturelles et synthétiques soient les mêmes, les conditions physico-chimiques diffèrent notablement [59].

Les opales naturelles peuvent être d'origine volcanique ou sédimentaire.

Les sources de silice sont alors : les roches acides ou les eaux siliceuses liées au volcanisme, et les altérations des silicates des terrains sédimentaires. Cette silice mélangée à l'eau est purifiée par le passage de la solution à travers des terrains poreux tels que ceux de *sables* et de *grès*. La solution est par la suite retenue dans des cavités de roches compactes et imperméables, à l'intérieur desquelles s'effectuent la germination et la croissance des microbilles de silice. La croissance de la silice se fait par couche autour d'un noyau, lorsque la pression ou la température dans la roche change. C'est la modification des conditions physico-chimiques qui se produit lors de la hausse de la pression, et la redissolution de la silice qui mettent fin au processus de croissance. S'en suit alors une lente sédimentation qui a deux effets : le premier est celui de répartir régulièrement, par gravité, les microbilles de silice par niveaux selon leur taille ; et le second est celui de permettre aux microbilles de silice de s'arranger en un ensemble compact et ordonné. Enfin la consolidation du matériau semble être assurée soit par la silice résiduelle du liquide qui imprègne le réseau ordonné de microbilles de silice, soit par frittage partiel par compression [6, 59-61].

Dans le cas des opales synthétiques, il existe plusieurs procédés pour obtenir la silice colloïdale. Nous y reviendrons en détail dans notre chapitre 2 consacré à la synthèse des opales et des opales inverses. Après l'obtention de la solution colloïdale, vient l'étape de la sédimentation lente des microbilles de silice. Au cours de celle-ci, les flacons contenant la solution sont laissés au repos total pendant plusieurs semaines. Cela permet aux microbilles de silice de s'arranger de façon compacte et ordonnée. Le prélèvement du surnageant, après la sédimentation des microbilles de silice, est une étape très délicate. Il faut parvenir à évacuer le liquide sans toucher les flacons sous peine de perturbation irrémédiable du processus de sédimentation. La consolidation du matériau se fait le plus souvent par recuit de différentes durées à des températures variant entre 600 et 950°C [59, 62].

I.4.2 Caractérisation

C'est l'avènement du Microscope Électronique à Balayage (MEB) qui a permis à *J.V. Sanders* de découvrir la structure interne des opales naturelles. Elles sont constituées des agglomérats naturels de nanobilles de silice, de diamètres compris entre 150 et 400 nm, qui se rangent suivant une structure qui est une distribution stochastique de structures cubique à face centrée et hexagonale compacte. Cette découverte a permis de comprendre les propriétés optiques des opales, c'est à dire l'origine de leurs irisations. En effet, ces irisations sont dues à la diffraction interférentielle de la lumière sur les empilements réguliers et ordonnés de nanobilles de silice.

Certaines opales naturelles d'origine volcanique (*Idaho*) ont la particularité d'être constituées de nanobilles de silice de différentes tailles, rangées de façon ordonnée et compacte en plusieurs domaines qui se distinguent les uns des autres par la taille de leurs nanobilles de silice [63-65]. Les opales artificielles ont aussi la même structure que les opales naturelles, avec plus ou moins de défauts selon leurs conditions d'élaboration [66].

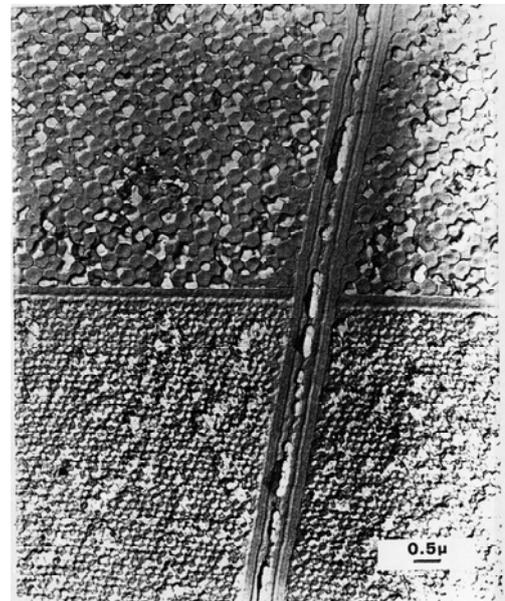


Figure I. 8 : *Opale volcanique (Idaho) [65].*

Les coupes de colloïdes de silice formées naturellement et par synthèse, ont montré une différence de structure remarquable. Les colloïdes de silice naturelle présentent une structure stratifiée en couches circulaires concentriques [65]. Elle peut s'expliquer par le processus de formation de celles-ci qui se fait en plusieurs étapes par croissance autour d'un noyau. Par contre, celle de la silice synthétique présente une structure uniforme et sans stratification. Elle peut également s'expliquer par le processus de formation de colloïdes de silice artificielle que nous avons détaillé au paragraphe II.2 de ce chapitre.

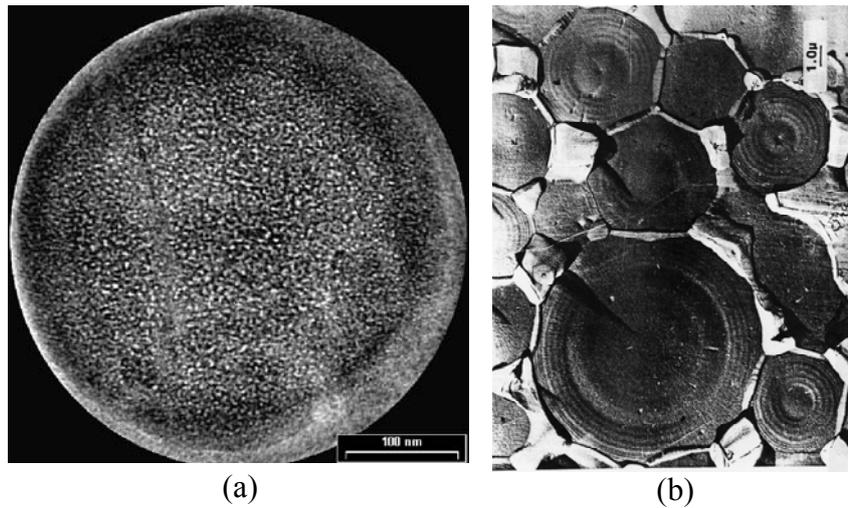


Figure I. 9 : (a) Micrographie MET de colloïdes de silice synthétiques
(b) Photographie d'une coupe de colloïdes de silice naturelle [67].

Les opales naturelles ont été considérées pendant longtemps comme constituées de silice amorphe [67]. Mais leur caractérisation par diffraction aux rayons X a montré que seules les opales précieuses sont toujours constituées de silice amorphe. Par contre la silice des opales communes a quelque fois la structure cristalline de la cristobalite [68] ou un mélange des structures de la cristobalite et de la tridymite [67]. Par ailleurs, des mesures par spectroscopie Raman ont mis en évidence la présence de silice cristalline polymorphe dans les opales naturelles [69].

Les opales synthétiques par contre sont toujours constituées de silice amorphe.

I.5 Élaboration de couches de billes et procédés dérivés

Dans ce dernier paragraphe, nous allons présenter d'autres expériences qui ont été réalisées pour élaborer des opales artificielles autrement que par dépôt de microbilles de silice sous l'effet de la gravité. En effet bien que la méthode d'élaboration des opales par sédimentation soit la plus utilisée, d'autres méthodes ont été utilisées dans certaines expériences pour les élaborer. Celles-ci ont été utilisées dans le double but d'avoir des

échantillons de taille adaptée à leur future utilisation, et d'améliorer la structuration des billes de silice.

Une première catégorie d'expériences a permis d'obtenir des opales en plaçant obliquement ou verticalement un substrat dans une solution colloïdale de silice. Par évaporation lente du solvant à température ambiante, les microbilles de silice se déposent sur le substrat et forment un film d'épaisseur uniforme contenant plusieurs couches de microbilles. Le dépôt se fait au niveau du ménisque qui se forme entre le substrat et la solution. L'arrangement des microbilles de silice en structure compacte est dû aux forces de capillarité qui apparaissent lors de l'émergence de celles-ci du solvant [70-72]. Cette méthode permet d'avoir une opale ayant moins de défauts que celle obtenue par sédimentation. L'inconvénient majeur de celle-ci est la sédimentation des microbilles de plus de 400 nm au cours de l'évaporation du solvant. Pour palier à cet inconvénient *Y.A. Vlasov* et al. ont maintenu une agitation dans la solution afin d'empêcher la sédimentation des microbilles de plus de 400 nm [72] et *Z.Z. Gu* et al. ont procédé à chaque fois à l'extraction du substrat de la solution à vitesse constante [73].

Une deuxième catégorie d'expériences a permis l'obtention d'opales entre deux lames parallèles. Les deux lames sont séparées par une bille dont le diamètre est égal à l'épaisseur de l'opale que l'on veut synthétiser. Lorsque la partie inférieure de l'ensemble constitué des deux lames est immergée dans la solution, celle-ci s'infiltré entre les deux lames par capillarité. L'opale se forme entre les deux lames par évaporation du solvant. Cette évaporation est à chaque fois compensée par l'infiltration de la solution, donc de billes de silice, entre les deux lames par rhéologie. L'opale commence par se former sur les lames et croît progressivement entre celles-ci [74]. Il a aussi été montré la possibilité de réaliser des opales par cisaillement de solutions colloïdales. La solution colloïdale peut être mise par exemple entre deux plans parallèles, et le cisaillement est obtenu par balancement du système. Cela permet d'avoir des domaines structurés de quelques millimètres carrés [75, 76].

Des opales de quelques couches de billes de silice ont aussi été élaborées par la méthode de *Langmuir-Blodgett*. La première couche est déposée selon la méthode de *Langmuir-Schaefer*. Les couches suivantes sont déposées par la méthode normale de *Langmuir-Blodgett*. Les différentes couches déposées sont bien arrangées, mais avec cette méthode on ne peut pas connaître avec précision le nombre de couches déposées [77].

Des films d'opales de quelques couches de microbilles de silice ont été déposées sur différents substrats par « dip coating » [78, 79] et par « spin coating » [80, 81]. Le plus souvent, dans ces deux méthodes, la silice est obtenue par la méthode sol-gel. Dans ces méthodes l'état des multicouches obtenues dépend de la concentration de la solution colloïdale, de la nature du substrat et de la température à laquelle est fait le traitement thermique. Dans le cas du « dip coating », l'état des multicouches dépend en plus de la vitesse d'extraction du substrat de la solution. Dans le cas du « spin coating », c'est la vitesse de rotation du substrat qui influence en plus l'état des multicouches.

II Voies de préparation de solutions colloïdales de silice

Comme les opales sont constituées d'un empilement compact et périodique de nanobilles de silice, pour les synthétiser il faut disposer de suspensions colloïdales de silice dont les nanobilles soient bien calibrées. Il existe plusieurs procédés permettant de préparer les colloïdes de silice. Parmi ceux-ci on peut citer les procédés : *Wagner* et *Stöber*. Dans cette deuxième partie nous décrirons d'abord de manière succincte les autres procédés, et ensuite de manière détaillée le procédé *Stöber* que nous avons utilisé dans notre travail.

II.1 Procédé Wagner

Il est basé sur la combustion du tétrachlorure de silicium dans une flamme d'hydrogène et, permet d'obtenir des particules sphériques de silice de diamètre inférieur à 100 nm. Cependant le taux d'agglomération des particules obtenues est élevé et cela entraîne l'apparition de particules de forme irrégulière. Cela fait que la suspension colloïdale finale est très polydisperse [82].

II.2 Procédé Stöber

Ce procédé est une modification de celui utilisé par *G. Kolbe* en 1956 pour préparer des particules de silice. Pour mettre ce procédé au point, *W. Stöber* et son équipe réalisèrent plusieurs séries de réactions dans lesquelles ils firent varier différents paramètres dans le but de déterminer ceux qui influencent la forme et la taille des particules de silice. Ils firent varier les concentrations des différents réactifs et ils utilisèrent plusieurs alcoxydes de silicium, différents alcools primaires et des mélanges d'alcools primaires [82].

Au cours de ce procédé, la croissance des nanobilles de silice se fait de la manière suivante [83]. Aussitôt après le mélange des réactifs, il se forme des germes de silice. Ces germes s'agrègent entre eux pour donner des particules de plus en plus grosses. Au fur et à mesure que la taille moyenne des particules augmente dans le milieu réactionnel, l'agrégation des particules devient sélective. C'est à dire que les grosses particules cessent de s'agréger entre elles et s'agrègent par contre avec des particules plus petites ou avec des germes de silice nouvellement formés. Ces agrégations sont favorisées par des interactions de type Van der Waals. Pendant toute la phase de croissance, ce mécanisme ne se dégrade pas de façon dramatique. Grâce à ce mécanisme de croissance, ce procédé se caractérise par la diminution de la distribution de tailles des nanobilles de silice avec l'augmentation de la taille moyenne de celles-ci.

Il ressort des différentes études faites sur la préparation des suspensions colloïdales de silice [82, 83] que les facteurs qui influencent la taille finale des nanobilles de silice sont : la température de réaction, la concentration de l'alcoxyde de silicium, la concentration de l'eau, la concentration de l'ammoniaque et les poids moléculaires de l'alcoxyde de silicium et de l'alcool. En effet, la taille finale des nanobilles de silice obtenue augmente avec :

- la diminution de la température de réaction,
- l'augmentation de la concentration de l'alcoxyde de silicium,
- la concentration de l'eau,
- la concentration de l'ammoniaque utilisée comme catalyseur,
- le poids moléculaire de l'alcoxyde de silicium,
- le poids moléculaire de l'alcool utilisé comme solvant.

Les mêmes études ont permis de déterminer que la largeur de la distribution de tailles de la suspension colloïdale dépend : de la taille moyenne finale des nanobilles, de la température de réaction et de la concentration du *TEOS*. L'effet de la taille finale des nanobilles de silice sur leur distribution est lié au mécanisme même de formation de ces particules. En effet, au cours de ce mécanisme les germes s'agrègent entre eux pour donner des particules de plus en plus grosses. Au fur et à mesure que la taille moyenne des particules augmente dans le milieu réactionnel, les grosses particules cessent de s'agréger entre elles et s'agrègent par contre avec des particules plus petites ou avec des germes de silice nouvellement formés. Cela fait que la largeur de la distribution de tailles de la suspension colloïdale diminue quand la taille de particules formées augmente.

La température et la concentration en *TEOS* sont aussi des paramètres importants puisqu'elles influencent à la fois la taille finale des particules et leur distribution. Ainsi, la distribution de tailles de la suspension colloïdale diminue avec la température de réaction et la concentration en *TEOS*.

W. Stöber et son équipe remarquèrent également que l'obtention de particules sphériques de silice dépendait de l'ammoniaque utilisée comme catalyseur. Ce constat les amena à émettre l'hypothèse selon laquelle l'ammoniaque influence apparemment la morphologie des particules et permet d'obtenir des particules sphériques.

III Contexte de l'étude

Une première étude menée au laboratoire dans le cadre de la thèse de *Benjamin Thomas* [6] avait permis de mettre au point un procédé d'élaboration des opales artificielles. L'objectif de son travail était d'étudier les effets propagatifs d'impulsions lumineuses femtosecondes dans des tunnels optiques dans des opales artificielles inverses de silice. Nous allons rappeler, dans cette troisième partie, ses principaux résultats sur la synthèse des opales et des opales directes et inverses.

III.1 La synthèse des opales

Elle s'inspire largement de l'élaboration des opales naturelles et se fait en trois étapes : la préparation de suspensions colloïdales de silice, la sédimentation des nanobilles de silice obtenues et la consolidation des opales par frittage.

III.1.1 La préparation de suspensions colloïdales de silice

En s'inspirant du procédé *Stöber*, il a été utilisé comme réactifs : le *TétraEthyl OrthoSilicate (TEOS)*, l'*ammoniaque (30%)*, l'*éthanol*, l'*eau* « ultra-pure » et du *butan-2-ol*. Au cours des différentes préparations, les concentrations en *eau* et en *ammoniaque* ont été fixées respectivement à 7 et 1 mol.L⁻¹. Par contre la concentration en *TEOS* ou la température de réaction variait au cours des préparations.

Les préparations se déroulaient de la manière suivante. Dans la première étape, les réactifs étaient disposés dans deux flacons en polyéthylène :

- dans un des flacons : le *TEOS* et l'*éthanol absolu*,
- dans un autre flacon : l'*eau*, l'*ammoniaque* et le *butan-2-ol*.

Les deux flacons étaient ensuite mis dans un bain-marie à la température de 45°C pendant deux heures. Enfin, le mélange du flacon contenant l'eau était versé dans celui contenant le *TEOS*. Aussitôt après, le mélange réactionnel était bien agité puis remis dans le bain-marie pendant une à deux heures.

III.1.1.1 Influence de la concentration en *TEOS* et de la température de réaction sur la taille et la distribution de tailles des nanobilles de silice

Les différentes préparations de suspensions colloïdales réalisées avec d'une part des concentrations en *TEOS* variables, d'autre part des températures de réaction différentes ont permis de vérifier que la taille finale et la distribution de tailles des nanobilles de silice :

- augmentent avec la concentration en *TEOS*,
- diminuent avec l'augmentation de la température.

Ainsi la concentration en *TEOS* et la température de réaction sont des paramètres très importants dans la préparation de suspensions colloïdales de silice, car ils influencent à la fois

la taille finale et la distribution de tailles de nanobilles de silice. Ces résultats sont présentés dans la figure I.10.

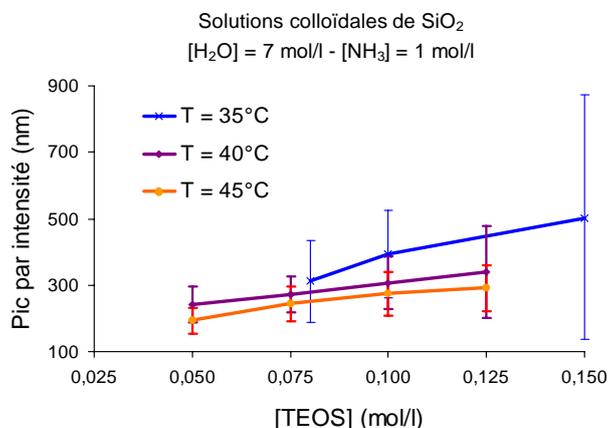


Figure I.10 : *Variation de la taille et de la distribution de tailles (indiquée par la barre d'erreur) en fonction soit de la concentration en TEOS, soit de la température de réaction.*

III.1.1.2 Influence du solvant alcoolique sur la distribution de tailles des suspensions colloïdales

Le rôle du solvant alcoolique, sur la distribution de tailles des suspensions colloïdales, a été découvert lors d'une série de préparations de suspensions colloïdales faites en changeant le type de solvant utilisé. Les différents alcools utilisés et les résultats obtenus sont présentés dans le tableau I.1 ci-dessous. Cette série de préparation de suspensions a montré que la distribution la plus étroite était obtenue avec le mélange éthanol-butan-2-ol dans le rapport en volume de 1 : 1. Ainsi, la nature du solvant influence aussi bien la taille que la distribution de tailles des particules. Cependant, le mécanisme d'action des solvants sur la distribution de tailles n'a pas été expliqué, seules quelques hypothèses ont été émises. Sachant que dans la théorie de stabilité des colloïdes, la mobilité des réactifs joue un rôle essentiel dans le mécanisme de formation des particules, il a été supposé que les solvants agissent sur cette mobilité des germes. Ensuite la mobilité des germes est certainement liée à la viscosité et à la polarité des solvants. Enfin les solvants pourraient favoriser l'uniformisation du diamètre des nanobilles par un effet d'écrantage autour des germes en croissance.

Solvants	Diamètre moyen Ø (nm)	Largeur du pic à mi- hauteur ΔØ (nm)	$\frac{\Delta\text{Ø}}{\text{Ø}}$
100% éthanol	275	67,3	24,5
50% éthanol-50% méthanol	65,7	50,7	77,2
50% éthanol-50% butan-2-ol	290,7	60,7	20,9
75% éthanol-25% butan-2-ol	280,2	60,5	21,6
25% éthanol-75% butan-2-ol	292,1	92,0	31,5
50% éthanol-50% isobutanol	410,0	298,9	72,9
50% éthanol-50% isopropanol	1814,2	3339,8	184,1
50% éthanol-50% dioxane 1-4	601,0	891,5	148,3

Tableau I.1 : *Mesures granulométriques mettant en évidence l'effet des solvants alcooliques sur la distribution de tailles des nanobilles de silice.*

III.1.2 La sédimentation des nanobilles de silice

Après l'obtention de suspensions colloïdales dont les nanobilles de silice ont la taille voulue et la distribution de taille la plus étroite possible l'opale a été synthétisée. Pour cela nous avons deux possibilités.

La première consistait à laisser les nanobilles de silice se déposer lentement au fond d'un pot sous l'effet de la force de gravité. La vitesse v de sédimentation peut être déterminée à partir de l'équation de *Navier-Stokes* [88, 89] :

$$v = \frac{mg}{6\pi\eta r} = \frac{2\Delta\rho gr^2}{9\eta} \quad 1.7$$

Avec : $m = 4\pi r^3 \Delta\rho / 3$ est la masse effective d'une microbille

g , l'accélération de la pesanteur

$\Delta\rho$, la différence de masse spécifique entre la phase dispersée et le solvant

r , le rayon de la microbille

η , la viscosité du fluide de dispersion

La sédimentation, des suspensions colloïdales bien homogénéisées, se faisait dans des pots de sédimentation cylindrique en polystyrène dont le fond était constitué d'un support plat de *Poly Méthyl Méthacrylate (PMMA)*. Ces pots étaient ensuite déposés sur un dispositif anti-vibratoire situé dans la cave du laboratoire, afin d'être à l'abri des courants d'air, des vibrations et des variations de température. Cependant, la durée de sédimentation était de 6 à 8 semaines [84, 85]. Pour raccourcir ce délai il a été décidé de procéder par électro-sédimentation.

L'électrosédimentation était donc la deuxième possibilité. C'est une technique qui s'est inspirée de l'électrophorèse [86, 87]. Elle consiste à appliquer un champ électrique à la suspension colloïdale afin d'accélérer la descente des nanobilles de silice. En présence du champ électrique, l'équation de *Navier-Stokes* devient :

$$v = \frac{2\Delta\rho gr^2}{9\eta} + \mu E \quad 1.8$$

Avec μ la mobilité des nanobilles de silice et E le champ électrique appliqué. Pour réaliser l'électrosédimentation les suspensions colloïdales étaient placées dans les mêmes pots de sédimentation que ci-dessus et dont le fond était constitué d'un ménisque de mercure. Ce ménisque constituait la cathode et, il était relié à une source de tension par un fil en tantale (choisi parce qu'il ne forme pas d'amalgame avec le mercure). Une grille de platine constituait l'anode et ce choix a été motivé par l'inertie chimique du platine.

Cependant, il faut bien choisir la valeur de la tension à appliquer pour avoir le champ électrique qui convient. Si cette tension est très importante :

- d'une part les nanobilles de silice chuteraient beaucoup trop rapidement au fond du pot. Cela implique qu'elles n'auront pas le temps de bien s'arranger et on obtiendrait alors un matériau mal structuré.
- d'autre part l'eau pourrait s'électrolyser et les bulles de di-hydrogène et de di-oxygène qui se dégageraient auraient alors des conséquences dramatiques sur l'arrangement des nanobilles de silice.

C'est pourquoi il faut s'assurer que la tension électrique appliquée garantie une accélération sensible de la sédimentation tout en ne dépassant pas le seuil de tension d'électrolyse. À la fin de la sédimentation, la majeure partie du surnageant était prélevée par

l'intermédiaire d'un tube capillaire. La petite quantité de surnageant qui restait (5 millimètres de hauteur au-dessus du sédiment) était éliminée par évaporation naturellement.

III.1.3 La consolidation des opales par frittage

Les opales obtenues ont un aspect granuleux et très fragile [88]. Cette fragilité due au fait que la cohésion entre les nanobilles de silice qui constituent l'opale n'est assurée que par une interaction entre les forces répulsives électrostatiques et les forces attractives moléculaires [89, 90, 91]. Les propriétés mécaniques des échantillons d'opales ont été améliorées, par recuit sous air dans un four ventilé. Le recuit se faisait à 945°C pendant une à deux heures. Cette température a été déterminée en tenant compte de la température de frittage de la silice qui se situe entre 950 et 955°C. Après leur consolidation, les échantillons d'opales devenaient facilement manipulables.

III.2 La synthèse des opales directes et inverses

Une opale est dite directe lorsque le matériau qui remplit ses interstices a un indice de réfraction inférieur à celui des nanobilles de silice. Dans le cas contraire, l'opale est dite inverse.

D'une part, des imprégnations des échantillons d'opales recuites, ont été faites avec des liquides tels que les mélanges eau-glycérol dont les indices de réfraction variaient entre 1,333 et 1,459 dans le vert ou des huiles siliconées. L'indice de réfraction des nanobilles de silice obtenue par cette méthode de préparation est de 1,459. Il a été mesuré par une technique d'immersion dans un mélange liquide adapté dont l'indice a été calibré. L'avantage des imprégnations réalisées avec ces liquides est qu'elles sont réversibles, car ces liquides peuvent être substitués par rinçage. Cela permet la réutilisation des échantillons pour d'autres études. L'inconvénient avec ces liquides est qu'au cours des expériences les échantillons d'opales doivent être maintenus dans une cuve avec le liquide dans lequel ils sont imprégnés.

D'autre part, comme les opales inverses sont difficiles à obtenir avec les liquides car leurs indices de réfraction dépassent rarement 1,460, des imprégnations des échantillons d'opales recuites ont été faites avec des résines époxy (résine *Epotek 301-2 d'Epoxy*

Technologie. Cette résine a un indice de réfraction de 1,564 dans le visible et elle présente un faible retrait après polymérisation.

Les échantillons d'opales imprégnées de résine ont permis de mesurer en spectrophotométrie en transmission le pic d'extinction. Quand l'angle d'incidence augmente, ce pic se déplace dans le spectre vers les longueurs d'onde courtes.

Les mesures faites en spectrophotométrie en transmission ont également permis de mettre en évidence le phénomène de diffusion dans les opales (voir les spectres de la figure I.11).

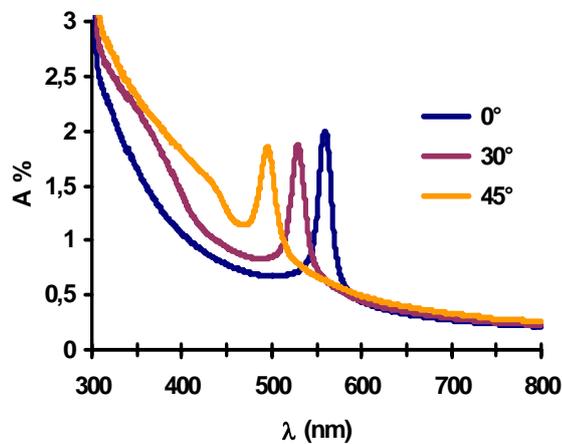


Figure I.11 : Spectres obtenus en spectrophotométrie en transmission à différents angles d'incidence et dont l'augmentation du fond continu avec la diminution de la longueur d'onde met en évidence le phénomène de diffusion.

L'augmentation du fond continu avec la diminution de la longueur d'onde met en évidence une diffusion de type *Rayleigh* qui est de façon générale due aux éléments de taille inférieure à la longueur d'onde. Il a été supposé pour les opales que cette diffusion a pour cause soit la rugosité de surface des nanobilles de silice, soit la rugosité de la résine (due au polissage des échantillons imprégnés) qui enveloppe l'opale. Toutefois, cette rugosité pourrait également être due aux défauts d'empilement de l'opale. Dans ce cas la diffusion est dite diffusion de *Mie*. Cependant, vu l'importance du processus de diffusion de *Rayleigh*, le poids de la diffusion de *Mie* est difficile à évaluer.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] E. YABLONOVITCH
“Inhibited spontaneous emission in solid-state physics and electronics”
Phys. Rev. Lett., **vol. 58**, 2059 (1987).
- [2] S.G. JOHNSON
“Photonic Crystals : Periodic Surprises in Electromagnetism”
<http://ab-initio.mit.edu/photons/tutorial/>
- [3] V. BERGER
“Les BIPS, ou comment réfléchir la lumière avec les tous”
La Recherche, **vol. 290**, 74 (1996).
- [4] M. ZELSMANN
“Cristaux photoniques en silicium sur isolant pour le guidage, le filtrage, l'émission et l'extraction de la lumière”
Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier – Grenoble I, France (2003)
- [5] V. BERGER
“Des matériaux à bande interdite photonique à l'ingénierie de l'indice de réfraction”
Bulletin de la S.F.C., **vol. 113**, 4 (1998).
- [6] B. THOMAS
“Effets propagatifs d'impulsions lumineuses femtosecondes dans des tunnels optiques”
Thèse de Doctorat, Université Louis Pasteur – Strasbourg I, France (2002)
- [7] A.R. PARKER, R.C. Mc PHERDRAN, D.R. Mc KENZIE L.C. BOTTEN and N.A.P. NICOROVICI
“Photonic engineering Aphrodite's iridescence”
Nature, **vol. 409** (6816), 36 (2001).
- [8] K.M. HO, C.T. CHAN et C.M. SOUKOULIS
“Existence of a photonic gap in periodic dielectric structures”
Phys. Rev. Lett., **vol. 65**, 3152 (1990).
- [9] C.T. CHAN, K.M. HO et C.M. SOUKOULIS
“Photonic bangap in periodic dielectric structures”
Mod. Phys. Lett. B., **vol. 6**, 139 (1992).
- [10] H. MIGUEZ, C. LÓPEZ, F. MESEGUER, A. BLANCO, L. VÁSQUEZ, R. MAYORAL, M. OCANA, V. FORNES and A. MIFSUD
“Photonic crystal properties of packed submicrometric SiO₂ spheres”
Applied Physics Letters, **vol. 71**, 1148 (1997).

- [11] P. FERRAND, M. EGEN, B. GRIESEBOCK, J. AHOPELTO, M. MÜLLER, R. ZENTEL, S.G. ROMANOV and C.M. SOTOMAYOR TORRES
“Self-assembly of three-dimensional photonic crystals on structured silicon wafers”
Applied Physics Letters, **vol. 81**, 2689 (2002).
- [12] E. YABLONOVITCH, T. J. GMITTER et K. M. LEUNG
“Photonic band structure: The face-centered-cubic case employing non spherical atoms”
Phys. Rev. Lett., **vol. 67**, 2295 (1991).
- [13] T.F. KRAUSS, R. M. DE LA RUE and S. BRAND
“Two-dimensional photonic-bandgap structures operating at near-infrared wavelengths”
Nature, **vol. 383**, 699 (1996).
- [14] S.Y. LIN and J.G. FLEMING
“A Three-dimensional optical photonic crystal”
IEEE journal of lightwave technology, **vol. 17**, 1944(1999).
- [15] E. YABLONOVITCH, T. J. GMITTER, R.D. MEADE, A.M. RAPPE, K.D. BROMMER and J.D. JOANNOPOULOS
“Donor and acceptor modes in Photonic band structure”
Phys. Rev. Lett., **vol. 67**, 3380 (1991).
- [16] E. ÖZBAY, B. TEMELKURAN
“Reflection properties and defect formation in photonic crystals”
Appl. Phys. Lett., **vol. 69**, 743(1996).
- [17] S. FAN, P.R. VILLENEUVE, J.D. JOANNOPOULOS, H.A. HAUS
“Channel drop tunneling through localized states”
Phys. Rev. Lett., **vol. 80**, 960 (1996).
- [18] S.Y. LIN, V.M. HIETALA, L. WANG, E.D. JONES
“Highly dispersive photonic band-gap prism”
Opt. Lett., **vol. 21**, 1771 (1996).
- [19] M. PLIHAL, A.A. MARADUDIN
“Photonic band structure of two-dimensional systems: the triangular lattice”
Phys. Rev. B, **vol. 44**, 8565 (1991).
- [20] C.C. CHENG, A. SCHERER
“Fabrication of photonic band-gap crystals”
J. Vac. Sci. Technol. B, **vol. 13**, N°6, 2696 (1995).
- [21] E. ÖZBAY, G. TUTTLE, M. SIGALAS, R. BISWAS, C.M. SOUKOULIS, K.M. HO
“Laser-micromachined millimeter-wave photonic band-gap cavity structures”
Appl. Phys. Lett., **vol. 67**, 1969(1995).

- [22] L. ZAVIEH, T.S. MAYER
“Demonstration of a three-dimensional simple-cubic infrared photonic crystal”
Appl. Phys. Lett., **vol. 75**, N° 17, 2533(1999).
- [23] J.G. FLEMING, S.Y. LIN
“A Three-dimensional photonic crystal with a stop-band from 1,35 to 1,95 μm ”
Opt. Lett., **vol. 21**, 1771 (1996).
- [24] A. FEIGEL, Z. KOTLER, B. SFEZ, A. ARSH, M. KLEBANOV, V. LYUBIN
“Chalcogenide glass-based three-dimensional photonic crystals”
Appl. Phys. Lett., **vol. 77**, N°20, 3221 (2000).
- [25] M. CAMPBELL, D. SCHARP, M. HARRISON, R. DENNING, A. TUBERFIELD
“Fabrication of photonic crystals for the visible spectrum by holographic lithography”
Nature, **vol. 404**, 53 (2000).
- [26] H.-B. SUN, S. MATSUO, H. MISAWA
“Three-dimensional photonic crystal structures achieved with two-photon-absorption, photopolymerisation of resin”
Appl. Phys. Lett., **vol. 74**, N°6, 786 (1999).
- [27] C. CUISIN, A. CHELNOKOV, D. DECANINI, D. PEYRADE, Y. CHEN, J.-M. LOURTIOZ
“Sub-micrometer dielectric and metallic structures fabricated from resist templates”
Optical and Quantum Electronics, **vol. 34**, N°1-3, 13 (2002).
- [28] T. ERDOGAN, K.G. SULLIVAN and D.G. HALL
“Enhancement and inhibition of radiation in cylindrically symmetric, periodic structures”
J. Opt. Soc. Am., B Opt. Phys., **vol. 10**, 391 (1993).
- [29] A. CHELNOKOV, K. WANG, S. ROWSON, J.-M. LOURTIOZ, V. BERGER, J.-Y. COURTOIS
“Near-infrared Yablonovite-like photonic crystals by focused-ion-beam etching of macroporous silicon”
Appl. Phys. Lett., **vol. 77**, N°19, 2943 (2000).
- [30] Y.N. XIA, B. GATES and Z.Y. ZI
“Self-assembly approaches to three-dimensional photonic crystals”
Adv. mater. (weinh), **vol. 13**, 409 (2001).
- [31] V.N. ASTRATOV, YU.A. VLASOV, O.Z. KARIMOV, A.A. KAPLYANSKII and al.
“Photonic band gaps in 3D ordered fcc silica matrices”
Phys. Lett. A, **vol. 222**, 349 (1996).
- [32] V.N. BOGOMOLOV, A.V. PROKOF'IEV and SAMOILOVICH
“Light transmission through a medium with spatially modulated refracted index (photonic band gap effect in opal)”
Phys. Solid. State., **vol. 38**, 1493 (1996).

- [33] YU.A. VLASOV, V.N. ASTRATOV, O.Z. KARIMOV, A.A. KAPLYANSKII and al.
“Existence of photonic pseudogap for visible light in synthetic opals”
Phys. Rev. B Condens. matter, **vol. 1997**, R13357 (1997).
- [34] V.N. ASTRATOV, YU.A. VLASOV, O.Z. KARIMOV, A.A. KAPLYANSKII and al.
“Photonic band structure of 3D ordered silica matrices”
Superlattices microstruct., **vol. 22**, 393 (1997).
- [35] R. MAYORAL, J. REQUENA, J.S. MOYA, C. LÓPEZ and al.
“3D long-range ordering in SiO₂ submicrometer-sphere sintered superstructure”
Adv. mater. (weinh.), **vol. 9**, 257 (1997).
- [36] A.M. KAPITONOV, N.V. GAPONENKO, V.N. BOGOMOLOV, A.V. PROKOF'IEV and al.
“Photonic stop band in a three-dimensional SiO₂ lattice”
Phys. Status solidi, a Appl. rest., **vol. 165**, 119 (1998).
- [37] C. LÓPEZ, L. VÁSQUEZ, F. MESEGUER, R. MAYORAL and al.
“Photonic crystal made by close packing SiO₂ submicron spheres”
Superlattices microstruct., **vol. 22**, 399 (1997).
- [38] V.N. BOGOMOLOV, DIA. KURDYUKOV, A.V. PROKOFEV, S.M. SAMOILOVICH
“Effect of the photonic band gap in the optical range on solid-state cluster SiO₂ lattice-opals”
JETP Lett., **vol. 63**, 520 (1996).
- [39] F. MESEGUER, A. BLANCO, H. MÍGUEZ, F. GRACÍA-SANTAMARÍA, M. IBISATE, C. LÓPEZ
“Synthesis of inverse opals”
Colloids And Surfaces A, **vol. 202**, 281 (2002).
- [40] K. SUMIOKA, H. KAYASHIMA, T. TSUTSUI
“Tuning the Optical Properties of Inverse Opal Photonic Crystals by Deformation”
Advanced Materials, **vol. 14**, N°18, 1284 (2002).
- [41] T.B. XU, Z.Y. CHENG, Q.M. ZHANG, R.H. BAUGHMAN, C. CUI, A.A. ZAKHIDOV and J. SU.
“Fabrication and characterization of three-dimensional periodic ferroelectric polymer-silica opal composites and inverse opals”
Journal of Applied Physics, **vol. 88**, N°1, 405 (2000).
- [42] R.C. SCHRODEN, M. AL-DAOUS, C.F. BLANFORD and A. STEIN
“Optical properties of inverse opal photonic crystals”
Chem. Mater., **vol. 14**, 3305 (2002).
- [43] D. WANG and F. CARUSO
“Lithium Niobate inverse opals prepared by templating colloidal crystals of polyelectrolyte-coated spheres”
Advanced Materials, **vol. 15**, 205 (2003).

- [44] K. SUMIOKA, H. KAYASHIMA, T. TSUTSUI
“Preparation of photonic crystals made of air spheres in titania”
Science, **vol. 281**, N°18, 802 (1998).
- [45] W. DONG, H.J. BONGARD and F. MARLOW
“New type of inverse opals: Titania with skelton structure”
Chem. Mater., **vol. 15**, 568 (2003).
- [46] A. BLANCO, C. LÓPEZ, R. MAYORAL, H. MÍGUEZ and F. MESEGUER
“CdS photoluminescence inhibition by a photonic structure”
Applied Physics Letters, **vol. 73**, N° 13, 1781 (1998).
- [47] C. DÍAZ-GUERRA, D.A. KURDYUKOV, J. PIQUERAS, V.I. SOKOLOV and
M.V. ZAMORYANSKAYA
“Defect and nanocrystal cathodoluminescence of synthetic opals infilled with Si and Pt”
Journal of Applied Physics, **vol. 89**, N°5, 2720 (2001).
- [48] G. GAJIEV, V.G. GOLUBEV, D.A. KURDYUKOV, A.B. PEVTSOV, A.V. SELKIN
and V.V. TRAVNIKOV
“Three-dimensional GaN photonic crystals”
Phys. Stat. Sol. (b), **vol. 231**, N° 1, R7 (2002).
- [49] P.N. BARTLETT, M.A. GHANEM, I.S. EL HALLAG, P. DE GROOT and
A. ZHUKOV
“Electrochemical deposition of macroporous magnetic networks using colloidal
templates”
J. of mater. Chem., **vol. 13**, 2596 (2003).
- [50] A.A. ZAKHIDOV, R.H. BAUGHMAN, Z. IQBAL, C. CUI, I. KHAYRULLIN,
S.O. DANTAS, J. MARTI, V.G. RALCHENKO
“Carbon structures with three-dimensional periodicity at optical wavelengths”
Science, **vol. 282**, N°30, 897 (1998).
- [51] S.G. ROMANOV, T. MAKA, C.M. SOTOMAYOR TORRES, M. MULLER,
R. ZENTEL
“Light emission from thin opaline photonic crystal of low and high dielectric contrast”
Synthetic Metals, **vol. 124**, 131 (2001).
- [52] S.G. ROMANOV, N.P. JOHNSON, A.V. FOKIN, V.Y. BUTKO, H.M. YATES,
M.E. PEMBLE, C.M. SOTOMAYOR TORRES
“Enhancement of the photonic gap of opal-based three-dimensional gratings”
Appl. Phys. Lett., **vol. 70**, N° 16, 2091 (1997).
- [53] M. FENG and R.F. PUDDEPHATT
“Chemical vapor deposition of macroporous platinum and palladium-platinum alloy films
by using polystyrene spheres as templates”
Chem. Mater., **vol. 15**, 2696 (2003).

- [54] M. IVERKHOSKY, A. JASAITIS, M.L. VERKHOVSKAYA, J.E. MORGAN, M. WIKSTRÖM
“Electrochemically grown photonic crystals”
Nature, **vol. 402**, 603 (1999).
- [55] J.E.G.J. WIJNHOFEN, S.J.M. ZEVENHUIZEN, M.A. HENDRIKS, D. VANMAEKELBERGH, J.J. KELLY and W.L. VOS
“Electrochemical assembly of ordered macroporous in gold”
Advanced Materials, **vol. 12**, N°12, 888 (2000).
- [56] E. GÓMEZ, J. RAMIREZ, E. VALLÉS
“Electrodeposition of Co-Ni alloys”
J. Appl. Electrochem., **vol. 28**, 71 (1998).
- [57] J.-M. LOURTIOZ, H. BENISTY, V. BERGER, J.-M. GERARD, D. MAYSTRE, A. TCHELNOKOV
“Les cristaux photoniques ou la lumière en cage”
GET et Lavoisier, Paris (2003).
- [58] J.D. JOANNOPOULOS, R. D. MEADE and J.N. WINN
“Photonic crystals : Modlding the flow of light”
Princeto University, Princeton (1995)
- [59] J.P. GAUTHIER
“Synthèse et imitation de l'opale noble”
Revue de gemmologie, A.F.G., **vol. 89**, 16 (1986).
- [60] R.K. ILER
“Formation of precious opal”
Nature, **vol. 207**, 472 (1965)
- [61] P.J. DARRAGH, A.J. GASKIN, B.C. TERRELL and J.V. SANDERS
“Origin of precious opal”
Nature, **vol. 1**, N°5018, 13 (1966)
- [62] K. SCHMETZER
“An investigation of the synthetic products of Gilson showing a play of colours”
J. gemmology, **vol. 19**, 27 (1984).
- [63] J.V. SANDERS
“Colour of precious opal”
Nature, **vol. 204**, N°4964, 1151 (1964)
- [64] G. BROWN
“Precious versus man-made opal”
Gemological Digest, **vol. 2**, N°3, 25 (1988)
- [65] J.V. SANDERS
“Structure of opals”
J. Phys. C3, **vol. 46**, N°3, C3-1 (1985)

- [66] B. CHENG, P. NI, C. JIN, Z. LI, D. ZHANG, P. DONG, X. GUO
“More direct evidence of the fcc arrangement for artificial opal”
Opt. Commun., **vol. 170**, 41 (1999)
- [67] P. PASCAL et al.
“Nouveau traité de la chimie minérale”
Masson et Cies, **tom. 8**, 81 (1965)
- [68] J.B. JONES, J.V. SANDERS, E.R. SEGNET
“Structure of opal”
Nature, **vol. 204**, N° 4962, 990 (1964)
- [69] A.G. SMALLWOOD, P.S. THOMAS, A.S. RAY
“Characterisation of sedimentary opals by Fourier transform Raman spectroscopy”
Spectrochimica Acta A, **vol. 53**, 2341 (1997)
- [70] D.J. NORRIS, E.G. ARLINGHAUS, L. MENG, R. HEINY and L.E. SCRIVEN
“Opaline photonic crystals: How does self-assembly work?”
Adv. Mater., **vol. 16**, N°16, 1393 (2004)
- [71] P. JIANG, J.F. BERTONE, K.S. HWANG and V.L. COLVIN
“Single-crystal colloidal multilayers of controlled thickness”
Chem. Mater., **vol. 11**, 2132 (1999)
- [72] Y.A. VLASOV, X.Z. BO, J.C. STURM and D.J. NORRIS
“On-chip natural assembly of silicon photonic bandgap crystals”
Nature., **vol. 214**, 289 (2001)
- [73] Z.Z. GU, A. FUJISHIMA and O. SATO
“Fabrication of high quality opal films with controllable thickness”
Chem. Mater., **vol. 14**, 760 (2002)
- [74] Z.Z. GU, Q.B. MENG, S. HAYAMI, A. FUJISHIMA and O. SATO
“Self-assembly of submicron particles between electrodes”
J. Appl. Phys., **vol. 90**, N°4, 2042 (2001)
- [75] M.D. HAW, W.C.K. POON and P.N. PUSEY
“Colloidal glasses under shear strain”
Phys. Rev. E, **vol. 58**, N° 4, 2929 (1998)
- [76] R.M. AMOS, J.G. RARITY, P.R. TAPSTER and T.J. SHEPHERD
“Fabrication of large-area face-centered-cubic hard-sphere colloidal crystals
by shear alignment”
Phys. Rev. E, **vol. 61**, N° 3, 2929 (2000)
- [77] M. BARDOSOVA and R.H. TREDGOLD
“Ordered layers of monodisperse colloids”
J. Mater. Chem., **vol. 12**, 2835 (2002)

- [78] ISTRAWBRIDGE and P.F. JAMES
“Thin silica films prepared by dip coating”
J. Non-Cryst. Solid., **vol. 82**, 366 (1986)
- [79] M. GUGLIELMI and S. ZENEZINI
“The thickness of sol-gel silica coatings obtained by dipping”
J. Non-Cryst. Solid., **vol. 121**, 303 (1990)
- [80] K. VOROTILOV, V. PETROVSKY and V. VASILJEV
“Spin coating process of sol-gel silicate films deposition: Effect of spin speed and processing temperature”
J. Sol-Gel Sci. Techn., **vol. 5**, 173 (1995)
- [81] R.M. ALMEIDA, M.C GONCALVES, S. PORTAL
“Sol-gel photonic bandgap materials and structures”
J. Non-Cryst. Solid., **vol. 345-346**, 562 (2004)
- [82] W. STÖBER, A. FINK, and E. BOHN
“Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micro size range”
J. colloid interface sci., **Vol. 26**, 62 (1968)
- [83] G.H. BOGUSH, M.A. TRACY, and C.F. ZUKOSKI IV
“Preparation of monodisperse silica particles : control of size and mass fraction”
J. Non- Cryst. Sol., **Vol. 104**, 95 (1988)
- [84] S. PRONK, and D. FRENKEL
“Can stacking faults in hard-sphere crystals anneal out spontaneously”
J. chem. Phys., **Vol. 110**, 4589 (1999)
- [85] YU.A. VLASOV, V.N. ASTRATOV, A.V. BARYSHEV, A.A. KAPLYANSKII and al.
“Manifestation of intrinsic defects in optical properties of self-organized opal photonic crystals”
Phys. Rev., E Stat. Phys. Plasmas fluids relat. Interdiscip. Topics., **Vol. 61**, 5784 (2000)
- [86] M. HOLGADO, F. GARCÍA-SANTAMARÍA, ABLANCO, M. IBISATE and al.
“Electrophoretic deposition to control artificial opal growth”
Langmuir, **Vol. 15**, 4701 (1999)
- [87] A.L. ROGACH, N.A. KOTOV, D.S. KOKTYSH, J.W. OBSTRANDER and al.
“Electrophoretic deposition of latex-based 3D colloidal photonic crystals: A technique for rapid production of high-quality opals”
Chem. Mater., **Vol. 12**, 2721 (2000)
- [88] J.-P. GAUTHIER
“Synthèse et imitation de l'opale noble”
Revue gemmol. A.F.D., **Vol. 89**, 16 (1986)

- [89] A.S. DIMITROV and K. NAGAYAMA
“Continuous convective assembly of fine particles into two-dimensional arrays on solid surfaces”
Langmuir, **Vol. 12**, 1303 (1996)
- [90] D.V. KALININ, S.V. VOSEL' and V.V. SERDOBINTSEVA
“Structure of precious opal and energetic-based analysis of silica spheres during its formation : a new interpretation”
Russ. Geol. Geophys., **Vol. 39**, 1019 (1998)
- [91] V.V. SERDOBINTSEVA and D.V. KALININ
“Potch opal and its genetic significance”
Russ. Geol. Geophys., **Vol. 39**, 1793 (1998)

Chapitre 2

SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATIONS DES OPALES

Ce chapitre est consacré à décrire l'élaboration des opales. Elle a été faite en trois étapes : la première est la préparation des suspensions colloïdales de silice, la deuxième la sédimentation de ces suspensions et la troisième la consolidation du sédiment par frittage.

Compte tenu des quantités de silice nécessaire à la préparation des opales, les suspensions colloïdales de silice ont été préparées en quantité importante (volume \geq deux litres) à partir du procédé *Stöber* [1]. Ce procédé a été utilisé tel qu'il est décrit au paragraphe II du chapitre I. Nous avons par la suite tenté de mettre au point une variante de ce procédé qui nous permette d'améliorer la distribution de tailles des nanobilles de silice au cours de leur préparation.

I. Synthèse des opales

I.1 Préparation de suspensions colloïdales de silice

Nos suspensions colloïdales de silice ont été préparées selon le procédé *Stöber*. Dans ce procédé, les suspensions colloïdales de silice sont préparées en milieu alcoolique, en utilisant un alcoxyde de silicium comme précurseur de la silice et de l'ammoniaque comme catalyseur [1].

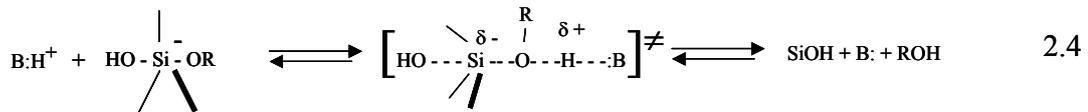
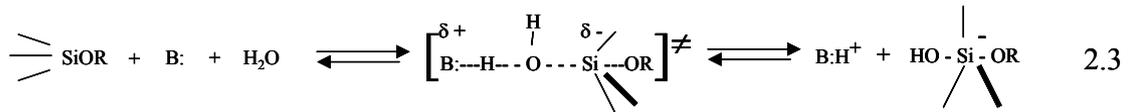
Au cours de ce procédé, comme dans le cas des réactions sol-gel en général, la formation des particules de silice se fait en deux étapes. La première étape est celle

d'hydrolyse de l'alcoxyde de silicium et la seconde étape est celle de condensation des silanols formés. Ces deux étapes peuvent se résumer par les équations de réaction suivantes :



R étant un groupement alkyl (-CH₃, -CH₂CH₃,...)

Dans le mécanisme de l'hydrolyse de l'alcoxyde de silicium proposé par *Osterholz et Pohl*, le catalyseur basique agit en deux étapes (représentées par les équations 2.3 et 2.4) et il se forme un intermédiaire de coordination 5 entre les deux étapes [2].



Les particules de silice obtenues par ce procédé sont sphériques et cela est dû à la présence de l'ammoniaque utilisée comme catalyseur au cours de la réaction. L'effet de l'ammoniaque sur la morphologie des particules de silice peut s'expliquer par le fait que, au cours d'un procédé sol-gel, la base favorise les réactions de condensation en milieu de chaîne.

En effet, en catalyse basique, les protons des groupes hydroxo sont principalement attaqués par les ions hydroxyles. Cela accroît le pouvoir nucléophile de l'oxygène et renforce sa charge négative [3]. Les sites les plus positivement chargés sont ceux situés au milieu de la chaîne [4]. Ainsi, la condensation en milieu basique conduit à de nombreux points d'interconnexion et le produit formé est très ramifié. Après cette phase de polymérisation, la croissance des particules se fait par agrégation comme nous l'avons décrit au paragraphe II.2 du chapitre I. Comme le pH du milieu réactionnel est supérieur à 7, les particules condensées ont tendance à s'ioniser. C'est cette ionisation qui limite la croissance des particules en raison de l'augmentation de la répulsion mutuelle entre elles. Sachant que dans ce domaine de pH la

solubilité de la silice est assez grande, l'uniformisation de la surface des grosses particules se fait par dépôt de la silice provenant de la redissolution des petites particules [3].

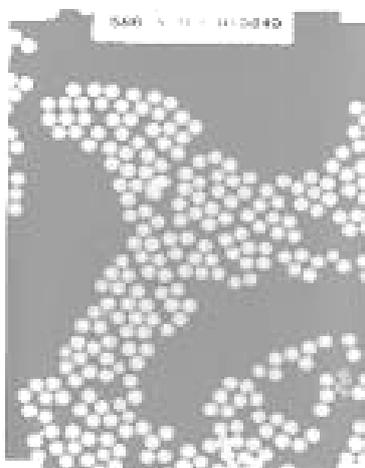


Figure II.1 : Micrographie des nanobilles de silice préparées par le procédé Stöber.

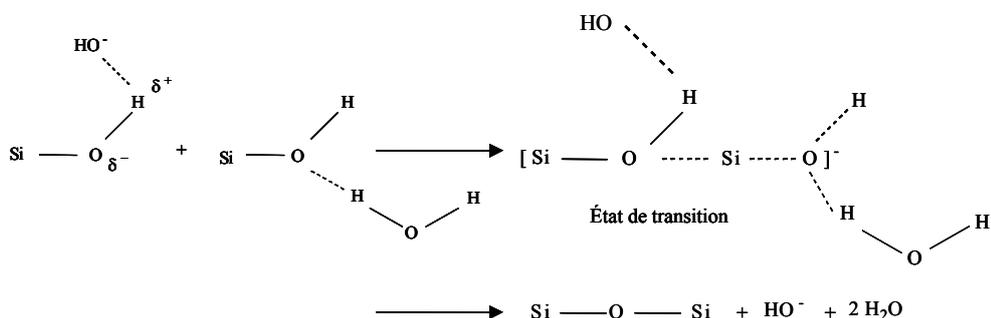


Figure II.2 : Illustration du mécanisme de condensation en catalyse basique

Pour la préparation de nos suspensions colloïdales, nous avons utilisé comme réactifs : le *TétraEthylOrthoSilicate* noté *TEOS* (> 98 %) (*Merck*), l'*ammoniaque* (30%) (*Carlo Erba*), l'*éthanol* (> 99,8 %) (*Carlo Erba*), l'eau « ultra-pure » de résistivité 18,2 MΩ.cm⁻¹ (filtrée sur une membrane de 0,22 micromètre), et du *butan-2-ol* (> 99 %) (*Merck*). Nous avons fixé les concentrations en eau (7 mol.L⁻¹) et en *ammoniaque* (1 mol.L⁻¹) et fait varier soit la concentration en *TEOS*, soit la température de réaction.

La préparation des suspensions colloïdales se fait dans des flacons en *polyéthylène*. Pour bien éliminer la silice résiduelle, ces flacons sont précédemment nettoyés avec un

mélange tampon (pH 4,5) de *fluorure d'ammonium* et d'*acide fluorhydrique*. Ils sont ensuite bien rincés à l'*eau* « ultra-pure ».

Le solvant alcoolique utilisé est un mélange de 50% d'*éthanol* absolu et de 50% de *butan-2-ol* (en volume). Les réactifs sont disposés dans les flacons de la manière suivante :

- dans un flacon : le *TEOS* et l'*éthanol absolu*,
- dans l'autre flacon : l'*eau*, l'*ammoniaque* (30%) et le *butan-2-ol*.

Les deux flacons sont mis dans un bain-marie à la température de réaction souhaitée pendant au moins une heure. Après, le mélange *eau-ammoniaque-butane-2-ol* est versé dans le flacon contenant le mélange *TEOS-éthanol*. Aussitôt, le mélange réactionnel est bien agité, puis remis dans le bain-marie pendant une trentaine de minutes.

Les suspensions colloïdales de silice obtenues ont été caractérisées par Spectroscopie à Corrélation de Photons (PCS) [5]. Pour cela nous avons utilisé un granulomètre *Autosizer II* de marque *Malvern* (voir annexe 1). Les mesures ont été faites en utilisant comme solvant une solution aqueuse de chlorure de sodium *NaCl* 10^{-3} mol.L⁻¹, cela afin de réduire au mieux la sphère de solvation (couche de *Stern*) entourant les particules. Dans notre cas, la surface des billes de silice est ionisée, en équilibre avec le solvant environnant, lui conférant une charge apparente négative. Cette charge provient de l'ionisation des silanols de surface [6, 7, 8]. Cette technique ne permet donc que la mesure du diamètre hydrodynamique des particules.

La taille moyenne et la distribution de tailles de quelques unes des suspensions colloïdales sont présentées dans le tableau II.1.

Tableau II.1: *Mesures granulométriques de quelques suspensions colloïdales*

Suspensions colloïdales de silice	[TEOS] (mol.L ⁻¹)	Température de réaction (°C)	Diamètre moyen ϕ (nm)	Largeur du pic à mi-hauteur $\Delta\phi$ (nm)	$\frac{\Delta\phi}{\phi}$ (%)
Sto310105	0,08	30	254,9	158,0	61,9
Sto050604	0,125	45	366,2	159,2	43,4
Sto180204	0,125	45	383,2	137,6	35,9
Sto290304	0,125	45	342,1	188,5	55,1

Nous remarquons que les mesures granulométriques de nos suspensions colloïdales présentent une large distribution de taille. Cela est gênant pour la synthèse des opales de bonne qualité, c'est-à-dire d'opales dont les arrangements de nanobilles sont les plus réguliers possibles. Il faut disposer des suspensions colloïdales monodisperses. Il faut cependant relativiser ces mesures de PCS qui sont effectuées en réduisant la couche de Stern. Cette modification de l'environnement réduit considérablement l'espace tampon autour des particules. Or, cet espace tampon amortit les chocs entre les particules soumises au mouvement brownien et contribue ainsi à stabiliser la suspension en empêchant l'agrégation des particules. Dans notre cas, la couche de Stern étant réduite, l'agrégation des particules devient importante. Elle contribue fortement à l'augmentation de la largeur à mi-hauteur ($\Delta\phi$) du pic donnant le profil de la distribution de taille de la suspension et par conséquent l'augmentation de la valeur de $\Delta\phi/\phi$. Une même suspension sédimentée et dont les nanobilles de silice se sont auto-organisées montre une réduction sensible de la distribution de taille des nanobilles lorsque celle-ci est déterminée par analyse d'une image faite au Microscope Électronique à Balayage (MEB). Par exemple, le traitement d'une image MEB de la suspension Sto310105 donne pour $\Delta\phi/\phi$ une valeur de 6 % autour de la valeur moyenne du diamètre des particules. Mais cette valeur reste malgré tout élevée. Voilà pourquoi nous avons réalisé une étude pour déterminer les conditions nécessaires à l'affinement de la distribution de taille de nos suspensions colloïdales.

La mesure PCS restant néanmoins la plus simple et la plus facile à réaliser, nous avons poursuivi son utilisation en étant conscients du caractère relatif des mesures obtenues.

I.2 Étude des conditions qui permettent d'affiner la distribution de tailles des suspensions colloïdales

Dans le but d'affiner la distribution de tailles des billes de silice afin de pouvoir réduire les défauts dans les opales, nous avons fait une étude au cours de laquelle nous avons préparé des suspensions colloïdales de silice en fixant les concentrations du *TEOS* (0,125 mol.L⁻¹), de l'*ammoniaque* (1 mol.L⁻¹) et de l'*eau* (7 mol.L⁻¹). Nous avons par contre fait varier les paramètres suivants :

- la température du milieu réactionnel avec l'idée d'accroître le mouvement brownien des particules initiales et donc d'augmenter le nombre de collisions, par conséquent le nombre d'agrégations,

- la quantité des réactifs utilisés afin de contrôler la quantité de matière en interaction,
- l'élimination des centres de germination extrinsèque (hétérogène) par ultrafiltration,
- l'homogénéisation du milieu réactionnel par agitation mécanique en suivant à quel moment l'agitation provoque, par cavitation, des centres de germination.

Comme précédemment, les réactifs sont disposés dans deux flacons.

I.2.1 Réactions faites sans ultrafiltration des réactifs et sans agitation du milieu réactionnel

On prélève pour chaque préparation 13,88 g dans le flacon contenant le mélange *TEOS-éthanol* (flacon 1) et 19,00 g dans celui contenant le mélange *eau-ammoniaque-butan-2-ol* (flacon 2) que l'on met dans des flacons différents. Ces flacons sont mis au bain-marie à la température de réaction souhaitée pendant trente minutes. Les préparations sont faites à 30, 35, 40, 45 et 50°C. Par la suite, le contenu du flacon 2 est versé dans le flacon 1 et le mélange réactionnel est laissé pendant 30 minutes dans le bain-marie.

La granulométrie des suspensions colloïdales obtenues est faite avec un *Mastersizer 2000* de marque *Malvern* (voir annexe 2). Les mesures sont faites en utilisant l'eau « ultra-pure » comme solvant. Les résultats sont présentés dans le tableau II.2.

Tableau II.2 : *Mesures granulométriques des suspensions colloïdales Sto220503 préparées à différentes températures, sans agitation du milieu réactionnel et sans ultrafiltration des réactifs.*

Température de réaction (°C)	D [0,1] (nm)	D [0,5] ϕ (nm)	D [0,9] (nm)	Largeur à mi-hauteur $\Delta\phi$ (nm)	Dispersion granulométrique (%)	$\frac{\Delta\phi}{\phi}$ (%)
30	228	292	386	79	54	27
35	228	292	386	79	54	27
40	212	283	393	90,5	64	32
45	228	292	384	78	53	27
50	225	287	374	74,5	52	26

avec à :

- D [0,1], 10% de l'échantillon a une taille en dessous de la valeur correspondante,
- D [0,5], 50% de l'échantillon a une taille inférieure à la valeur correspondante et les autres 50% une taille supérieure à celle-ci,
- D [0,9], 90% de l'échantillon a une taille en dessous de la valeur correspondante.

Dg est la dispersion granulométrique et se calcule à partir de la formule suivante :

$$Dg = \frac{D[0,9] - D[0,1]}{D[0,5]} \quad 2.5$$

La dispersion granulométrique permet de déterminer la distribution de la suspension colloïdale. Plus petite est la valeur de Dg, plus étroite est la distribution colloïdale.

La distribution colloïdale peut également se déterminer à partir du rapport entre la largeur à mi-hauteur ($\Delta\phi$) du pic donnant le profil de la distribution de taille de la suspension et la valeur moyenne du diamètre des nanobilles (ϕ). Mais, comme le *Mastersizer* ne donne pas directement la largeur à mi-hauteur, nous l'avons estimée en faisant le calcul suivant :

$$\Delta\phi = \frac{D[0,9] - D[0,1]}{2} \quad 2.6$$

Cette expression n'est juste que lorsque le pic donnant le profil de la distribution de taille de la suspension colloïdale est symétrique. Or, dans la plupart des cas, ce pic est dissymétrique (figure II.3) à cause de l'agrégation des petites particules. Quand ce pic est dissymétrique, la valeur de $\Delta\phi$ est fautive (surestimée) et par conséquent le rapport $\Delta\phi/\phi$ devient erroné. C'est pourquoi, pour évaluer la distribution colloïdale d'une suspension, nous tiendrons compte de la valeur de D_g que plutôt de celle du rapport $\Delta\phi/\phi$.

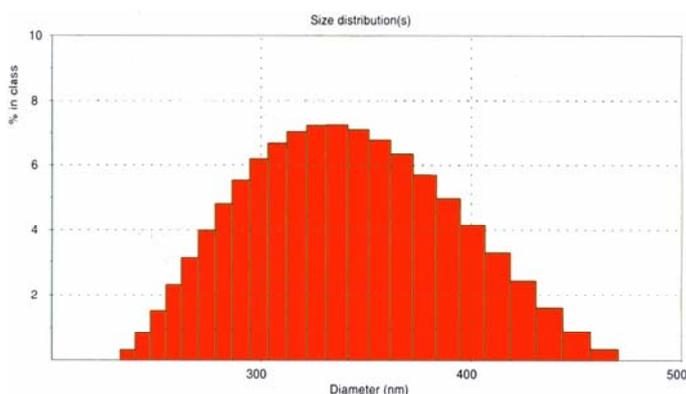


Figure II.3 : Illustration d'un pic dissymétrique donnant le profil de la distribution de taille d'une suspension colloïdale.

Nous avons tracé les courbes représentant la variation du diamètre moyen des billes de silice et celle de D_g pour les suspensions colloïdales obtenues, en fonction de la température de réaction (figure II.4).

On constate sur la figure II.4 que la dispersion granulométrique la plus étroite ($D_g = 0,52$) est obtenue à la température de 50°C . On constate également sur cette figure que la variation du diamètre moyen des billes de silice en fonction de la température reste constante (autour de 290 nm). Ceci est en contradiction avec la littérature et en particulier avec *Stöber* qui avait constaté que la taille des billes diminuait avec l'augmentation de la température [1]. Ce résultat contradictoire peut s'expliquer par le fait que nous utilisons des flacons en

polyéthylène dont les parois sont beaucoup moins germinatives que celles des flacons en verres utilisés par *Stöber* et al. D'autre part nos mesures sont basées sur la mesure de plusieurs milliers de particules alors que *Stöber* en mesurait quelques centaines à partir de cliché de microscopie électronique en transmission. Ceci peut expliquer probablement la divergence entre nos résultats et ceux publiés par *Stöber*.

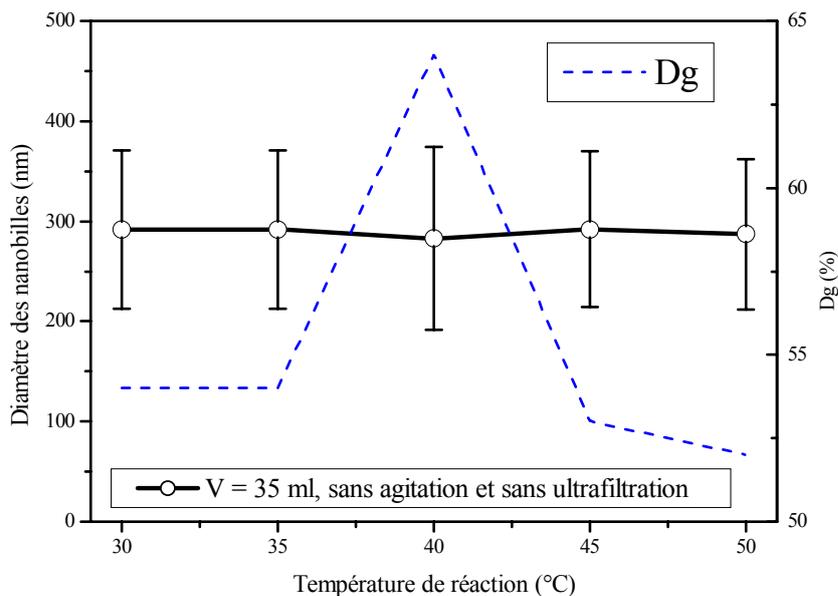


Figure II.4 : Variations du diamètre moyen des particules de silice et de la dispersion granulométrique, des suspensions colloïdales Sto220503 préparées sans ultrafiltration des réactifs et sans agitation du milieu réactionnel, en fonction de la température de réaction.

Par conséquent, lorsque l'on veut préparer une suspension colloïdale, dont le diamètre moyen des billes doit être autour de 290 nm, sans ultrafiltrer les réactifs et sans agiter le milieu réactionnel, il est préférable de le faire à la température de 50°C. C'est en effet à cette température que la suspension colloïdale préparée semble avoir la distribution colloïdale la plus étroite possible.

I.2.2 Réactions faites avec des réactifs ultrafiltrés et sans agitation du milieu réactionnel

Pour ces préparations, les réactifs sont ultrafiltrés (sur une membrane de 0,22 μm) et les réactions sont faites sans agitation du milieu réactionnel. On prélève les mêmes quantités de réactifs que dans le cas précédent et les préparations sont faites aux mêmes températures de réaction. Les flacons sont laissés dans le bain-marie pendant 30 minutes avant et après le mélange des réactifs.

Les mesures granulométriques faites dans les mêmes conditions que précédemment ont donné les résultats présentés dans le tableau II.3.

Les courbes représentant les variations du diamètre moyen des particules et de D_g , des suspensions colloïdales obtenues, en fonction de la température de réaction sont présentées sur la figure II.5.

Tableau II.3 : Mesures granulométriques des suspensions colloïdales Sto130503 préparées à différentes températures avec des réactifs ultrafiltrés et sans agitation du milieu réactionnel.

Température de réaction ($^{\circ}\text{C}$)	D [0,1] (nm)	D [0,5] ϕ (nm)	D [0,9] (nm)	Largeur à mi-hauteur $\Delta\phi$ (nm)	Dispersion granulométrique (%)	$\frac{\Delta\phi}{\phi}$ (%)
30	156	220	361	102,5	93	47
35	189	259	388	99,5	77	38
40	223	284	370	73,5	52	26
45	199	260	345	73	56	28
50	68	116	214	73	126	63

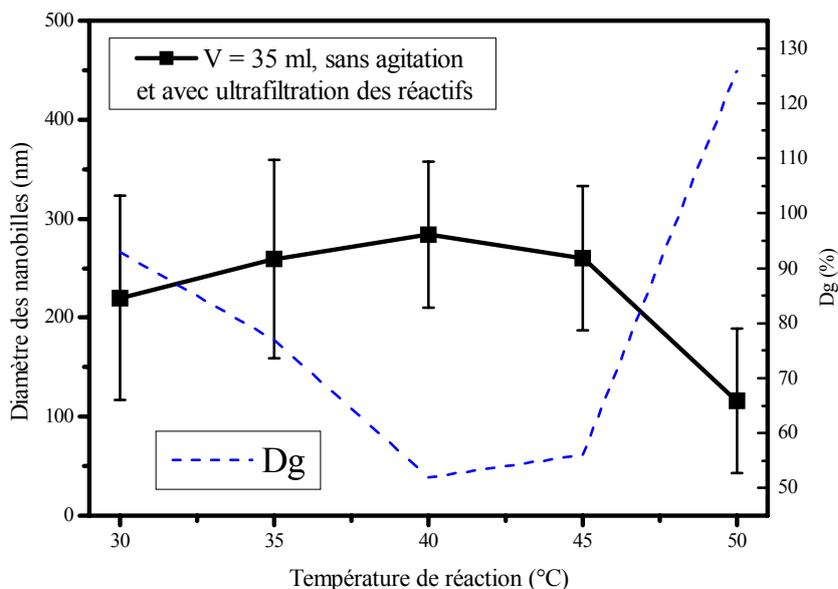


Figure II.5 : Variations du diamètre moyen des nanobilles de silice et de la dispersion granulométrique, des suspensions colloïdales Sto130503 préparées avec ultrafiltration des réactifs et sans agitation du milieu réactionnel, en fonction de la température de réaction.

On constate sur celle-ci que la dispersion granulométrique la plus étroite ($D_g = 0,52$) est obtenue à la température de 40°C. On constate en outre sur cette figure que le diamètre moyen des billes de silice augmente dans un premier temps puis diminue par la suite. Ainsi, les plus grosses billes de silice (284 nm) ont été obtenues à 40°C et les plus petites (116 nm) à 50°C.

Lorsque l'on veut préparer une suspension colloïdale, dont le diamètre moyen des nanobilles doit être autour de 284 nm, en ultrafiltrant les réactifs et sans agitation du milieu réactionnel, il est préférable de le faire à la température de 40°C. C'est à cette température que la suspension colloïdale préparée a la distribution colloïdale la plus étroite possible.

I.2.3 Réactions faites avec des réactifs ultrafiltrés et avec différentes vitesses d'agitation du milieu réactionnel

Les réactifs sont ultrafiltrés et les réactions sont faites avec agitation du milieu réactionnel. Après le mélange des réactifs, le milieu réactionnel est agité à 200 ou à 500 $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$ avec un moteur d'agitation à régulation mécanique de type *Bioblock Scientific*. On prépare les mêmes quantités de réactifs que dans les cas précédents et les mélanges sont faits

aux mêmes températures de réaction. Dans cette série également, les flacons sont laissés dans le bain-marie pendant 30 minutes avant et après le mélange des réactifs.

Les mesures faites au granulomètre dans les mêmes conditions que précédemment ont donné les résultats présentés dans les tableaux II.4 et II.5.

Tableau II.4 : *Mesures granulométriques des suspensions colloïdales Sto120503 préparées à différentes températures avec des réactifs ultrafiltrés et dont les mélanges réactionnels ont été agités à 200 tr.min⁻¹.*

Température de réaction (°C)	D [0,1] (nm)	D [0,5] ϕ (nm)	D [0,9] (nm)	Largeur à mi-hauteur $\Delta\phi$ (nm)	Dispersion granulométrique (%)	$\frac{\Delta\phi}{\phi}$ (%)
30	135	199	354	109,5	110	55
35	237	340	483	123	72	36
40	252	335	439	93,5	56	28
45	194	227	380	93	82	41
50	106	170	266	80	94	47

Tableau II.5 : *Mesures granulométriques des suspensions colloïdales Sto130503 préparées à différentes températures avec des réactifs ultrafiltrés et dont les mélanges réactionnels ont été agités à 500 tr.min⁻¹.*

Température de réaction (°C)	D [0,1] (nm)	D [0,5] ϕ (nm)	D [0,9] (nm)	Largeur à mi-hauteur $\Delta\phi$ (nm)	Dispersion granulométrique (%)	$\frac{\Delta\phi}{\phi}$ (%)
30	160	225	368	104	92	46
35	216	288	396	90	63	31
40	193	256	242	24,5	19	10
45	60	95	179	59,5	125	63
50	59	87	155	48	110	55

Les courbes, représentant les variations du diamètre moyen des nanobilles de silice et de D_g des suspensions colloïdales obtenues, en fonction de la température de réaction sont présentées sur les figures II.6 et II.7.

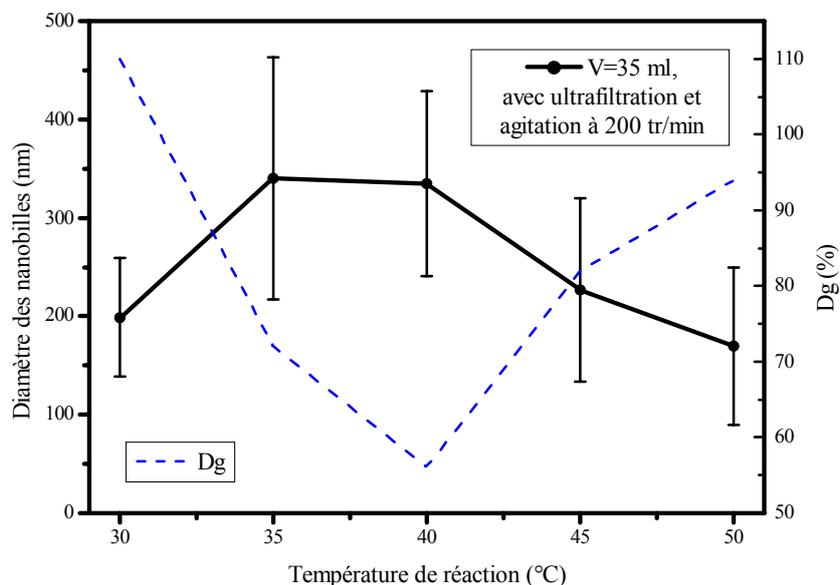


Figure II.6 : Variations du diamètre moyen des nanobilles de silice et de la dispersion granulométrique, des suspensions colloïdales Sto120503 préparées avec ultrafiltration des réactifs et agitation du milieu réactionnel à 200 tr.min^{-1} , en fonction de la température de réaction

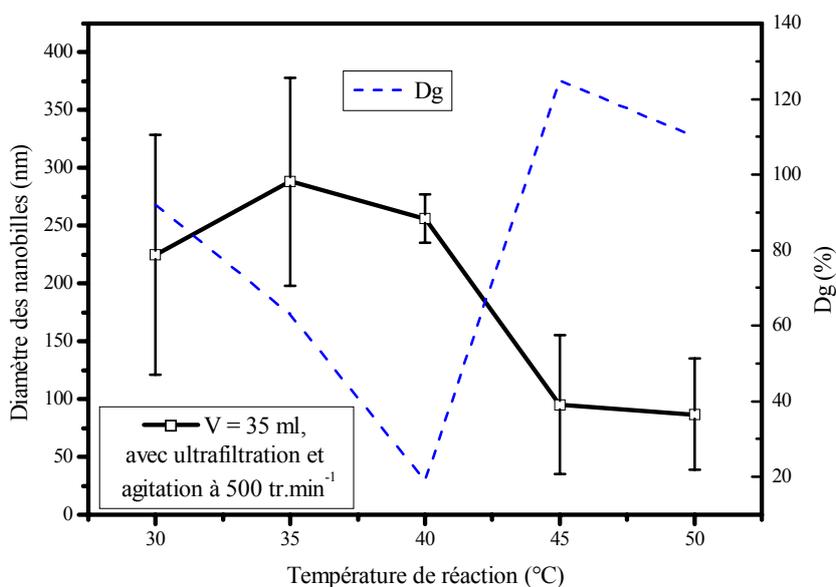


Figure II.7 : Variations du diamètre moyen des nanobilles de silice et de la dispersion granulométrique, des suspensions colloïdales Sto130503 préparées avec ultrafiltration des réactifs et agitation du milieu réactionnel à 500 tr.min^{-1} , en fonction de la température de réaction.

On constate sur ces figures que les dispersions granulométriques les plus étroites dans les deux cas sont obtenues à la température de 40°C. Cependant, la dispersion granulométrique la plus étroite ($D_g = 0,19$) est obtenue lorsque le milieu réactionnel est agité à 500 $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$. Cela signifie que la meilleure homogénéisation du milieu réactionnel est obtenue pour cette vitesse d'agitation.

On constate également sur ces figures que le diamètre moyen des billes de silice augmente dans un premier temps puis diminue par la suite. Ainsi, les plus grosses nanobilles (340 nm à 200 $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$ et 288 nm à 500 $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$) ont été obtenues à 35°C et les plus petites (170 nm à 200 $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$ et 87 nm à 500 $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$) à 50°C.

On remarque en outre que pour la même température de préparation, le diamètre moyen des billes dans les suspensions préparées en agitant le milieu réactionnel à 500 $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$ est plus petit que celui des billes des suspensions préparées en agitant à 200 $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$.

Les résultats sur le diamètre moyen des particules ont été obtenus au moins deux fois pour les différentes séries de préparations que nous avons réalisées. Cela implique que la préparation des suspensions colloïdales dans les mêmes conditions et les mesures sont reproductibles.

I.2.4 Réactions faites sans agitation, sans ultrafiltration des réactifs et avec des quantités de réactifs différentes

Les réactifs sont placés dans des flacons en polyéthylène comme dans les cas précédents.

Dans certains cas, on prélève pour chaque préparation 13,88 g dans le flacon 1 (contenant le mélange *TEOS-éthanol*) et 19,00 g dans le flacon 2 (contenant le mélange *eau-ammoniaque-butan-2-ol*). Cette quantité sera considérée par la suite comme une quantité de référence. On l'appellera quantité initiale et elle sera notée Q_i .

Dans d'autres cas, on a utilisé la moitié, le double et le quintuple de la quantité initiale Q_i . Ensuite, les flacons sont mis au bain-marie à la température de réaction souhaitée pendant trente minutes. Après cela, le contenu du flacon 2 (le mélange *eau-ammoniaque-butan-2-ol*) est versé dans le flacon 1 (le mélange *TEOS-éthanol*) et le mélange réactionnel est laissé pendant 30 minutes dans le bain-marie. Les préparations sont faites également à 30, 35, 40, 45 et 50°C.

I.2.4.1 Quantité de réactifs Qi

Les mesures granulométriques faites sur les suspensions colloïdales préparées avec la quantité de réactifs Qi (13,88 g du mélange *TEOS-éthanol* et 19,00 g du mélange *eau-ammoniaque-butan-2-ol*) sont présentés dans le tableau II.6. Ces mesures sont faites avec le même appareil et dans les mêmes conditions que les précédentes.

Les courbes donnant les variations du diamètre moyen des nanobilles de silice et la dispersion granulométrique (D_g) de ces suspensions, en fonction de la température de réaction, sont présentées sur la figure II.8.

On constate sur la figure II.8 que la dispersion granulométrique la plus étroite ($D_g = 0,52$) est obtenue à la température de 50°C. On constate également sur cette figure que la courbe représentant la variation du diamètre moyen des particules en fonction de la température reste presque constante (autour de 290 nm). Comme dans le cas précédent, on constate également une contradiction avec la littérature (en particulier avec *Stöber* qui avait constaté que la taille des particules diminuait avec l'augmentation de la température).

Tableau II.6 : Mesures granulométriques des suspensions colloïdales *Sto260503* préparées à différentes températures avec la quantité de réactifs Qi (13,88 g du mélange *TEOS-éthanol* et 19,00 g du mélange *eau-ammoniaque-butan-2-ol*).

Température de réaction (°C)	D [0,1] (nm)	D [0,5] ϕ (nm)	D [0,9] (nm)	Largeur à mi-hauteur $\Delta\phi$ (nm)	Dispersion granulométrique (%)	$\frac{\Delta\phi}{\phi}$ (%)
30	189	257	353	104	64	41
35	200	270	382	90	67	33
40	221	283	371	24,5	53	9
45	222	284	374	59,5	54	21
50	221	282	369	48	52	17

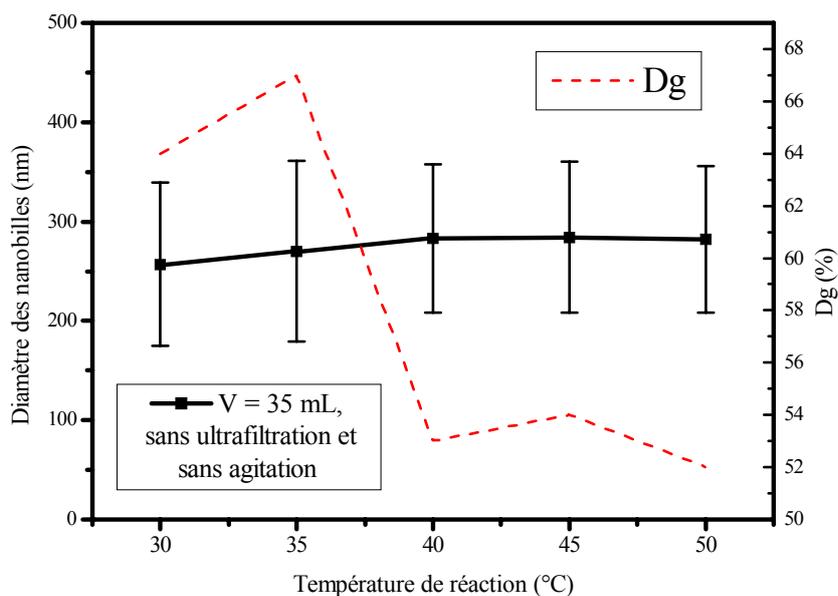


Figure II.8 : Variations du diamètre moyen des nanobilles de silice et de la dispersion granulométrique en fonction de la température de réaction, des suspensions colloïdales Sto260503 préparées sans ultrafiltration des réactifs et sans agitation du milieu réactionnel avec la quantité de réactifs Q_i (13,88 g du mélange TEOS-éthanol et 19,00 g du mélange eau-ammoniaque-butan-2-ol).

Pour préparer une suspension colloïdale, dont le diamètre moyen des nanobilles doit être autour de 290 nm, sans ultrafiltrer les réactifs et sans agiter le milieu réactionnel, il est préférable de le faire à la température de 50°C parce qu'à cette température la suspension colloïdale a une distribution colloïdale plus étroite.

En comparant les résultats présentés sur les figures II.4 et II.8 qui sont celles des suspensions colloïdales préparées sans ultrafiltration des réactifs, sans agitation du milieu réactionnel et avec la même quantité de réactifs Q_i on peut faire les observations suivantes :

- le diamètre moyen des nanobilles de silice reste presque constant (autour de 290 nm),
- la dispersion granulométrique la plus étroite ($D_g = 0,52$) est obtenue à la température de 50°C, les deux courbes de D_g n'ont pas la même allure.

Le fait que le diamètre moyen reste presque constant dans les deux cas met en évidence la reproductibilité de la préparation des suspensions colloïdales dans les mêmes conditions. Par contre, on n'a pas encore d'explication sur le fait que les deux courbes de D_g n'ont pas la même allure.

I.2.4.2 Quantité de réactifs $Q = Q_i/2$

Les mesures granulométriques faites sur les suspensions colloïdales, préparées avec la quantité de réactifs Q telle que $Q = Q_i/2$, faites avec le même appareil et dans les mêmes conditions sont présentées dans le tableau II.7. Q_i est constituée de 13,88 g du mélange *TEOS-éthanol* et 19,00 g du mélange *eau-ammoniaque-butan-2-ol*.

Les courbes donnant les variations du diamètre moyen des nanobilles de silice et de la dispersion granulométrique (D_g) de ces suspensions, en fonction de la température de réaction, sont présentées sur la figure II.9.

Tableau II.7 : Mesures granulométriques des suspensions colloïdales *Sto090603* préparées à différentes températures et avec la quantité de réactifs $Q = Q_i/2$.

Température de réaction (°C)	D [0,1] (nm)	D [0,5] ϕ (nm)	D [0,9] (nm)	Largeur à mi-hauteur $\Delta\phi$ (nm)	Dispersion granulométrique (%)	$\frac{\Delta\phi}{\phi}$ (%)
30	160	222	360	100	90	45
35	183	253	383	100	79	40
40	212	274	361	74,5	54	27
45	177	241	329	76	63	32
50	60	87	146	43	99	49

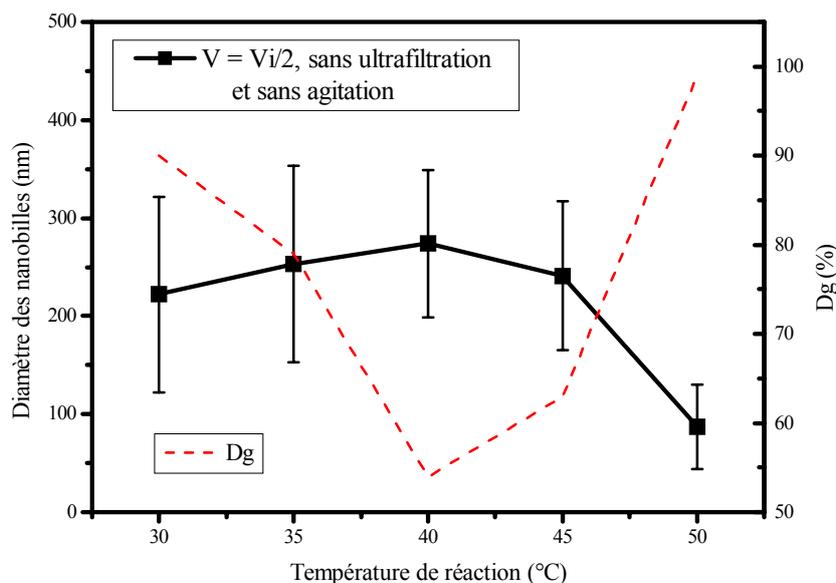


Figure II.9 : Variations du diamètre moyen des nanobilles de silice et de la dispersion granulométrique en fonction de la température de réaction, des suspensions colloïdales Sto090603 préparées sans ultrafiltration des réactifs, sans agitation du milieu réactionnel et avec la quantité de réactifs $Q = Q_i/2$.

Sur la figure II.9 on constate que la dispersion granulométrique la plus étroite ($D_g = 0,54$) est obtenue à la température de 40°C. On constate également sur cette figure que le diamètre moyen des nanobilles de silice augmente dans un premier temps puis diminue par la suite. Ainsi, les plus grosses nanobilles de silice (274 nm) ont été obtenues à 40°C et les plus petites (60 nm) à 50°C.

Pour préparer une suspension colloïdale, dont le diamètre moyen des nanobilles doit être autour de 270 nm, sans ultrafiltrer les réactifs et sans agiter le milieu réactionnel, il est préférable de le faire à la température de 40°C parce qu'à cette température la suspension colloïdale a une distribution colloïdale plus étroite.

I.2.4.3 Quantité des réactifs $Q = 2 \times Q_i$

Dans la série des préparations pour lesquelles la quantité de réactifs est $Q = 2 \times Q_i$ (avec Q_i constituée de 13,88 g du mélange *TEOS-éthanol* et 19,00 g du mélange *eau-ammoniaque-butan-2-ol*), les mesures granulométriques sont présentées dans le tableau II.8. Ces mesures sont faites avec le même appareil et dans les mêmes conditions.

Les courbes donnant les variations du diamètre moyen des billes de silice et de la dispersion granulométrique (D_g) de ces suspensions en fonction de la température de réaction, sont présentées sur la figure II.10.

Tableau II.8 : Mesures granulométriques des suspensions colloïdales Sto090603 préparées à différentes températures et avec une quantité de réactifs $Q = 2 \times Q_i$.

Température de réaction (°C)	D [0,1] (nm)	D [0,5] ϕ (nm)	D [0,9] (nm)	Largeur à mi-hauteur $\Delta\phi$ (nm)	Dispersion granulométrique (%)	$\frac{\Delta\phi}{\phi}$ (%)
30	168	234	373	102,5	88	44
35	229	296	393	82	55	28
40	217	278	366	74,5	54	27
45	185	248	337	76	54	31
50	56	79	143	43,5	110	55

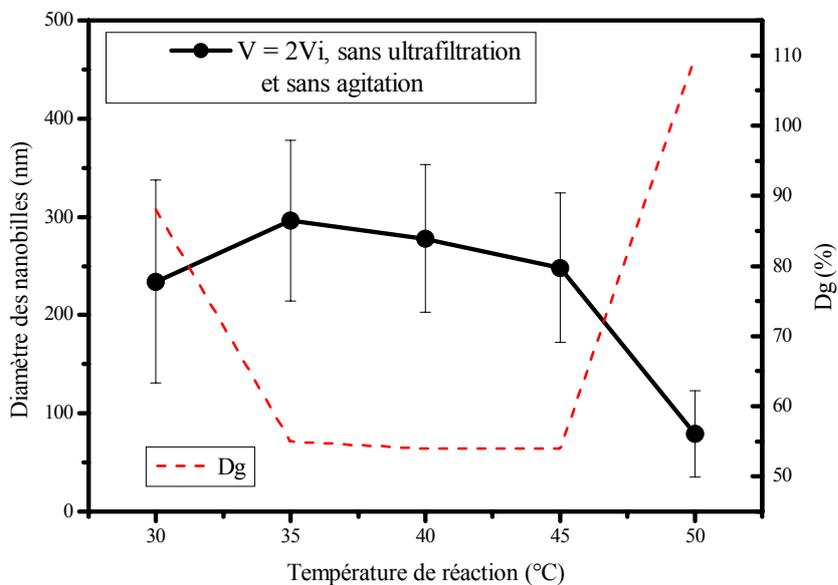


Figure II.10 : Variations du diamètre moyen des nanobilles de silice et de la dispersion granulométrique en fonction de la température de réaction, des suspensions colloïdales Sto090603 préparées sans ultrafiltration de réactifs, sans agitation du milieu réactionnel et avec la quantité des réactifs $Q = 2 \times Q_i$.

On constate sur la figure II.10 que la dispersion granulométrique la plus étroite ($D_g = 0,54$) est obtenue aux températures de 40 et 45 °C. Comme dans le cas précédent, on constate également sur cette figure que le diamètre moyen des nanobilles de silice augmente dans un premier temps puis diminue par la suite. Les plus grosses nanobilles de silice (278 nm) ont été obtenues à 40°C et les plus petites (79 nm) à 50°C.

La préparation d'une suspension colloïdale, dont le diamètre moyen des particules doit être autour de 278 nm, sans ultrafiltration des réactifs et sans agitation du milieu réactionnel, doit se faire à la température de 40°C pour avoir une suspension de distribution colloïdale plus étroite.

I.2.4.4 Quantité de réactifs $Q = 5 \times Q_i$

La série des préparations pour lesquelles la quantité de réactifs est $Q = 5 \times Q_i$ (avec Q_i constituée de 13,88 g du mélange *TEOS-éthanol* et 19,00 g du mélange *eau-ammoniaque-butan-2-ol*) donne les mesures granulométriques présentées dans le tableau II.9. Ces mesures sont faites avec le même appareil et dans les mêmes conditions.

Les courbes donnant les variations du diamètre moyen des billes de silice et de la dispersion granulométrique (D_g) de ces suspensions, en fonction de la température de réaction, sont présentées sur la figure II.11.

Tableau II.9 : Mesures granulométriques des suspensions colloïdales *Sto090603* préparées à différentes températures et avec une quantité de réactifs $Q = 5 \times Q_i$.

Température de réaction (°C)	D [0,1] (nm)	D [0,5] ϕ (nm)	D [0,9] (nm)	Largeur à mi-hauteur $\Delta\phi$ (nm)	Dispersion granulométrique (%)	$\frac{\Delta\phi}{\phi}$ (%)
30	217	280	372	77,5	55	28
35	191	260	375	92	71	35
40	214	276	364	75	54	27
45	165	230	320	77,5	67	34
50	59	90	169	55	122	61

Sur la figure II.11, on constate que la dispersion granulométrique la plus étroite ($D_g = 0,54$) est obtenue à la température de 40°C. Dans ce cas, on constate également sur cette figure que le diamètre moyen des nanobilles de silice diminue avec l'augmentation de la température. Les plus grosses nanobilles de silice (280 nm) ont été obtenues à 30°C et les plus petites (90 nm) à 50°C.

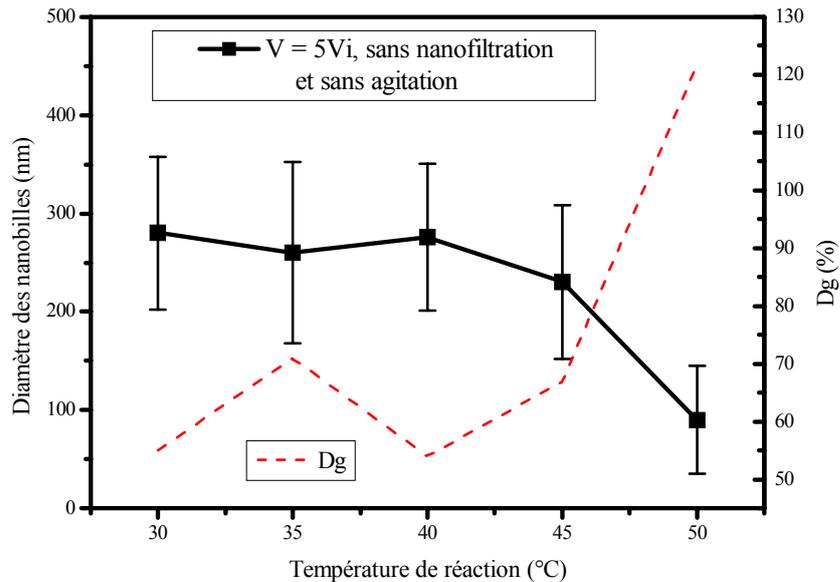


Figure II.11 : Variations du diamètre moyen des nanobilles de silice et de la dispersion granulométrique en fonction de la température de réaction, des suspensions colloïdales Sto090603 préparées sans ultrafiltration des réactifs, sans agitation du milieu réactionnel et avec la quantité de réactifs $Q = 5 \times Q_i$.

La préparation d'une suspension colloïdale, dont le diamètre moyen des nanobilles doit être autour de 276 nm, sans ultrafiltration des réactifs et sans agitation du milieu réactionnel, doit se faire à la température de 40°C pour avoir une suspension de distribution colloïdale plus étroite.

I.2.4.5 Effet de la surface de contact entre le flacon et le mélange réactionnel

En augmentant la quantité de réactifs, donc le volume réactionnel, on augmente par la même occasion la surface de contact entre le mélange réactionnel et le flacon utilisé pour préparer la suspension colloïdale. Cela nous a amenés à évaluer l'effet de cette surface de contact sur la suspension colloïdale préparée.

Pour cela nous avons tracé les variations du diamètre moyen des particules de silice et de la dispersion granulométrique (D_g) en fonction de la surface de contact entre le flacon et le mélange réactionnel. Dans le souci d'utiliser un paramètre indépendant, nous avons calculé le rapport entre le volume du mélange réactionnel (V) et la surface de contact entre celui-ci et le flacon (S), il est noté V/S . Ainsi, nous avons également tracé les variations du diamètre moyen des particules et de D_g en fonction du rapport V/S .

En utilisant les données des suspensions colloïdales préparées à la température de 30°C avec des quantités de réactifs différentes, nous avons tracé les variations du diamètre moyen des nanobilles de silice et de la dispersion granulométrique (D_g) en fonction de la surface de contact d'une part (figure II.12) et en fonction du rapport V/S d'autre part (figure II.13).

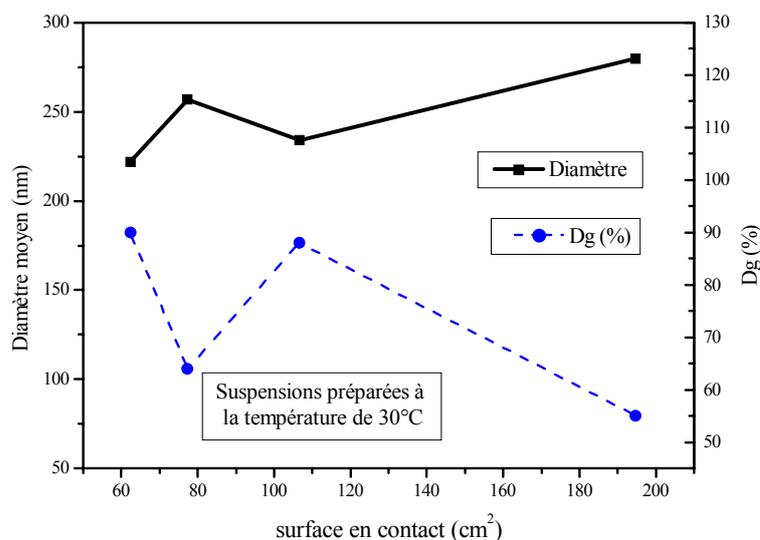


Figure II.12 : Variations du diamètre moyen des billes de silice et de la dispersion granulométrique en fonction de la surface en contact des suspensions colloïdales préparées à 30°C avec des quantités de réactifs différentes.

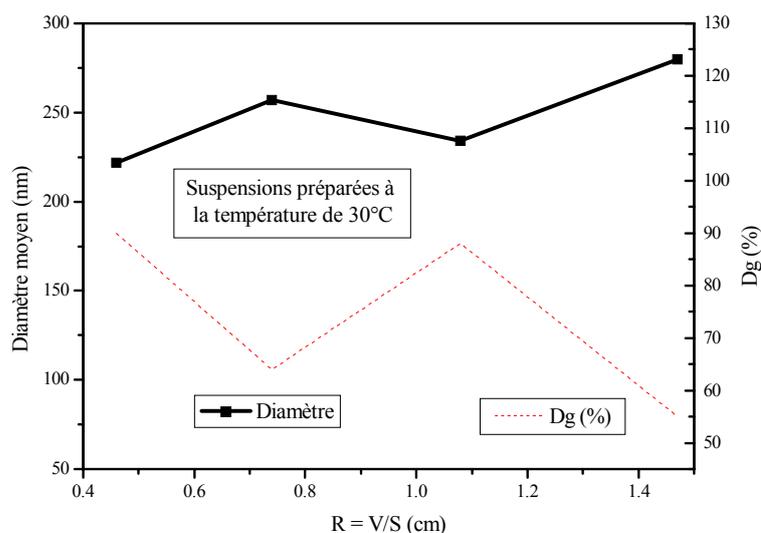


Figure II.13 : Variations du diamètre moyen des particules de silice et de la dispersion granulométrique en fonction du rapport V/S des suspensions colloïdales préparées à 30°C avec des quantités de réactifs différentes.

En comparant les figures II.12 et II.13 nous remarquons que les courbes représentant les variations du diamètre moyen des nanobilles de silice et de Dg en fonction de la surface de contact ont la même allure que celles tracées en fonction du rapport V/S. C'est pourquoi, pour les suspensions colloïdales préparées aux températures de 35, 40, 45 et 50°C et avec des quantités de réactifs différentes, nous nous sommes contentés de représenter les variations du diamètre moyen des nanobilles de silice et de Dg en fonction du rapport V/S.

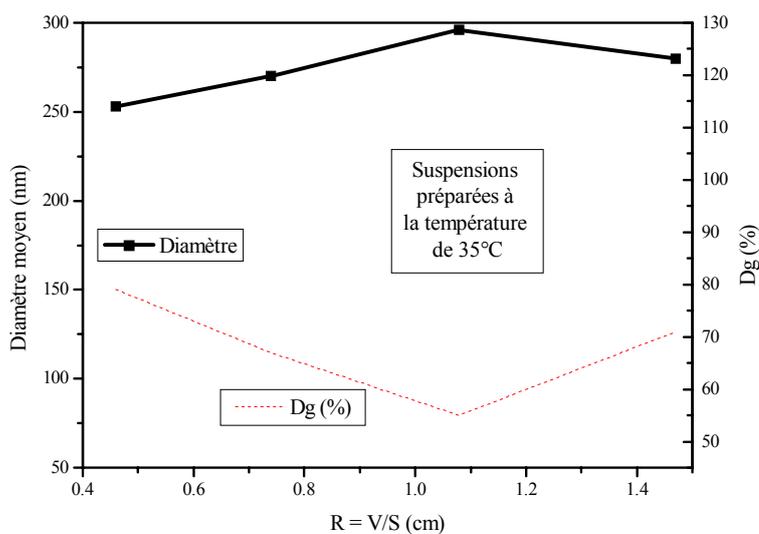


Figure II.14 : Variations du diamètre moyen des nanobilles de silice et de la dispersion granulométrique en fonction du rapport V/S des suspensions colloïdales préparées à 35°C avec des quantités de réactifs différentes.

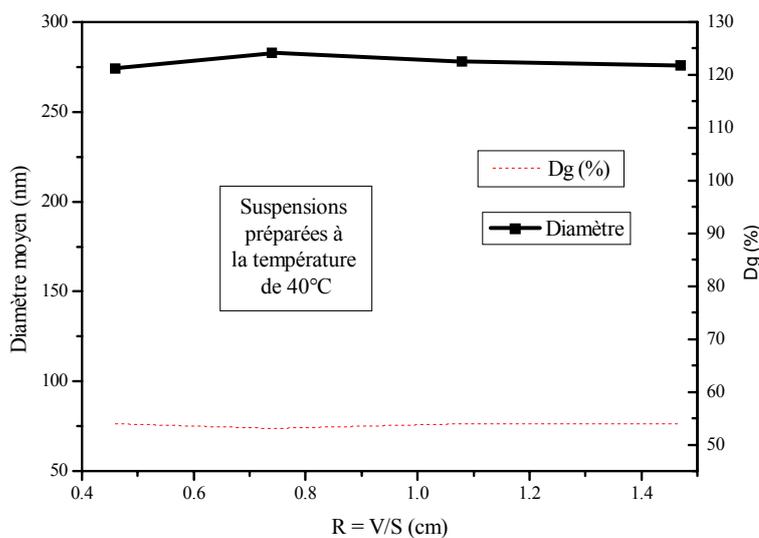


Figure II.15 : Variations du diamètre moyen des nanobilles de silice et de la dispersion granulométrique en fonction du rapport V/S des suspensions colloïdales préparées à 40°C avec des quantités de réactifs différentes.

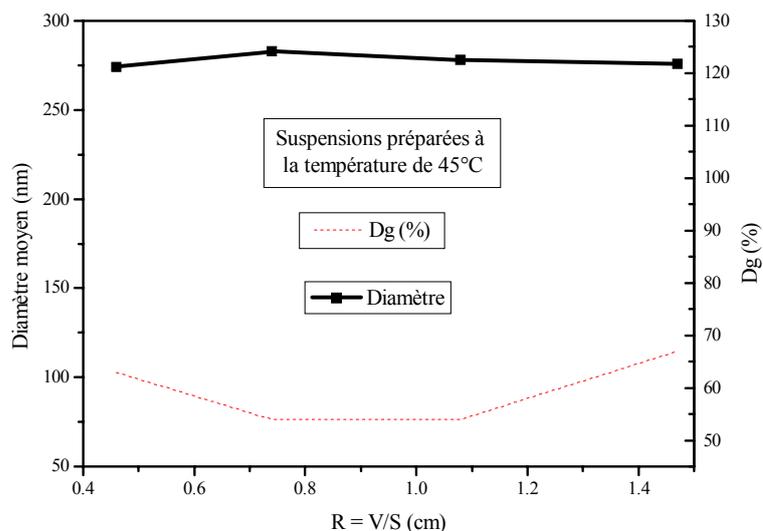


Figure II.16 : Variations du diamètre moyen des nanobilles de silice et de la dispersion granulométrique en fonction du rapport V/S des suspensions colloïdales préparées à 45°C avec des quantités de réactifs différentes.

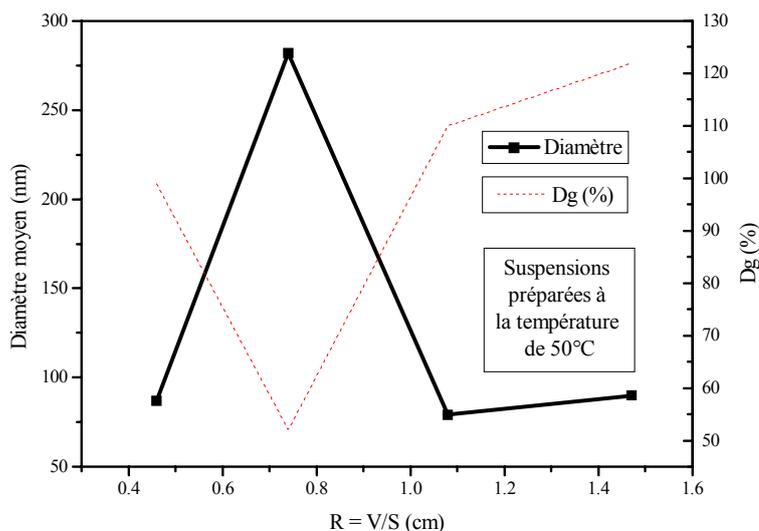


Figure II.17 : Variations du diamètre moyen des nanobilles de silice et de la dispersion granulométrique en fonction du rapport V/S des suspensions colloïdales préparées à 50°C avec des quantités de réactifs différentes.

En comparant les courbes des figures II.13 et II.17, nous remarquons que le diamètre moyen des particules de silice ainsi que leur dispersion granulométrique (Dg) ne varient presque pas pour les suspensions colloïdales préparées à la température de 40°C. Ainsi, malgré l'augmentation de la surface de contact entre le mélange réactionnel et le flacon, la dispersion granulométrique des suspensions colloïdales ne change pas. Nous pouvons en conclure que la surface interne des flacons est suffisamment lisse ou moins rugueuse au point

de ne pas être une source extérieure de centres de germination. Ceci reste vrai pour toutes les températures allant de 30°C à 45°C. En effet, si D_g est liée à l'état de la surface intérieure des flacons, il en serait de même pour toutes les températures de réaction, mais ce n'est pas le cas.

Il est fort probable, qu'au cours de la préparation de ces suspensions, que d'autres phénomènes (que nous n'avons pas identifiés) entrent en jeu et influencent la taille moyenne finale et la dispersion granulométrique de celles-ci.

I.2.5 Discussion

Au cours de la préparation des particules de silice, il y a certains phénomènes qui entrent en compétition dans le milieu réactionnel.

L'expression du rayon r des germes critiques, supposés sphériques, qui se forment lors de la nucléation est donné par l'équation de *Gibbs-Kelvin* [9]:

$$r = \frac{2\gamma v}{kT \ln S} \quad 2.7$$

avec γ la tension inter faciale, v le volume moléculaire d'un précurseur, k la constante de *Boltzmann*, T la température absolue, $S = C_L/C_S$ le rapport de sursaturation de la solution, C_L la concentration du précurseur en solution et C_S la solubilité de la phase solide.

Cette expression montre que la taille des germes critiques est d'autant plus faible que la température de préparation de la suspension est élevée. Comme après le mélange des réactifs, une sursaturation de ces germes est rapidement atteinte et cela d'autant plus que la température du milieu réactionnel est élevée, la croissance des germes se fait rapidement au hasard des rencontres forcément nombreuses compte tenu de leur abondance et du mouvement brownien. Cette sursaturation des germes baisse fortement quelques minutes après, et suite aux processus de redissolution et recristallisation, les particules finales deviennent de plus en plus sphériques. Ainsi, plus les germes critiques sont nombreux et de petite taille, plus petite est la taille moyenne des particules finales.

D'autre part, plus élevée est la température du milieu réactionnel, plus importante est la déshydroxylation des groupements hydroxyle voisins des particules de silice. Ces réactions de déshydroxylation interne à la particule se font au détriment des réactions inter particulaires

qui sont à l'origine de la croissance des particules. Voilà pourquoi, la taille moyenne finale des particules diminue avec l'augmentation de la température de réaction.

Cependant, bien que nous pensions que ces phénomènes avaient lieu dans le milieu réactionnel, nous ne pouvons dire lequel d'entre eux est prépondérant au cours de la préparation des suspensions colloïdales.

En conclusion, cette étude nous a montré que pour préparer une suspension colloïdale de dispersion granulométrique la plus étroite possible, il faut ultra filtrer les réactifs, agiter le milieu réactionnel à 500 tr.min^{-1} et faire la préparation à la température de 40°C . Lorsque les suspensions colloïdales sont préparées à la température de 40°C , l'augmentation du volume de contact entre le milieu réactionnel et le flacon n'affecte pas la taille moyenne des billes ainsi que la dispersion granulométrique.

Cette étude n'a pas été faite au début de cette thèse, voilà pourquoi les suspensions que nous avons utilisées ont été préparées sans ultrafiltration des réactifs, sans agitation du milieu réactionnel et à la température de 45°C .

I.3. Mesure du potentiel zêta des suspensions

L'intérêt de la mesure du potentiel zêta (voir annexe 3) est sa relation avec la stabilité des suspensions colloïdales. En effet, lorsque la valeur du potentiel zêta dépasse environ 25 mV (en valeur absolue), le potentiel d'interaction des particules est très supérieur à l'agitation thermique et cela fait que les particules se repoussent à des distances très grandes, la couche diffuse amortissant les chocs entre particules. Par conséquent, la suspension de particules reste stable dans le temps. Ainsi, plus la valeur du potentiel zêta est élevée, plus stable est la suspension colloïdale [10]. Dans le cas contraire, c'est-à-dire lorsque le potentiel zêta ne dépasse pas cette valeur, la couche diffuse n'amortit plus de façon efficace les chocs entre particules soumises à l'agitation thermique. Par conséquent, les particules finissent par se mettre en contact ce qui entraîne leur agrégation ou leur floculation (figure II.18).

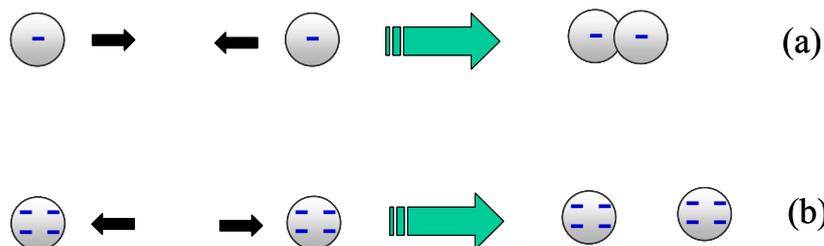


Figure II.18 : (a) la faible valeur du potentiel zêta entraîne l'agrégation des particules, (b) la forte valeur du potentiel zêta (≥ 25 mV) entraîne que les particules se repoussent continuellement.

Nous avons déterminé la stabilité de nos suspensions colloïdales de silice par la mesure de leur potentiel zêta. Pour cela nous avons utilisé un *Zétasizer 2000* de marque *Malvern*. Les suspensions colloïdales utilisées sont préparées la veille de la mesure.

I.3.1 Potentiel zêta des suspensions préparées immédiatement après la mise en flacon des réactifs

Les suspensions colloïdales sont préparées dans les conditions habituelles ($T = 45^\circ\text{C}$, $[\text{TEOS}]/[\text{NH}_3]/[\text{H}_2\text{O}] = 0,125/1/7 \text{ mol.L}^{-1}$) (sol1 *TEOS*, *éthanol*/sol2 *NH₃*, *H₂O*, *Butanol*). Après thermalisation, mélange, le mélange bien agité est remis dans le bain-marie pendant une trentaine de minutes.

Les mesures du potentiel zêta des différentes suspensions colloïdales ont été faites soit sur la suspension initiale soit après des traitements visant à égaliser les charges de surface des billes. En fait, nous avons constaté que les suspensions initiales mises en électrosédimentation ne présentaient pas de front de sédimentation net (caractéristique de particules toutes de même charge). Il semblerait que les particules n'étaient pas soumises à la même accélération par le champ électrique imposé. En éliminant la totalité des solvants et en procédant à un recuit sous air à 120°C de différentes durées, nous avons pu homogénéiser la charge des particules. Les mesures du potentiel zêta des différentes suspensions colloïdales ont été faites en utilisant comme solvant la solution aqueuse de *chlorure de sodium NaCl* $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Les résultats sont présentés dans le tableau II.10.

Tableau II.10: *Caractéristiques des différentes suspensions colloïdales et leur potentiel zêta mesuré dans la solution aqueuse de NaCl 10^{-3} mol.L⁻¹.*

Suspensions colloïdales	Caractéristiques de la suspension colloïdale	pH de la suspension dans la cellule de mesure	Potentiel zêta (ζ) (mV)
StoA	Préparée aussitôt après avoir disposé les réactifs dans les flacons	5,45	-5,5
StoK	StoA éliminée des solvants les plus volatils (NH ₃ , éthanol, butanol) puis mélangée à un volume égal d'eau « ultra- pure »	5,46	-5,7
StoL	StoA amenée à sec, refroidie puis remise en suspension dans l'eau « ultra-pure »	5,46	-41,8
StoM	StoA amenée à sec, recuite à 120°C pendant 30 min, refroidie puis remise en suspension dans l'eau « ultra-pure »	5,47	-47,4
StoN	StoA amenée à sec. recuite à 120°C pendant 60 min, refroidie puis remise en suspension dans l'eau « ultra-pure »	5,46	-20,7

On remarque que le pH des suspensions colloïdales dans la cellule de mesure est le même. Les valeurs du potentiel zêta sont donc comparables. On remarque d'autre part que toutes les valeurs de potentiel zêta obtenues sont négatives. Cela s'explique par le fait que le pH des suspensions colloïdales mesuré est supérieur à 2. En effet, lorsque le pH de la suspension dont on mesure le potentiel zêta est supérieur au pH du point isoélectrique (pH = 2 dans le cas de la silice), le potentiel zêta est négatif. Dans le cas contraire, le potentiel zêta est positif [6, 8, 9].

On remarque également que les suspensions colloïdales StoA, StoK et StoN ne sont pas stables et ceci est cohérent avec les valeurs du potentiel zêta mesuré, tandis que les suspensions StoL et StoM sont stables.

La stabilité de la suspension StoM recuite sous air à 120°C pendant 15 minutes peut s'expliquer de la manière suivante : comme la préparation des suspensions colloïdales se fait

en milieu basique (NH_3), les molécules de la base s'adsorbent à la surface des particules de silice formées empêchant par conséquent l'ionisation de leurs groupements hydroxydes. Le faible potentiel zêta des billes de silice dégrade la stabilité de la suspension colloïdale. Le fait d'extraire la silice du milieu basique et alcoolique et de la chauffer permet d'éliminer les molécules adsorbées à la surface des particules de silice. Les groupements hydroxyle se trouvent donc « libérés ». Cela permet lors de la mise en suspension dans l'eau « ultra-pure », aux groupements hydroxyles des silanols de s'ioniser et par conséquent le potentiel zêta augmente et la suspension colloïdale se stabilise.

Cependant, le fait de chauffer plus longtemps la silice (plus de 30 min) entraîne probablement la déshydroxylation de certains groupements hydroxyles de surface. Il y a donc une augmentation du pourcentage de déshydroxylation des nanobilles [9]. Cela fait que les nanobilles ont moins de groupements hydroxyle qui s'ionisent, d'où une faible ionisation de celles-ci. C'est pourquoi la suspension StoN dont la silice a été chauffée pendant 60 minutes a un potentiel zêta plus faible que la suspension StoM dont la silice a été chauffée pendant 30 minutes.

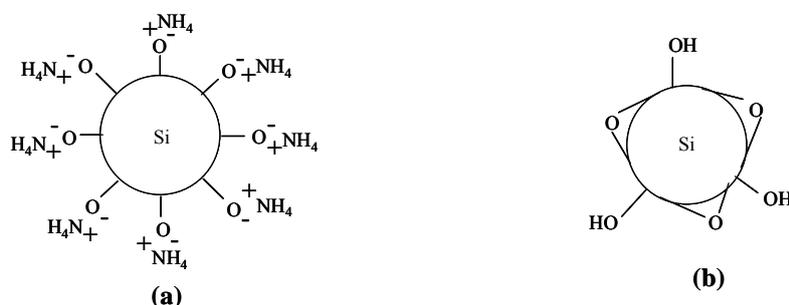


Figure II.19 : (a) Particules de silice adsorbées par les molécules d'ammonium, (b) déshydroxylation des nanobilles de silice lorsqu'elles sont chauffées pendant plus de 30 min.

I.3.2 Potentiel Zêta des suspensions préparées quelques minutes après la mise en flacon des réactifs

Les suspensions colloïdales sont préparées dans les conditions habituelles, à savoir : $T = 45^\circ C$ et $[TEOS]/[NH_3]/[H_2O] = 0,125/1/7 \text{ mol.L}^{-1}$ (sol1 TEOS, éthanol/sol2 NH_3 , H_2O ,

*butanol*2). Après thermalisation, mélange, le mélange bien agité est remis dans le bain-marie pendant une trentaine de minutes.

Les mesures du potentiel zêta ont été faites sur différentes suspensions colloïdales préparées soit toute suite après la mise en flacons des réactifs, soit un certain temps après cette mise en flacons. En fait, nous avons constaté que le fait de ne pas mélanger les deux solutions immédiatement après la mise en flacons des réactifs nous a permis d'obtenir des suspensions stables. Certain qu'il ne peut rien se passer dans le sol 1 (solution *TEOS/éthanol*), on suppose que cette stabilisation des suspensions proviendrait d'une réaction d'échange qui aurait lieu dans sol 2 (NH_3 , H_2O , *butan-2-ol*). Les mesures du potentiel zêta des différentes suspensions colloïdales ont été faites en utilisant comme solvant la solution aqueuse de *chlorure de sodium* $NaCl$ 10^{-3} mol.L⁻¹. Les résultats sont présentés dans le tableau II.11.

Tableau II.11: *Caractéristiques des différentes suspensions colloïdales et leur potentiel zêta mesurés dans la solution aqueuse de $NaCl$ 10^{-3} mol.L⁻¹.*

Suspensions colloïdales	Caractéristiques de la suspension colloïdale	pH de la suspension dans la cellule de mesure	Potentiel zêta (ζ) (mV)
StoA	Préparée aussitôt après avoir disposé les réactifs dans les flacons	5,45	-5,5
StoB	Préparée 10 minutes après avoir disposé les réactifs dans les flacons	5,48	-42,6
StoC	Préparée 60 minutes après avoir disposé les réactifs dans les flacons	5,47	-46,5
StoD	Préparée 5 heures après avoir disposé les réactifs dans les flacons	5,48	-47,1

Dans cette série également, le pH des suspensions colloïdales dans la cellule de mesure est le même. Par conséquent, les valeurs du potentiel zêta sont donc valides car réalisées au même pH.

On remarque que seule la suspension colloïdale StoA n'est pas stable alors que les suspensions colloïdales StoB, StoC et StoD sont stables.

La stabilité de ces suspensions (StoB, StoC et StoD) provient certainement du fait que ces suspensions n'ont pas été préparées immédiatement après la mise en flacon des réactifs.

Un suivi de l'évolution dans le temps des mélanges sol 1 et sol 2 par Infra Rouge et par RMN du proton et du ^{13}C n'a rien révélé de significatif. Nous supposons qu'il se produit une réaction de substitution de la fonction alcool pour former une amine dans le mélange NH_3 , H_2O , *butan-2-ol*. Nous ne savons pas comment cette réaction influence par la suite la préparation de la suspension.

Le fait que les suspensions colloïdales les plus stables soient StoC et StoD implique que la durée minimale nécessaire pour que cette réaction d'échange soit totale et puisse permettre la préparation d'une suspension stable est d'une heure.

I.3.3 Conclusion

Cette étude montre que pour avoir une suspension colloïdale stable dans le temps, on peut procéder de deux manières.

- Soit, éliminer tout le solvant alcoolique d'une suspension après sa préparation, chauffer la silice obtenue sous air à 120°C pendant au maximum 30 minutes, puis remettre la silice en suspension dans l'eau « ultra pure ».
- Soit, peser les réactifs et les laisser dans les flacons pendant au moins une heure avant de préparer la suspension colloïdale.

Les suspensions colloïdales que nous avons utilisées par la suite pour élaborer les opales soit par sédimentation ou électrosédimentation, soit par dépôt couches par couches ont été préparées pour la plupart suivant le premier procédé car nous souhaitions éliminer les alcools et surtout l'*ammoniaque* qui, sous le champ électrique de l'électrosédimentation, provoquait une corrosion du film de mercure.

II. Sédimentation – Électrosédimentation

Après l'obtention d'une suspension colloïdale dont les particules de silice ont la taille souhaitée et une distribution de taille la plus étroite possible, nous pouvons alors synthétiser

les opales. Comme nous l'avons vu au paragraphe III.1.2 du chapitre I, les opales peuvent s'élaborer par sédimentation ou par électrosédimentation.

Nous avons utilisé des suspensions colloïdales stabilisées (par l'uniformisation des charges de surface) et non stabilisées pour élaborer des opales par sédimentation ou par électrosédimentation. Cela afin de voir comment se comportent ces suspensions au cours de ce processus.

II.1. Sédimentation

Pour élaborer les opales par sédimentation, nous avons laissé les billes de silice se déposer lentement au fond d'un pot sous l'effet de la gravité. En effet, il a été constaté que lorsqu'on laisse reposer suffisamment longtemps une suspension colloïdale de silice, il apparaît des irisations [11]. Cela s'explique par le fait que dans un tube de hauteur H contenant une suspension colloïdale monodisperse, le profil de la concentration peut être décrit par une loi de *Boltzmann* [12] :

$$C_{(h)} = C_o e^{-mgh/kT} \quad 2.8 \quad [12]$$

Avec : $C_{(h)}$, la concentration de la suspension à la hauteur h

C_o , la concentration de la suspension au fond du tube

g , l'accélération de la pesanteur

k , la constante de Planck

T , la température absolue

$m = 4\pi r^3 \Delta\rho/3$, la masse effective d'une nanobille

r , le rayon de la particule

$\Delta\rho = \rho_S - \rho_L$, la différence de masse spécifique

ρ_S , la densité de la particule

ρ_L , la densité du solvant.

L'expression de $C_{(h)}$ montre que si l'agitation thermique kT est faible devant mgh , on aura une séparation de phase par sédimentation. Cette expression ne met en évidence que la relation entre la taille des particules et leur sédimentation. Cependant, la vitesse v de

sédimentation des particules peut être estimée en considérant qu'elle est une vitesse limite pour laquelle la force de gravité ($F_g = \pi\rho_s gd^3/6$), la poussée d'Archimède ($F_A = \pi\rho_L gd^3/6$) et la force de friction d'une particule sur le fluide ($F_f = 3\pi\eta vd$) sont en équilibre (loi de *Stokes*) [12]. De l'égalité de ces forces on déduit l'expression qui permet de déterminer la vitesse de sédimentation d'une particule (dite équation de *Navier-Stokes*) :

$$v = \frac{mg}{3\pi\eta d} = \frac{d^2(\rho_s - \rho_L)g}{18\eta} \quad 2.9$$

Dans notre cas, après une homogénéisation des suspensions colloïdales aux ultrasons, elles sont mises dans des pots de décantation cylindrique en polystyrène (longueur : 13 cm, diamètre intérieur : 61 mm) dont le fond est constitué d'un support plat de *Poly(MéthAcrylate de Méthyle)* (PMMA). Dans le but de prélever par siphonage le surnageant à la fin de la sédimentation et sans pour autant perturber le sédiment, un long tuyau capillaire était mis en place. Les pots sont ensuite déposés sur un dispositif anti-vibratoire, placé à l'abri des courants d'air et des variations de température. La durée d'une sédimentation est de 6 à 8 semaines [13, 14].

Au cours de ce processus les premières particules qui se déposent ont le temps de bien s'organiser avant que les suivantes ne viennent se mettre par-dessus.

Les opales natives obtenues sont très fragiles [15]. Cela s'explique par le fait que la cohésion entre les nanobilles de silice qui constituent les opales n'est assurée que par un fragile équilibre entre les forces répulsives électrostatiques et les forces attractives moléculaires [16-18].

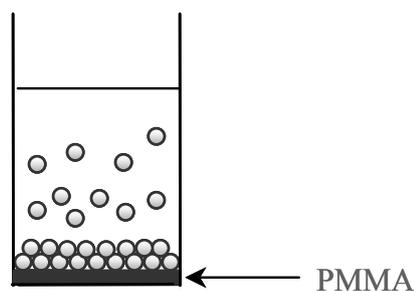


Figure II.20: *Dispositif de sédimentation sans champ électrique*

II.2. Électrosédimentation

La longue durée de la sédimentation (6 à 8 semaines) nous a amenés à procéder le plus souvent par électrosédimentation. C'est une technique qui consiste à appliquer un champ

électrique à la suspension colloïdale afin d'accélérer la chute des nanobilles de silice qui sont chargées négativement. En effet sous l'action du champ électrique, l'équation de *Navier-Stokes* devient [19]:

$$v = \frac{d^2(\rho_s - \rho_L)g}{18\eta} + \mu E \quad 2.10$$

Le plus délicat dans cette technique est de bien choisir la valeur de la tension à appliquer pour avoir le champ électrique qui convienne. En effet, si la tension appliquée est très importante, les particules de silice chutent beaucoup trop rapidement au fond du pot de décantation et elles n'ont donc pas le temps de bien s'arranger. D'autre part, il ne faut pas que la tension appliquée dépasse la tension d'électrolyse de l'eau (1,481 V), car les bulles de *dihydrogène* et de *dioxygène* qui se dégageraient dans ce cas auraient également des conséquences dramatiques sur l'arrangement des billes de silice en créant des surfaces non planes. On aura alors une opale dont les billes de silice seront mal arrangées, ce qui n'est pas notre objectif.

Pour élaborer nos opales par électrosédimentation, la mise en place des échantillons est faite comme suit :

- un peu d'*eau* « ultra-pure » est versée dans le pot de décantation et, quelques millilitres de mercure sont injectés sous l'eau à l'aide d'une seringue afin que le mercure soit préservé de la poussière ambiante. Comme dans le cas de la sédimentation, un tuyau capillaire est mis en place afin de prélever par siphonage le surnageant à la fin de l'électrosédimentation,
- la suspension colloïdale est versée dans le pot après avoir été bien homogénéisée aux ultrasons. Le niveau de la suspension dans le pot est fixé à environ 5 mm au-dessus d'une grille de platine,
- le pot contenant la suspension est placé sur le dispositif anti-vibratoire. Dans ce cas également, on pose du papier sur le pot de décantation pour limiter l'évaporation de l'eau pendant l'électrodéposition,
- on établit le contact électrique du pot de décantation par l'intermédiaire de la grille de *platine* qui constitue la cathode et d'un fil de *tantale* relié au mercure qui constitue l'anode, puis on applique une tension de 1 V. Le *platine* a été choisi pour son inertie chimique et le *tantale* parce qu'il ne forme pas d'amalgame avec le *mercure*.

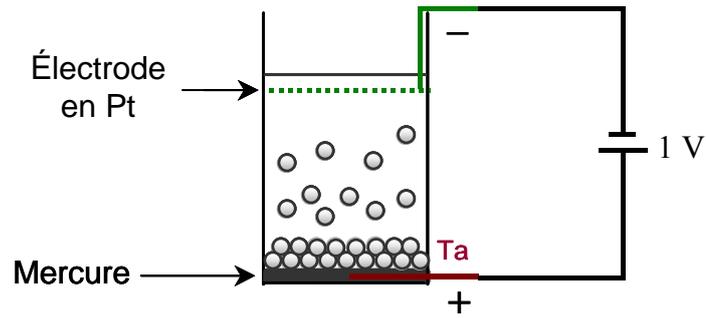


Figure II.21: *Dispositif de sédimentation sous champ électrique*

À la fin de l'électrosédimentation des nanobilles de silice, le papier posé sur le pot est retiré délicatement et le surnageant est prélevé. On laisse une suspension d'environ 5 mm de hauteur au-dessus du sédiment pour qu'elle s'évapore naturellement. Cela afin d'éviter de perturber le sédiment. Les opales natives obtenues sont également très fragiles.

Pour consolider les opales obtenues et les rendre facilement manipulables, un recuit dans les conditions décrites au paragraphe III.1.3 du chapitre I, à 945°C sous air, dans un four ventilé est effectué. Cependant, afin de déterminer la meilleure durée de recuit, nous avons fait varier celle-ci de 1 à 20 heures. Les caractéristiques de ces opales seront présentées dans le paragraphe III.2.

Nous avons remarqué qu'au cours de l'électrosédimentation faite avec une suspension colloïdale dont la silice n'a pas été traitée (recuit sous air à 120°C pendant au plus 30 minutes), il y a un front de sédimentation diffus qui se déplace progressivement vers le fond du pot de décantation. À la fin de l'électrosédimentation, le surnageant prélevé est laiteux. La mesure par granulométrie de la taille moyenne des particules de silice du surnageant a donné le même diamètre moyen que celui de la suspension colloïdale de départ. Le front diffus est à relier avec une large distribution du potentiel zêta. Les particules les plus chargées sédimentent rapidement, les moins chargées restent dans le haut de la suspension.

Par contre, pour l'électrosédimentation faite avec une suspension colloïdale dont la silice a été traitée, il y a un front de sédimentation net qui se déplace vers le fond du pot. À la fin de l'électrosédimentation, presque toutes les particules de silice se sont déposées et le surnageant prélevé est limpide. Ce constat prouve que le fait d'extraire la silice du milieu

basique et alcoolique et de la chauffer avant de la remettre en suspension dans l'eau « ultra-pure » permet d'uniformiser la densité de charges des billes de silice.

III. Caractérisation

III.1 Microscope Électronique à Balayage (MEB)

Dans le but d'observer les empilements des nanobilles de silice dans les opales obtenues, des échantillons ont été caractérisés au microscope électronique à balayage (MEB) (voir annexe 4).

Les observations se font sous vide ($<10^{-5}$ mbar) pour ne pas freiner la propagation des électrons. L'échantillon doit donc supporter le vide sans se dégrader ni le dégrader. Il doit être conducteur afin d'assurer l'écoulement des charges superficielles. Dans le cas où l'échantillon est isolant, il doit être recouvert d'une mince couche conductrice.

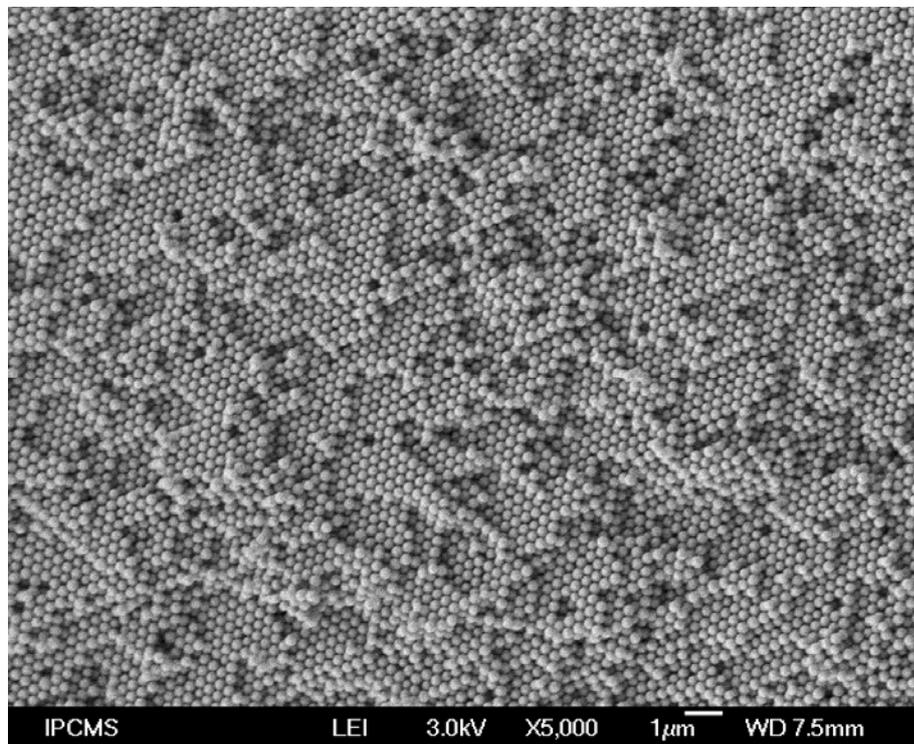


Figure II.22 : Image du cœur d'une opale obtenue au MEB (opale Sto230402 recuite).

La figure II.22 présente une image du cœur d'une opale obtenue par observation au MEB. On remarque qu'il est constitué de plusieurs couches d'empilements de billes de silice. En effet, lors de la sédimentation de l'opale, les nanobilles de silice se déposent les unes après les autres et forment des couches qui s'empilent en arrangements réguliers. En général, une couche supérieure se place de telle manière que les billes de celle-ci soient en contact avec trois billes de la couche inférieure. Les nanobilles de la troisième couche ont deux possibilités pour se déposer. Dans certains cas, elles peuvent se déposer à l'aplomb des trous de la première couche non occupée, ce qui donne un empilement ABC ABC ABC ... qui correspond à une structure cubique faces centrées (*cfc*). Dans d'autres cas, elles peuvent se déposer à l'aplomb des nanobilles de la première couche, cela donne un empilement AB AB AB ... qui correspond à une structure hexagonale compacte (*hcp*) (figure II.23). Bien que la caractérisation par MEB nous permette de voir l'arrangement des billes, elle ne nous permet pas de distinguer les structures *cfc* et *hcp* car il est difficile de déterminer l'angle exact avec lequel on regarde la tranche et donc la direction du métacristal. Cependant, la théorie prédit que, dans un cristal obtenu à partir de la sédimentation d'une suspension colloïdale de sphères dures, la structure *cfc* est la plus stable. Par contre, la différence d'énergie entre les deux structures est très petite ($\leq k_B T$ par particule). Ainsi, les opales synthétiques sont probablement constituées de billes de silice arrangées selon une structure *cfc* ou par une distribution aléatoire des structures *cfc* et *hcp* [20-25].

Sur l'image (a) de la figure II.24 est présentée la face supérieure d'une opale, c'est à dire celle qui s'est déposée en dernier. On remarque sur celle-ci que les billes sont arrangées périodiquement. On s'y attendait puisque cette face est opalescente. On sait que cette opalescence est due à la diffraction de la lumière visible sur un arrangement compact et régulier de nanobilles. Cet empilement compact et régulier que nous avons constaté dans le cœur de l'opale se poursuit donc jusqu'à sa face supérieure. Cela veut dire qu'à partir du moment où les nanobilles ont commencé à s'arranger, cet arrangement se poursuit jusqu'à la fin de la sédimentation. Cependant on y remarque quelques défauts qu'on pourrait expliquer par la répulsion électrostatique des nanobilles de silice et par la polydispersité de la suspension colloïdale utilisée pour l'électrosédimentation [20].

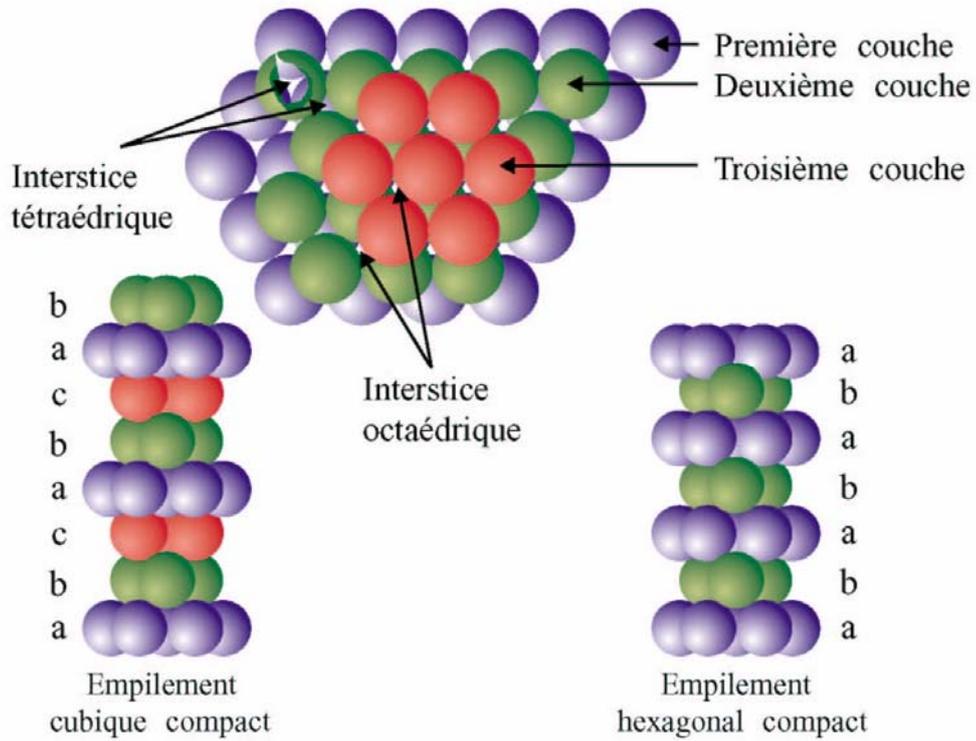


Figure II.23 : Illustration des empilements cubique à faces centrées (c.f.c) et hexagonal compact (h.c) des nanobilles de silice.

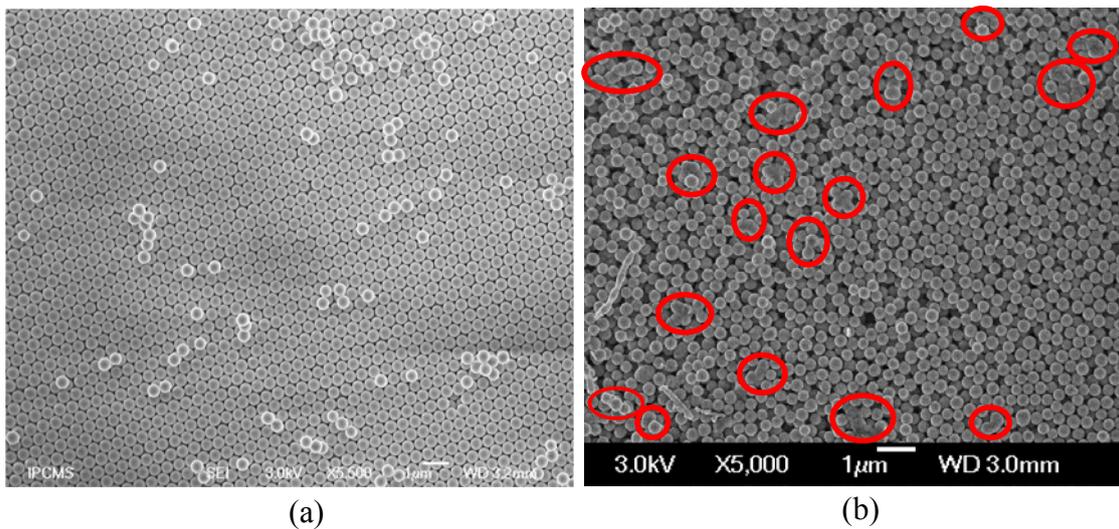


Figure II.24: Images des faces des opales obtenues au MEB : (a) face supérieure d'une opale c'est-à-dire celle qui s'est déposée en dernier, (b) face inférieure d'une opale c'est-à-dire celle qui s'est déposée en premier.

L'image (b) de la figure II.24 présente la face inférieure d'une opale, c'est-à-dire celle qui s'est déposée en premier, donc celle qui a été en contact avec la surface plane de mercure. On remarque que cette face ne présentant pas d'opalescence est constituée de nanobilles de silice qui ne sont pas du tout arrangées. En observant attentivement cette image (partie encadrée) on remarque qu'elle semble constituée d'agrégats de trois ou quatre particules. Il est probable que compte tenu du solvant employé, ici l'eau, et du traitement d'égalisation des charges de surface que nous faisons subir à nos suspensions, des agrégats se forment. Ceux-ci, du fait de leur masse, sédimentent en premier et viennent constituer les premières couches de sédiment.

III.2 Microscope à Force Atomique (AFM)

Toujours dans le but d'observer les empilements des nanobilles de silice dans les opales obtenues, des échantillons ont été également caractérisés par Microscopie à Force Atomique (AFM) (voir annexe 5). Nous avons utilisé pour cela un microscope à force atomique *Nanoscope III (Digital Instrument)* sensible aux fluctuations de la température, aux vibrations mécaniques et acoustiques. La pointe utilisée pour sonder la surface de l'échantillon est très sensible à l'humidité. La silice de *Stöber* étant composée de silice microporeuse incluant de l'eau, les échantillons étaient placés dans une étuve à 50°C pendant une nuit avant leur observation. Cela afin d'éliminer l'humidité qui gêne considérablement les mesures.

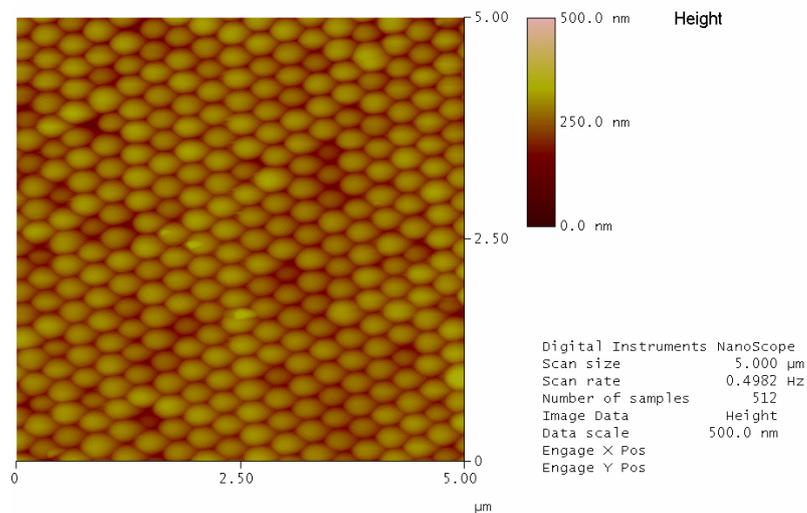


Figure II.25 : Image AFM d'un échantillon de l'opale Sto230402 non recuite

Nous remarquons clairement sur cette photographie que les particules de silice ont un arrangement hexagonal ce qui est conforme aux observations faites précédemment au MEB. En effet, cet arrangement est dominant dans la structure *fcc* qui est la plus stabilisée dans les opales synthétiques ou dans le mélange aléatoire des structures *fcc* et *hcp* qui constitue celles-ci.

Cette technique d'imagerie nous permet également d'obtenir la courbe de profil à partir d'une image. Des analyses de section faites sur des échantillons ont donné les diamètres des nanobilles de silice qui constituent certaines opales. Ces diamètres des nanobilles dans les opales sont comparés à ceux des mêmes nanobilles dans les suspensions colloïdales utilisées pour synthétiser les opales correspondantes. Les résultats sont présentés dans le tableau II.12 ci-dessous.

On remarque que le diamètre mesuré des billes est plus grand dans la suspension colloïdale que celui mesuré par AFM sur son opale. Cela s'explique par le fait que dans la suspension les billes, chargées négativement en surface, sont environnées d'une pellicule de solvation. Le diamètre des billes de silice dans la suspension colloïdale est donc un diamètre surestimé.

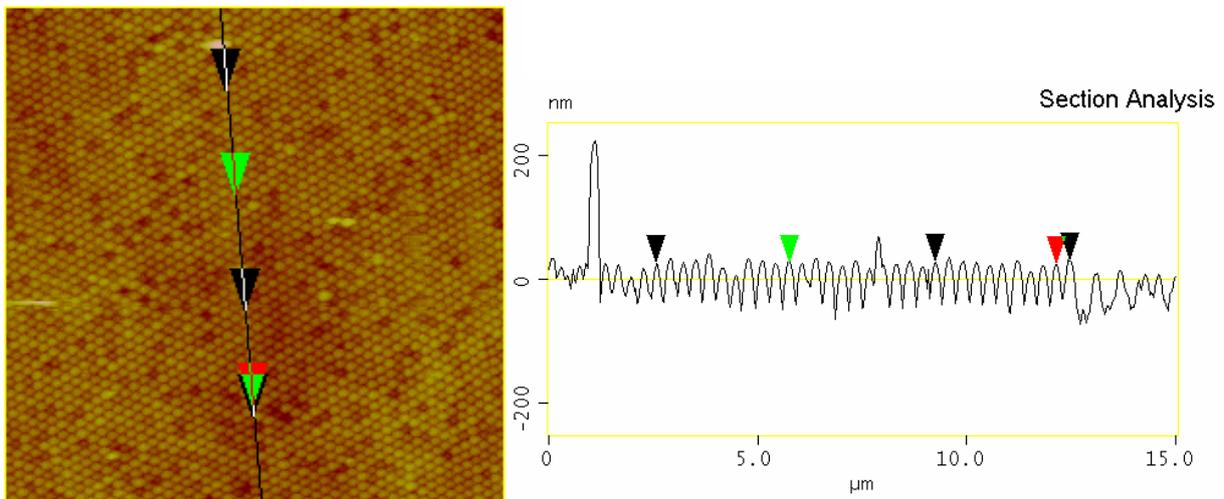


Figure II.26 : Détermination du diamètre apparent à partir d'une section

On remarque également une variation de diamètre entre les échantillons recuits et non recuits d'une même opale. On l'explique par les deux faits suivants. La silice de *Stöber* est en fait composée de silice microporeuse hydratée. Ainsi au cours du recuit de l'opale, cette eau est éliminée et la micro-porosité se restructure. Cela conduit à une réduction isotrope en taille d'environ 10% de la taille initiale [26].

Tableau II.12 : *Tableau comparatif des diamètres de quelques échantillons d'opales mesurés à l'AFM et par granulométrie.*

Opales	Conditions de préparation de la suspension	Diamètre déterminé à l'AFM (nm)	Diamètre moyen mesuré au granulomètre (nm)
Sto240402 non recuite	[TEOS] = 0,125 mol.L ⁻¹ T = 45°C	320	352
Sto151002 recuite à 945°C pendant 1 h	[TEOS] = 0,125 mol.L ⁻¹ T = 45°C	303	351,2

III.3 Spectroscopie InfraRouge à Transformée de Fourier (IR-FT) en transmission

Dans le but de mettre en évidence la déshydratation des particules de silice, ainsi que la disparition des liaisons *Si-OH* au cours du traitement thermique des opales, des échantillons d'opales recuites et non recuites ont été caractérisés par IR-FT (voir annexe 6).

La figure II.27 montre que le groupement *Si-O-Si* possède trois modes de vibration qui sont classés en fonction de la nature du déplacement de l'atome d'oxygène, du fait de sa faible masse par rapport à celle de l'atome de silicium. Mais il peut arriver que l'atome de silicium se déplace également [27-29].

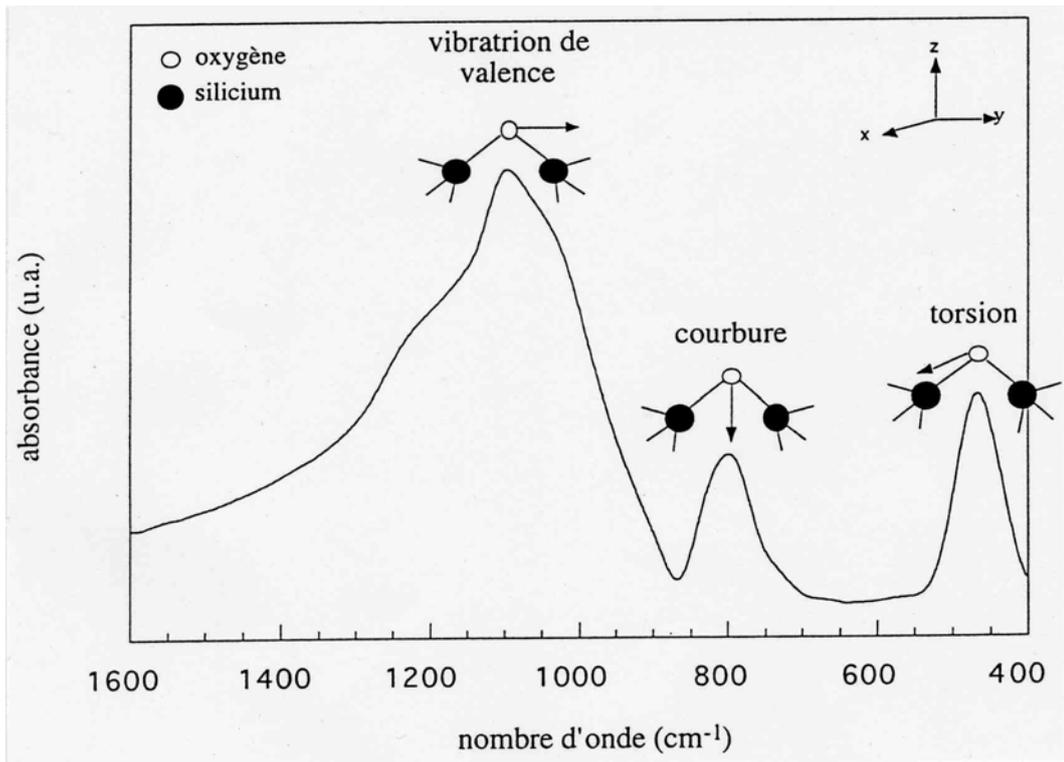


Figure II.27 : Position des modes de vibrations du groupement *Si-O-Si* sur un spectre infra-rouge de silice vitreuse.

On remarque sur cette figure que la bande d'absorption située autour de 1080 cm^{-1} est la plus importante. Elle est attribuée à la vibration d'élongation (stretching) de la liaison *Si-O-Si*. C'est un mode de vibration dans lequel l'atome d'oxygène se déplace dans le plan défini par *Si-O-Si* parallèlement à l'axe *Si-Si*, et l'atome de silicium se déplace légèrement dans la direction opposée à celle de l'atome d'oxygène. On l'appelle aussi vibration d'élongation antisymétrique ν_{as} *Si-O-Si*.

Le groupement *Si-O-Si* a également un mouvement de courbure (bending) dans lequel l'atome d'oxygène se déplace dans le plan *Si-O-Si* suivant la direction de la bissectrice de l'angle *Si-O-Si*. Dans ce cas également, l'atome de silicium se déplace légèrement dans la direction opposée à celle de l'atome d'oxygène. Le pic correspondant à ce mouvement se localise autour de 800 cm^{-1} .

Le dernier mode de vibration du groupement *Si-O-Si* est le mode de torsion (rocking) dont le pic se situe autour de 465 cm^{-1} et, dans lequel l'atome d'oxygène se déplace en dehors du plan *Si-O-Si*.

Ces modes de vibrations sont appelés modes optiques transverses (T.O.).

D'après *Almeida et Pantano* [30], en raison du désordre à longue distance qui existe dans les matériaux amorphes, sur le spectre infra rouge de ceux-ci on n'observe jamais les modes T.O seuls. Ce que l'on observe est en fait une combinaison des modes T.O. avec des modes optiques longitudinaux (L.O.) qui leur sont associés et dont les bandes d'absorption se situent respectivement autour de 1250, 800 et 500 cm^{-1} .

Pour cela, les échantillons d'opales ont été broyés dans un mortier en agate, mélangés avec du *KBr* et mis en forme de pastille. Les spectres obtenus avec un spectrophotomètre *IR Digilab FTS 3000* sont représentés sur les figures II.28 et II.29 qui montrent les bandes d'absorption des échantillons dans la gamme spectrale comprise entre 4000 et 400 cm^{-1} .

On remarque sur ces spectres des bandes d'absorption caractéristiques des groupements *-Si-O-Si-*, *Si-OH* et *H-O-H* [3].

Le groupement *-Si-O-Si-* donne trois modes de vibration :

- la vibration asymétrique dont les pics les plus importants se situent entre 1100 et 1200 cm^{-1} ,
- la vibration d'étirement symétrique dont le pic apparaît vers 800 cm^{-1} ,
- la vibration de déformation angulaire dont le pic se localise autour de 460-470 cm^{-1} .

Sur le spectre des échantillons non recuits, on observe vers 950 cm^{-1} une bande d'absorption attribuée à l'étirement de *Si-OH*.

Nous avons aussi obtenu des bandes d'absorption caractéristiques de l'eau dans nos échantillons:

- vers 3420 cm^{-1} d'étirement des liaisons *H-O-H* dont la largeur s'explique par le fait que les molécules d'eau sont liées entre elles par liaison hydrogène.
- vers 1600 cm^{-1} déformation angulaire de *H-O-H*. Ce pic n'est observé que sur le spectre des opales non recuites.

Sur ces spectres infrarouges, on devrait voir vers 1400 cm^{-1} une bande d'absorption due à la déformation angulaire de la liaison *Si-OH*. Comme ce n'est pas le cas, on suppose qu'il y a un épaulement entre cette bande d'absorption et celle due aux vibrations asymétriques de la liaison *-Si-O-Si-* qui apparaît vers 1100-1200 cm^{-1} .

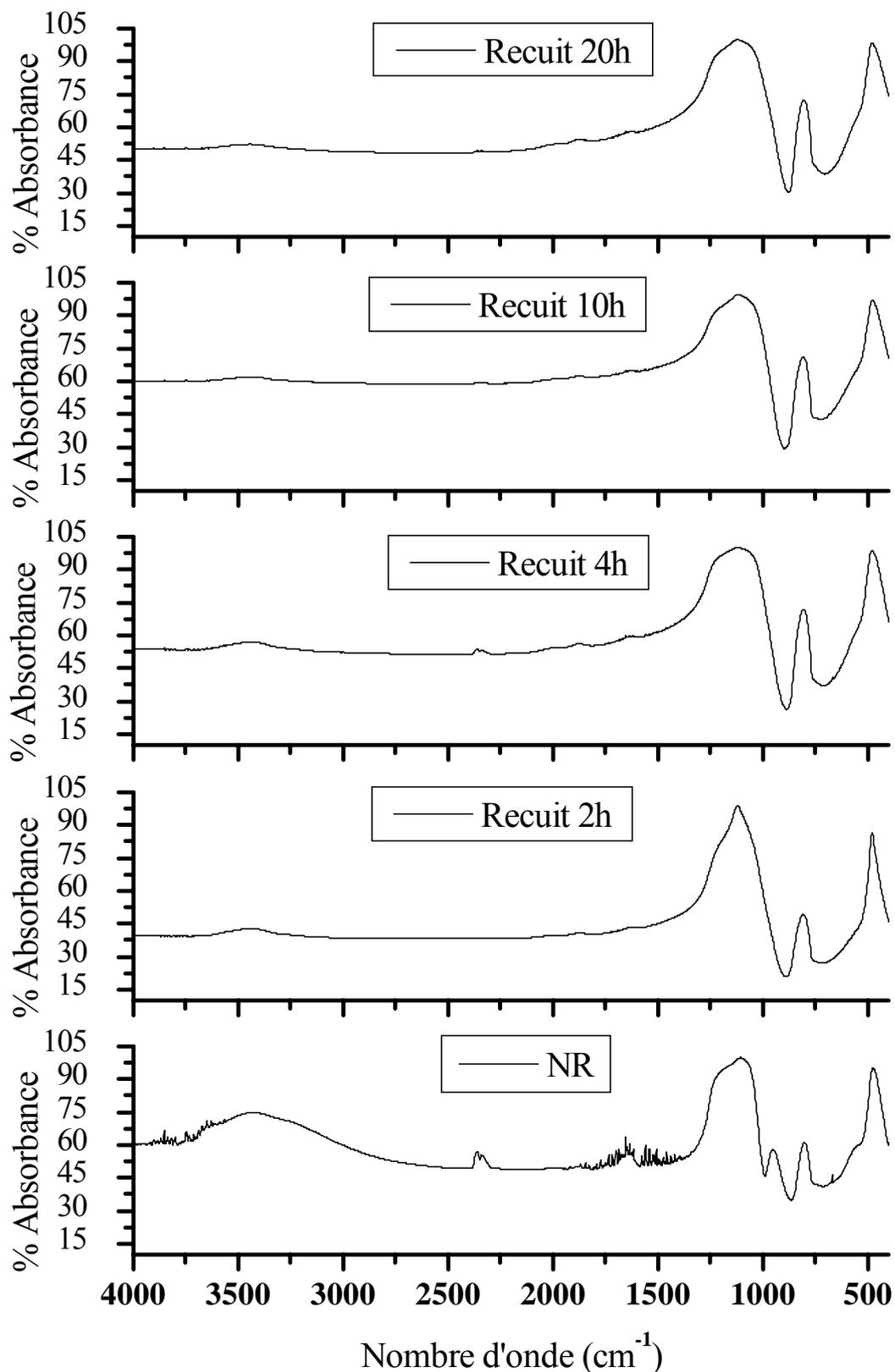


Figure II.28 : Spectres IR des échantillons de l'opale Sto230402, en fonction du temps de recuit à 945°C.

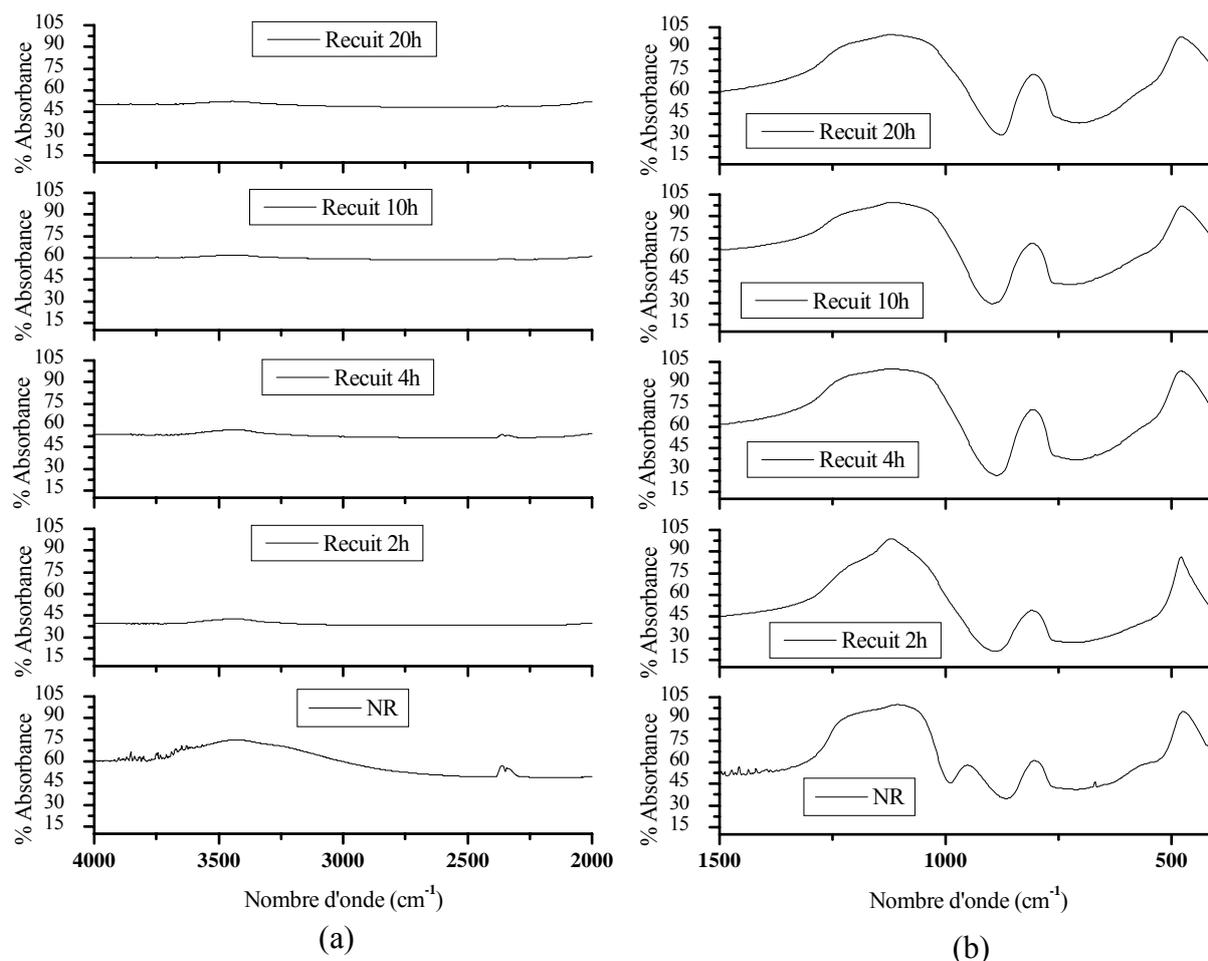


Figure II.29 : Spectres IR des échantillons de l'opale Sto230402, en fonction du temps de recuit à 945°C : (a) de 4000 à 2000 cm^{-1} , (b) de 1500 à 400 cm^{-1} .

Par comparaison des spectres d'absorption des échantillons d'opales recuites à ceux des échantillons d'opales non recuites on remarque que :

- les bandes d'absorption dues à la liaison $H-O-H$ qui apparaissent vers 3420 cm^{-1} et vers 1600 cm^{-1} sur le spectre des échantillons des opales non recuites ont des intensités très faibles dans les spectres des échantillons des opales recuites. Cela s'explique par le fait que les molécules d'eau chimisorbées sur les groupes de surface par liaison hydrogène sont éliminées au cours du traitement thermique de l'opale [8].

- la bande d'absorption liée à l'étirement de la liaison $Si-OH$ qui apparaît vers 950 cm^{-1} dans le spectre des échantillons des opales non recuites disparaît dans ceux des échantillons des opales recuites. Cela est dû au fait que ces groupes hydroxylés se déshydratent. Cette déshydratation, qui nécessite deux groupes hydroxylés, commence autour de 700°C par des groupes adjacents. Pour des groupes isolés, celle-ci n'est possible que lorsque la température

est suffisante (entre 800 et 1100°C) pour permettre leur migration par diffusion à la surface de la particule jusqu'à ce que deux groupes se trouvent ensemble et réagissent pour éliminer l'eau [8].

III.4 Microscope Électronique à Transmission (MET)

Nous avons vu au paragraphe I.4.2 du chapitre 1 que les nanobilles de synthèse semblaient présenter une structure uniforme. En fait, elles sont constituées de plusieurs agrégats. Cela est dû au fait que dans le procédé *Stöber* la croissance des nanobilles de silice se fait par agrégation des germes formés.

Dans le but de voir l'effet du traitement thermique des opales et de sa durée sur la structure interne des nanobilles de silice, nous avons observé au Microscope Électronique à Transmission (MET) (voir annexe 7) des coupes des nanobilles des échantillons non recuits et recuits à différentes durées des opales.

Les échantillons sont préparés de la manière suivante :

- ils sont d'abord broyés dans un mortier en agate,
- ensuite ils sont enrobés dans la résine *Epson 1501561*. La polymérisation de la résine se fait à 40°C pendant 3 jours ;
- enfin les échantillons sont coupés en fines tranches d'environ 50 nm d'épaisseur à l'aide d'un ultramicrotome.

Un traitement des images obtenues au MET permet de visualiser l'inhomogénéité de la structure interne des particules et de calculer la distribution de la densité apparente globale, donc la distribution de matière suivant une ligne diamétralement sécante. Par la suite, par besoin de simplification, on utilisera le terme de porosité pour désigner les zones de faible densité dans les particules.

Sur l'image d'une particule de silice non recuite présentée sur la figure II.30, on constate plusieurs choses : la porosité n'est pas homogène entre le cœur et la périphérie de la particule, le cœur est moins dense et semble formé de trois ou quatre nodules très poreux, la porosité semble se réduire graduellement de la périphérie des nodules vers la surface.

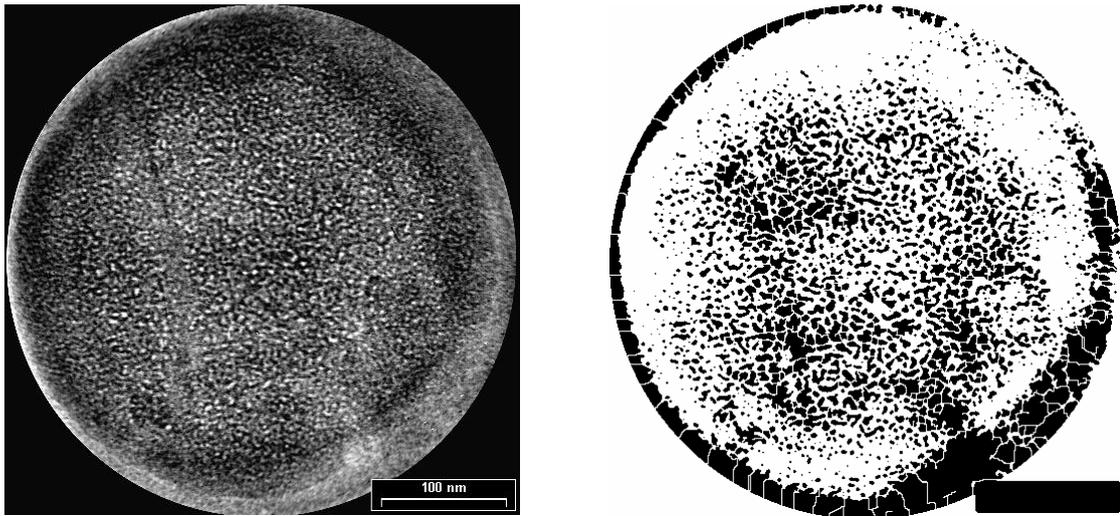


Figure II.30 : (a) Micrographie d'un échantillon de l'opale Sto230402 non recuite, (b) image traitée de la micrographie la porosité y apparaît en noir.

La courbe présentée sur la figure II.31 (a) qui donne la distribution poreuse, calculée par la mesure de la taille des zones noires sur l'image traitée, nous confirme la nature nanoporeuse de la silice *Stöber*. Une mesure du profil de densité d'une ligne coupant diamétralement la particule, présentée sur la figure II.31 (b), confirme aussi le gradient de densité entre le centre nodulaire et le bord de la particule.

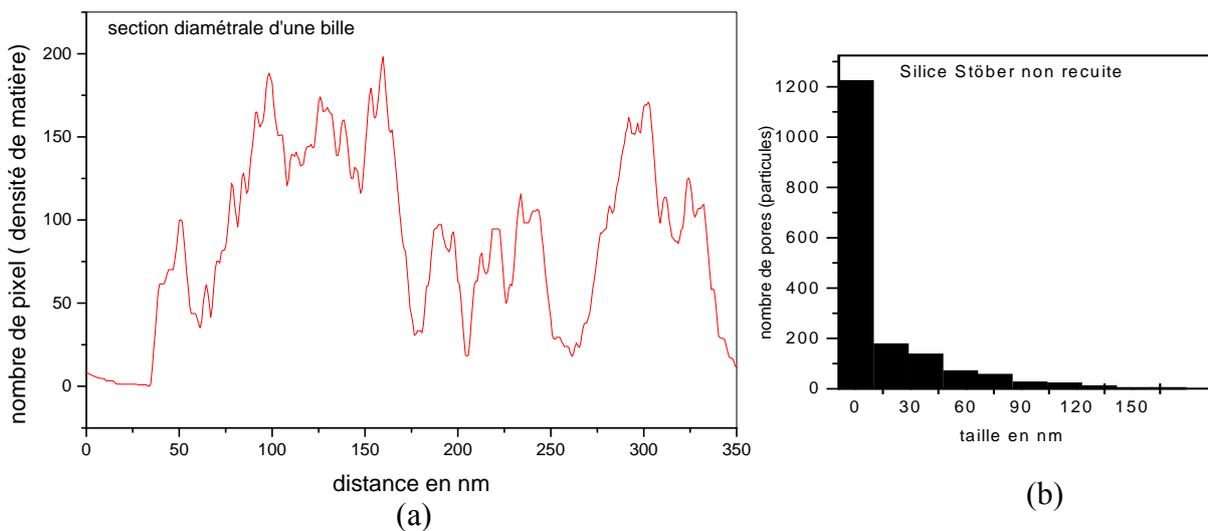


Figure II.31 : distribution de la densité apparente du matériau (a) et profil de densité (b) d'une coupe diamétrale d'une particule de l'opale Sto230402 non recuite.

Ces faits nous permettent de proposer un modèle pour la formation des particules sphériques décrit de la façon suivante :

lors de l'ajout de la solution *ammoniaque-eau-butan-2-ol* dans la solution alcoolique de *TEOS*, les processus d'hydrolyse et de condensation prennent place progressivement dans le mélange réactionnel. Une sursaturation des condensats est rapidement atteinte et force le milieu à former très rapidement des germes puis des nodules. Les condensats n'ayant pas le temps de se réarranger, la porosité de ces nodules est abondante. Puis ces nodules coalescent au hasard des rencontres forcément nombreuses compte tenu de leur abondance et du mouvement brownien. Quelques minutes après, la sursaturation des condensats a fortement baissé et ceux-ci viennent se fixer à la surface des agrégats nodulaires lissant petit à petit la surface et conduisant aux particules sphériques. La fixation des condensats sur les agrégats nodulaires est beaucoup moins contrainte car la sursaturation est moins importante ; si bien qu'ils ont le temps de s'arranger en surface réduisant ainsi le nombre et probablement la taille des pores. S'ajoute à cela un mûrissement d'*Oswald* qui par le biais des dissolutions condensations achève le lissage des particules.

Le schéma présenté sur la figure II.32 simule les différentes étapes de ce mécanisme de formation.

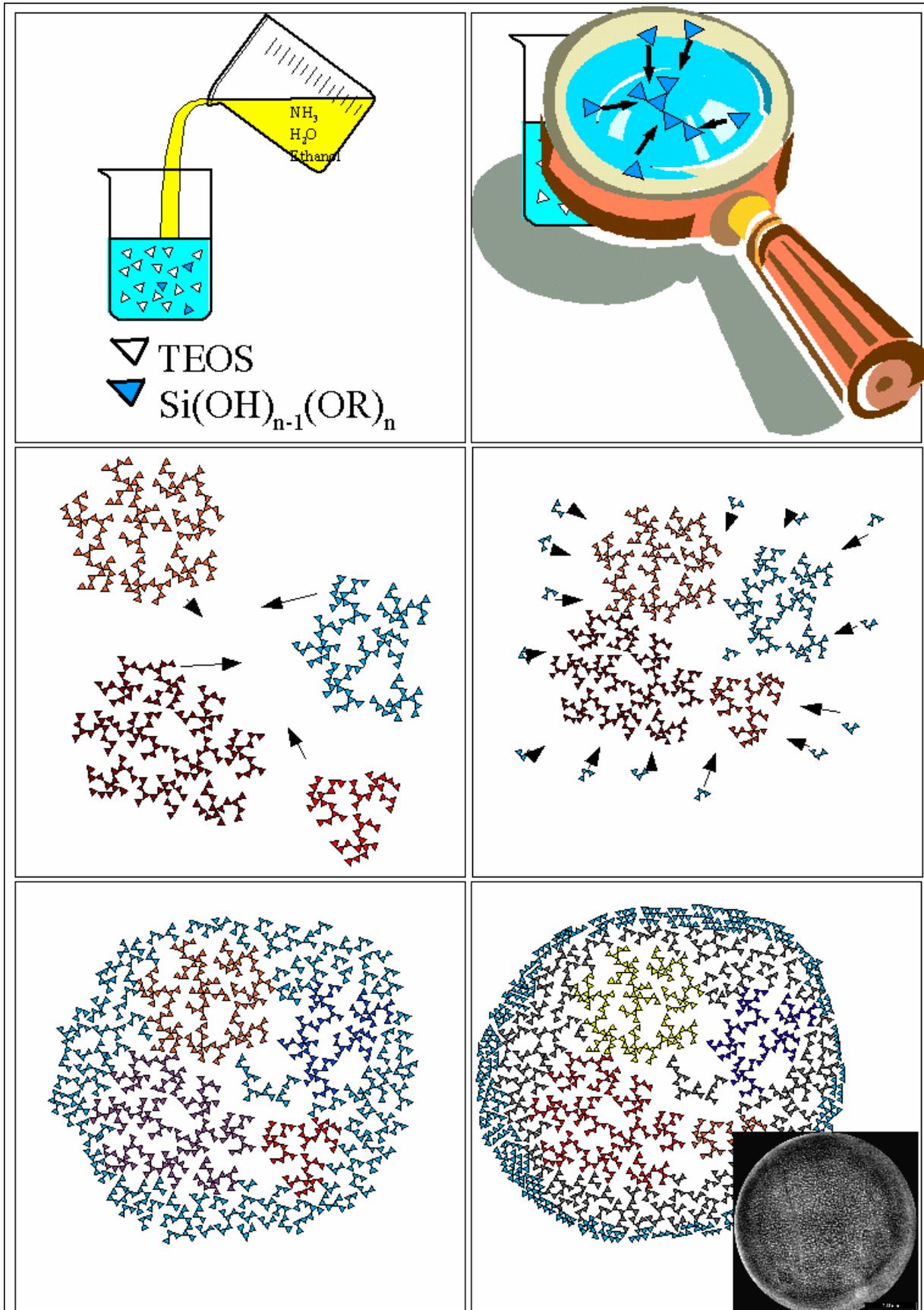


Figure II.32 : Schématisation des différentes étapes du mécanisme de formation d'une particule.

L'image (a) de la figure II.33 montre l'aspect d'une particule de silice recuite pendant une heure à 945°C. On constate sur celle-ci que la porosité est encore abondante mais une couronne (peau) plus dense semble apparaître. L'image retraitée afin de visualiser la porosité (figure II.33 (b)) met clairement évidence ces deux zones. La porosité interne visualisée représente 14% de la surface observée.

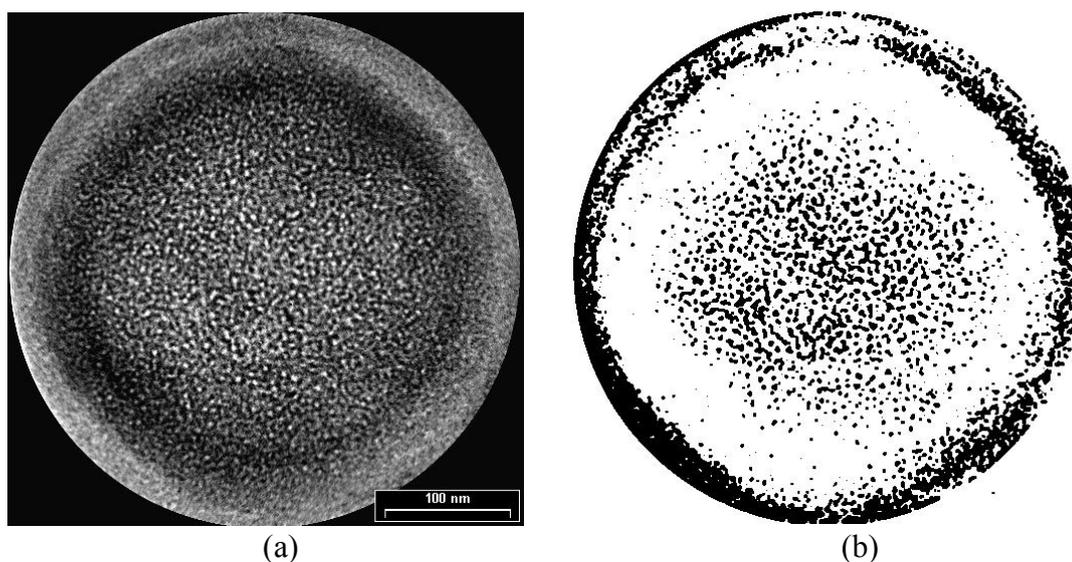


Figure II.33 : (a) Micrographie d'un échantillon de l'opale Sto230402 recuite à 945°C pendant une heure, (b) image traitée de la micrographie (a).

Sur la figure II.34, la micrographie (1a) et l'image retraitée de celle-ci (1b) montrent l'aspect d'une particule de l'opale Sto230402 recuite sous air à 945°C pendant différentes durées (3, 4, 5 et 10 heures). La surface des pores représente 11% de la surface de la section de la particule.

Sur la même figure, les micrographies 2a, 3a et 4a et leurs images retraitées respectives 2b, 3b et 4b qui reflètent la porosité sont celles des échantillons de l'opale Sto230402 recuits sous air respectivement pendant 4, 5 et 10 heures à 945°C. Les surfaces des pores de ces échantillons sont présentées dans le tableau II.13.

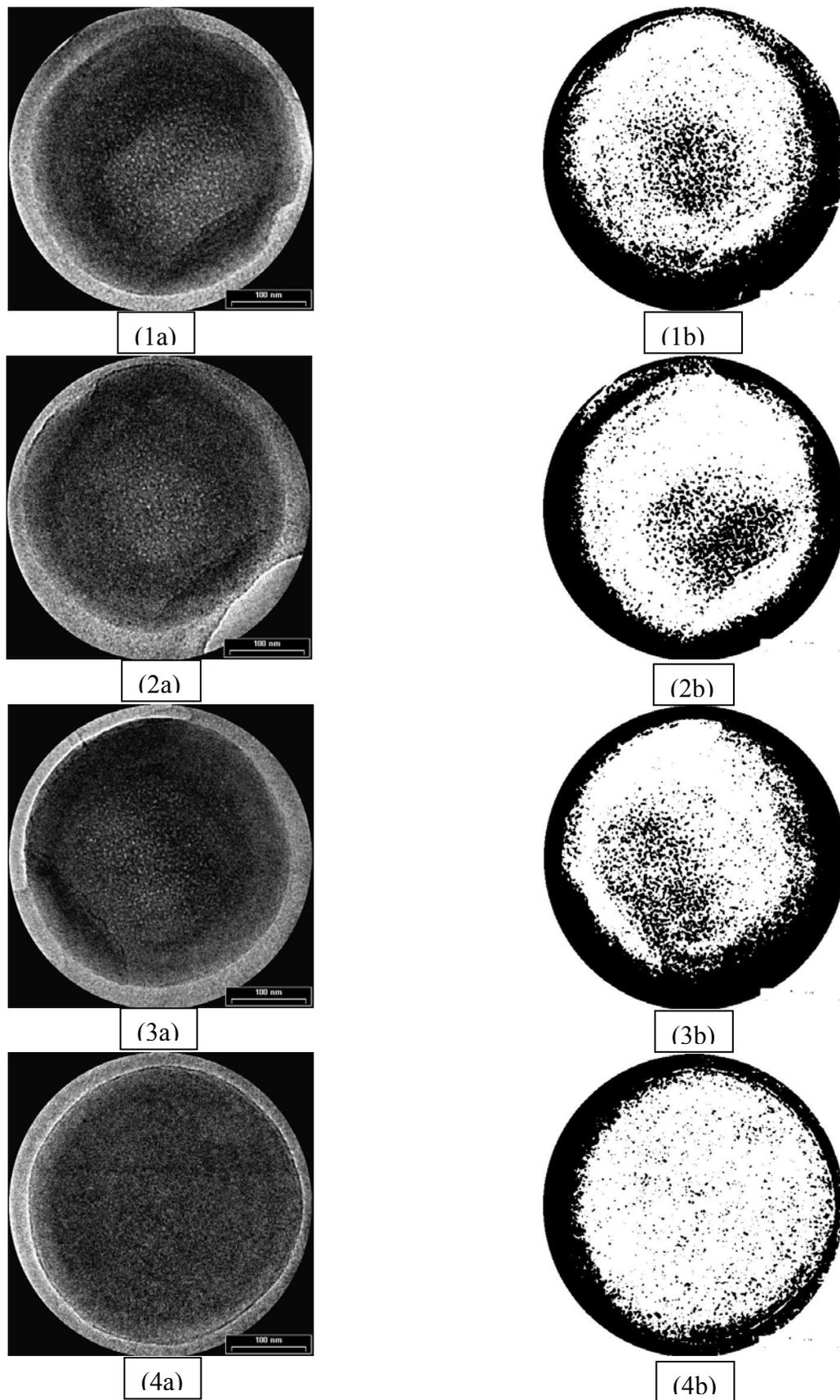


Figure II.34 : Les images 1, 2, 3 et 4 montrent les micrographies et leurs images retraitées correspondantes des échantillons de l'opale Sto230402 recuits sous air à 945°C pendant 3, 4, 5 et 10 heures.

Tableau II.13: *Surface des pores des nanobilles de silice des échantillons de l'opale Sto230402 recuits sous air à 945°C pendant des durées différentes.*

	Surface poreuse projetée (nm ²)	% porosité	Surface moyenne d'un pore (nm ²)
Non recuite	29960	17,3%	21
Recuit 1h	19707	11,6%	16
3h	14703	8,6	14,4
4h	11242	6,6	15,8
5h	12862	7,5	16,0
10h	4191	2,5	4,4

On peut donc dire que l'homogénéisation de la structure interne des nanobilles se fait progressivement en fonction de la durée du recuit. Cette homogénéisation se fait par la disparition de la microporosité interne des nanobilles avec le recuit [23]. L'homogénéisation commence par la surface des nanobilles suite à la fusion de la silice et se propage progressivement vers le cœur des nanobilles à mesure qu'augmente la durée de recuit.

Ainsi, le recuit des opales ne permet pas seulement de les consolider pour les rendre facilement manipulables ; il permet également d'uniformiser la structure interne des nanobilles de silice.

III.5 Caractérisations optiques

Dans le but de contrôler la qualité optique de nos opales, des échantillons ont été caractérisés par spectrophotométrie en transmission afin de mettre en évidence leur pic d'extinction.

L'étude faite par *Benjamin Thomas* (paragraphe III.2 du chapitre 1), avait montré que les opales présentent un pic d'extinction qui se traduit en réflexion par un pic de réflectivité. Ce fait est en accord avec le contraste d'indice présent dans l'opale qui est inférieur à 2, car pour avoir une bande interdite il faut que ce contraste soit supérieur à 2. Il avait également montré que lorsque l'angle d'incidence augmente le pic d'extinction se déplace vers les courtes longueurs d'onde.

Nous avons vérifié ces résultats à partir des spectres obtenus avec le spectrophotomètre *Malvern U3000*. Pour cela, les échantillons d'opales ont été infiltrés de résine *Épotek* (voir les conditions d'infiltration au paragraphe III.1.1). Cette résine n'absorbe pas dans le visible. Avant leur utilisation, ces échantillons ont été polis afin de rendre leurs faces parallèles. Le faisceau lumineux envoyé sur l'échantillon sondait une zone d'environ 15 mm².

Les spectres ont été enregistrés sur un échantillon avec la face de sédimentation placée perpendiculairement au faisceau incident, puis à 30 et 45°. Les résultats sont présentés dans la figure II.35.

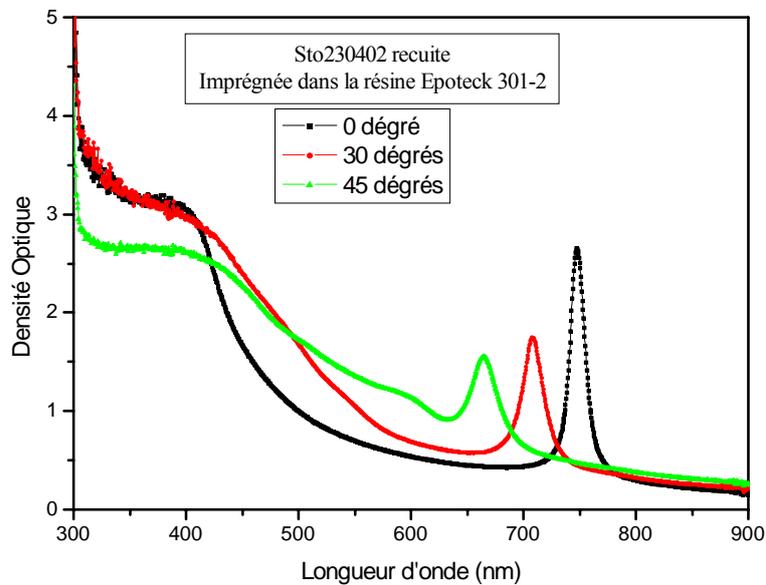


Figure II.35 : Mise en évidence par spectrophotométrie en transmission, du déplacement vers les courtes longueurs d'ondes du pic d'extinction avec l'augmentation de l'angle d'incidence du faisceau lumineux.

Les différents spectres que nous avons obtenus ont montré que lorsque l'opale n'est pas de bonne qualité, c'est-à-dire lorsque les billes ne sont pas bien arrangées, le spectre ne présente pas de pic d'extinction (figure 36). Dans ce cas, l'opale est caractérisée par une absence d'irisation est un aspect laiteux.

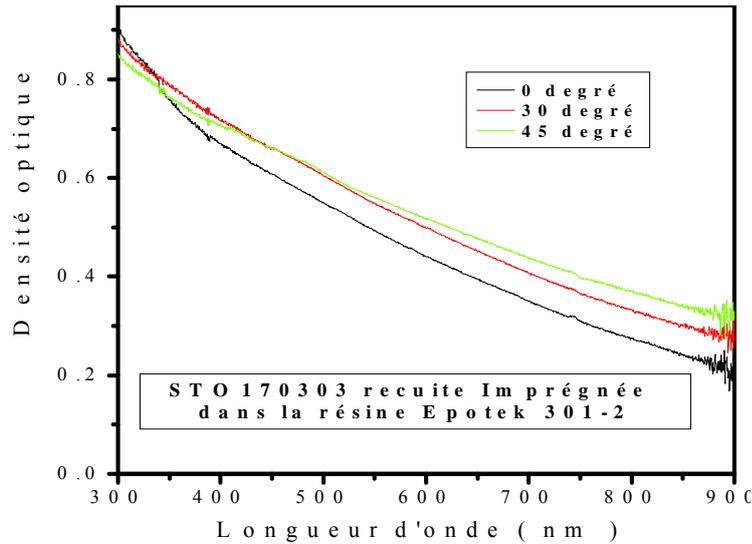


Figure II.36 : Mise en évidence par spectrophotométrie en transmission de l'inexistence du pic d'extinction sur les opales dont les nanobilles sont mal arrangées.

Toutes les opales dont les spectres avaient ce pic présentaient une irisation mettant en évidence de la bonne qualité des opales. L'étroitesse du pic d'extinction nous renseigne sur l'ordre macroscopique des nanobilles de silice dans l'opale. Ce fait nous a permis également de vérifier que le recuit améliore les propriétés optiques des opales, car le pic d'extinction est plus étroit et intense pour un échantillon d'opale recuite (voir figure II.37) que pour un échantillon de la même opale non recuite.

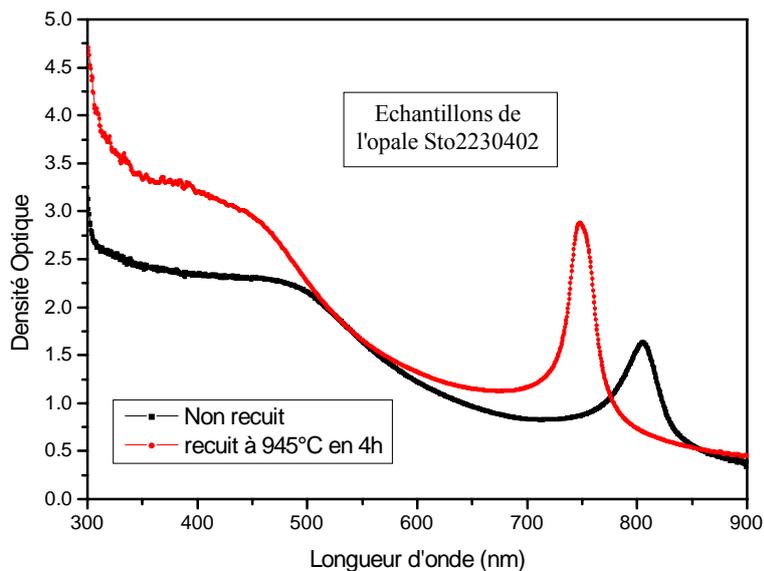


Figure II.37 : Pics d'extinction des échantillons recuit et non recuit de l'opale Sto230402 obtenus à incidence nulle par spectrophotométrie en transmission.

Benjamin Thomas avait également montré, à partir des mesures faites en spectrophotométrie de transmission, qu'il existe une relation entre le fond continu de diffusion spectral et l'ordre microscopique des nanobilles de l'opale (voir paragraphe III.2 du chapitre I). En effet, il avait constaté que, dans les opales, la diffusion de type *Rayleigh* est mise en évidence par la présence du fond continu sur les spectres. Elle augmente lorsque la longueur d'onde diminue, et est généralement due aux rugosités de surface des billes et à leurs inhomogénéités internes dont les tailles sont largement inférieures à la longueur d'onde. Mais cette diffusion pourrait également être due aux défauts d'empilement de l'opale et dans ce cas elle est dite diffusion de *Mie*. Compte tenu de la faible épaisseur (1,5 mm) de nos échantillons, les mesures sont faites sur toute leur épaisseur avec la couche supérieure parfaitement ordonnée mais aussi la couche inférieure, celle qui a été en contact avec le substrat, qui elle est souvent très désordonnée. Le fond de diffusion, au moins entre 500 et 900 nm, est certainement lié à la diffusion de cette partie désordonnée. Le recuit améliore certes les aspects rugosité inhomogénéité interne mais le frittage qui s'opère durant ce recuit et qui consolide mécaniquement l'opale, tend aussi à réarranger les domaines quasi-ordonnés.

Tenant compte de ce constat, nous avons mesuré les spectres en transmission des échantillons d'opales recuites à 945°C pour différentes durées sous air puis infiltrés de résine *Épotek*. Les spectres obtenus sont présentés sur la figure II.38.

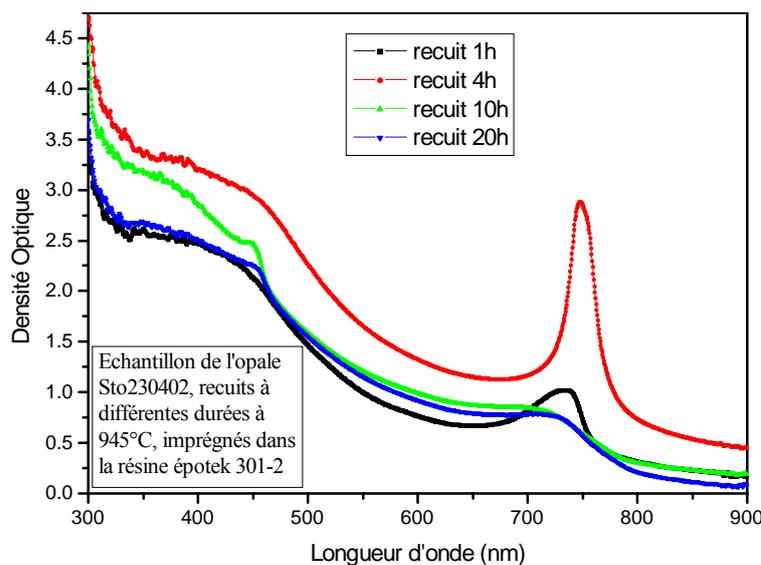


Figure II.38 : Mise en évidence par spectrophotométrie en transmission de l'évolution du pic d'extinction de l'opale en fonction de la durée de recuit des échantillons (incidence normale).

Nous remarquons sur la figure II.38 que le spectre qui a le pic le plus intense et le moins large est paradoxalement celui de l'échantillon recuit pendant 4 heures à 945°C. On constate également que la position et l'intensité des pics d'extinctions évolue avec la durée du recuit passant par un optimum à 4 heures de recuit. Ceci peut s'expliquer de la façon suivante :

après une heure de recuit, les billes ont perdu une bonne partie de leur eau et se sont réduites de façon isotrope de 10% en taille. Mais elles restent toujours isolées les unes des autres diélectriquement parlant.

En prolongeant la durée du recuit on passe par une phase de frittage partiel entre les billes. Une réorganisation et réparation des défauts se font et orientent le réseau vers la structure *cf* légèrement moins compacte que la structure *hc*. Le pic d'extinction évolue vers 760 nm et donc une distance moyenne entre centres de bille de 380 nm au lieu de 367 nm à 1 heure de recuit. Diélectriquement, les billes restent isolées et sont perçues comme des objets diélectriques isolés du point de vue des photons. Enfin, le transfert de matière se fait entre les billes et elles deviennent solidaires, les centres se rapprochent. Du point de vue du photon, l'objet diélectrique qui le fait réagir n'est plus le nouveau réseau tridimensionnel de silice mais le réseau régulier des pores. La masse diffractante est réduite d'autant et cela se traduit par une forte baisse de l'intensité du pic d'extinction.

IV. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons élaboré les opales à partir des suspensions colloïdales de silice et nous les avons par la suite caractérisées.

La préparation des suspensions colloïdales étant l'étape la plus cruciale, nous avons étudié l'influence des paramètres tels que l'ultrafiltration préalable des réactifs, l'agitation du milieu réactionnel et la quantité des réactifs sur le diamètre moyen et la distribution de taille des nanobilles de silice obtenues. Notre étude a montré que pour préparer une suspension colloïdale, dont le diamètre moyen des particules doit être autour de 284 nm et la distribution de taille la plus étroite possible, il est préférable de le faire à la température de 40°C avec des réactifs ultrafiltrés et en agitant le milieu réactionnel à 500 tr.min⁻¹. À cette température de réaction la quantité des réactifs utilisés, par conséquent la surface de contact entre le mélange

réactionnel et le flacon en polyéthylène, n'a pas d'influence sur la distribution de tailles des particules.

Nous avons également étudié la stabilité de nos suspensions colloïdales en mesurant leur potentiel zêta. Nous avons montré que : premièrement, le fait d'extraire la silice du solvant alcoolique, de la chauffer à 120°C pendant au plus 30 minutes et de la remettre en suspension dans l'eau « ultra pure » contribue à améliorer la stabilité de la suspension colloïdale. Deuxièmement, mettre les réactifs en flacons (flacon 1 : *TEOS-éthanol*, flacon 2 : *ammoniaque-eau-butan-2-ol*) au moins une heure avant la préparation de la suspension colloïdale contribue également à améliorer la stabilité de la suspension.

Les opales ont été obtenues par électrosédimentation et leur caractérisation au MEB et à l'AFM a montré que l'une des faces de celles-ci (celle par laquelle se termine la sédimentation) est constituée de billes de silice bien ordonnées, alors que l'autre face (celle par laquelle commence la sédimentation) est formée de billes de silice désorganisées. Elles ont également montré que l'arrangement des nanobilles de silice dans les opales est soit hexagonal compact, soit cubique à faces centrées ou un mélange de ces deux structures. La caractérisation au MET a confirmé le caractère nano poreux de la structure interne des particules de silice synthétisées par le procédé *Stöber*. Elle a également montré que la structure interne des billes de silice s'homogénéise progressivement avec l'augmentation de la durée du recuit. La caractérisation optique des échantillons a montré que la meilleure durée de recuit des opales à 945°C est de 4 heures ; la diffusion des opales serait due plutôt au désordre des billes de silice qui les constituent que par la rugosité de surface des billes.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] W. STÖBER, A. FINK et E. BOHN
“Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micro size range”
J. Colloid. Interface Sci., **vol. 26**, 62, (1968)
- [2] E.F. VANSANT, P. VAN DER VOORT, K.C. VRANCKEN
“Characterization and chemical modification of the silica surface”
Studies in Surface Science and Catalysis, **Vol. 93** Elsevier
- [3] N. VIART
“Élaboration par le procédé sol-gel de nanocomposites magnétiques silice / oxyde de fer”
Thèse de Doctorat, Université Louis Pasteur – Strasbourg I, France (1999)
- [4] R.K. ILER
“Solubility, polymerisation, colloid and surface properties, and biochemistry”
Wiley-interscience, New York (1979)
- [5] E.R. PIKE and B. Mc NALLY
“Theory and design of photon correlation and light-scattering experiment”
Appl. Opt., **Vol. 36**, 7531 (1997)
- [6] T. HIEMSTRA, J.C.M. DE WIT, W.H. VAN RIEMSDIJK
“Multisite proton adsorption modeling at the solid/solution interface of (hydr)oxides :
A new approach : II. Application to various important (hydr)oxides ”
J. Colloid Interface Sci., **Vol. 133**, 105 (1989)
- [7] A. DE KEIZER, E.M. VAN DER ENT, L.K. KOOPAL
“Surface and volume charge densities of monodisperse porous silicas”
Colloid and Surfaces A, **Vol. 142**, 303 (1998)
- [8] L.T. ZHURAVLEV
“Concentration of hydroxyl groups on the surface of amorphous silicas”
Langmuir, **Vol. 3**, 316 (1987)
- [9] J.P. JOLIVET
“De l’oxyde à la solution”
InterÉditions et CNRS Éditions (1994)
- [10] Z.X SUN, F.W. SU, W. FORSLING and P.O. SAMSKOG
“Surface characteristics of magnetite in aqueous suspension”
Journal of Colloid and Interface Science, **Vol. 197**, 151 (1998)
- [11] J.P. GAUTHIER
“Synthèse et imitation de l’opale noble”
Revue de gemmologie, A.F.G., **vol. 89**, 16 (1986).

- [12] M. DAOUD, C. WILLIAMS
“La juste argile”
Les Editions de Physique 1995
- [13] S. PRONK, and D. FRENKEL
“Can stacking faults in hard-sphere crystals anneal out spontaneously”
J. chem. Phys., **Vol. 110**, 4589 (1999)
- [14] YU.A. VLASOV, V.N. ASTRATOV, A.V. BARYSHEV, A.A. KAPLYANSKII and al.
“Manifestation of intrinsic defects in optical properties of self-organized opal photonic crystals”
Phys. Rev., E Stat. Phys. Plasmas fluids relat. Interdiscip. Topics., **Vol. 61**, 5784 (2000)
- [15] J.-P. GAUTHIER
“Synthèse et imitation de l’opale noble”
Revue gemmol. A.F.D., **Vol. 89**, 16 (1986)
- [16] A.S. DIMITROV and K. NAGAYAMA
“Continuous convective assembly of fine particles into two-dimensional arrays on solid surfaces”
Langmuir, **Vol. 12**, 1303 (1996)
- [17] D.V. KALININ, S.V. VOSEL’ and V.V. SERDOBINTSEVA
“Structure of precious opal and energetic-based analysis of silica spheres during its formation : a new interpretation”
Russ. Geol. Geophys., **Vol. 39**, 1019 (1998)
- [18] V.V. SERDOBINTSEVA and D.V. KALININ
“Potch opal and its genetic significance”
Russ. Geol. Geophys., **Vol. 39**, 1793 (1998)
- [19] M. HOLGADO, F. GARCÍA-SANTAMARÍA, A. BLANCO, M. IBISATE, A. CINTAS, H. MÍGUEZ, C.J. SERNA, C. MOLPECERES, J. REQUENA, A. MIFSUD, F. MESENGUER and C. LÓPEZ.
“Electrophoretic deposition to control artificial opal growth”
Langmuir, **Vol. 15**, 4701 (1999)
- [20] C. BINGYING, N. PEIGEN, J. CHONGJUN, L. ZHAOLIN et al.
“More direct evidence of the fcc arrangement for artificial opal”
Opt. Commun., **Vol. 170**, 41 (1999)
- [21] V.N. BOGOMOLOV, A.V. PROKOF’IEV, S.M. SAMOIOLOVICH, E.P. PETROV et al.
“Photonic band gap effect in a solid state cluster lattice”
J. lumin., **Vol. 72-74**, 391 (1997)
- [22] H. MÍGUEZ, F. MESENGUER, C. LÓPEZ, A. MIFSUD, J.S. MOYA and L. VÁZQUEZ
“Evidence of fcc crystallization of SiO₂ nanospheres”
Langmuir, **Vol. 13**, 6009 (1997)

- [23] H. MÍGUEZ, F. MESENGUER, C. LÓPEZ, M. HOLGADO, G. ANDREASEN, A. MIFSUD and V. FORNÉS
“Germanium fcc structure from a colloidal crystal template”
Langmuir, **Vol. 16**, 4405 (2000)
- [24] D.J. NORRIS, E.G. ARLINGHAUS, L. MENG, R. HEINY and L.E. SCRIVEN
“Opaline photonic crystal : how does self-assembly work?”
Adv. Mater., **vol. 16**, N° 16, 1393 (2004)
- [25] P. JIANG, J.F. BERTONE, K. S. HUANG, V. L. COLVIN
“Single-crystal colloid multilayers of controlled thickness”
Chem. Mater **vol. 11**, 2132 (1999)
- [26] R. MAYORAL, J. REQUENA, J.S. MOYA, C. LÓPEZ, A. CINTAS, H. MIGUEZ, F. MESENGUER, L. VASQUEZ, M. HOLGADO and A. BLANCO
“3D long-range ordering in an SiO₂ submicrometer-sphere sintered superstructure”
Adv. Mater. **Vol. 9** N°3, 257 (1997)
- [27] B.P. Ni, P. DONG, B. CHENG, X. LI and D. ZHANG
“Synthetic SiO₂ Opals”
Adv. Mater. **Vol. 13** N°6, 437 (2001)
- [28] M.C. MATOS, L.M. IKHARCO and R.M. ALMEIDA
“The evolution of TEOS to silica gel and glass by vibrational spectroscopy”
J. Non-Cryst. Solids, **Vol. 147&148**, 232 (1992)
- [29] R.B. LAUGHLIN and J.D. JOANNOPOULOS
“Phonons in amorphous silica ”
Phys. Rev. B, **Vol. 15**, 2942 (1977)
- [30] R.M. ALMEIDA and M.F. PANTANO
“Structural investigation of silica gel films by infrared spectroscopy”
J. Appl. Phys., **Vol. 68**, 4225 (1990)

Chapitre 3

SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATIONS DES OPALES INVERSESES

Nous avons vu au chapitre 1 que pour obtenir un cristal photonique 3D, il faut non seulement avoir une bonne périodicité dans le matériau, mais il faut également que le rapport des indices de réfraction des matériaux qui constituent le cristal photonique soit au moins égal à 2 [1].

Il serait dommage de ne pas utiliser les opales de géométrie parfaitement adaptée pour la fabrication des cristaux photoniques 3D, dans le domaine du visible, du fait de leur faible contraste d'indices. Pour remédier à cet inconvénient, différents matériaux à fort indice de réfraction peuvent être infiltrés dans les opales [2-4].

De nombreuses expériences permettant d'infiltrer les interstices des opales de différents matériaux à fort indice de réfraction ont déjà été réalisées [2-9]. L'opale ainsi obtenue est dite opale inverse par opposition au cas de l'opale où les interstices sont remplis de matériaux à faible indice de réfraction [10].

Dans le but donc d'élaborer des cristaux photoniques 3D dans le domaine du visible, nous avons choisi de remplir les interstices des opales, de bonne qualité optique, avec des matériaux tels que : la *résine époxy*, le *cobalt*, le *nickel*, l'*oxyde de titane*, l'*oxyde de zirconium* et l'*or*. Pour cela, nous avons utilisé soit la technique d'immersion, soit la technique d'électrodéposition.

I. Opales inverses de résine époxy

Les opales ont été infiltrées de *résine époxy* dans deux buts.

Le premier objectif était celui de pouvoir les caractériser optiquement par spectrophotométrie en transmission afin de mettre en évidence leur pic d'extinction (voir chapitre 2, paragraphe II.2.5). En effet, les valeurs très proches des indices de réfraction (1,459 pour les nanobilles de silice et 1,564 dans le visible pour la *résine époxy*) permettent de réduire la diffusion de la lumière liée aux défauts de surface des nanobilles. La *résine époxy* étant une résine à faible retrait lors de la polymérisation, elle permet de lisser les défauts de surface comme le fait un liquide. Le fait qu'elle n'a pas ou n'a que très peu de retrait après la polymérisation ne permet pas la création d'interface comme on peut le voir avec le *Poly (Méthacrylate de Méthyle)* (PMMA).

Le fait que les indices de réfraction des nanobilles de silice et de la *résine époxy* soient très proches a fait que nous avons envisagé d'utiliser une technique de réplique pour créer des opales inverses et ainsi augmenter le contraste d'indice. Cette technique consiste à dissoudre le réseau des billes de silice, après infiltration de l'opale par la *résine époxy*, et de remplacer celui-ci par un matériau à fort indice de réfraction.

I.1 Infiltration de la résine époxy dans les opales

Nous avons utilisé la technique d'immersion pour infiltrer les opales de *résine époxy*. Pour cela, les échantillons d'opales recuites et non recuites sont immergés sous vide directement dans le polymère à infiltrer. La *résine époxy* utilisée est la résine *Épotek 301-2* de la société *Polytec PI* qui est un bi-composant (mélange de 2,5 g de la composante A et de 0,8 g de la composante B). Elle a un faible retrait après réticulation. Le temps de polymérisation est de 48 heures à température ambiante ou de 12 heures à 50°C.

Les échantillons d'opales ainsi infiltrés ont été caractérisés au Microscope Électronique à Balayage (MEB) et par spectrophotométrie en transmission.

I.2 Dissolution du réseau de nanobilles de silice

Pour atteindre notre second objectif, à savoir remplacer le réseau de nanobilles de silice par un matériau à fort indice, la silice a été dissoute par attaque chimique. Pour cela,

nous avons utilisé soit une solution aqueuse d'*acide fluorhydrique (HF)* 5 % [11], soit une solution aqueuse d'*hydroxyde de potassium (KOH)* 6 mol.L⁻¹ [12]. Les échantillons ont été immergés dans l'une ou l'autre de ces solutions pendant une semaine, temps optimal de dissolution. Ils ont ensuite été abondamment rincés à l'*eau* « ultra pure » puis séchés.

I.3 Caractérisation

Les échantillons infiltrés de *résine époxy* ont été caractérisés au MEB et par spectrophotométrie en transmission, alors que les échantillons dont le réseau de nanobilles de silice a été dissous n'ont été caractérisés qu'au MEB.

I.3.1 Microscopie Électronique à Balayage (MEB)

Sur la figure III.1, on remarque sur l'image (a) que la résine s'infiltré bien dans l'opale en s'interconnectant entre les nanobilles de silice. Elle remplit toute l'opale et ne désorganise pas l'arrangement des nanobilles qui la constituent.

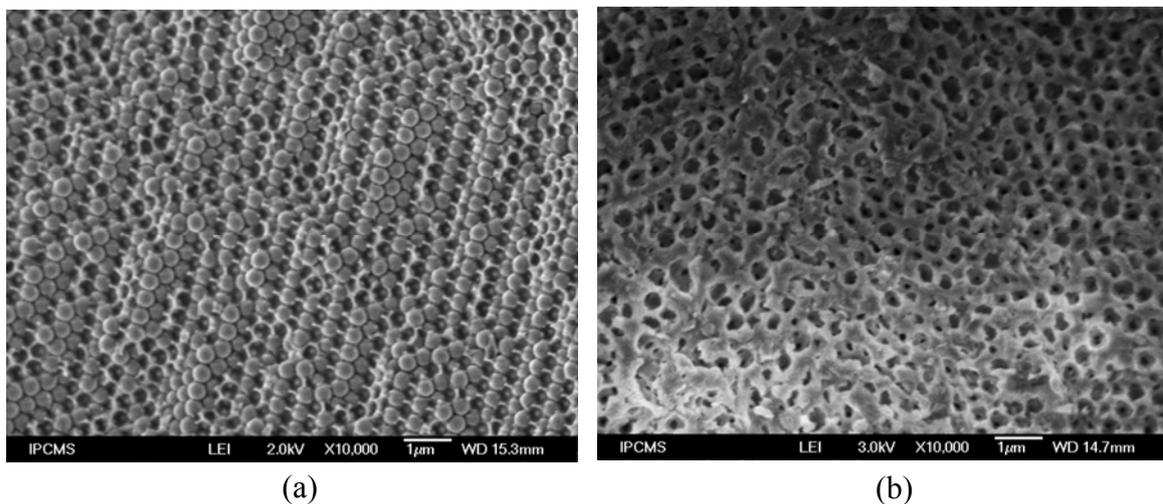


Figure III.1 : Images faites au MEB : (a) échantillon d'opale infiltrée de résine Épotek, (b) échantillon d'opale infiltrée de résine Épotek et dont le réseau de silice a été dissous dans une solution de HF 5%.

L'image (b) de la même figure est celle d'un échantillon d'opale infiltrée de résine et dont le réseau de nanobilles de silice a été dissous. Elle montre que la structure de l'opale de départ s'est complètement désorganisée. On constate d'autre part que la distance entre les trous est devenue plus importante que la distance entre les nanobilles de silice dans l'opale de départ. Ce gonflement a été obtenu avec les deux solutions utilisées pour dissoudre le réseau de particules de silice, à savoir la solution aqueuse de *HF* 5 % et la solution aqueuse de *KOH* 6 M. Nous supposons que ce gonflement de la résine est dû à une réaction entre celle-ci et les solutions utilisées pour dissoudre la silice.

I.3.2 Spectrophotométrie en transmission

Dans le but de contrôler la qualité optique des opales, des échantillons ont été caractérisés par spectrophotométrie en transmission afin de mettre en évidence leur pic d'extinction. Cette caractérisation a été présentée en détail au paragraphe II.2.5 du chapitre 2. Nous en rappelons les principaux résultats.

D'abord, nous avons vérifié que les opales présentent un pic d'extinction qui se déplace vers les courtes longueurs d'onde lorsque l'angle d'incidence augmente. Le recuit des opales améliore leurs propriétés optiques.

Ensuite, nous avons montré que la meilleure durée de recuit des échantillons d'opales est de 4 heures à 945°C. La diffusion des opales serait due aux défauts d'empilement des nanobilles de silice qui la constituent.

Enfin, nous avons constaté que, lorsque les nanobilles de silice qui constituent l'opale ne sont pas bien arrangées, le spectre ne présente pas de pic d'extinction. L'arrangement des nanobilles de silice n'est pas uniforme dans la totalité de l'opale.

I.4 Conclusion

L'infiltration de la *résine époxy* dans les opales ne désorganise pas l'arrangement des nanobilles de silice. Elle permet de réduire la diffusion de la lumière liée aux défauts de surface des nanobilles. Par conséquent, elle permet de mettre en évidence le pic d'extinction des opales. Le fait que la structure de l'opale de départ se désorganise complètement au cours

de la dissolution du réseau de nanobilles de silice ne nous a pas permis d'atteindre notre objectif, à savoir, celui de remplacer la silice par un matériau à fort indice de réfraction.

II. Opales inverses d'oxydes de titane et de zirconium

Avec les *oxydes de titane* et *de zirconium*, le but était de remplir les interstices des opales avec des matériaux à fort indice de réfraction. En effet, pour l'*oxyde de titane*, les indices de réfraction sont 2,8 à 400 nm et 2,5 à 700 nm pour l'*anatase* et 2,7 à 490 nm et 2,5 à 700 nm pour le *rutile* [13]. Pour l'*oxyde de zirconium* l'indice de réfraction est de 2,19.

II.1 Infiltration des oxydes de titane et de zirconium dans les opales

Nous avons également utilisé la technique d'immersion pour infiltrer ces oxydes dans les opales. Les échantillons d'opales sont immergés dans une solution contenant le précurseur du matériau à infiltrer.

Nous avons utilisé comme précurseurs de ces oxydes le *tétraisopropanolate de titane* ($Ti(OC_3H_7)_4$) pour l'*oxyde de titane* et le *n-propoxyde de zirconium* ($Zr(OC_3H_7)_4$) pour l'*oxyde de zirconium*. Afin de disposer de solutions peu visqueuses et stables, nous avons dilué les alcoxydes dans de l'*acide propanoïque* dans les proportions d'un volume d'alcoxyde pour trois volumes d'acide afin de stabiliser les alcoxydes vis-à-vis de l'hydrolyse spontanée qui ne manquerait pas d'avoir lieu en travaillant à l'air libre. Le mélange est chauffé jusqu'à ébullition pour éliminer les traces d'eau et éviter une hydrolyse partielle des alcoxydes. En effet, celle-ci peut, du fait de la précipitation d'oxo-hydroxide, fortement réduire la viscosité du liquide. Les échantillons d'opales sont immergés à chaud dans le mélange puis celui-ci est refroidi lentement jusqu'à l'apparition des cristaux de *propioalcoxyde*. Ceux-ci apparaissent du fait de la forte concentration de *tétraisopropanolate de titane* ou *n-propoxyde de zirconium* dans le solvant. Ces cristaux se dissolvent aisément avec un léger chauffage de la solution. Ensuite, les échantillons sont exposés à l'air pendant une demi-journée afin d'amorcer l'élimination des solvants et permettre l'hydrolyse partielle des alcoxydes [14, 15]. Pour terminer, les échantillons sont traités thermiquement sous air à 450°C [15-17]. Le chauffage du four de la température ambiante à 450°C se fait à raison de 1,5°C par minute et les échantillons sont maintenus à cette température pendant 5 heures. Le refroidissement du four

jusqu'à la température ambiante se fait suivant son inertie. Dans ce cas, afin de remplir au mieux les interstices des opales, ce cycle a été répété plusieurs fois.

II.2 Caractérisation par Microscopie Électronique à Balayage

Sur la figure III.2, les images (a) et (b) sont celles d'un échantillon infiltré de TiO_2 et les images (c) et (d) celles d'un échantillon infiltré de ZrO_2 . Le cycle d'infiltration a été réalisé 10 fois. Les images (a) et (c) montrent que l'arrangement des nanobilles de silice qui constituent l'opale ne se désorganise pas et que le matériau infiltré n'a pas rempli totalement l'opale. L'image (a) montre que le TiO_2 infiltré ne s'interconnecte pas entre les nanobilles de silice, alors que l'image (c) montre que l'infiltration de ZrO_2 n'est pas homogène. À certains endroits, le ZrO_2 infiltré s'interconnecte entre les nanobilles de silice alors qu'à d'autres endroits ce n'est pas le cas. Cela s'explique par le fait qu'au fur et à mesure qu'on répète le cycle d'infiltration, le matériau s'accumule à la surface des échantillons et dans les interstices proches de la surface. Les images (b) et (d) montrent l'accumulation respectivement de TiO_2 et de ZrO_2 sur la surface des échantillons. Par conséquent, le matériau a de plus en plus de mal à s'infiltrer dans le cœur de l'échantillon.

II.3 Conclusion

Avec l'augmentation du nombre de cycles d'infiltration, les oxydes de *titane* et de *zirconium* s'accumulent à la surface des échantillons d'opales et bouchent par conséquent leurs interstices. Cela fait que la quantité infiltrée de ces oxydes dans les opales n'est pas suffisante pour que le matériau puisse s'interconnecter entre les nanobilles de l'opale. Suite à ce constat, nous n'avons pas dissous le réseau de nanobilles de silice des échantillons d'opales infiltrés de ces oxydes. La dissolution du réseau de nanobilles de silice permet d'obtenir un matériau (le matériau infiltré) doté d'un réseau de trous bien arrangés, et d'autre part d'augmenter le contraste d'indices de réfraction dans celui-ci.

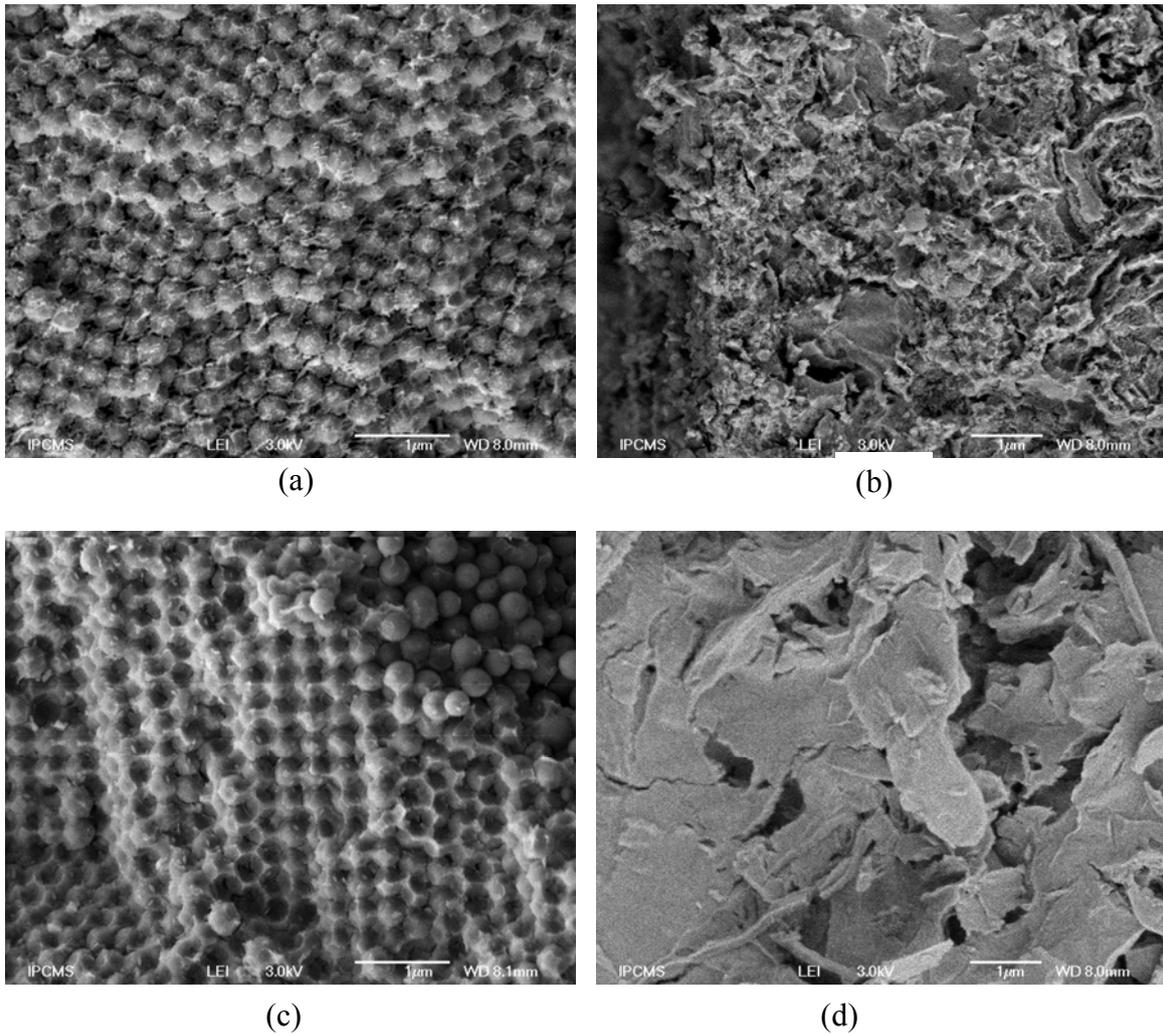


Figure III.2 : Échantillons d'opales infiltrés de TiO_2 : (a) tranche, (b) surface
Échantillons d'opales infiltrés de ZrO_2 : (c) tranche, (d) surface

III. Opales inverses de cobalt, de nickel et d'or

Avec le *cobalt* dont l'indice de réfraction varie entre 1,46 et 3,1 de 387 à 826 nm et le *nickel* d'indice de réfraction compris entre 1,61 et 2,53 de 387 à 826 nm [18], le but était d'utiliser le réseau poreux des opales pour construire un arrangement tridimensionnel de plots métalliques dont on souhaitait étudier les propriétés magnétiques en fonction de la taille des particules magnétiques liée à celles des cavités et de la distance entre particules.

Avec l'or (indice 1,54 à 387 nm et 0,08 à 826 nm) [18], le but était d'obtenir un cristal photonique métallique qui diffracte dans le visible.

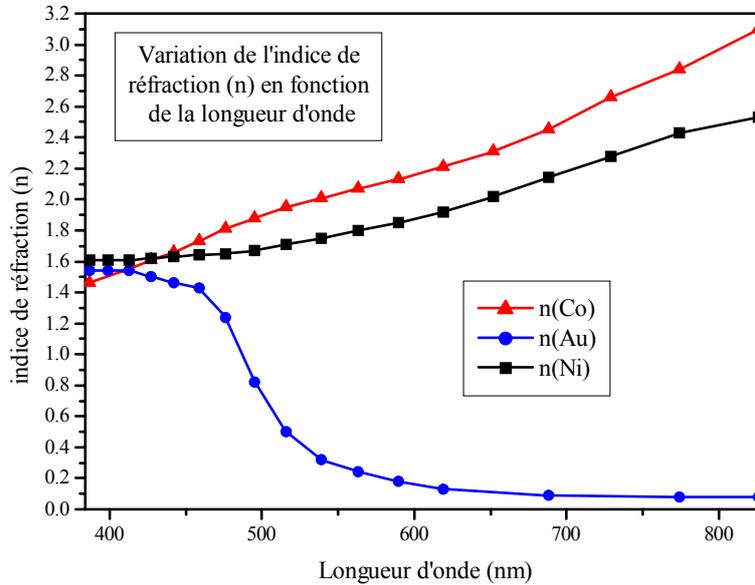


Figure III.3 : Courbes donnant la variation de l'indice de réfraction du cobalt, du nickel et de l'or en fonction de la longueur d'onde dans le visible.

III.1 Infiltration des opales

Le cobalt a été infiltré dans des échantillons d'opales par les techniques d'immersion et d'électrodéposition, alors que le nickel n'a été infiltré que par la technique d'immersion et l'or par la technique d'électrodéposition.

III.1.1 Infiltration des opales de cobalt et de nickel par immersion

Les échantillons ont été immergés dans une solution contenant le précurseur du matériau à infiltrer. Dans le cas du cobalt nous avons utilisé comme précurseur la solution aqueuse de *nitrate de cobalt* ($Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) de concentration 5 mol.L^{-1} ou dans le cas du nickel la solution aqueuse de *nitrate de nickel* ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) de même concentration.

Les échantillons d'opales sont immergés pendant 1 heure dans chacune des deux solutions. Après séchage, les échantillons ainsi imprégnés sont traités thermiquement sous air à 250°C pendant une heure afin d'éliminer les nitrates et l'eau. Pour remplir au mieux les

interstices des opales, ce cycle a été répété plusieurs fois. Ensuite, les échantillons ont été traités thermiquement sous hydrogène à 600°C [19] pendant 20 heures. De ce dernier traitement thermique réducteur on obtient le métal correspondant, la réaction est contrôlée par la diffusion de l'hydrogène. Le processus de réaction comporte deux étapes successives dont : la réduction de l'ion métallique à son degré d'oxydation zéro, et la coalescence des atomes neutres ainsi obtenus pour former des particules [19]. La montée en température du four se fait sous argon à raison de 5°C par minute, de la température ambiante à 600°C. Quand la température du four atteint 600°C, la vanne de l'hydrogène est ouverte puis celle de l'argon fermée. À l'issue des 20 heures de réduction, la vanne de l'argon est ouverte et celle de l'hydrogène fermée. Par la suite, le four est coupé et il descend à la température ambiante suivant son inertie.

III.1.2 Infiltration des opales de cobalt et d'or par électrodéposition

C'est une technique très utilisée pour infiltrer des matériaux dans les opales. Cela est dû au fait que cette technique peut s'appliquer pour divers types de matériaux conducteurs parmi lesquels : les métaux, les semiconducteurs et les polymères conducteurs. Ainsi, des métaux tels que *Co*, *Ni*, *Fe*, *Au*, *Pt* ; des alliages comme *Ni-Fe*, *Ni-Co*, des semiconducteurs comme *CdSe*, *CdS* et des polymères comme le *poly(pyrrole)*, la *poly(aniline)* et le *poly(bi thiophène)* ont été infiltrés dans des opales par électrodéposition chimique [12, 20-23]. À cet effet, l'une des deux faces de l'opale est rendue conductrice. Ensuite, un contact électrique est établi à partir de cette face. Enfin, l'ensemble est bien isolé de sorte que l'opale n'entre en contact avec la solution que par sa deuxième face non conductrice et non isolée. Le dépôt du matériau peut être contrôlé à travers la densité du courant que l'on fait passer dans la solution.

Par cette technique d'électrodéposition, nous avons infiltré nos échantillons d'opales de *cobalt* et d'*or*. Pour cela, après plusieurs essais de mise au point, les échantillons sont préparés de la manière suivante. L'une des faces de l'opale est rendue conductrice par dépôt de 300 nm de *cuivre* par pulvérisation cathodique (voir annexe 8). L'échantillon est ensuite fixé par une pince non magnétique et inoxydable qui servira de contact électrique. Enfin, la zone de contact entre la pince et l'opale ainsi que le reste de la face conductrice de l'opale sont bien isolés avec de la colle *Araldite* (figure III.4). Cela de sorte que l'opale ne puisse être

en contact avec la solution que par une partie de sa deuxième face non conductrice et non isolée. Ces échantillons sont séchés à température ambiante pendant 24 heures.

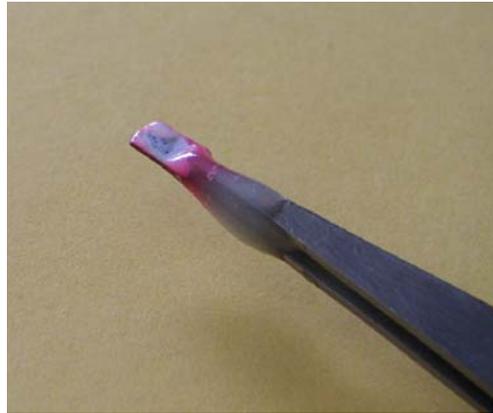


Figure III.4 : Image d'un échantillon d'opale isolé avec de la colle Araldite et déjà infiltré de cobalt par électrodéposition.

Les électrodépositions ont été faites en mode galvanostatique avec une fréquence en impulsion de 1 hertz. L'intensité de courant imposée était comprise entre -50 et $-100 \mu\text{A}$. Dans le cas du *cobalt*, on a utilisé une solution aqueuse de nitrate de cobalt ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) et les durées d'infiltrations ont été de l'ordre de 80 heures. Dans le cas de l'*or*, on a utilisé une solution aqueuse de tétrachlorure acide d'or (AuHCl_4) et les durées d'électrodéposition ont été de l'ordre de 100 heures. Dans les deux cas, la concentration des solutions était de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. L'échantillon constituait l'électrode de travail, la contre électrode et l'électrode de référence étaient constituées de fils de *platine*.

En effet, bien que l'électrode de référence idéale soit l'Électrode Standard d'Hydrogène (E.S.H), celle-ci n'est utilisée pratiquement que dans les laboratoires de métrologie. C'est plutôt l'Électrode au Calomel, Saturée en *KCl* (E.C.S), très stable et de potentiel par rapport à l'E.S.H. égal à $0,24 \text{ V}$ qui est utilisée dans la pratique. Dans notre cas, l'E.C.S. étant assez encombrante, nous avons utilisé comme électrode de référence une électrode de platine. Celle-ci a également une bonne stabilité chimique, et son potentiel standard par rapport à l'E.S.H est de $1,118 \text{ V}$ [24].

Les électrodes ont été branchées sur un Potentiostat/Galvanostat *PG S 201T* de marque *Tacussel*. La surface non isolée de l'échantillon qui était en contact avec la solution était

d'environ 9 mm². L'épaisseur des opales utilisées était d'environ 1,5 mm. Au cours de l'électrodéposition, la solution a été mise dans un Becher de 50 mL et a été placée dans une cuve à ultrasons pour permettre, de temps en temps, l'homogénéisation de la solution.

III.2 Dissolution du réseau de nanobilles de silice

Dans les cas où l'infiltration de l'opale a été satisfaisante, c'est-à-dire lorsque le matériau infiltré s'est interconnecté entre les nanobilles de silice, le réseau poreux de silice a été dissous par attaque chimique. Cela nous a ainsi permis d'augmenter le contraste d'indices dans le cristal photonique, en remplaçant les nanobilles de silice d'indice de réfraction 1,459 par l'air d'indice de réfraction 1.

Pour les échantillons d'opales infiltrés d'or, nous avons utilisé une solution aqueuse d'acide fluorhydrique (*HF*) 5% [12] pour dissoudre le réseau de nanobilles de silice. Les échantillons ont été immergés dans cette solution pendant 7 jours, durée optimale. Ensuite, ils ont été abondamment rincés à l'eau distillée, puis séchés.

Les échantillons infiltrés de cobalt ont été pour leur part immergés pendant la même durée dans une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium (*KOH*) 6 mol.L⁻¹ [12]. On n'a pas utilisé la solution d'acide fluorhydrique pour éviter d'attaquer également le cobalt. Les échantillons ont été par la suite bien rincés à l'eau distillée puis séchés.

III.3 Caractérisation

Les échantillons infiltrés (*Co*, *Ni* et *Au*) ont été observés en Microscopie Électronique à Balayage. Dans le cas du *cobalt*, du fait des propriétés ferromagnétiques du matériau massif, les échantillons ont également été caractérisés du point de vue magnétique.

III.3.1 Microscopie Électronique à Balayage (MEB)

Certaines des images obtenues sur des échantillons d'opales infiltrés de *cobalt* par immersion et par électrodéposition sont présentées sur la figure III.5.

L'image (a) est celle d'un échantillon d'opale infiltré de *cobalt* par immersion, alors que l'image (b) est celle d'un échantillon d'opale infiltré de *cobalt* par électrodéposition.

On remarque sur celles-ci que le meilleur résultat a été obtenu par électrodéposition. En effet, on remarque sur l'image (b) que le *cobalt* s'infiltré bien dans l'opale en s'interconnectant entre les billes de silice sans les désorganiser. Ce résultat s'explique par le fait que le dépôt commence par la face conductrice de l'opale, croît à l'intérieur de celle-ci et se termine par la face exposée à la solution. Par contre sur l'image (a), qui est celle d'un échantillon sur lequel ont été réalisés 19 cycles d'infiltration par immersion, on remarque que le *cobalt* ne s'interconnecte pas entre les billes de silice. D'autre part, on remarque sur l'image (a) que l'infiltration du métal désorganise l'opale. Cela s'explique par le fait que l'oxyde qui se forme après l'élimination de l'eau et des nitrates est moins dense que le métal obtenu [11]. Des résultats semblables ont été obtenus pour le *nickel* infiltré par immersion.

Mais en réalité, au cours de nos électrodépositions, le métal émergeait plus vite en un point particulier de l'échantillon et cela nous empêchait de poursuivre l'électrodéposition jusqu'au remplissage total de l'échantillon. L'image (c) de la figure III.5 montre une zone de séparation entre la partie infiltrée de *cobalt* et la partie non infiltrée d'un échantillon. L'image (d) de la même figure, faite sur un échantillon infiltré de *cobalt* par électrodéposition et après la dissolution de la silice, présente la face de l'échantillon par laquelle se faisait la croissance du métal. Elle confirme que la croissance du métal ne s'est pas faite pas de manière uniforme. Cela s'explique par le fait que la solution n'était pas continuellement agitée au cours de l'électrodéposition [23]. Par conséquent, entre deux agitations, la concentration de la solution était de moins en moins homogène sur la face non isolée de l'échantillon par laquelle se faisait la croissance du métal, d'où cette différence de vitesse de croissance. Le diamètre moyen des particules de silice de l'opale de ces échantillons est d'environ 360 nm.

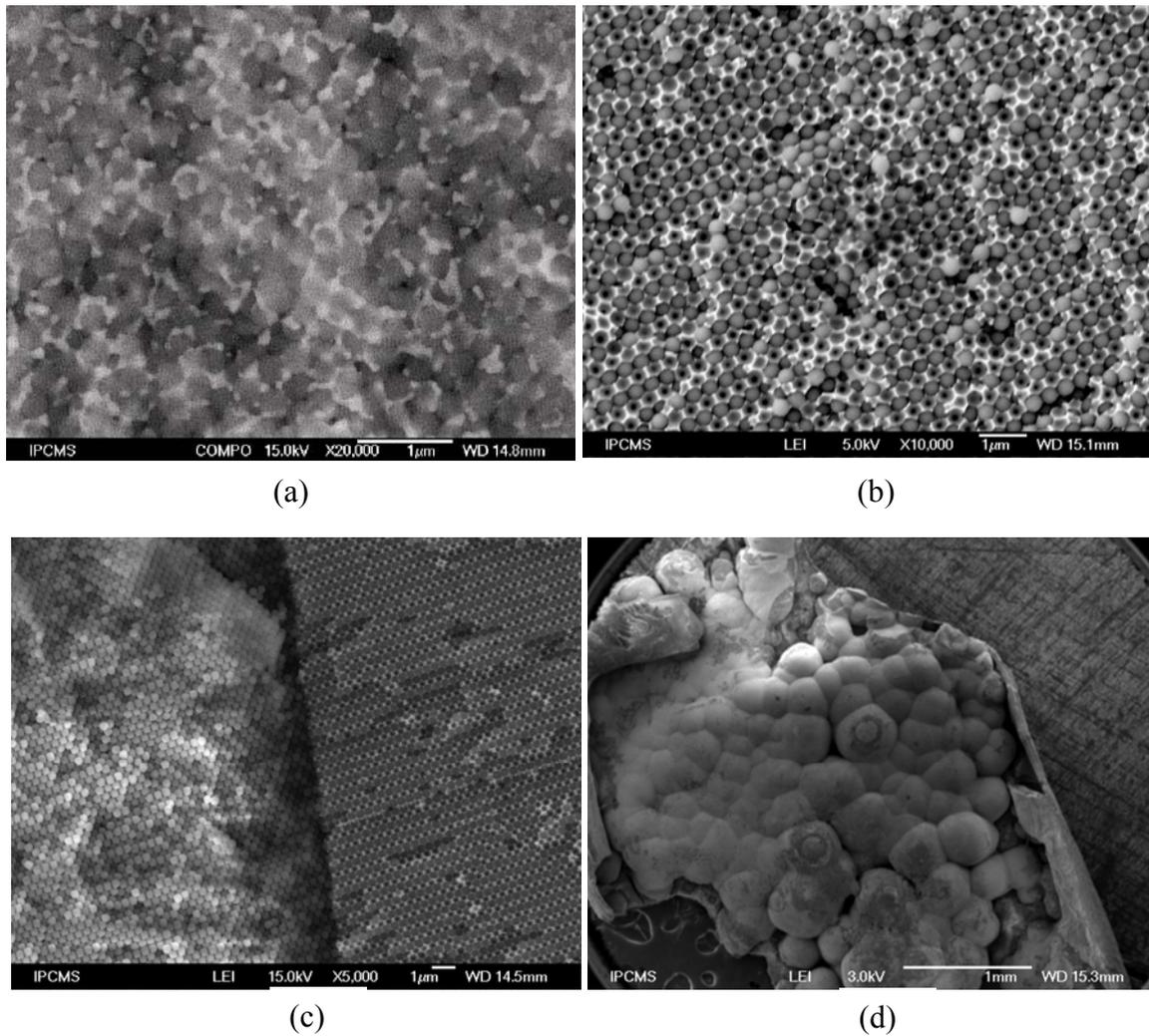


Figure III.5 : Échantillons d'opales : (a) infiltré de cobalt par immersion, (b) infiltré de cobalt par électrodéposition. (c) limite entre la partie de l'échantillon infiltrée de cobalt et celle non infiltrée, (d) face de l'échantillon par laquelle se faisait la croissance du matériau infiltré, après dissolution de la silice.

Comme le matériau infiltré dans les opales par la technique d'électrodéposition s'interconnecte entre les nanobilles de silice, la silice des échantillons d'opales infiltrés de *cobalt* et d'*or* par cette technique a été dissoute sans crainte de voir la structure des échantillons s'affaisser. Quelques-unes des images faites au MEB sur le cœur de ces échantillons sont présentées sur la figure III.6.

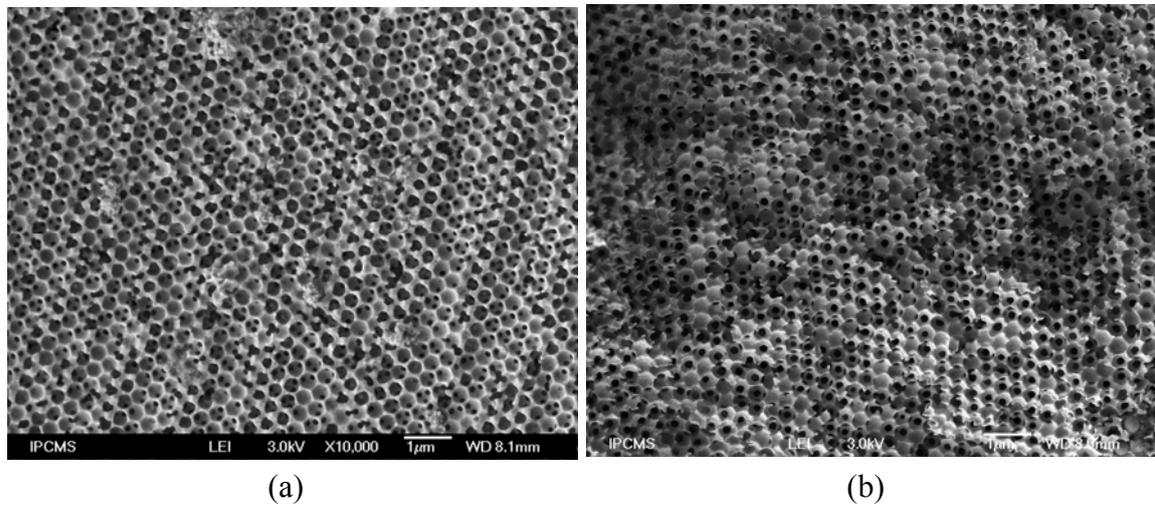


Figure III.6 : Échantillons d'opale : (a) infiltré de cobalt et dont le réseau de silice a été dissout dans une solution de KOH 6M, (b) infiltré d'or et dont le réseau de silice a été dissout dans une solution de HF 5%.

On constate sur ces images que toute la silice a été dissoute. Ainsi, la durée d'une semaine pendant laquelle les échantillons d'opales infiltrés sont immergés dans la solution d'attaque convient pour dissoudre tout le réseau de particules de silice. L'image (a) qui a été faite sur un échantillon d'opale qui avait été infiltré de *cobalt* (échantillon présenté sur la figure III.5) montre que le réseau de trous obtenu a la même structure que l'opale de départ. Ainsi les défauts de structure qui apparaissent sur ce réseau de trous découlent des défauts de l'opale de départ. Sur l'image (b) qui a été faite sur un échantillon qui avait été infiltré d'*or*, on remarque également que la structure du réseau de trous est la même que celle de l'opale de départ. La silice de l'échantillon infiltré d'*or* a été dissoute dans la solution aqueuse de HF 5%, alors que celle de l'échantillon infiltré de *cobalt* a été dissoute dans la solution aqueuse de KOH 6M. Le diamètre moyen des trous est égal à celui des nanobilles de l'opale de départ, à savoir environ 360 nm. Cela signifie que pendant l'immersion des échantillons dans la solution qui sert à dissoudre la silice, le *cobalt* et l'*or* ne sont presque pas attaqués.

C'est donc dans les échantillons d'opales infiltrés de métal par électrodéposition que celui-ci s'interconnecte entre les nanobilles de silice sans les désorganiser. Ces échantillons nous ont permis d'obtenir des opales inverses métalliques. Dans ces matériaux métalliques

comportant un réseau de trous, le fait de remplacer la silice d'indice de réfraction 1,459 par l'air d'indice de réfraction 1 contribue à augmenter le contraste d'indices de réfraction.

III.3.2 Caractérisations magnétiques

Les mesures magnétiques (rappel sur le magnétisme, annexe 9) effectuées sur nos échantillons d'opales infiltrés de cobalt ont consisté principalement en l'enregistrement de l'aimantation en fonction du champ appliqué.

III.3.2.1 Échantillons infiltrés par immersion

Sur les échantillons d'opale infiltrés de cobalt métallique par immersion, nous avons réalisé des mesures magnétiques au magnétomètre à échantillon vibrant de type Foner (voir annexe 10). Les cycles d'hystérésis montrant l'évolution de l'aimantation du composite Co/SiO_2 , de quelques échantillons d'opale sur lesquels ont été réalisés différents cycles d'infiltration de *cobalt*, sont présentés sur la figure III.7. Ces mesures ont été réalisées à température ambiante. La figure III.8 présente l'évolution de la quantité de *cobalt* dans les échantillons en fonction du nombre de cycles d'infiltration.

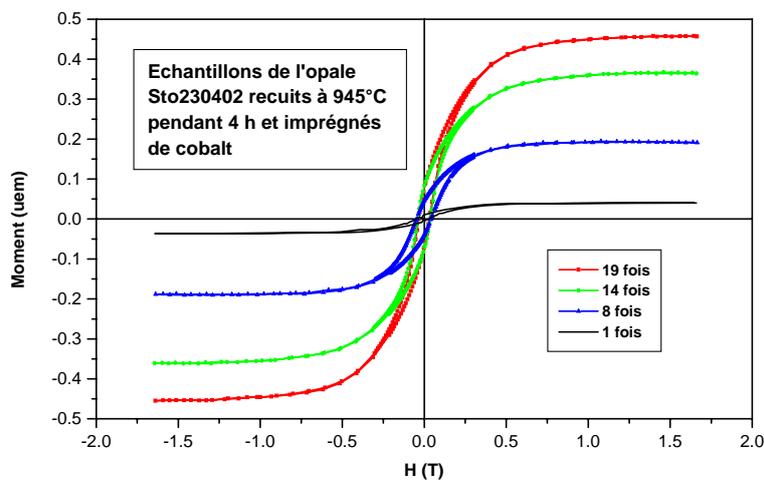


Figure III.7 : Cycles d'hystérésis des échantillons du composite Co/SiO_2 obtenus avec des opales sur lesquelles ont été réalisés différents cycles d'infiltration du cobalt. Ces cycles ont été enregistrés à température ambiante.

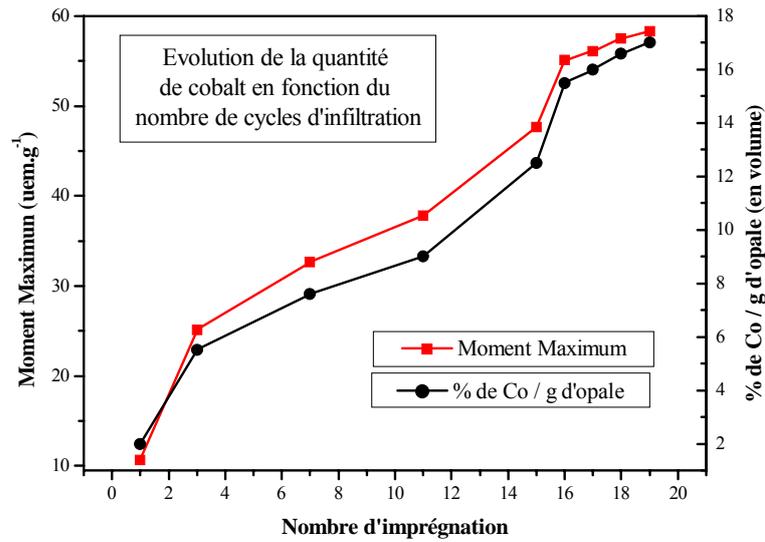


Figure III.8 : Évolution du moment magnétique maximal du composite Co/SiO_2 reflétant la quantité de cobalt en fonction du nombre de cycles d'infiltration.

On remarque sur ces figures que le moment maximum des échantillons augmente avec le nombre de cycles d'infiltration du *cobalt*. Cela est logique car la quantité de *cobalt* métallique infiltré dans les interstices et les pores des échantillons augmente avec le nombre de cycles d'infiltration. Cependant, au fur et à mesure qu'on répète les cycles d'infiltration, le matériau a de plus en plus de mal à s'infiltrer dans l'échantillon. Cela fait qu'après un certain nombre de cycles d'infiltration, le moment maximum des échantillons n'augmente plus de façon significative. Dans notre cas, c'est au-delà de 19 cycles d'infiltration que la variation du moment maximum de l'échantillon ne varie presque plus (figure III.8). Sur les échantillons sur lesquels ont été réalisés 19 cycles d'infiltration de *cobalt* métallique, les mesures magnétiques donnent un champ coercitif de 0,03 T et un moment maximum de $58,29 \text{ uem.g}^{-1}$. Avec 19 cycles d'infiltration, nous ne parvenons à remplir qu'environ 17 % en volume de l'opale. Cela parce que lorsque le nombre de cycles d'infiltration devient important, la solution a de plus en plus de mal à s'infiltrer dans l'échantillon. Ces échantillons présentent un comportement ferromagnétique.

III.3.2.2 Échantillons infiltrés par électrodéposition

Afin de pouvoir réaliser des mesures magnétiques du composite Co/SiO_2 , à différentes températures, les mesures magnétiques de ces échantillons ont été faites au SQUID (voir

annexe 11). Les différentes courbes d'aimantation d'un échantillon infiltré de cobalt sont présentées sur la figure III.9.

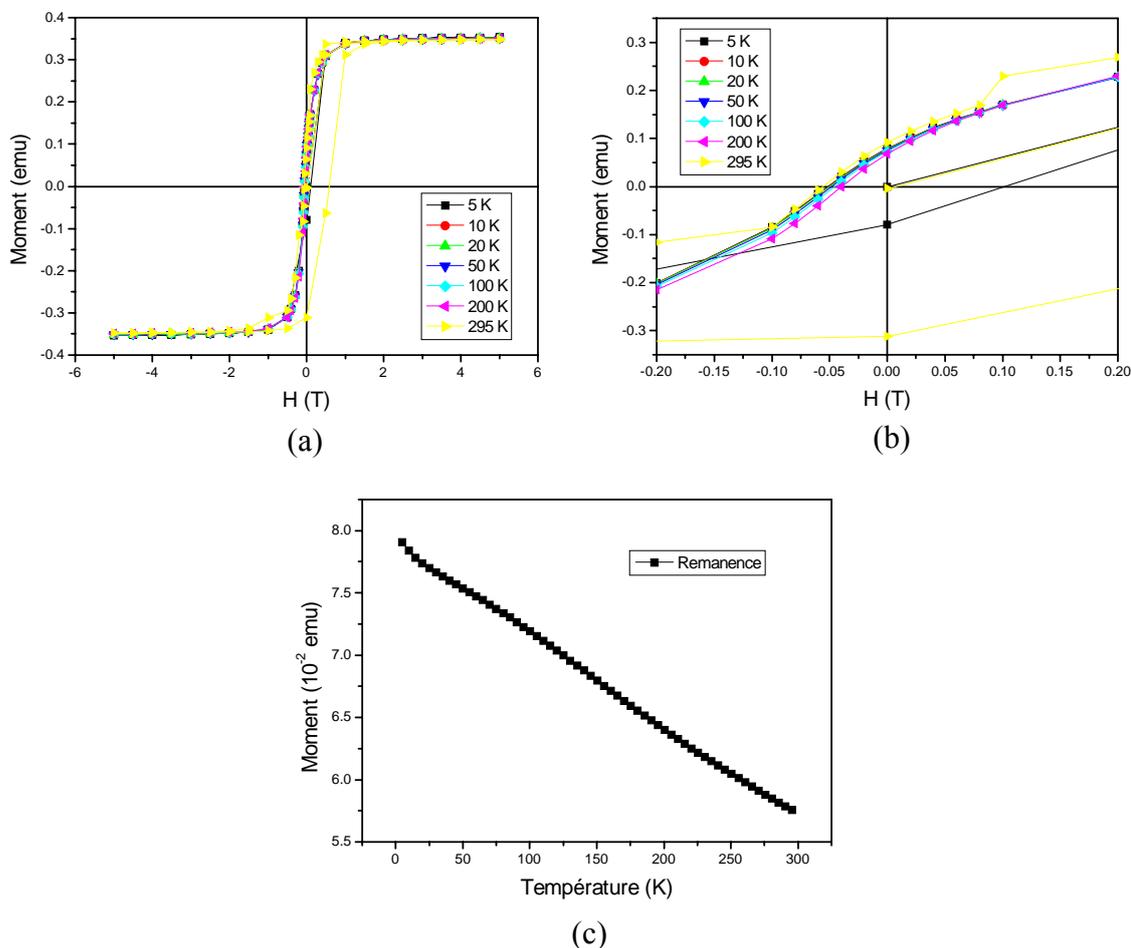
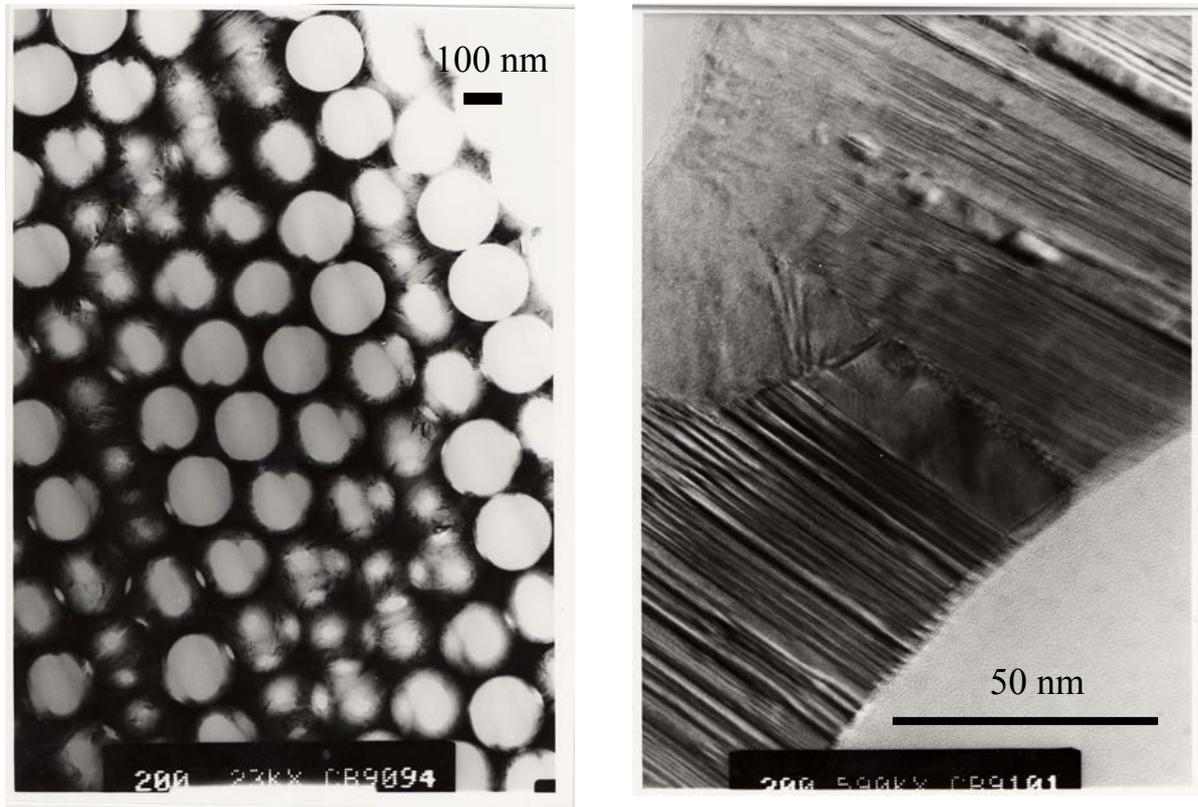


Figure III.9 : Mesures magnétiques faites sur un échantillon du composite Co/SiO_2 d'une opale infiltrée de cobalt par électrodéposition : (a) et (b) cycles d'hystérésis mesurés à différentes températures, (c) aimantation rémanente en fonction de la température.

Bien que le graphe (c) de cette figure montre une diminution du moment rémanent avec l'augmentation de la température, les cycles d'hystérésis présentés sur le graphe (a) montrent que le moment maximum est presque constant et égal à $56,25 \text{ uem.g}^{-1}$. Le zoom de ces cycles d'hystérésis (confère figure II.9 b) nous permet d'être certain que le champ coercitif (0,05 T), ne varie presque pas avec la température. Le fait que nos échantillons présentent d'une part une saturation, et d'autre part un champ coercitif qui ne varie pas avec la

température nous permet de dire que tout le *cobalt* est *ferromagnétique* à l'ambiante, donc pas de présence de particules *superparamagnétiques*.



(a)

(b)

Figure III.10 : Micrographies du composite Co/SiO_2 réalisées au MET : (a) à faible grossissement, (b) à fort grossissement.

Nous savons qu'à température ambiante, le diamètre de transition *superparamagnétique* \rightarrow *ferromagnétique* du *cobalt* est de 5,2 nm pour sa structure hexagonale compacte et de 9,1 nm pour sa structure cubique à faces centrées. Ainsi, le comportement ferromagnétique de nos échantillons pouvait s'expliquer soit par le fait que le *cobalt* infiltré dans les échantillons d'opale se présenterait sous forme d'agrégats de particules de taille supérieure aux tailles critiques de ces monodomains, soit par les fortes interactions dipolaires entre les particules de *cobalt* qui pourrait provoquer un comportement collectif [25]. Afin de pouvoir trancher entre ces deux hypothèses des études complémentaires ont été

effectuées par microscopie électronique en transmission. Cette étude a montré que le *cobalt* infiltré dans l'opale se présente sous forme de matériau continue (figure III.10) avec des grains de plus de 10 nm fortement maclés. C'est donc ce fait qui serait à l'origine de ce comportement *ferromagnétique* des échantillons.

II.3.2.3 Échantillons dont on a dissous le réseau de nanobilles de silice

Pour les mêmes raisons que pour les échantillons infiltrés par électrodéposition, les mesures magnétiques des échantillons dont la silice a été dissoute ont été faites au SQUID. Les différentes courbes d'aimantation de l'échantillon du paragraphe II.2.3 dont le réseau de nanobilles de silice a été dissous sont présentées sur la figure III.11.

Le graphe (c) de cette figure montre une diminution du moment rémanent avec l'augmentation de la température. Le fait que cette rémanence ne devient pas nulle à température ambiante indique la présence d'un système bloqué à l'ambiante. Mais les cycles d'hystérésis présentés sur le graphe (a) montrent que le moment maximum est presque constant et égale à $101,1 \text{ uem.g}^{-1}$. Le grossissement de ces cycles d'hystérésis présentés sur le graphe (b) nous permet de dire que le champ coercitif (0,04 T), ne varie presque pas avec la température. Nous pouvons donc dire que ces échantillons sont restés ferromagnétiques après la dissolution du réseau de nanobilles de silice. Cela se justifierait par les mêmes raisons que précédemment. À savoir que le *cobalt* se présenterait sous forme d'agrégats de particules de taille supérieure aux tailles critiques des monodomains, ou que les fortes interactions dipolaires entre les particules de *cobalt* provoqueraient un comportement collectif.

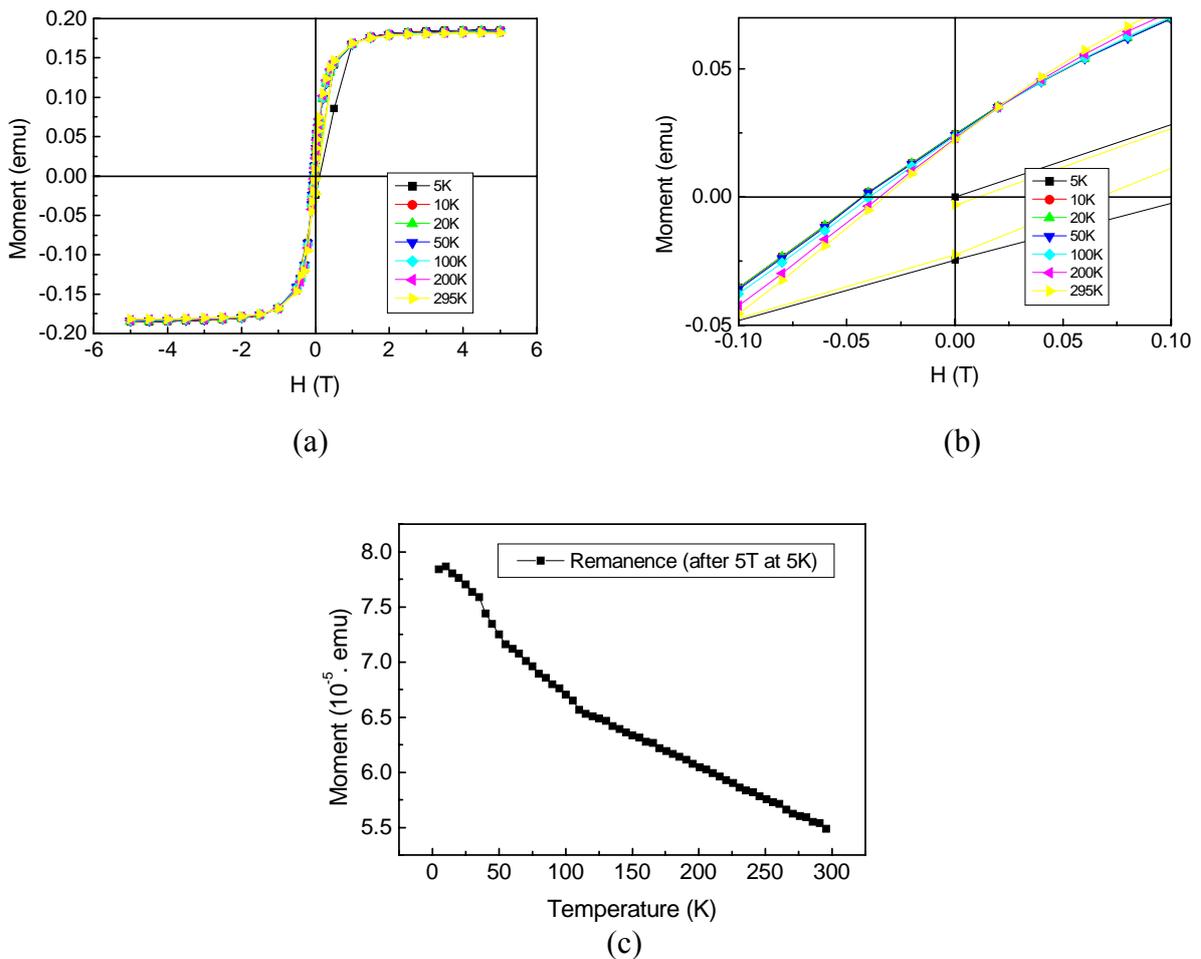


Figure III.11 : Mesures magnétiques faites sur un échantillon du squelette de cobalt obtenu par dissolution de la silice d'une opale infiltrée de cobalt par électrodéposition et dont la silice a été dissoute: (a) et (b) cycles d'hystérésis mesurés à différentes températures, (c) aimantation rémanente en fonction de la température.

III.4 Discussion

La technique d'infiltration de matériau par électrodéposition nous a permis de mieux infiltrer les matériaux (*cobalt* et *or*) dans nos échantillons d'opale que la technique d'immersion. Cela est mis en évidence par le fait que le matériau infiltré s'interconnecte entre les particules de silice sans les désorganiser. L'infiltration par immersion ne nous permet de remplir que 17 % en volume de l'opale, à cause de l'obturation progressive des interstices situés en surface des échantillons avec l'augmentation du nombre de cycles d'infiltration. Dans le cas des échantillons infiltrés par électrodéposition, on peut infiltrer encore plus de matériau si on agite la solution au cours de l'électrodéposition afin de permettre une

croissance uniforme du matériau dans l'opale, donc d'éviter que la croissance ne se termine plus tôt à certains endroits de l'échantillon en des points localisés de la surface agissant en court-circuits.

Les mesures magnétiques de l'échantillon infiltré par immersion donnent un moment maximum de $58,29 \text{ uem.g}^{-1}$ et un champ coercitif de $0,03 \text{ T}$ alors que celles de l'échantillon infiltré par électrodéposition donnent un moment maximum de $56,25 \text{ uem.g}^{-1}$ et un champ coercitif de $0,05 \text{ T}$. Le coercitif élevé de l'échantillon infiltré par électrodéposition par rapport à celui infiltré par immersion peut s'expliquer par les interactions dipolaires plus importantes que dans le premier cas, du fait d'une plus grande proximité des particules de *cobalt*. Le fait que le coercitif de nos échantillons est plus important que celui du *cobalt* massif ($0,001 \text{ T}$) est certainement dû au fait que le *cobalt* se trouve sous forme de grains fins dans nos échantillons.

On a constaté que les grandeurs magnétiques ne sont pas les mêmes pour un échantillon infiltré de *cobalt*, avant et après la dissolution de la silice. En effet pour un échantillon infiltré de cobalt, on a un moment magnétique maximum de $56,25 \text{ uem.g}^{-1}$ et un champ coercitif de $0,05 \text{ T}$ avant la dissolution de la silice alors qu'on a un moment maximum de $101,1 \text{ uem.g}^{-1}$ (inférieur à celui du cobalt massif qui est de 160 uem.g^{-1}) et un champ coercitif de $0,04 \text{ T}$ après dissolution de la silice. Sachant que le diamètre moyen des trous dans l'opale inverse est presque le même que celui des billes de silice de l'opale de départ, on peut dire que la quantité de cobalt est presque la même dans l'échantillon avant et après la dissolution de la silice. La diminution des grandeurs magnétiques du même échantillon après la dissolution de la silice peut s'expliquer par la formation d'une couche d'oxyde de *cobalt* en surface. En effet, bien que l'on ait pris la précaution de sortir l'échantillon du four, où il a été réduit, juste quelques minutes avant les mesures magnétiques, il pourrait bien s'être oxydé en surface. Cela parce que les mèches de cobalt qui s'interconnectent entre les trous sont très fines (environ 90 nm d'épaisseur).

IV Conclusion

Des deux techniques utilisées pour infiltrer les matériaux dans les opales, c'est la technique d'électrodéposition qui nous a donné les meilleurs résultats. Les matériaux infiltrés par cette technique ne désorganisent pas l'opale et s'interconnectent entre les billes de silice. Cela fait que notre structure ne s'affaisse pas après la dissolution de la silice, et cela nous a permis d'obtenir des opales inverses d'*or* et de *cobalt*. Par cette technique d'infiltration, nous avons également pu infiltrer plus de matériau dans les échantillons d'opale.

Compte tenu du diamètre moyen des particules de silice (environ 360 nm) que nous avons utilisés pour synthétiser les opales sur lesquelles ces mesures magnétiques ont été faites, les arrangements tridimensionnels de plots de cobalt obtenus sont ferromagnétiques. Cela parce que, le *cobalt* obtenu se présente probablement sous forme d'agrégation de particules de taille supérieure aux tailles critiques des monodomains. Cela peut aussi être dû au fait que les interactions dipolaires entre les particules de *cobalt* sont fortes et provoquent un comportement collectif.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] V. BERGER
“Les BIPS, ou comment réfléchir la lumière avec les tous”
La Recherche, **vol. 290**, 74 (1996).
- [2] F. MESEGUER, A. BLANCO, H. MÍGUEZ, F. GRACÍA-SANTAMARÍA,
M. IBISATE, C. LÓPEZ
“Synthesis of inverse opals”
Colloids And Surfaces A, **vol. 202**, 281 (2002).
- [3] S.G. ROMANOV, T. MAKI, C.M. SOTOMAYOR TORRES, M. MULLER,
R. ZENTEL
“Light emission from thin opaline photonic crystal of low and high dielectric contrast”
Synthetic Metals, **vol. 124**, 131 (2001).
- [4] A.A. ZAKHIDOV, R.H. BAUGHMAN, Z. IQBAL, C. CUI, I. KHAYRULLIN,
S.O. DANTAS, J. MARTI, V.G. RALCHENKO
“Carbon structures with three-dimensional periodicity at optical wavelengths”
Science, **vol. 282**, N°30, 897 (1998).
- [5] V.N. BOGOMOLOV, D.A. KURDYUKOV, A.V. PROKOFEV, S.M. SAMOILOVICH
“Effect of photonic band gap in the optical range on solid-state SiO₂ cluster lattice
opals”
JEPT Lett. **Vol. 63**, 520 (1996)
- [6] H. MÍGUEZ, F. MESEGUER, C. LÓPEZ, M. HOLOGADO, G. ANDREASEN,
A. MIFSUD et V. FORNÉR
“Germanium FCC structure from a colloidal crystal template”
Langmuir, **Vol. 16**, 4405 (2000)
- [7] A. BLANCO, E. CHOMSKI, S. GRABTCHAK, M. IBISATE, S. JOHN,
S.W. LEONARD, C. LÓPEZ, F. MESEGUER, H. MÍGUEZ, J.P. MONDIA, G.A. OZIN,
O. TOADER and H.M. VAN DRIEL
“Large-scale synthesis of a silicon photonic crystal with a complete three-dimensional
bandgap near 1.5 micrometres”
Nature, **Vol. 405**, 437 (2000)
- [8] V.G. GOLUBEV, V. YU. DAVYDOV, N.F. KARTENKO, D.A. KURDYUKOV,
A.V. MEDVEDEV, A.B. PEVTSOV, A.V. SCHERBAKOV and E.B. SHADRIN
“Phase transition-governed opal-VO₂ photonic crystal”
Applied Physics Letters, **Vol. 79**, N° 14, 2127 (2001)
- [9] J. RONG, J. MA, Z. YANG
“Opal gels templated synthesis of structured titania materials”
Macromol. Rapid Commun., **Vol. 25**, 1786 (2004)

- [10] B. THOMAS
“Effets propagatifs d’impulsions lumineuses femtosecondes dans des tunnels optiques”
Thèse de Doctorat, Université Louis Pasteur – Strasbourg I, France (2002)
- [11] P.N. BARTLETT, M.A. GHANEM, I.S. EL HALLAG, P. DE GROOT and A. ZHUKOV
“Electrochemical deposition of macroporous magnetic networks using colloidal templates”
J. of mater. Chem., **vol. 13**, 2596 (2003).
- [12] T. SUMIDA, Y. WADA, T. KITAMURA and S. YANAGIDA
“Construction of stacked opaline films and electrochemical deposition of ordered macroporous nickel”
Langmuir, **vol. 18**, 3886 (2002).
- [13] A. STEIN
“Sphere templating methods for periodic porous solids”
Microporous and Mesoporous Materials, Vol. 44-45, 227 (2001)
- [14] J.E.G.J. WIJNHOFEN and W.L. VOS
“Preparation of photonic crystals made of air spheres in titania”
Science **vol. 281**, 802 (1998).
- [15] W. DONG, H.J. BONGARD and F. MARLOW
“New type of inverse opals: Titania with skelton structure”
Chem. Mater., **vol. 15**, 568 (2003).
- [16] R.C. SCHRODEN, M. AL-DAOUS, C.F. BLANFORD and A. STEIN
“Optical properties of inverse opal photonic crystals”
Chem. Mater., **vol. 14**, 3305 (2002).
- [17] J.E.G.J. WIJNHOFEN, L. BECHGER and W.L. VOS
“Fabrication and characterization of large macroporous photonic crystals in titania”
Chem. Mater., **vol. 13**, 4486 (2001).
- [18] C.R.C HANDBOOK of CHEMISTRY and PHYSICS
1990-1991, 71ST edition, DAVID R. LIDE
- [19] T. LUTZ
“Synthèse et caractérisation de nanoparticules métalliques dans des matrices amorphes”
Thèse de Doctorat, Université Louis Pasteur – Strasbourg I, France (1998)
- [20] M. IVERKHOSKY, A. JASAITIS, M.L. VERKHOVSKAYA, J.E. MORGAN, M. WIKSTRÖM
“Electrochemically grown photonic crystals”
Nature, **vol. 402**, 603 (1999).

- [21] E. GÓMEZ, J. RAMIREZ, E. VALLÉS
“Electrodeposition of Co-Ni alloys”
J. Appl. Electrochem., **vol. 28**, 71 (1998).
- [22] P.N. BARTLETT, P.R. BIRKIN, M.A. GHANEM and C. TOH
“Electrochemical syntheses of highly ordered macroporous conducting polymers grown around self-assembled colloidal templates”
J. mater. Chem., **vol. 11**, 849 (2001).
- [23] J.E.G.J. WIJNHOFEN, S.J.M. ZEVENHUIZEN, M.A. HENDRIKS,
D. VANMAEKELBERGH, J.J. KELLY and W.L. VOS
“Electrochemical assembly of ordered macropores in gold”
Adv. mater., **vol. 12**, N° 12, 888 (2000).
- [24] C.R.C HANDBOOK of CHEMISTRY and PHYSICS
1984-1985, 65-th edition
- [25] C. D’ORLEANS
“Elaboration par implantation ionique de nanoparticules de cobalt dans la silice et modifications de leurs propriétés sous irradiation d’électrons et d’ions de haute énergie”
Thèse de Doctorat, Université Louis Pasteur – Strasbourg I, France (2003)
- [26] T. OULD ELY, C. AMIENS, B. CHAUDRET, E. SNOECK, M. VERELST,
M. RESPAUD and J.-M. BROTO
“Synthesis of nickel nanoparticles. Influence of aggregation induced by modification of poly(vinylpyrrolidone) chain length on their magnetic properties”
Chem. Mater., **vol. 11**, 526 (1999).

Chapitre 4

SYNTHÈSE DES OPALES COUCHE PAR COUCHE

Nous avons vu au chapitre 2 que les opales élaborées par sédimentation ou électro-sédimentation ont une face très désorganisée (celle par laquelle commence la sédimentation). L'ordre n'apparaît qu'après la superposition de plusieurs couches désordonnées de nanobilles. Parmi les inconvénients de cette méthode, on note également qu'elle ne permet pas de contrôler le nombre de couches de billes de silice et qu'elle nécessite beaucoup de temps (2 à 4 semaines) [1]. Il y a également le fait que les opales élaborées par sédimentation comportent : des défauts d'empilement, de remplissage, de dislocation et des joints de grains [2].

Dans le double but de contrôler la qualité des premières couches de particules de silice et de réduire au minimum les défauts dans l'opale, nous avons dans une deuxième approche choisi d'élaborer les opales couche par couche sur différents substrats (*verre, silicium, ITO*).

Les couches de billes de silice sont déposées par trempage des substrats verticalement dans une suspension colloïdale de silice. Au cours de ces dépôts, nous avons fait varier les paramètres tels que la concentration de la suspension colloïdale, la vitesse d'extraction du substrat de la suspension colloïdale et l'hydrophilie du substrat afin de déterminer les conditions nécessaires pour déposer une monocouche de bonne qualité [3, 4].

I. Méthode d'élaboration de couches de nanobilles de silice

Pour élaborer les couches de nanobilles de silice, nous utilisons d'une part un automate réalisé par les services techniques de l'institut qui nous permet de faire le dépôt d'opales couche par couche sur différents substrats, et d'autre part des suspensions colloïdales préparées dans les conditions décrites au chapitre 2.

I.1 Description de la technique utilisée

Nous avons choisi de procéder par trempage des substrats verticalement dans la suspension colloïdale pour élaborer les couches de particules de silice. Pour cela nous avons utilisé un appareil (figure IV.1) conçu et réalisé à l'IPCMS par *J.P. Hoessler* et *J. Stoll*. Il est piloté à partir d'un ordinateur et est constitué :

- d'un galet couplé par ergot à deux disques qui sont entraînés par des moteurs à vitesse variable,
- d'une lamelle métallique souple, sur laquelle est fixé à l'extrémité inférieure le porte échantillon. L'extrémité supérieure est fixée sur le galet. La lame suit verticalement les mouvements de rotation du galet. Ce qui permet de faire descendre le substrat dans la suspension et de l'y extraire par la suite,
- d'un barillet porte godet qui permet d'utiliser jusqu'à 6 suspensions colloïdales différentes,
- de deux lampes à halogène chauffantes, qui s'allument après l'extraction du substrat de la suspension, permettant d'évaporer le solvant.



Figure IV.1 : *Automate utilisé pour élaborer les couches de nanobilles de silice. Conception et réalisation J.P. Hoessler et J. Stoll*

Pour tremper le substrat dans la suspension colloïdale, les disques tournent dans le sens contraire des aiguilles d'une montre. Cela permet à la lame métallique qui est enroulée autour du galet de se dérouler, provoquant la descente du porte échantillon et l'immersion du substrat dans la suspension. Le substrat descend dans la suspension avec une vitesse fixe et plus rapide que celle avec laquelle il en est extrait. Sur l'un des disques est fixé un capteur qui permet de connaître la durée et la vitesse d'extraction du substrat. Après l'extraction du substrat de la suspension, il est rapidement amené devant les lampes chauffantes qui s'allument. La vitesse d'extraction du substrat, la température de chauffage des échantillons et la vitesse avec laquelle augmente cette température sont des grandeurs contrôlables.

Le dépôt d'une couche de nanosphères de silice sur un substrat se fait en trois phases. La première phase est celle de la descente verticale du substrat dans la suspension colloïdale. La deuxième phase est celle de l'extraction du substrat de la suspension avec une vitesse plus lente que celle de son trempage. Cette phase se poursuit par le déplacement rapide (vitesse fixe et supérieure à celle de l'extraction) du substrat à hauteur des lampes chauffantes. La dernière phase est constituée de la montée en température des lampes puis de la stabilisation de celle-ci à la température fixée (200°C).

Les différents substrats utilisés sont les lames de microscope (*verre*), les wafers de *silicium* monocristallin et l'*ITO*. L'*ITO* est un bi-oxyde constitué de 90% d'*oxyde d'indium* et 10% d'*oxyde d'étain* déposé sur du *verre* [5, 6]. Les dimensions des lames de microscope sont : 6 cm de longueur et 1,5 cm de largeur. Pendant le dépôt des couches de particules de silice, 2 cm de la lame de microscope trempe dans la suspension colloïdale. Les substrats de *silicium* et d'*ITO* utilisés ont environ 1x1 cm² de dimension. Les substrats de *silicium* et d'*ITO* ne pouvaient pas être fixés directement sur le support à cause de leur dimension. Par conséquent, avant le dépôt de couches de billes de silice sur ceux-ci, ils sont fixés sur une lame de microscope (figure IV.2). Le substrat de *silicium* ou d'*ITO* est placé sur le substrat de *verre* qui est extrait à vitesse contrôlée de la suspension. Le substrat de *silicium* est fixé soigneusement avec de la graisse au silicone, alors que la lame d'*ITO* est fixée avec un adhésif. Dans le cas du substrat d'*ITO*, le trempage se fait tout en veillant à ne pas tremper l'adhésif dans la suspension colloïdale.

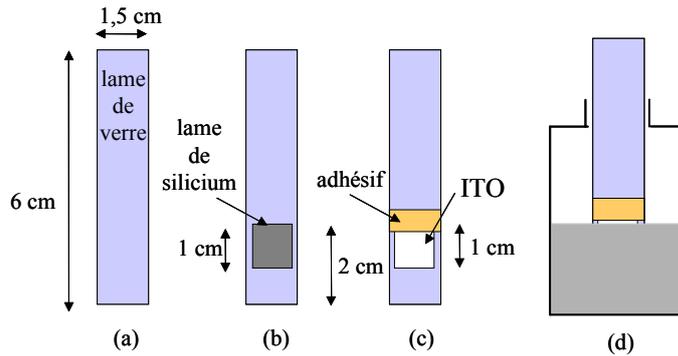


Figure IV.2 : *Illustration des substrats : (a) lame de verre, fixation sur la lame de verre de la lame de silicium (b) et de la lame d'ITO (c). La lame d'ITO est trempée dans la suspension colloïdale de sorte que l'adhésif n'y trempe pas (d).*

I.2 Élaboration de monocouches de particules de silice.

Les manipulations que nous avons faites ont montré que l'état de la monocouche de particules de silice déposée sur le substrat dépend de plusieurs paramètres parmi lesquels la concentration de la suspension colloïdale, la vitesse d'extraction du substrat, l'hydrophilie du substrat.

I.2.1 Influence de la concentration de la suspension colloïdale

Les suspensions colloïdales sont préparées selon le procédé décrit au paragraphe I du chapitre 2. Quand la suspension colloïdale stable contient des billes de silice de diamètre moyen voulu avec une distribution de taille la plus étroite possible, on peut l'utiliser pour élaborer une opale soit par sédimentation, soit par dépôt couche par couche.

Pour élaborer les opales en déposant couche par couche les particules de silice, nous avons utilisé les suspensions colloïdales stables de différentes concentrations comprises entre 1 et 17 mol.L⁻¹ de silice. Ces suspensions sont obtenues en dispersant dans de l'eau « ultra pure » la silice. Celle-ci est obtenue à partir des suspensions colloïdales fraîchement préparées. Après la préparation, le solvant de la suspension est éliminé par évaporation sous vide à 75°C. La silice est ensuite chauffée sous air à 120°C pendant 15 min. C'est après

refroidissement que cette silice est mise en suspension dans de l'eau « ultra pure » de façon à avoir la suspension de concentration voulue. Nous avons observé que ce traitement thermique permet d'obtenir des suspensions colloïdales stables.

Nous avons réalisé plusieurs dépôts de monocouches de nanosphères de silice à différentes concentrations comprises entre 1 et 17 mol.L⁻¹. Les monocouches de billes de silice obtenues ont été caractérisées au MEB.

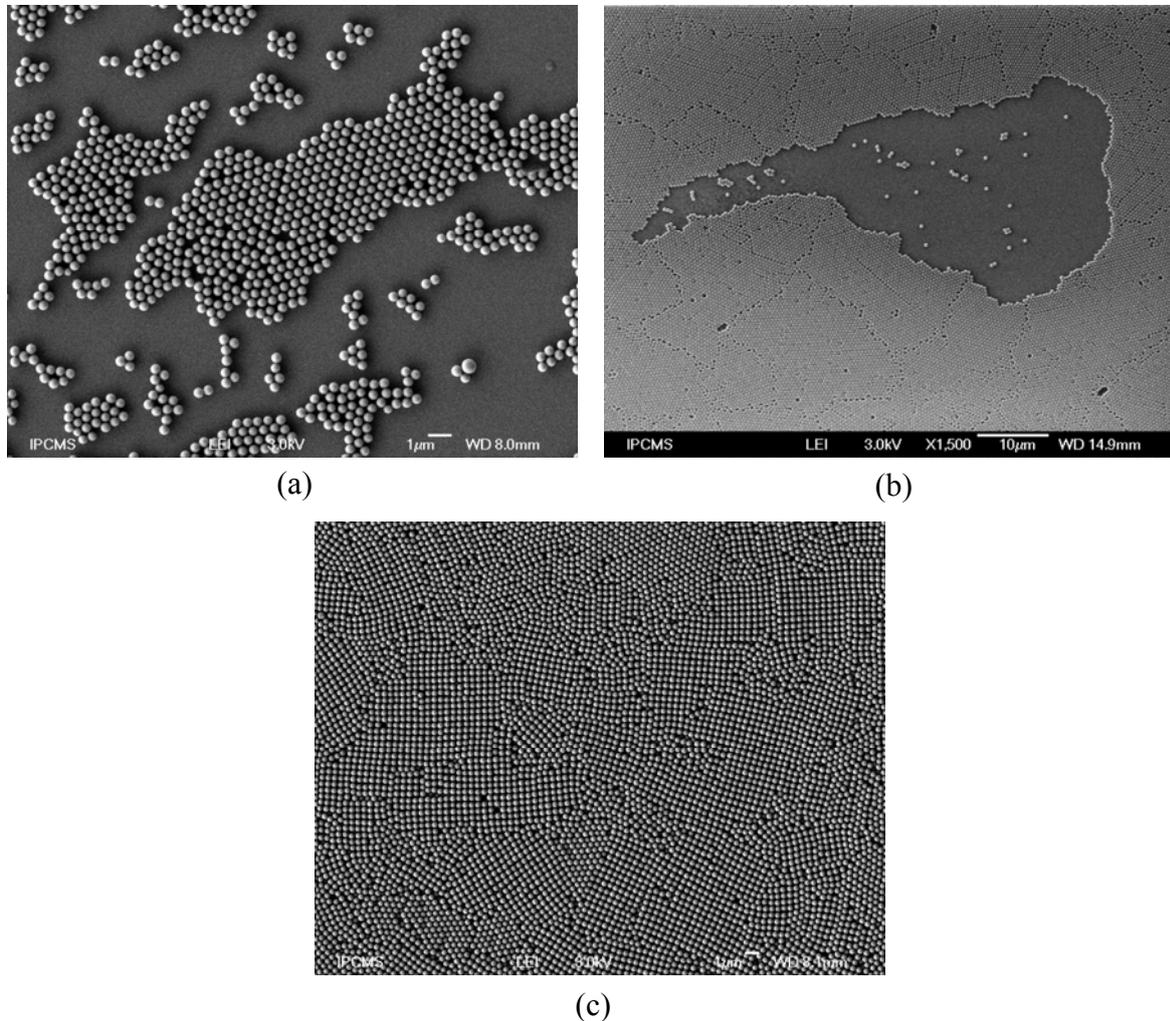


Figure IV.3 : Couches de particules de silice déposées sur du verre traité dans la solution d'attaque pendant 1h, extrait des suspensions colloïdales de concentrations 3 (a), 6,67 (b) et 9,33 mol.L⁻¹ (c) à la vitesse de 11,5 mm.min⁻¹.

La figure IV.3 présente quelques images des monocouches de billes de silice déposées sur du *verre* de microscope traité par immersion dans une solution $H_2O-H_2O_2-NH_3$ (30%) (4 :3 :3) pendant une heure et extraite des suspensions colloïdales de concentrations 3 (a), 6,67 (b) et 9,33 mol.L⁻¹ à la vitesse de 11,5 mm.min⁻¹. Le traitement réalisé sur les lames avant leur utilisation permettait de les rendre hydrophiles (paragraphe I.2.5 du même chapitre) [7]. Par la suite on désignera par solution d'attaque le mélange utilisé pour rendre les substrats hydrophiles.

On constate sur ces images (figure IV.3) que le pourcentage de couverture du substrat, c'est-à-dire le pourcentage de la surface du substrat occupée par les nanosphères de silice, augmente avec la concentration de la suspension colloïdale. Le traitement des images par le logiciel Scion Image nous a permis d'estimer le pourcentage de couverture du substrat par les billes de silice (tableau IV.1). L'augmentation du pourcentage de couverture s'explique par le fait que plus la suspension est concentrée, plus important est le nombre de particules de silice contenues dans le film qui reste sur le substrat après son extraction [3]. Lors du séchage de ce film, les particules de silice se déposent à la surface du substrat en nappes plus ou moins denses et plus ou moins organisées suivant la concentration en particules et la vitesse de séchage.

Concentration de la suspension (mol.L ⁻¹)	Vitesse d'extraction du substrat (mm.min ⁻¹)	Pourcentage de couverture du substrat (%)
3	11,5	38
6,67	11,5	82
9,33	11,5	97

Tableau IV.1 : *Pourcentage de couverture des substrats de verre traité, avec la solution d'attaque pendant 1 h, par la couche de particules de silice déposées avec des suspensions colloïdales de concentrations différentes et extraites à vitesse constante.*

Sur la même figure (figure IV.3), on constate que le pourcentage de couverture du substrat sur l'image (c) est supérieur à celui des images (a) et (b). Sur les images (a) et (b) on a des monocouches plus ou moins pleines alors que sur l'image (c) on a déjà une multicouche.

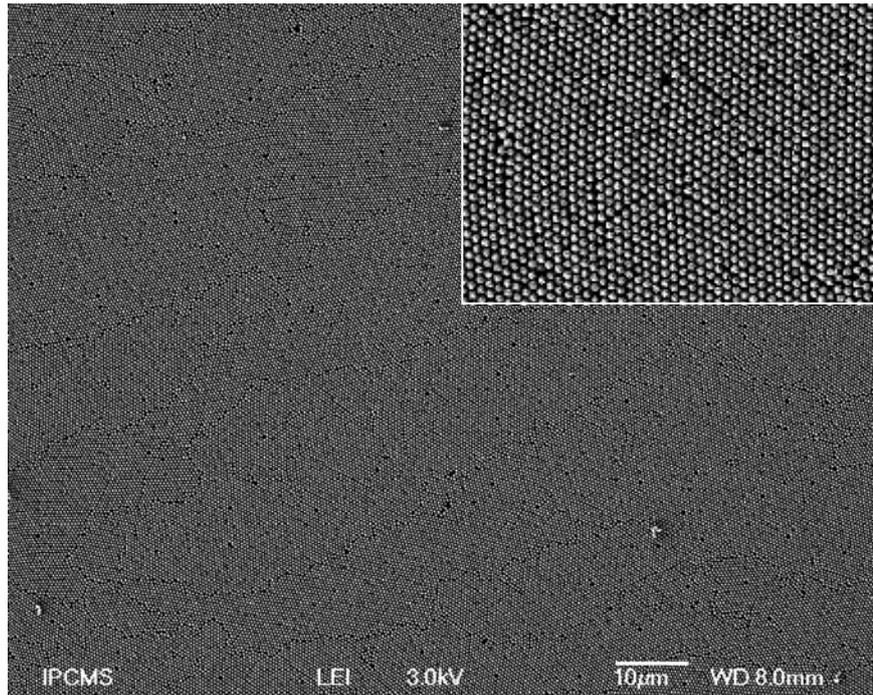
Les 97 % de couverture (image c) correspondent à la couche en surface et le pourcentage manquant est dû aux lacunes et aux joints de grains de celle-ci.

De manière générale, on a remarqué que pour les substrats de *verre* traité extraits à la vitesse de $11,5 \text{ mm.min}^{-1}$, le pourcentage de couverture est inférieur à 80 % pour des concentrations inférieures à $6,5 \text{ mol.L}^{-1}$. Pour des concentrations comprises entre $6,5$ et 9 mol.L^{-1} , le pourcentage de couverture est compris entre 80 et 95 %. Au delà de la concentration de 9 mol.L^{-1} , le pourcentage de couverture est supérieur à 95 % et on note déjà l'apparition d'une multicouche. À des concentrations supérieures à 9 mol.L^{-1} , les 5 % qui manquent sur le pourcentage de couverture sont dus essentiellement aux défauts que comportent les monocouches.

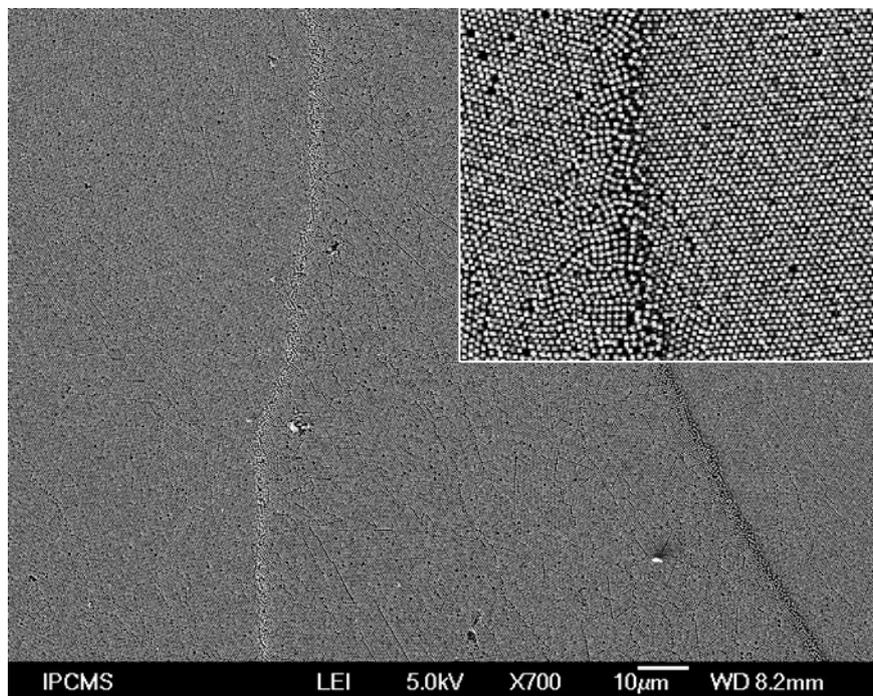
Sur la figure IV.4 sont présentées les images des couches de billes déposées sur du *silicium* monocristallin traité de la même manière que précédemment et extrait des suspensions colloïdales de concentrations 6 (a) et 17 mol.L^{-1} (b) à la vitesse de $11,5 \text{ mm.min}^{-1}$.

On constate sur l'image (a) de la figure IV.4 que, sur les substrats de *silicium* traité, on obtient déjà une monocouche à partir de la concentration de 6 mol.L^{-1} alors que cette concentration est de $6,5 \text{ mol.L}^{-1}$ pour le *verre* traité. Cette différence entre les concentrations nécessaires pour obtenir une monocouche sur les substrats de *silicium* et de *verre* traités pourrait s'expliquer par le fait que ces deux substrats ne sont pas mouillés de la même manière par la suspension. Nous y reviendrons au paragraphe I.2.5 de ce chapitre. L'image (b) de la figure IV.4 montre que pour ces substrats également, à des concentrations supérieures à 9 mol.L^{-1} on obtient une multicouche.

Ainsi, pour les substrats de *silicium* traité et extraits à la vitesse de $11,5 \text{ mm.min}^{-1}$, le pourcentage de couverture est inférieur à 80 % pour des concentrations inférieures à $5,5 \text{ mol.L}^{-1}$. Pour des concentrations comprises entre $5,5$ et 8 mol.L^{-1} , le pourcentage de couverture est compris entre 80 et 95 %. Au delà de la concentration de 8 mol.L^{-1} , le pourcentage de couverture est supérieur à 95 % et l'on obtient déjà une multicouche.



(a)



(b)

Figure IV.4 : Couches de nanobilles de silice déposées sur du silicium traité, avec la solution d'attaque pendant 1h, extrait des suspensions colloïdales de concentrations 6 (a) et 17 mol.L⁻¹ (b) à la vitesse de 11,5 mm.min⁻¹.

D'une manière générale, pour déposer une monocouche de nanosphères de silice d'environ 350 nm de diamètre, avec une vitesse d'extraction de $11,5 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$, il faut utiliser une suspension colloïdale de concentration comprise entre $6,5$ et $9 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ pour des substrats de *verre* traité. Dans les mêmes conditions, pour des substrats de *silicium* identiquement traité, le dépôt d'une monocouche s'obtient avec une suspension colloïdale de concentration comprise entre $5,5$ et $8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

I.2.2 Influence de la taille des nanosphères de silice

Nous avons constaté que pour une même vitesse d'extraction, la concentration de la suspension colloïdale nécessaire pour l'obtention d'une monocouche varie avec la taille des billes de silice présentes dans celle-ci. Ainsi, pour la même concentration qui donne une monocouche avec des nanosphères de silice de grande taille (environ 350 nm), on obtient une multicouche avec celles de petite taille (environ 225 nm). Cela peut s'expliquer par le fait qu'avec la même concentration on a beaucoup plus de particules de petite taille que celles de grande taille [3]. On peut le démontrer par les calculs comme ci-dessous.

Considérant un substrat de 0,5 cm de long et 0,45 cm de large, deux suspensions colloïdales contenant l'une des particules de silice de 350 nm de diamètre et l'autre celles de 225 nm de diamètre.

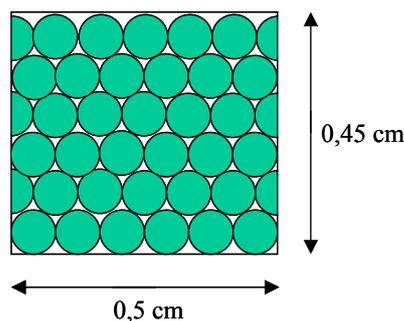


Figure IV.5 : Illustration d'un substrat totalement couvert par les particules de silice.

Calculons le nombre de particules de silice nécessaires pour couvrir la totalité de la surface du substrat, soit $0,5 \times 0,45 \text{ cm}^2$. On obtient 183.673.469 particules pour celles de 350 nm de diamètre et 444.444.444 pour celles de 225 nm de diamètre.

Nous considérons pour ce calcul deux suspensions colloïdales de même concentration ($7,5 \text{ mol.L}^{-1}$) et la densité de la silice égale à $2,4 \text{ g.cm}^{-3}$.

Calcul du volume du film de suspension nécessaire pour contenir le nombre de particules de 350 nm de diamètre qu'il faut pour couvrir toute la surface du substrat, c'est-à-dire 183.673.469 particules.

Volume de silice correspondant à une particule de silice

$$V_p = \frac{4}{3} \pi r^3 = 2,2 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3$$

Volume de silice de la totalité des particules de silice

$$V_T = n_p * V_p = 4,1 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3$$

Masse de silice correspondante à toutes les particules de silice

$$m = \rho * V_T = 9,9 \cdot 10^{-6} \text{ g}$$

Volume de suspension colloïdale nécessaire

$$v = \frac{n}{C} = 2,2 \cdot 10^{-5} \text{ mL}$$

Déterminons maintenant le nombre de nanosphères de silice de 225 nm de diamètre contenues dans le film de suspension de même volume.

Comme le volume du film de suspension et la densité de la silice sont les mêmes, le volume total de la silice extraite est le même, à savoir $V_T = 4,1 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3$.

Pour les billes de silice de 225 nm, le volume d'une particule de silice est $V_p = 6,0 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3$. Ainsi le nombre de particules de silice contenues dans le film de suspension est de 683.333.333.

On remarque que le nombre de nanosphères de silice de 225 nm de diamètre contenues dans le même volume de suspension est largement supérieur au nombre de nanosphères qu'il faut pour remplir la même surface du substrat. Voilà pourquoi pour une même vitesse d'extraction, la concentration de la suspension colloïdale nécessaire pour l'obtention d'une monocouche varie avec la taille des nanobilles de silice présentes dans celle-ci.

En conclusion, nous retenons qu'avec la même vitesse d'extraction du substrat, la concentration nécessaire pour déposer une monocouche de particules de petite taille (225 nm) est inférieure d'environ deux unités par rapport à celle des particules de grande taille (350 nm).

I.2.3 Influence de la vitesse d'extraction du substrat

Plusieurs dépôts de monocouches de billes de silice ont été faits à des vitesses d'extraction comprises entre 1,5 et 11,5 mm.min⁻¹. Les monocouches obtenues ont été également caractérisées au microscope électronique à balayage (MEB).

Les images présentées sur la figure IV.6 sont celles des monocouches de nanobilles de silice déposées sur des substrats de *verre* traité, avec la solution d'attaque pendant une heure, avec une suspension colloïdale de concentration 7 mol.L⁻¹ et à des vitesses d'extraction de 3 (a) et 11,5 mm.min⁻¹ (b). Celles présentées sur la figure IV.7 sont celles des monocouches déposées sur des substrats de *silicium*, ayant subi le même traitement que les substrats de *verre*, avec une suspension colloïdale de concentration 6 mol.L⁻¹ et à des vitesses d'extraction de 3 (a) et 11,5 mm.min⁻¹ (b).

On remarque sur ces images que le pourcentage de couverture des substrats augmente avec sa vitesse d'extraction de la suspension colloïdale (tableau IV.2).

substrat	Concentration de la suspension (mol.L ⁻¹)	Vitesse d'extraction du substrat (mm.min ⁻¹)	Pourcentage de couverture du substrat (%)
Verre traité	7	3	68
Verre traité	7	11,5	95
Silicium traité	6	3	65
Silicium traité	6	11,5	94

Tableau IV.2 : *Pourcentage de couverture des substrats de verre et de silicium traités, avec la solution d'attaque pendant 1 h, par la couche de particules de silice déposées avec des suspensions colloïdales de même concentration et extraites à des vitesses différentes.*

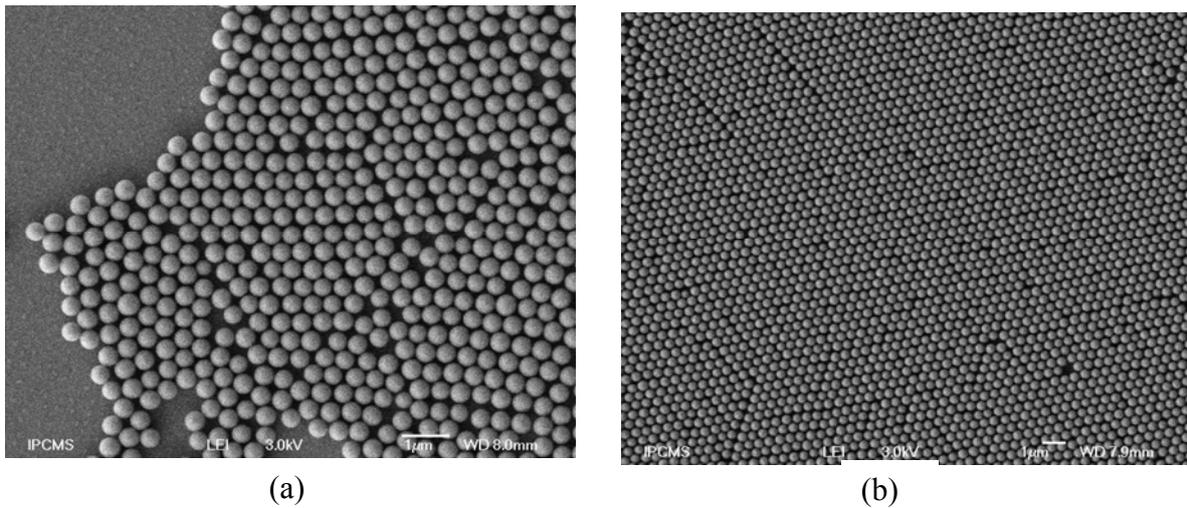


Figure IV.6 : Couches de nanobilles de silice déposées sur du verre traité, avec la solution d'attaque pendant 1h, extrait de la suspension colloïdale de concentration 7 mol.L^{-1} à la vitesse de 3 (a) et de $11,5 \text{ mm.min}^{-1}$ (b).

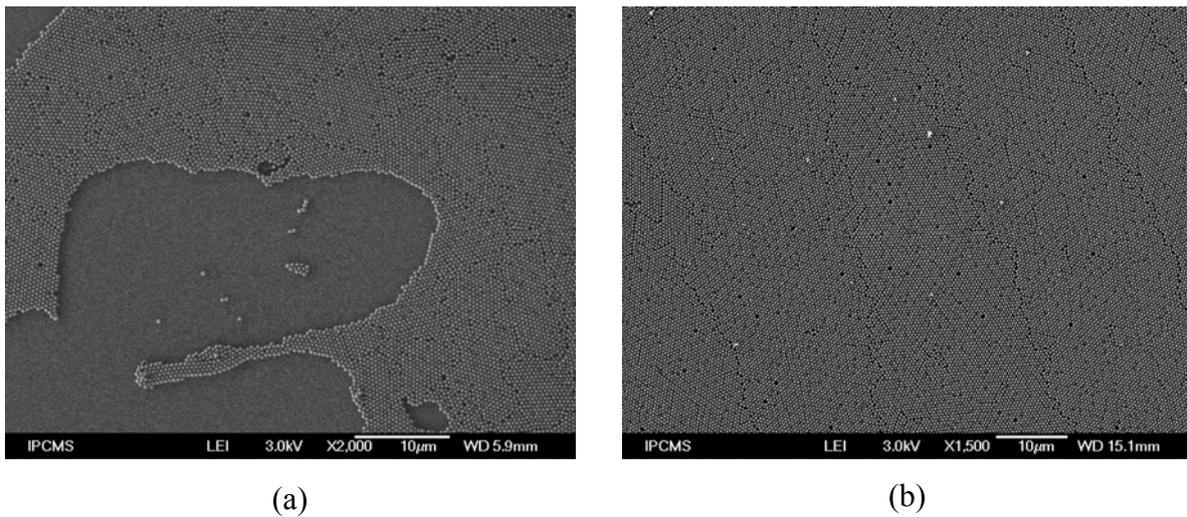


Figure IV.7 : Couches de nanobilles de silice déposées sur du silicium traité, avec la solution d'attaque pendant 1h, extrait de la suspension colloïdale de concentration 6 mol.L^{-1} à la vitesse de 3 (a) et de $11,5 \text{ mm.min}^{-1}$ (b).

On remarque sur les images (b) des figures IV.6 et IV.7 que la monocouche couvre bien tout le substrat. Ainsi, le pourcentage qui manque pour avoir une couverture de 100 % est également dû aux lacunes de la monocouche.

Dans la littérature, le modèle de *Jeffreys* prédit l'évolution de l'épaisseur du film de suspension qui reste sur le substrat en fonction des forces capillaires. Dans ce modèle, lorsqu'un substrat est extrait d'une suspension colloïdale à une vitesse constante, l'épaisseur du film qui reste sur le substrat est donnée par la relation suivante [8]:

$$h = \left(\frac{\mu x}{\rho g t} \right)^{1/2} \quad 4.1$$

Avec : h , l'épaisseur du film de suspension

x , la longueur du substrat extrait de la suspension

μ , la viscosité de la suspension

ρ , la densité de la suspension

g , la gravité

t , la durée de l'extraction

On remarque dans la relation 4.1 que l'épaisseur du film est proportionnelle à la vitesse d'extraction du substrat de la suspension.

Dans notre cas, pour déposer une monocouche de particules de silice sur un substrat de *verre* traité, il faut disposer d'une suspension colloïdale de concentration au moins égale à 6,5 mol.L⁻¹ et il faut extraire celui-ci de la suspension avec une vitesse de 11,5 mm.min⁻¹. De même, pour déposer une monocouche de nanosphères de silice sur un substrat de *silicium* traité, il faut disposer d'une suspension colloïdale de concentration au moins égale à 5,5 mol.L⁻¹ et l'extraire de cette suspension avec la même vitesse.

I.2.4 Influence de la nature du solvant

Après plusieurs essais avec des suspensions contenant des solvants comme l'eau, l'éthanol et le mélange eau-éthanol (2 :1), il s'est avéré que le solvant le mieux adapté est l'eau. En effet, avec l'éthanol les suspensions colloïdales sont moins stables et flocculent rapidement. Le mélange eau-éthanol permet d'avoir des suspensions stables qui mouillent bien les substrats, mais les monocouches obtenues ne sont pas de bonne qualité. Avec l'eau par contre, les suspensions colloïdales sont stables et les monocouches obtenues sont de bonne qualité. Voilà pourquoi par la suite nous avons utilisé uniquement des suspensions aqueuses de colloïdes de silice.

I.2.5 Influence de l'hydrophilie du substrat

Le fait d'utiliser uniquement des suspensions colloïdales aqueuses exige que les substrats soient hydrophiles. Plus le substrat est hydrophile, plus la suspension s'étale sur celui-ci et par conséquent plus épais et uniforme est le film de liquide qui y reste après son extraction de la suspension colloïdale. Lorsqu'un liquide s'étale facilement sur un substrat, on dit que celui-ci le mouille.

Quand deux phases différentes sont en contact, il apparaît une interface entre elles. La tension de surface γ se définit comme étant l'énergie nécessaire pour agrandir l'interface, qui existe entre deux phases différentes, de l'unité de surface sans changer le volume des phases. Elle est due au fait que les molécules qui sont près de la surface n'ont pas le même environnement que celles qui sont au cœur de la phase. Ainsi, lorsqu'une goutte de liquide est déposée sur une surface plane, les trois tensions superficielles liquide-vapeur γ_{LV} , solide-vapeur γ_{SV} et solide-liquide γ_{SL} entrent en compétition (figure IV.8). Ce sont elles qui déterminent la forme de la goutte à l'équilibre [9].

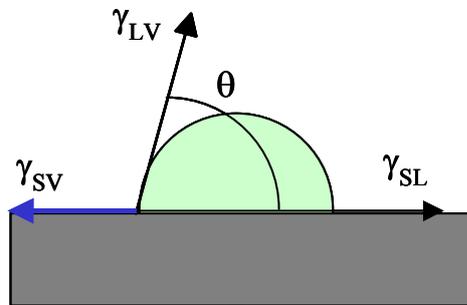


Figure IV.8 : Illustration des tensions de surface qui entrent en jeu quand une goutte de liquide est déposée sur un support solide plan.

Pour que l'énergie de surface soit minimale, il faut que chacune de ces tensions soit minimale. Or le fait de réduire une surface revient à en agrandir une autre, cela fait que cette condition de minimalisation de l'énergie de surface ne peut être satisfaite pour toutes ces trois tensions. Il s'établit alors entre ces trois tensions un équilibre qui s'écrit sous forme d'une équation qui permet de déterminer l'angle de contact, et qui est appelée équation de *Young* [9, 10].

$$\sigma_{SV} = \sigma_{SL} + \sigma_{LV}\cos(\theta) \quad (4.2)$$

Ces trois tensions déterminent également le mouillage d'un support. C'est-à-dire que, si la tension solide-vapeur est inférieure à la somme entre les tensions solide-liquide et liquide-vapeur, la goutte ne s'étale pas et l'angle de contact prend une valeur comprise entre 0 et 180°. On dit dans ce cas qu'il y a mouillage partiel. Dans le cas contraire, la goutte s'étale et l'angle de contact est nul. On dit alors que le mouillage est complet [9]. Ainsi, plus petite sera la valeur de l'angle de contact, meilleure sera le mouillage du substrat par le liquide.

Nous avons, ainsi, estimé le degré d'hydrophilie de certains substrats utilisés (*verre* et *silicium*) par la mesure de l'angle de contact (voir annexe 10). Pour cela, nous avons mesuré les angles de contact des substrats nettoyés d'une part et traités avec la solution d'attaque (le mélange $H_2O-H_2O_2-NH_3$ (30%) (4 :3 :3)) d'autre part.

Pour nettoyer les substrats afin de les dégraisser et d'éliminer la poussière, ils sont immergés dans un détergent basique (*DNA*) et mis aux ultrasons pendant quinze minutes. Ils sont ensuite rincés abondamment avec de l'eau « ultra pure ». Ils sont enfin rincés avec du *méthanol* et séchés avec un jet d'*azote* pour éviter que le *méthanol* ne laisse de traces.

Lorsque les substrats sont traités, ils sont d'abord immergés dans le détergent basique de la même manière que précédemment. Après les avoir abondamment rincés à l'eau « ultra pure », ils sont immergés dans le mélange $H_2O-H_2O_2-NH_3$ (30%) (4 :3 :3) pendant une heure. Après ce traitement, les substrats sont de nouveau abondamment rincés à l'eau « ultra pure ». Ils sont également séchés avec un jet d'*azote* après avoir été rincés avec du *méthanol*. Ce traitement permet de rendre les substrats plus hydrophiles [7].

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau IV.3. On constate à partir de celui-ci que, pour les substrats de même nature, l'angle de contact du substrat traité est plus petit que celui du non traité. Cela signifie que le fait de traiter les substrats avec la solution d'attaque améliore le mouillage de ceux-ci. En comparant d'autre part les angles de contact des substrats de *verre* et de *silicium* non traités, on constate que le *verre* mouille mieux que le *silicium*. Voilà pourquoi on a plus de mal à faire déposer des couches de nanosphères de silice sur du *silicium* non traité que sur du *verre* non traité. Par contre les angles de contact des substrats de *silicium* et de *verre* traités sont presque égaux. Or on avait remarqué au paragraphe I.2.1 qu'il y avait une différence entre les concentrations nécessaires pour obtenir

une monocouche sur les substrats de *silicium* et de *verre* traités. Ceci est peut être lié à la formation de charges localisées en surface du verre. Les vues de microscopie montrent que la surface présente sous le faisceau d'électrons des points réguliers d'accumulation des charges.

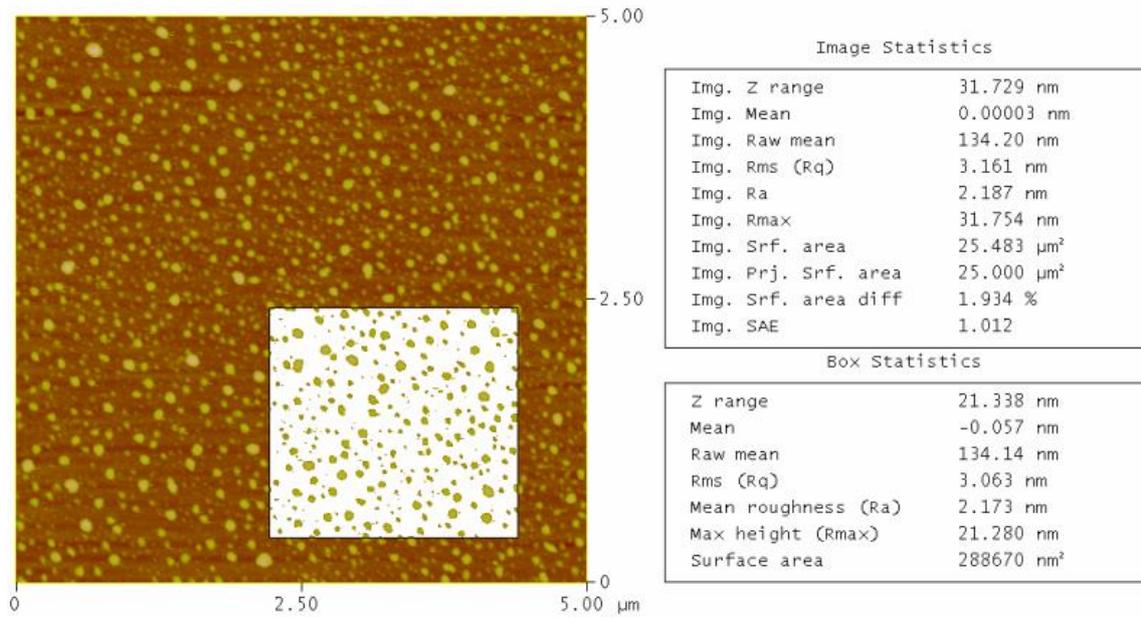
Pour vérifier l'effet que produit, sur la surface des substrats, le traitement réalisé sur ceux-ci pour les rendre hydrophiles, nous avons caractérisé par Microscopie à Force Atomique (AFM) les substrats de *verre* et d'*ITO* non traités et traités avec la solution d'attaque pendant une heure. Les mesures ont été réalisées sur des surfaces de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ (figure IV.9) et les résultats obtenus sont présentés dans le tableau IV.4.

Substrat traitement	<i>Verre</i> de microscope	<i>Silicium</i>
nettoyé	35°	46°
traité avec H ₂ O ₂ /NH ₃ /H ₂ O (3/3/4) en 60 min à T ambiante	27°	26°

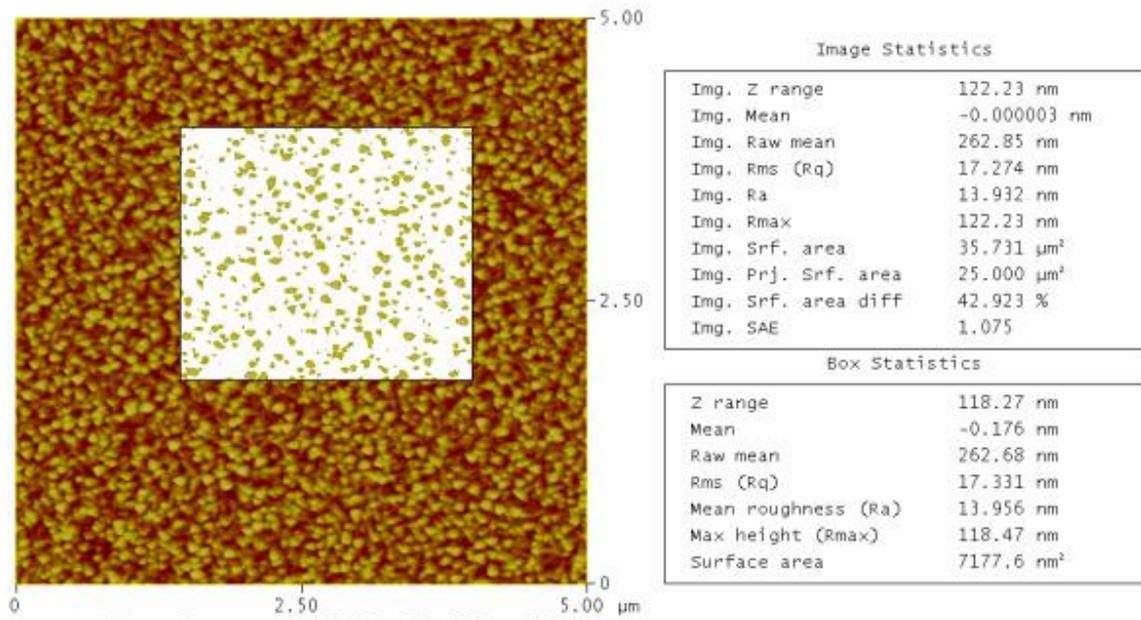
Tableau IV.3 : Valeurs des angles de contact des substrats de verre et de silicium non traités et traités par la solution d'attaque pendant une heure.

Substrat	Traitement	Rugosité moyenne de la surface (nm)
<i>Verre</i>	nettoyé	18
<i>Verre</i>	avec la solution d'attaque pendant 1 h	15
<i>ITO</i>	nettoyé	3
<i>ITO</i>	avec la solution d'attaque pendant 1 h	17

Tableau IV.4 : Rugosité moyenne de la surface des substrats de verre et d'*ITO* non traités et traités avec la solution d'attaque pendant une heure.



(a)



(b)

Figure IV.9 : Substrats d'ITO : (a) nettoyé, (b) traité pendant une heure avec le mélange $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}_2-\text{NH}_3$ (30%) (4:3:3)

On remarque sur ce tableau (tableau IV.4) que la rugosité des substrats de *verre* non traités et traités avec la solution d'attaque pendant une heure ne change presque pas. Ainsi, en dehors de la différence de mouillage entre ces substrats, ils devraient avoir le même comportement au cours d'un dépôt de monocouche dans les mêmes conditions.

Par contre, la rugosité des substrats d'*ITO* non traités (3 nm) est très différente de celle des substrats traités avec la solution d'attaque pendant une heure (17 nm). Par conséquent, cela pourrait peut être entraîner une différence de comportement entre ces substrats pour un dépôt de monocouche fait dans les mêmes conditions. Nous y reviendrons au cours de ce paragraphe.

Sur la figure IV.10 sont présentées les images des monocouches de nanobilles de silice déposées sur des substrats de *verre* non traité et traité avec la solution d'attaque pendant une heure. Ces monocouches sont déposées avec la suspension de concentration 3 mol.L^{-1} et les substrats y sont extraits à la vitesse de 3 mm.min^{-1} . On remarque sur ces images que, sur le substrat traité il y a plus de nanobilles de silice que sur le substrat non traité. Cela implique que le film de suspension qui reste après l'extraction sur le substrat traité est plus important que celui qui reste sur le substrat non traité. Par conséquent, ce fait confirme que le traitement que l'on réalise sur les substrats améliore leur mouillage. La mesure de l'angle de contact de ces substrats nous permettait de prévoir ce résultat.

Les images de la figure IV.11 sont celles des monocouches de nanobilles de silice déposées sur des substrats de *verre* non traité et traité avec la solution d'attaque pendant une heure. Pour ces monocouches, le dépôt est fait avec la suspension de concentration 7 mol.L^{-1} et les substrats y sont extraits à la vitesse de $11,5 \text{ mm.min}^{-1}$. On constate sur ces images que la monocouche couvre presque tout le substrat. Ainsi, il n'y a plus de différence entre le substrat traité et non traité.

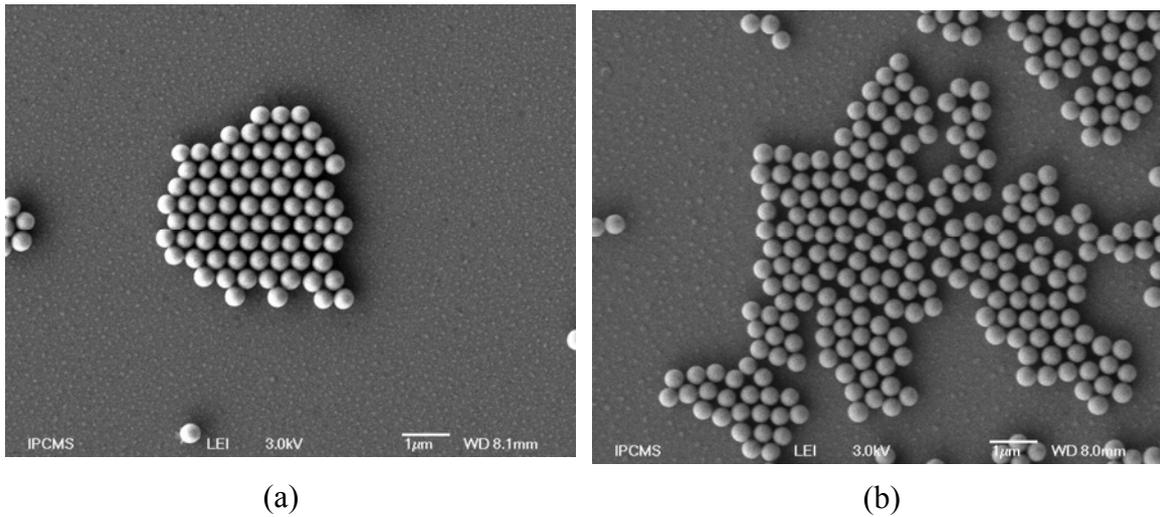


Figure IV.10 : Couches de billes de silice déposées, avec une suspension de concentration 3 mol.L^{-1} et une vitesse d'extraction de 3 mm.min^{-1} , sur des substrats de verre non traité (a) et traité avec la solution d'attaque pendant 1 h (b).

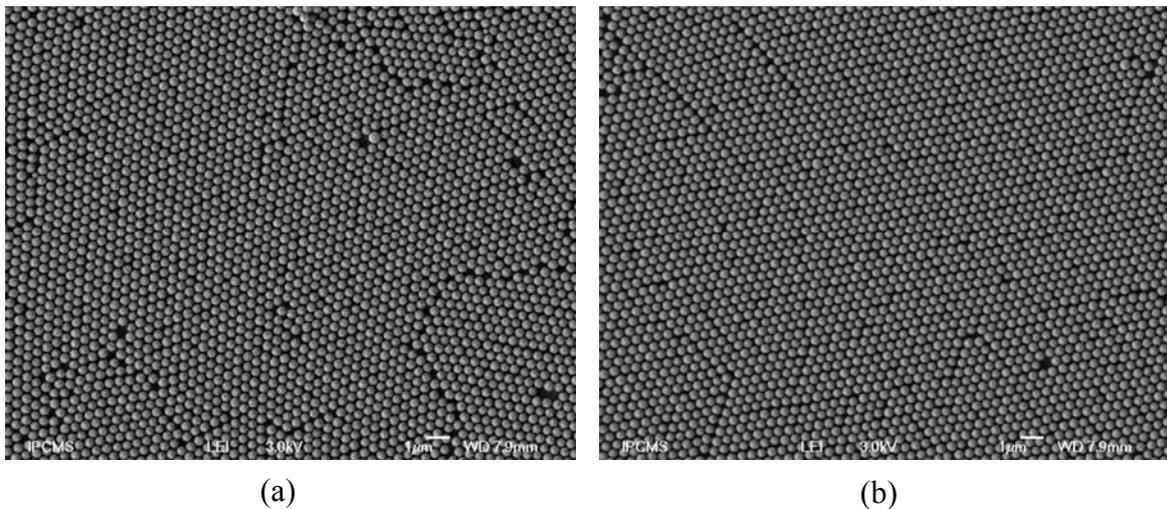


Figure IV.11 : Monocouches de billes de silice déposées, avec une suspension de concentration 7 mol.L^{-1} et une vitesse d'extraction de $11,5 \text{ mm.min}^{-1}$, sur des substrats de verre non traité (a) et traité avec la solution d'attaque pendant 1 h (b).

Ces faits peuvent s'expliquer à partir des valeurs des angles de contact. En effet l'angle de contact du verre non traité est de 35° alors que celui du verre traité est de 19° . Ainsi, pour une suspension de concentration inférieure à $6,5 \text{ mol.L}^{-1}$ dans laquelle le substrat

est extrait à faible vitesse, cette différence d'angle de contact est suffisante pour influencer le film de suspension qui reste sur le substrat après l'extraction. Cela se manifeste par la différence de mouillage entre les substrats de *verre* traité et non traité. Par contre lorsque la concentration de la suspension est au moins égale à $6,5 \text{ mol.L}^{-1}$ et que les substrats y sont extraits à une vitesse plus grande, la différence d'angle de contact entre les substrats de *verre* traité et non traité n'est plus suffisante pour influencer le film de suspension qui reste sur ceux-ci après leur extraction. Cette différence est probablement dominée par l'effet conjugué d'une grande vitesse d'extraction et d'une concentration élevée (qui on le sait augmente le nombre de nanobilles dans la suspension). Voilà pourquoi il n'y a presque plus de différence entre les monocouches déposées dans les mêmes conditions sur des substrats de *verre* traité et non traité.

Les images de la figure IV.12 sont celles des monocouches de nanobilles de silice déposées sur des substrats d'*ITO* non traité (a) et traité dans la solution d'attaque pendant une heure (b). On remarque sur ces images qu'en dehors de la différence qu'il y a entre le pourcentage de couverture des deux substrats, la qualité des deux monocouches est presque la même. Cela veut dire que, bien que le traitement des substrats d'*ITO* augmente considérablement leur rugosité, cette dernière n'influence pas la qualité de la monocouche déposée. Finalement c'est logique car la rugosité de l'*ITO* traité est presque égale à celle des substrats de *verre* traité et non traité. Or les monocouches déposées sur les substrats de *verre* traité ou non traité sont de bonne qualité malgré cette rugosité et en dehors de leur pourcentage de couverture différent.

De manière générale, le fait de traiter les substrats avec la solution d'attaque améliore leur mouillage. Cela se remarque sur les monocouches obtenues sur les substrats de *verre* traité et non traité, lorsqu'elles sont déposées en utilisant une suspension de concentration inférieure à $6,5 \text{ mol.L}^{-1}$ et une faible vitesse d'extraction. Cependant, sur les monocouches obtenues avec une suspension plus concentrée ($\geq 6,5 \text{ mol.L}^{-1}$) et une vitesse d'extraction plus grande ($11,5 \text{ mm.min}^{-1}$), cette amélioration du mouillage occasionnée par le traitement des substrats n'est plus prépondérante.

Le traitement des substrats de *verre* ne modifie pas leur rugosité alors que celle des substrats d'*ITO* est considérablement modifiée. Mais malgré la modification de la rugosité des substrats d'*ITO* traité, celle-ci n'influence pas la qualité de la monocouche.

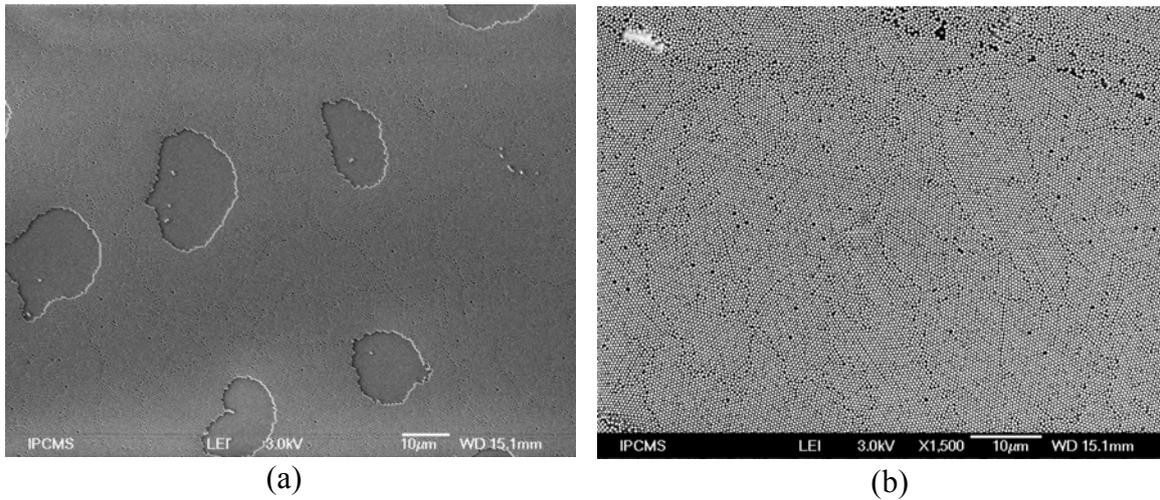


Figure IV.12 : Couches de particules de silice déposées, avec une suspension colloïdale de concentration 6 mol.L^{-1} et une vitesse d'extraction de $11,5 \text{ mm.min}^{-1}$, sur des substrats d'ITO non traité (a) et traité avec la solution d'attaque pendant 1 h (b).

I.2.6 Obtention de la monocouche de nanobilles de silice

De l'étude des paramètres que nous venons de faire, nous avons remarqué que pour déposer une monocouche de bonne qualité avec un bon pourcentage de couverture du substrat ($\geq 95 \%$), il faut :

- disposer d'une suspension colloïdale de concentration comprise entre $6,5$ et 9 mol.L^{-1} pour des substrats de *verre*, ou d'une suspension de concentration comprise entre $5,5$ et 8 mol.L^{-1} pour des substrats de *silicium*,
- extraire les substrats de la suspension avec une vitesse de $11,5 \text{ mm.min}^{-1}$,
- utiliser de préférence des substrats traités avec la solution d'attaque pendant une heure, car ce traitement améliore le mouillage des substrats.

En jouant sur ces paramètres nous avons déposé des monocouches de bonne qualité.

Avec l'appareil que nous avons utilisé pour déposer les monocouches de nanobilles de silice, après l'extraction des substrats ils sont amenés entre deux lampes chauffantes qui s'allument aussitôt. La puissance de ces lampes est fixée à 75 % de leur puissance maximale, ce qui correspond à une température de 200°C . La montée en température est fixée à $0,27^\circ\text{C}$ par seconde. En effet, la qualité de la couche obtenue dépend également de l'évaporation du

solvant et de la température de chauffage des échantillons. Une évaporation rapide du solvant accélère l'auto assemblage des particules de silice. Par conséquent elles n'ont plus suffisamment de temps pour se placer correctement dans la couche qui se forme [6].

La durée de chauffage de l'échantillon est fixée à 850 secondes, dont 741 secondes pour la montée en température jusqu'à 200°C et 109 secondes pour le chauffage de l'échantillon à 200°C. Le chauffage de la couche après sa formation permet d'éliminer l'humidité et d'avoir par conséquent des échantillons qui se conservent mieux.

En associant tous ces paramètres, nous avons déposé des monocouches de nanobilles de silice sur des substrats de *verre*, de *silicium* monocristallin et d'*ITO*. Les monocouches obtenues sont de bonne qualité car elles sont opalescentes, c'est-à-dire qu'elles diffractent la lumière visible. En effet, le fait que les monocouches diffractent signifie que les particules de silice qui les constituent sont structurées périodiquement. Et, cette diffraction se fait dans le visible parce que le diamètre des particules de silice qui forment la monocouche est compris entre 200 et 400 nm. Ainsi, la monocouche présente un couleur unique qui change avec l'angle d'observation (figure IV.13).

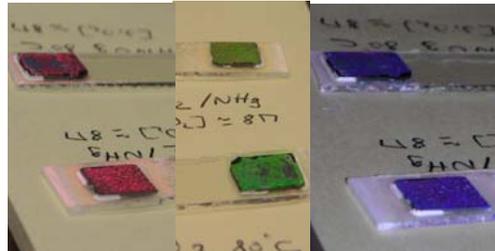
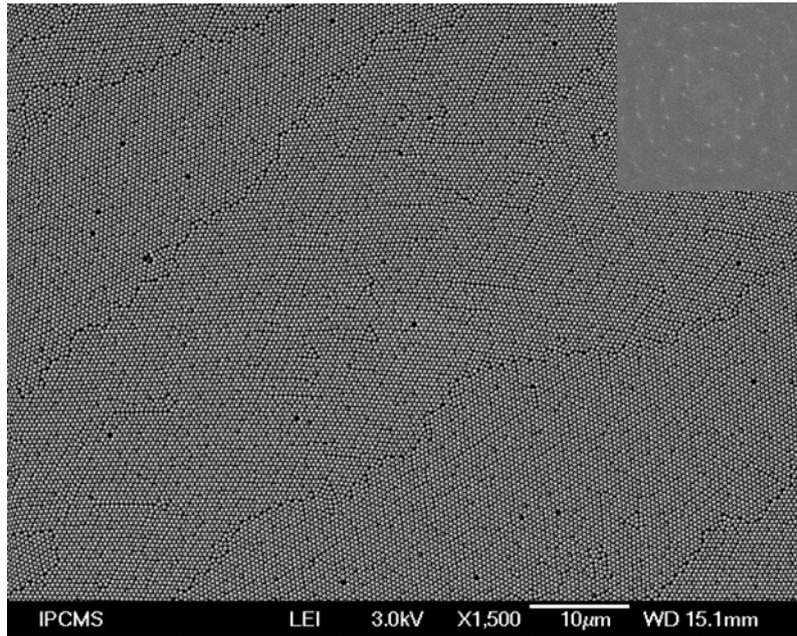
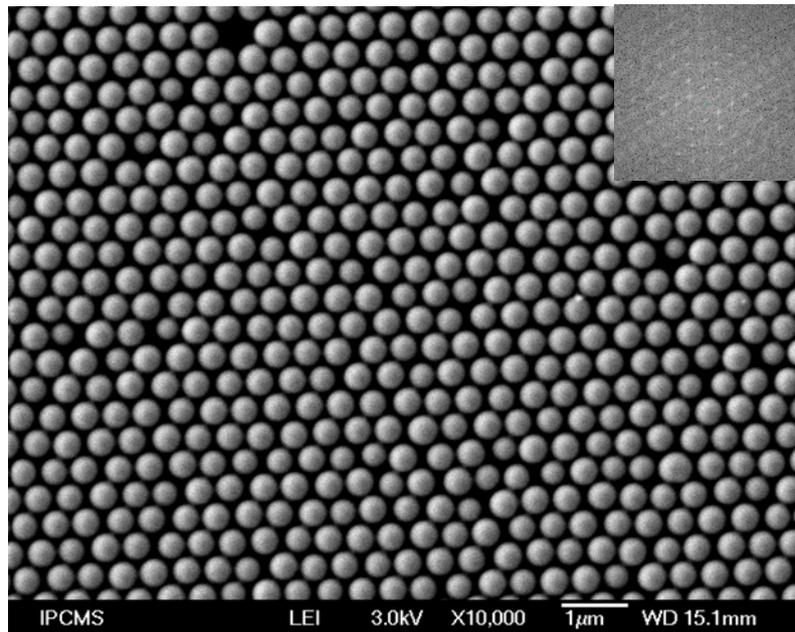


Figure IV.13 : *Diffraction dans le visible des monocouches de nanobilles de silice déposées sur du silicium traité et observées à différents angles.*

Quelques unes des images faites au Microscope Électronique à Balayage (MEB) sur ces échantillons sont présentées sur la figure IV.14.



(a)



(b)

Figure IV.14 : Monocouche déposée sur du silicium traité avec la solution d'attaque pendant 1 h : (a) à faible grossissement, (b) à fort grossissement. Les substrats ont été trempés dans un suspension de concentration 6 mol.L^{-1} à la vitesse de $11,5 \text{ mm.min}^{-1}$.

L'image (a) de cette figure faite au faible grossissement ($\times 1500$) montre que la monocouche est constituée de petits domaines, dont le plus petit a environ $400 \mu\text{m}^2$ et le plus grand environ $890 \mu\text{m}^2$. Cette image confirme l'arrangement périodique des billes de silice déjà mise en évidence par la diffraction dans le visible. On remarque également que les particules de silice sont arrangées sur une longueur d'au moins $38 \mu\text{m}$ sans le moindre défaut. L'alignement des nanobilles est décalé d'un certain angle d'un domaine à un autre. Ce fait est mis en évidence par la transformée de Fourier (TFF) à deux dimensions réalisée sur cette image. Cette TFF est constituée d'anneaux concentriques qui mettent en évidence la structure polycristalline des monocouches. À cette échelle les seuls défauts remarquables sur la monocouche sont les lacunes et les joints de grains.

L'image (b) de la même figure faite à fort grossissement ($\times 10000$) nous permet de confirmer l'arrangement de type hexagonal compact (*hc*) des billes de silice de la monocouche. Celui-ci est également confirmé par la TFF réalisée sur cette image. À cette échelle, on remarque les défauts de remplissage dus à l'existence de nanobilles de taille plus petite que les autres dans la monocouche. Cela prouve que la polydispersité des suspensions colloïdales est l'une des causes de défauts dans les opales.

On a constaté qu'à la différence des opales obtenues par sédimentation qui sont multicolores, les monocouches d'opale obtenues ont une couleur uniforme. Cela pourrait s'expliquer d'une part par le fait qu'elles ont une épaisseur uniforme et d'autre part par le fait qu'elles sont constituées par des domaines à l'intérieur desquels les nanobilles de silice présentent un arrangement sur une longue portée [3].

D'après la littérature [2, 3, 11], la structuration des nanosphères de silice dans les couches se fait au niveau du ménisque qui se forme entre la suspension et le substrat, lors de l'extraction de celui-ci de la suspension (figure IV.15 (a)). À l'intérieur de ce ménisque, quand les particules de silice sont partiellement immergées dans le film de suspension, il s'exerce sur elles des forces capillaires latérales (figure IV.15 (b)). Ces forces sont à l'origine des interactions attractives entre les nanobilles de silice. Cela entraîne la formation d'une monocouche auto organisée.

On remarque sur l'image (b) de la figure IV.14 que les nanobilles de silice ne sont pas en contact les unes avec les autres. Sachant que celles-ci sont chargées négativement dans la suspension colloïdale, nous supposons qu'il s'établit un équilibre entre les forces attractives (forces capillaires et de *Van der Waals*) et les forces répulsives électrostatiques qui s'exercent entre les particules de silice. La structuration des billes de silice dans les couches d'une part, et le fait que les nanobilles ne se mettent pas en contact les unes avec les autres d'autre, résulteraient ainsi de cet équilibre.

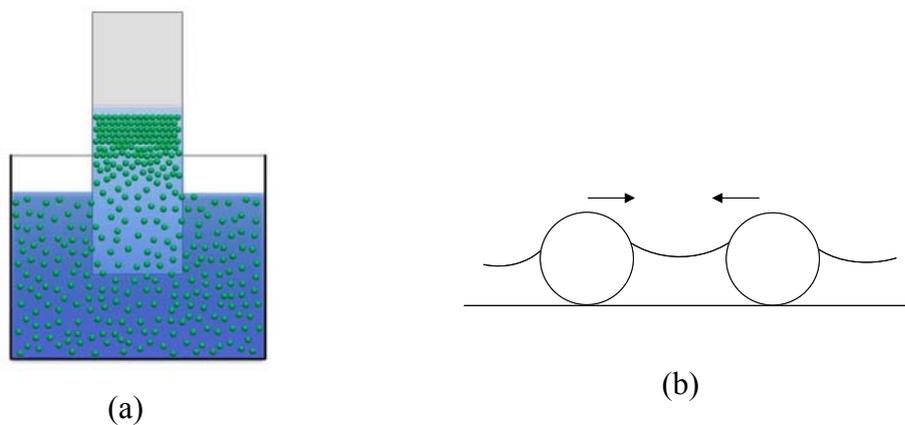


Figure IV.15 : *Illustration : (a) de la structuration des billes de silice au niveau du ménisque entre la suspension et le substrat, (b) des forces capillaires latérales qui s'exercent entre les particules de silice lorsqu'elles sont partiellement immergées dans le film formée par la suspension.*

En fixant la température de chauffage et la vitesse de montée en température lors du chauffage des échantillons et en jouant sur la concentration de la suspension, la vitesse d'extraction des substrats et leur hydrophilie, nous avons élaboré des monocouches de bonne qualité. Les monocouches obtenues sont polycristallines comme les opales obtenues par sédimentation. Mais à la différence des opales obtenues par sédimentation qui sont multicolores, les films d'opales obtenus ont une coloration uniforme.

I.3 Élaboration de multicouches de nanobilles de silice.

Après avoir déterminé les conditions nécessaires pour élaborer une monocouche de bonne qualité, nous sommes passé à l'étape suivante, à savoir élaborer une opale en déposant couche par couche les billes de silice.

Pour cela, nous avons procédé par trempage successif du substrat dans la suspension colloïdale. C'est-à-dire qu'après le séchage de l'échantillon par les lampes suite à un premier trempage, le substrat est de nouveau trempé dans la même suspension colloïdale. Il est ensuite extrait de la suspension colloïdale toujours à vitesse contrôlée, de nouveau ramené entre les lampes et chauffé par celles-ci pour évaporer le solvant. Suivant le nombre de couches que l'on souhaite déposer, ce cycle est repris autant de fois.

Nous avons déposé suivant ce procédé des mono, bi, tri et tétra couches de billes de silice. Certaines images faites au MEB sur les films d'opale obtenus sont présentées sur les figures IV.16 et IV.17. Ces couches ont été déposées sur des substrats de *silicium* traité pendant une heure avec la solution d'attaque. Les trempages ont été faits dans une suspension colloïdale de concentration 8 mol.L^{-1} et les substrats y ont été extraits à la vitesse de $11,5 \text{ mm.min}^{-1}$. La durée d'un cycle de dépôt a été fixée à 850 secondes.

La monocouche est opalescente et sur l'image (a) de la figure IV.16 on remarque qu'elle est constituée de plusieurs domaines. La transformée de Fourier (TFF) à deux dimensions de cette image donne des anneaux concentriques qui mettent en évidence la nature polycristalline de la monocouche. L'image (b) de la même figure et sa TFF à deux dimensions confirment l'arrangement hexagonal compact (*hc*) des billes de silice comme on pouvait s'y attendre. On remarque également sur l'une ou l'autre de ces deux images des joints de grains et des défauts de remplissage dus soit à la présence d'une billes de petite taille, soit à un manque de billes.

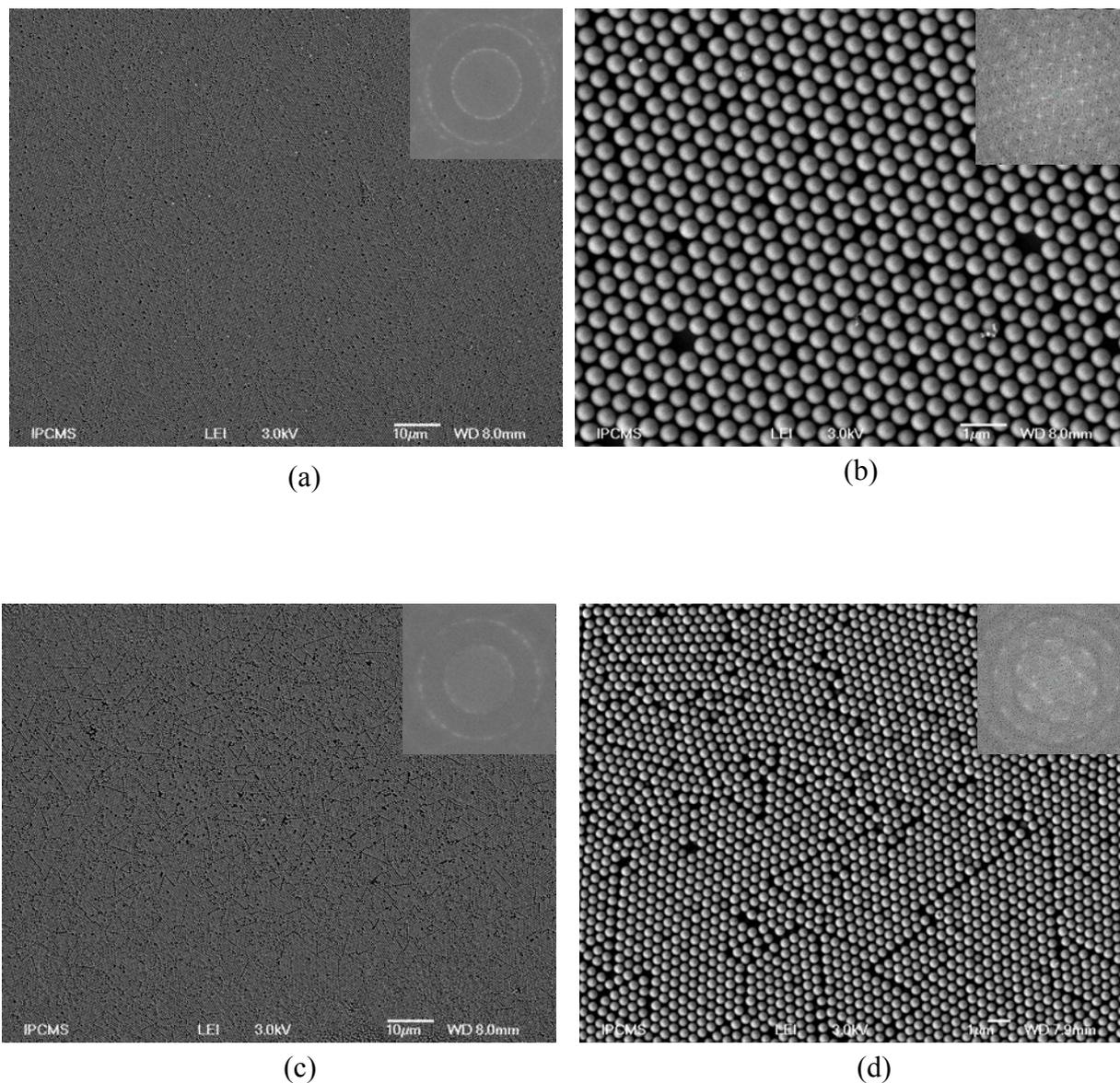


Figure IV.16 : *Monocouche de billes de silice à faible grossissement (a) et à fort grossissement (b). Bicouche de billes de silice à faible grossissement (c) et à fort grossissement. Couches déposées sur du silicium traité avec la solution d'attaque pendant 1 h, avec une suspension de concentration 8 mol.L^{-1} et une vitesse d'extraction de $11,5 \text{ mm.min}^{-1}$.*

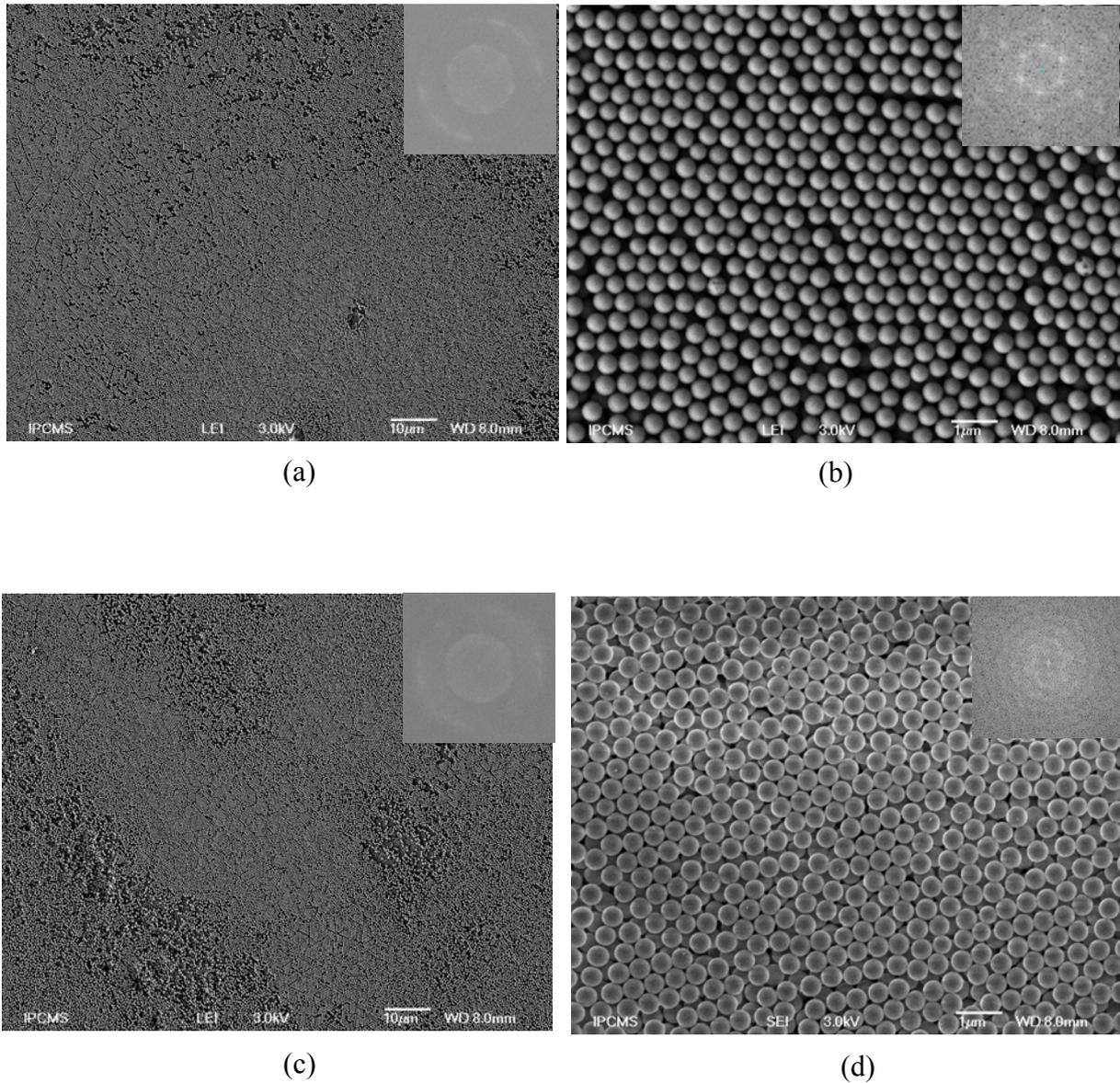


Figure IV.17 : *Tricouche de particules de silice à faible grossissement (a) et à fort grossissement (b). Tétracouche de billes de silice à faible grossissement (c) et à fort grossissement (d). Couches déposées sur du silicium traité avec la solution d'attaque pendant 1 h, avec une suspension de concentration 8 mol.L^{-1} et une vitesse d'extraction de $11,5 \text{ mm.min}^{-1}$.*

La bicouche est moins opalescente que la monocouche. Sur l'image (c) de la figure IV.16 on remarque que les domaines constitués de billes de silice arrangées sont plus petits dans la bicouche en comparaison de ceux de la monocouche. On y remarque également des petites zones non couvertes par les particules de silice. La TFF à deux dimensions de cette image montre, comme dans le cas de la monocouche, des anneaux concentriques qui prouvent

la polycristallinité de la bicouche. L'image (d) de cette figure et sa TFF à deux dimensions montrent que l'arrangement des particules de silice demeure hexagonal compact (*hc*). Comme les domaines arrangés sont plus petits, sur la TFF de l'image (d) on remarque deux arrangements hexagonaux compacts décalés d'un certain angle qui est celui que font entre eux les alignements des particules de silice des deux domaines. On constate d'autre part qu'en plus des défauts que comportait la monocouche (joints de grains, défauts de remplissage) il y a sur la bicouche des défauts de dislocation. L'alignement des billes ne se fait plus que sur une courte portée. C'est ainsi l'ensemble de ces défauts qui fait que la bicouche soit moins opalescente que la monocouche.

La tricouche est quant à elle moins opalescente que la bicouche et la monocouche. L'image (a) de la figure IV.17 montre qu'il existe encore des petits domaines dans lesquels les billes de silice sont arrangées périodiquement. Mais en plus de ceux-ci, il y a également des zones désordonnées et des zones non couvertes par les billes de silice qui sont plus importantes que sur la bicouche. La TFF à deux dimensions de cette image présente également des anneaux concentriques. L'image (b) de la même figure et sa TFF à deux dimensions montrent que l'arrangement des nanobilles de silice demeure hexagonal compact (*hc*) dans les domaines où elles sont structurées. L'image (b) montre que les défauts de dislocation sont nombreux, ainsi que les joints de grains et les défauts de remplissage. L'alignement des particules de silice ne se fait plus que sur une courte distance. Tous ces faits expliquent pourquoi la tricouche est moins opalescente que la monocouche et la bicouche.

La tétracouche est légèrement blanchâtre et il n'y a plus que des petites zones opalescentes sur celle-ci. Sur l'image (c) de la figure IV.17 on remarque que les zones désordonnées sont de plus en plus nombreuses et les zones non couvertes de plus en plus larges. Mais il y a également des petits domaines dont les particules de silice sont arrangées périodiquement. La TFF à deux dimensions de cette image montre également des anneaux concentriques. L'image (d) de la même figure et sa TFF à deux dimensions montrent que l'ordre des domaines ne se fait plus que sur quelques nanobilles de silice.

Nous remarquons que pour les multicouches, la qualité de la dernière couche se dégrade avec l'augmentation du nombre de couches. Nous supposons que chaque particule de silice de la couche supérieure devait se mettre dans le creux formé par trois billes de la

couche en dessous (figure IV.18). Cela aurait fait que l'arrangement des nanobilles de silice de la couche précédente se transmettrait aux billes de la couche suivante, comme si le dépôt suivant était fait sur un substrat « patterné ». Ainsi, l'élaboration d'une multicouche est équivalente à une croissance en épitaxie atomique.

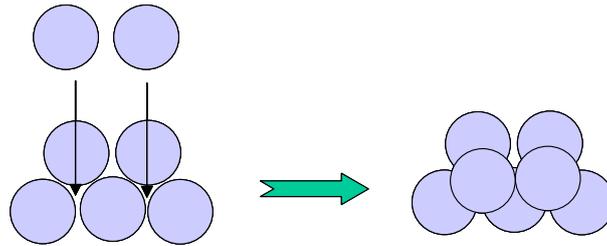
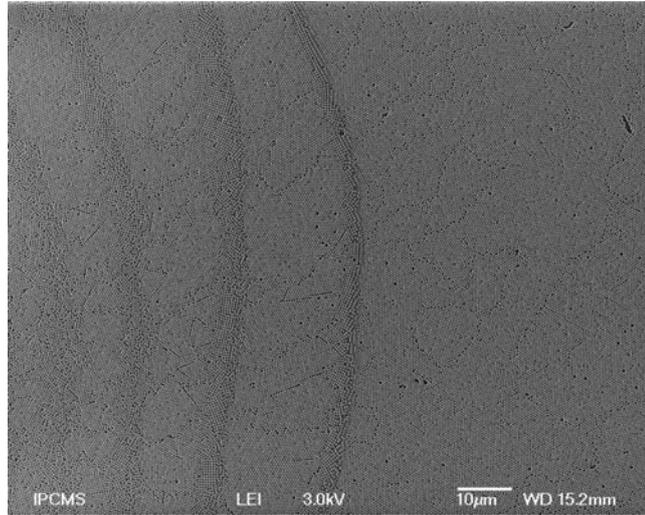


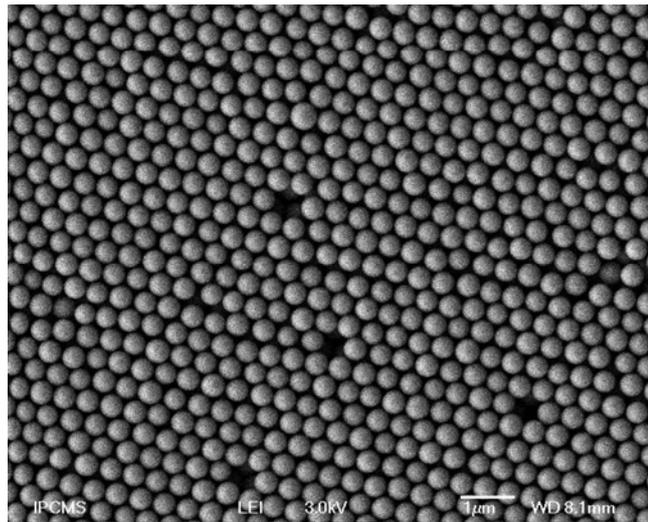
Figure IV.18 : *Illustration de l'empilement des billes de silice dans le cas où il serait influencé par la géométrie de la couche précédente.*

D'après Markov [12, 13], la croissance en épitaxie peut être divisée en deux catégories : la croissance en homo épitaxie et la croissance en hétéro épitaxie. Une croissance se fait en homo épitaxie lorsqu'elle est influencée par la géométrie du substrat, les interactions entre les atomes et les molécules étant négligeables. Par contre, une croissance se fait en hétéro épitaxie lorsqu'elle n'est influencée que par les forces d'interaction inter plans entre les atomes et les molécules, la géométrie du substrat n'ayant pas d'influence sur celle-ci.

Dans notre cas, le fait que les particules de silice de la première couche soient bien arrangées et que d'autre part la qualité de la dernière couche se dégrade avec le nombre de couches, nous amène à déduire que l'élaboration de la multicouche se comporte comme une croissance en hétéro épitaxie. Les particules de silice en suspension étant chargées négativement en surface, cela pourrait s'expliquer par le fait que la résultante des forces répulsives électrostatiques exercées par les trois billes de la couche du dessous est tellement importante qu'il est difficile à une autre particule de venir se placer au dessus de celles-ci. Cela doit certainement modifier de manière significative l'équilibre des forces présentes dans le ménisque, et par conséquent la structuration des billes de silice de la nouvelle couche.



(a)

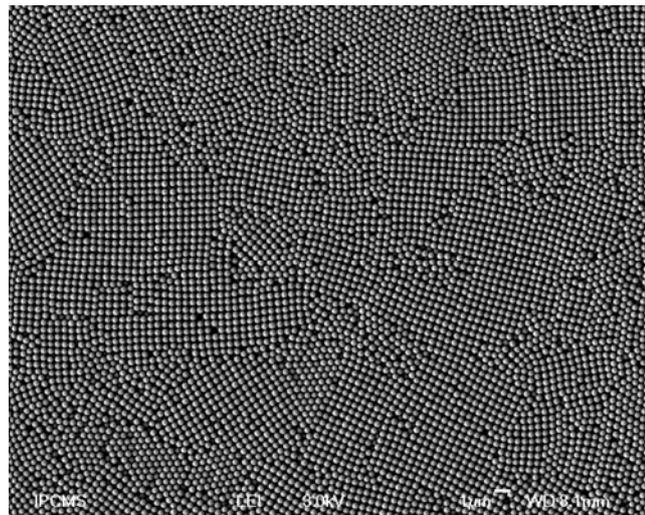


(b)

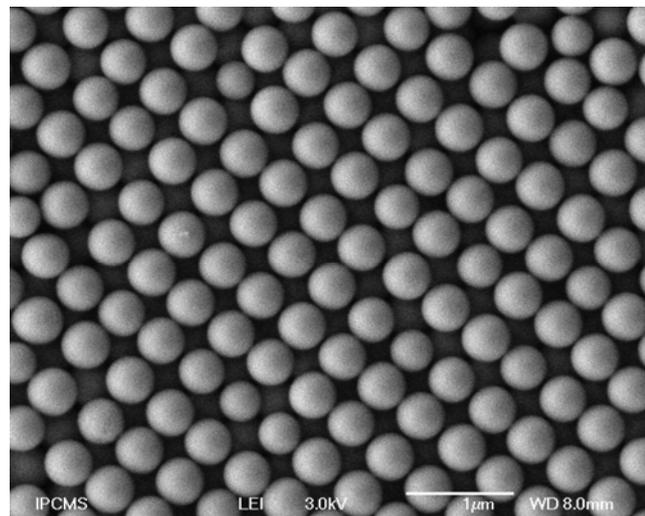
Figure IV.19 : (a) Multicouche déposée en un seul trempage, (b) dernière couche d'une multicouche déposée en un seul trempage.

Cependant, nous avons remarqué que sur une multicouche déposée en un seul trempage dans une suspension colloïdale très concentrée (concentration $> 9,5 \text{ mol.L}^{-1}$), les particules de silice de la couche supérieure sont aussi bien arrangées que celles d'une monocouche (figure IV.19). Tenant compte de ce constat, nous expliquons cette différence de comportement des billes de silice par le fait que dans l'élaboration d'une multicouche par trempages successifs, la couche précédente est chauffée avant le dépôt de la couche suivante

alors que dans l'autre situation ce n'est pas le cas. Ainsi, c'est certainement le fait de chauffer la couche précédente pour éliminer le solvant par évaporation qui contribue à modifier les forces en présence dans le ménisque. C'est donc cette modification qui fait que toutes les billes de la couche suivante ne se mettent pas, chaque fois, à l'aplomb des trois billes de la couche précédente.



(a)



(b)

Figure IV.20 : (a) Multicouche déposée en un seul trempage, (b) dernière couche d'une multicouche déposée en un seul trempage.

Mais on suppose que le fait que, pour une multicouche déposée en plusieurs fois, le dépôt ne se fasse plus sur un substrat plat mais sur un substrat presque « patterné » à cause de la couche précédemment déposée, entraînerait peut être aussi la modification des forces capillaires par l'infiltration de la suspension dans les interstices de la couche précédemment déposée.

En outre, nous avons remarqué que lorsqu'il se forme plusieurs couches en un trempage, les nanobilles des couches supérieures ont un arrangement cubique sur le bord de la dite couche avant d'avoir un arrangement hexagonal compact au cœur de celle-ci (figure IV.20). Nous supposons que cela est peut être dû à l'évaporation du solvant qui ne doit probablement pas se faire de la même manière sur les bords et au cœur du ménisque.

II. Caractérisation optique des couches de nanobilles de silice

Sachant que les BIP sont des matériaux qui présentent une bande interdite photonique, nous avons souhaité mettre en évidence l'existence de cette bande interdite et la caractériser. Mais, cette bande interdite est difficile à sonder directement par l'expérience et nous ne disposons pas du dispositif expérimental nécessaire à cette mesure. Cependant une bande interdite photonique se traduit par des propriétés de réflexion, et celles-ci sont plus facilement accessibles à la mesure. Nous avons donc choisi de mettre en évidence ces propriétés.

Le fait qu'une bande interdite photonique se traduise par des propriétés de réflexion signifie également qu'elle se manifeste par une forte atténuation de la transmission. Ainsi, les BIP peuvent se caractériser par transmission ou par réflexion. Mais, dans le cas de la transmission, il faut s'assurer que la lumière non transmise est réellement réfléchi par le BIP et non pas diffusée ou absorbée. Tenant compte de cela, nous avons donc préféré caractériser nos couches de billes de silice par réflexion.

Pour observer le spectre de réflexion des couches de particules de silice, nous avons utilisé un dispositif optique constitué d'une source de lumière monochromatique, des miroirs pour réfléchir le faisceau, d'une lentille pour faire converger le faisceau, d'un goniomètre pour accueillir et orienter l'échantillon, d'un récepteur qui permet de récupérer le faisceau

réfléchi et de l'amener à une photodiode à travers une fibre optique. Les mesures ont été faites sur les échantillons de monocouches aux trois longueurs d'onde suivantes : 405, 532 et 632 nm. Le schéma du dispositif est représenté par la figure IV.21.

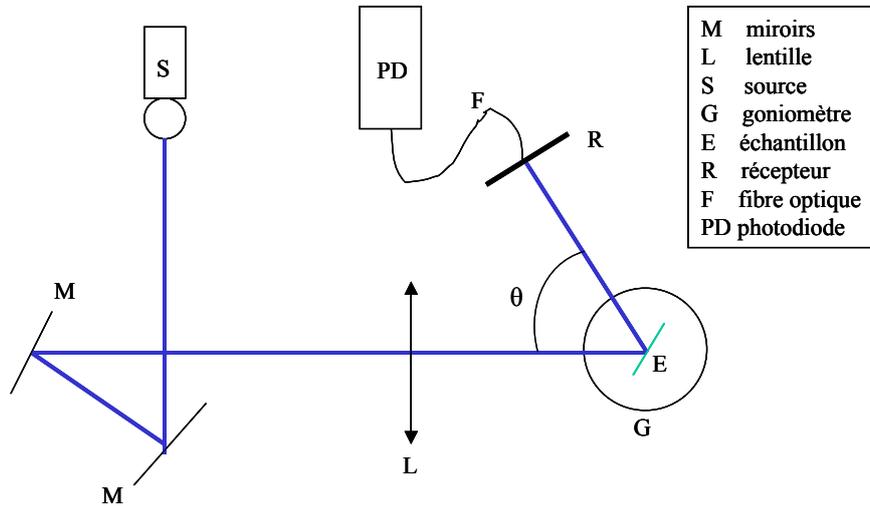


Figure IV.21 : Schéma du montage optique utilisé pour caractériser les couches de billes de silice par réflexion.

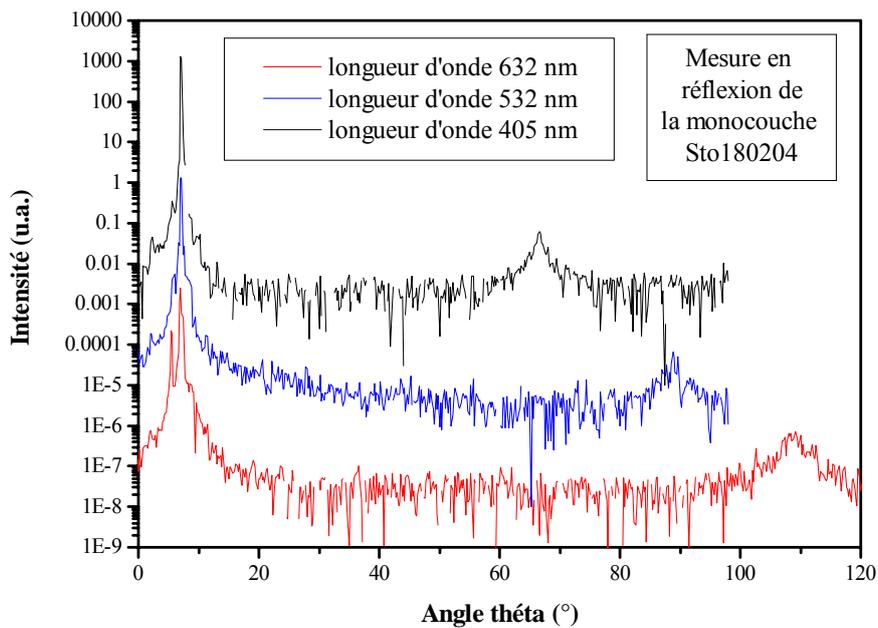


Figure IV.22 : Spectre de réflexion de la monocouche de billes de silice préparée avec la suspension Sto180204.

La figure IV.22 présente le spectre de réflexion obtenu sur la monocouche réalisée avec l'échantillon Sto180204. Sur ce spectre, l'intensité de réflexion est représentée en fonction de l'angle θ qui est l'angle entre les faisceaux incident et réfléchi.

Cette figure montre deux pics dont un est fixe et apparaît vers 7° et un deuxième qui se déplace en fonction de la longueur d'onde.

Le pic fixe est plus intense. Il est dû à la réflexion spéculaire du faisceau sur la monocouche placé de sorte que l'angle entre les faisceaux incident et réfléchi soit de 7° . C'est cette position qui sera le point de départ de nos mesures. L'intensité de ce pic est due au fait qu'une quantité importante du faisceau réfléchi est orientée dans la direction du récepteur.

Le pic le moins intense indique la présence d'un pic de réflectivité et par conséquent la présence d'un pic d'extinction (bande interdite photonique incomplète). On remarque sur la figure IV.21 que le pic se déplace vers les petits angles lorsque la longueur d'onde diminue. Cela montre la dépendance angulaire de la longueur d'onde diffractée avec l'angle θ . Nos monocouches de nanosphères de silice présente donc un pic d'extinction et cela est en accord avec le contraste d'indice présent dans celles-ci, à savoir 1,45 pour les billes de silice et 1 pour l'air. D'autre part, la présence de ce pic confirme l'ordre des billes de silice dans la monocouche. En effet, les images MEB de cette monocouche ont montré que les particules de silice y sont arrangées suivant une structure hexagonale compacte. La faible intensité de ce pic est certainement dû à sa polycristallinité et aux défauts qu'elle comporte (joints de grains, lacunes, billes de petite taille) qui font que le faisceau diffracte. Ainsi, la lumière réfléchie dans la direction du récepteur est moins importante que dans le cas du premier pic. La largeur de ce pic est liée à la fluctuation de la périodicité liée à la dispersion en taille des billes de silice. Il est donc important d'utiliser des suspensions colloïdales monodisperses pour la réalisation des opales afin d'éliminer cette imperfection. Or ce n'est pas encore le cas de nos suspensions colloïdales qui dans ce cas ont une dispersion de l'ordre de 5%.

En considérant les angles où apparaissent les pics d'une part, et les longueurs d'onde correspondantes d'autre part, on peut calculer le diamètre moyen des nanobilles de la monocouche à partir de la relation suivante :

$$\sin\left(\frac{\beta}{2}\right) + \sin\left(\frac{\beta}{2} - \alpha\right) = \frac{\lambda}{p} \quad 4.3$$

avec : α l'angle à partir duquel nous avons débuté la mesure ($\alpha = 7^\circ$),

β l'angle réflexion,

λ la longueur d'onde à laquelle est effectuée la mesure,

p la distance inter-plan.

β est relié à θ qui est l'angle entre les faisceaux incident et réfléchi par la relation ci-dessous :

$$\theta = 2 * \beta + \alpha \quad 4.4$$

Nous considérons que la réflexion est spéculaire, par conséquent, l'angle d'incidence est égal à l'angle de réflexion. Nous considérons également que la distance inter-plan p est égale au diamètre moyen des particules de silice de la monocouche. Les valeurs de p calculées pour les trois longueurs d'onde utilisées sont présentées dans le tableau IV.5.

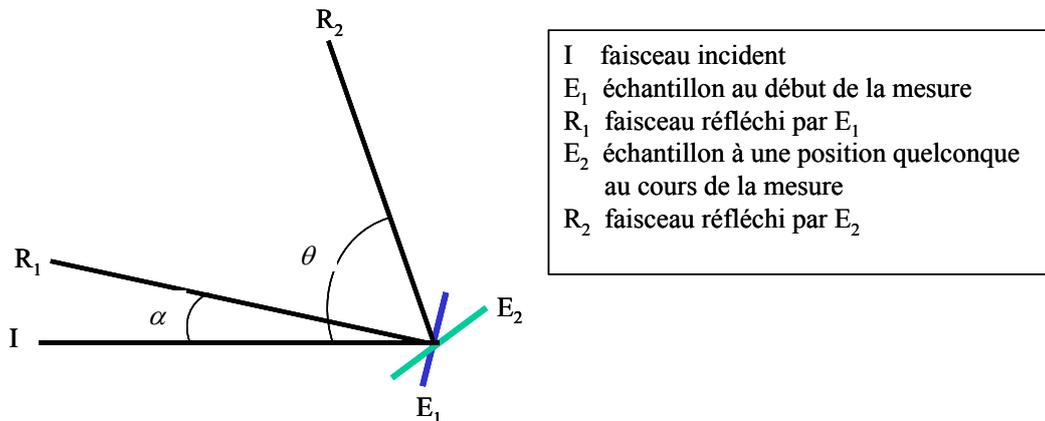


Figure IV.23 : Illustration des angles α et θ .

λ (nm)	405	532	632
α (°)	7	7	7
θ (°)	66,4	89	109
β (°)	33,2	44,5	54,5
P (nm)	409,5	406,2	407,4
Δp (nm)	25,3	22,5	21,8
R (%)	26	26	27

Tableau IV.5 : valeurs calculées de p , Δp et R .

Δp est la déviation de la valeur du diamètre moyen des nanobilles de silice. Ainsi, le diamètre moyen des particules de silice est de 408 ± 23 nm.

R est le rapport de l'intensité du pic d'extinction sur l'intensité du pic spéculaire à 7° . Il nous permet d'avoir une idée de l'efficacité de la réflexion. Les valeurs obtenues montre plus de 2/3 du faisceau est diffracté dans des directions autres que celle du récepteur.

Nous avons remarqué à partir des résultats obtenus sur les bi, tri et tétra couches que le pic dû à la l'existence de la réflectivité devenait de plus en plus diffus avec l'augmentation du nombre de couches. Compte tenu de ce constat, pour ces couches nous n'avons présenté que les résultats des mesures en réflexion réalisés avec la lumière de longueur d'onde 632 nm. La figure IV.23 présente ainsi la superposition des spectres des mono, bi, tri et tétra couches préparées avec la suspension Sto180204.

On remarque sur cette figure que le pic spéculaire apparaissant à 7° demeure intense. Le fait que le pic lié à la présence de la réflectivité devienne de plus en plus diffus est en accord avec les observations faites au MEB qui ont montré que la qualité de la couche se dégradait avec l'augmentation du nombre de couches. En effet, les images MEB ont montré que les monodomains constitués des particules de silice ordonnées deviennent de plus en plus petits avec l'augmentation du nombre de couches. Elles ont également montré que le nombre de défauts ainsi que leur pourcentage augmentent également avec le nombre de couches. Ce sont donc ces faits qui justifient la disparition du pic de réflectivité avec l'augmentation du nombre de couches.

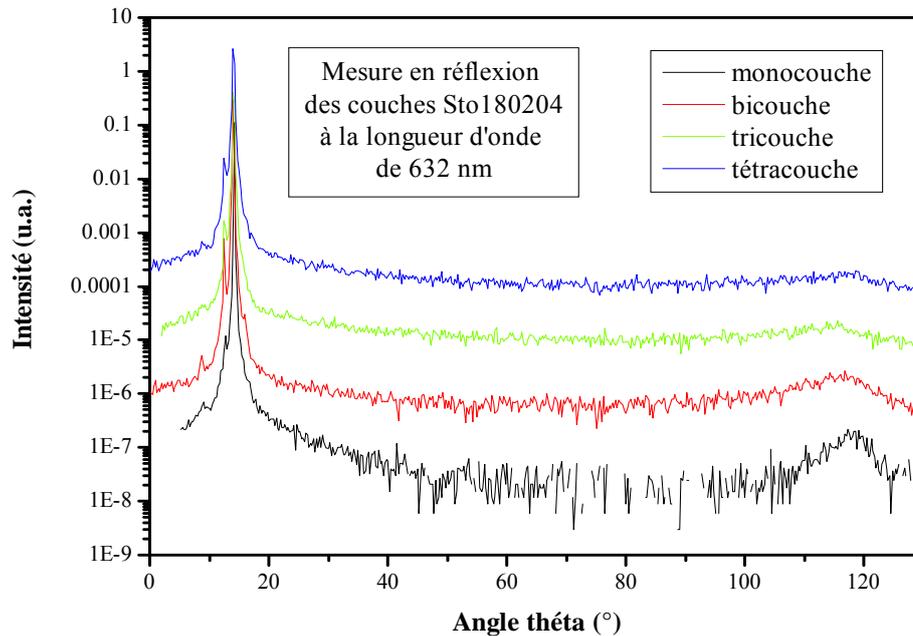


Figure IV.25 : Spectre de réflexion des couches de nanobilles de silice préparées avec la suspension Sto180204.

La caractérisation optique nous a permis de montrer l'existence du pic d'extinction pour les monocouches de films d'opales élaborées par trempages. L'efficacité de ce pic est considérablement atténuée par sa polycristallinité, ainsi que par les défauts qu'elles comportent. L'amplification des défauts de la monocouche sur les couches suivantes, constatée sur les images MEB, fait que ce pic devient de plus en plus diffus avec l'augmentation du nombre de couches.

III. Conclusion

Cette étude a montré que pour déposer une monocouche de bonne qualité avec un bon pourcentage de couverture du substrat ($\geq 95\%$), il faut :

- disposer d'une suspension colloïdale de silice de concentration comprise entre 6,5 et 9 mol.L⁻¹ pour des substrats de *verre* ou d'une suspension de concentration comprise entre 5,5 et 8 mol.L⁻¹ pour des substrats de *silicium*,

- extraire les substrats de la suspension à une vitesse de $11,5 \text{ mm.min}^{-1}$,
- utiliser de préférence des substrats traités par la solution de $H_2O-H_2O_2-NH_3$ (30%) (4 :3 :3) afin de les rendre hydrophiles.

La qualité de la couche obtenue dépend également de l'évaporation du solvant et de la température de chauffage des échantillons. Une évaporation rapide du solvant entraîne la formation d'une couche constituée de monodomains de taille plus petite alors que lorsque l'évaporation est lente la taille de ceux-ci est plus grande. En jouant sur ces paramètres et en fixant la température de chauffage des échantillons à 200°C avec une montée en température de $0,27^\circ\text{C}$ par seconde, nous avons déposé des monocouches de bonne qualité et observé leur opalescence liée à l'auto organisation hexagonale de nanobilles de silice. Ces monocouches présentent à l'œil une seule couleur de diffraction qui change suivant l'angle d'incidence de la lumière et ceci quel que soit l'angle de rotation du plan du poly-cristal de bille de silice.

Par contre la qualité des multicouches obtenues se dégrade rapidement avec l'augmentation du nombre de couches de billes de silice. Le fait que les particules de silice de la première couche soient bien ordonnées et que la qualité va en se dégradant avec l'augmentation du nombre de couches, nous a amené à faire le parallèle avec une croissance en hétéro épitaxie atomique. La charge négative des particules de silice en suspension empêche les particules de se localiser à l'aplomb des trièdres de la couche primaire, lors de la formation des couches suivantes par trempages successifs. Nous supposons que ce défaut de localisation est lié au fait que la couche déposée précédemment est rendue hydrophobe par le recuit de stabilisation. Suite à cela, la particule de silice chargée est forcée de trouver une position stable qui tient compte de deux facteurs : une surface non chargée faite de rugosité régulière et sa charge de surface qui repousse les autres billes. Par conséquent, la répulsion électrostatique entre les billes provoque un remplissage lacunaire de cette nouvelle couche. Cependant, nous avons remarqué que, sur des multicouches déposées en un seul trempage dans une suspension colloïdale très concentrée (concentration $> 9,5 \text{ mol.L}^{-1}$), les nanobilles de silice de la couche supérieure sont aussi bien arrangées que celles d'une monocouche.

La caractérisation optique des couches de particules de silice obtenues a montré l'existence d'un pic d'extinction sur les monocouches. Cependant, il est déjà plus diffus au niveau des bicouches à cause du nombre de défauts qui devient de plus en plus important et aussi du fait que les monodomains contenant des billes ordonnées deviennent de plus en plus petits avec l'augmentation du nombre de couches.

- [1] Z.-Z. GU, A. FUJISHIMA and O. SATO
“Fabrication of high-quality opal films with controllable thickness”
Chem. Mater., **vol. 14**, 760 (2002)
- [2] D.J. NORRIS, E.G. ARLINGHAUS, L. MENG, R. HEINY and L.E. SCRIVEN
“Opaline photonic crystal : how does self-assembly work?”
Adv. Mater., **vol. 16**, N° 16, 1393 (2004)
- [3] P. Jiang, J.F. Bertone K. S. Huang, V. L. Colvin
“Single-crystal colloid multilayers of controlled thickness”
Chem. Mater **vol. 11**, 2132 (1999)
- [4] D. I. Butts, W. C. Lacourse, S. Kim
“Influence of sol and substrate chemistry on the formation of sol-gel derived coatings”
J. of Non-Crystalline Solids **Vol. 100(1-3)**, 514 (1988)
- [5] P.V. BRAUN, P. WILTZIUS
“Electrochemically grown photonic crystals”
Nature, **vol. 402**, 604 (1999)
- [6] Z.-Z. GU, Q.-B. MENG, S. HAYAMI, A. FUJISHIMA and O. SATO
“Sel-assembly of submicron particles between electrodes”
J. Appl. Phys., **vol. 90**, N° 4, 2042 (2001)
- [7] P.FERRAND, M. EGEN, R. ZENTEL, J. SEEKAMP, S.G. ROMANOV and
C.M. SOTOMAYOR TORRES
“Structuring of self-assembled three-dimensional photonic crystals by direct electron-
beam lithography”
Applied Physics Letters, **vol. 83**, N° 25, 5289 (2003)
- [8] J.W. KROZEL, A.N. PALAZOGLU, R. L. POWELL
“Experimental observation of dip-coating phenomena and the prospect of using motion
control to minimize fluid retention”
Chemical Engineering Science, **vol. 55**, 3639 (2000)
- [9] J. MEUNIER, D. BONN
“Le mouillage dans tous ses états”
<http://www.spm.cnrs-dir.fr/actions/publications/idp/IdP01-02/11.pdf>
- [10] D. ROSS, D. BONN and J. MEUNIER
“Observation of short-range critical wetting”
Nature, **vol. 400**, 737 (1999)
- [11] X. YAN, J. YAO, G. LU, X. LI, J. ZHANG, K. HAN and B. YANG
“Fabrication of Non-closed-packed arrays of colloidal spheres by soft lithography”
J. Am. Chem. Soc., **vol. 127**, 7688 (2005)

[12] J. P. HOOGENBOOM

“Colloidal epitaxy – A real-space analysis”

Thesis of University of Utrecht, Netherlands, 7688 (2002)

[13] I. V. Markov

“Crystal growth for beginners. Fundamentals of nucleation, crystal growth and epitaxy”

World Scientific Publishing, Singapore, (1995)

Chapitre 5

VERS DES APPLICATIONS

Dans ce chapitre, nous allons présenter quelques applications que nous avons réalisées avec les monocouches de silice.

Dans l'une des applications, les billes de silice de la monocouche ont servi de masque pour faire de la nanostructuration de surfaces. Pour cela, différents métaux (*cobalt* et *platine*) ont été évaporés à température ambiante, par épitaxie par jet moléculaire (MBE), sur les monocouches de billes et ensuite le réseau des billes de silice a été dissout avec soit une solution de *HF* (5 %), soit une solution de *KOH* 6 M.

Dans une autre application, nous avons exploité l'arrangement périodique des particules de silice de la monocouche pour réaliser un laser à réaction distribuée. Dans ce cas, la monocouche a été recouverte d'un colorant ayant une activité en optique non linéaire, dissout dans un monomère acrylique. Après le dépôt, on a procédé à la polymérisation. Par la suite, un faisceau laser de longueur d'onde 532 nm envoyé perpendiculairement à l'échantillon permet d'exciter celui-ci. Suite à cela, il se produit une inversion de population dans le colorant qui à son tour émet un laser à réaction distribuée.

Dans une dernière application, nous avons de nouveau exploité la structuration des nanosphères de silice des monocouches pour mettre au point une méthode originale permettant d'élaborer en quantité considérable, un réseau de plots métalliques submicroniques de taille quasi identique. Pour cela, un métal (*fer*, *cobalt*, *nickel* ou le *permalloy*) a été évaporé à la température ambiante par MBE sur la monocouche de particules de silice. L'échantillon a été ensuite recuit et, du fait du démouillage du métal sur la silice, celui-ci cristallise sur les nanobilles de silice. Cela conduit à la formation du réseau de plots métalliques.

La nanostructuration métallique de surfaces

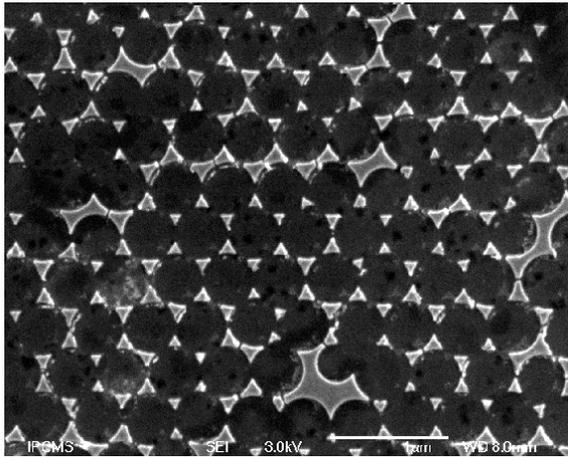
Nous avons été intéressés par les travaux de *John C. Hulteen* et de *Richard P. Van Duyne* [1] qui avaient réalisé la nanostructuration périodique de surfaces en utilisant comme masque des mono ou des bi couches de billes de polystyrène. Ils déposaient une couche de métal sur la couche de nanobilles de polystyrène, et éliminaient ensuite les particules de polystyrène. Par ailleurs, de nombreux travaux dont ceux de *D. Wang* [2], *T. Van Dillen* [3], *K. Kempa* [4], *W. Huang* [5] et *S. H. Park* [6] ont été réalisés sur la nanostructuration de surfaces.

Dans notre cas, sur les monocouches obtenues sur des substrats en silicium par la méthode décrite au chapitre IV, des métaux tels que le *cobalt* et le *platine* ont été évaporés par MBE à température ambiante, à la pression de 10^{-9} torr et à la vitesse $0,2 \text{ nm.s}^{-1}$. Ensuite, les échantillons ont été immergés pendant 15 minutes dans une solution aqueuse de *KOH* 6 mol.L^{-1} pour le *cobalt*, et dans une solution aqueuse de *HF* 5% pour le *platine*. Suivant la quantité de métal déposée, nous avons obtenu un réseau de plots triangulaires ou un réseau de trous. Les échantillons ont été caractérisés par Microscopie Électronique à Balayage. Dans le cas où la quantité de métal déposée n'est pas suffisante nous avons obtenu un réseau de plots métalliques, et dans le cas contraire c'est par contre un réseau de trous que nous avons obtenu.

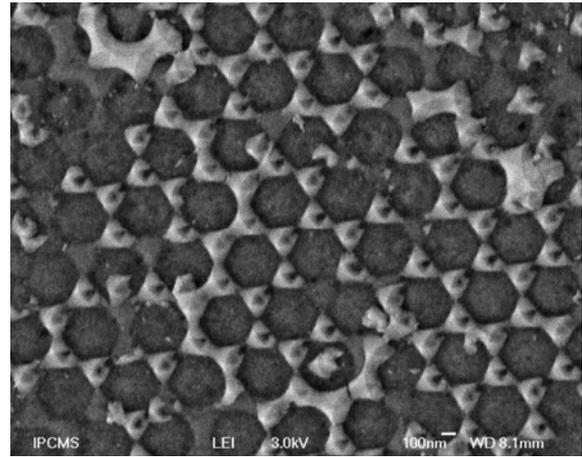
La figure V.1 présente un réseau de plots obtenu à partir des échantillons sur lesquels ont été déposés 5 nm de *cobalt* (image a) et 10 nm de *platine* (image b).

Les réseaux de trous présentés sur la figure V.2 ont été obtenus avec des échantillons sur lesquels ont été déposés 20 nm (image a) et 150 nm (image b) de platine.

Les images de la figure V.3 ont été faites sur des échantillons sur lesquels ont été évaporés 20 nm de platine et immergés pendant 15 minutes dans la solution de *HF* 5 % placée immédiatement (image a) et 10 minutes après l'immersion (image b) dans la cuve à ultrason.

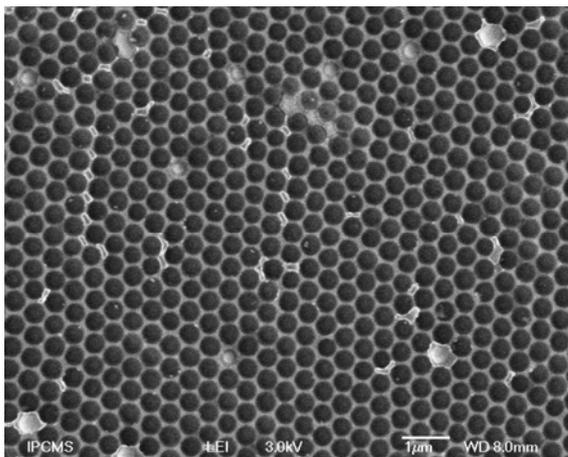


(a)

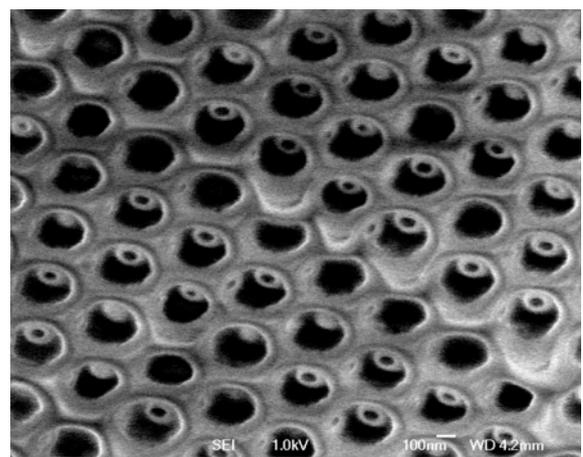


(b)

Figure V.1 : Images faites sur des échantillons sur lesquels a été évaporé : (a) 5 nm de cobalt, (b) 10 nm de platine.



(a)



(b)

Figure V.2 : Images faites sur des échantillons sur lesquels a été évaporé : (a) 20 nm et 150 nm (b) de platine.

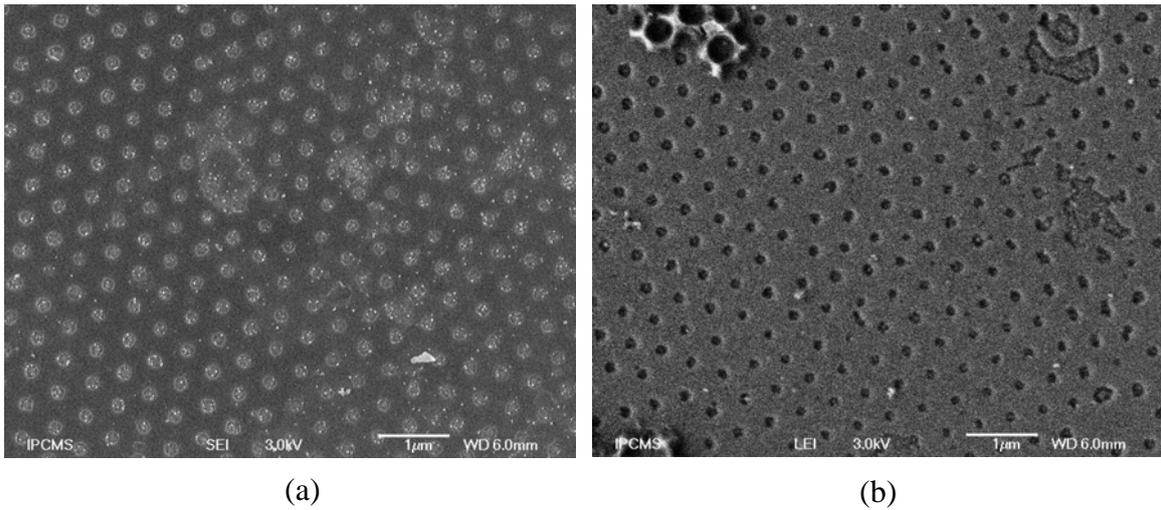


Figure V.3 : Images des échantillons sur lesquels a été évaporé 20 nm de platine et placés dans la cuve à ultrason immédiatement après (a), 10 minutes après (b).

References

- [1] J. C. Hulteen and R. P. Van Duune, *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol 13, N°3, 1553 (1995).
- [2] D. Wang and F. Caruso, *Adv. Mater.*, vol 13, N°5, 350 (2001).
- [3] T. Van Dillen, A. Van Blaaderen and A. Polman, *Materialstoday*, July/August, 40 (2004).
- [4] K. Kempa, B. Kimball, J. Rybczynski, Z.P. Huang, P.F. Wu and al., *Nano Letters*, vol 3, N° 1, 13 (2003).
- [5] W. Huang, W. Qian and M. A. El-Sayed, *Nano Letters*, vol 4, N° 9, 1741 (2004).
- [6] S. H. Park and Y. Xia, *Adv. Mater.*, vol 10, N°13, 1045 (1998).

2-D photonic crystals for distributed feedback polymer lasers

*Rodrigue Mafouana, Jean-Luc Rehspringer, Charles Hirlimann, Claude Estournes,
Kokou D. Dorkenoo**

IPCMS, UMR 7504 (CNRS, ULP) 23 rue du Lœss, BP 43, F-67034 Strasbourg cedex 2

**E-mail : kdorkeno@ipcms.u-strasbg.fr*

Applied Physics Letters, Volume 85, Numéro 19, 8 novembre 2004

Abstract

We report on an original process to design highly ordered monolayers of 2D photonic crystals made of silica nanoparticles, that can be used for the development of organic devices. We have used a photo polymerization process to incorporate a dye gain medium in the nanoparticle layers in order to achieve a laser cavity. The high spatial coherence of the deposits allows for single mode laser emission in the plane of the layer when the light excitation is orthogonal to the plane.

Since the work of *Tang* and *Van Slyke*¹ demonstrating the first electroluminescent device using organic materials as the emitting elements, numerous efforts have been made to develop lasers from solid conjugated polymer², photo polymerization materials³, or organic semiconductors^{4,5}. Efforts have also been made to lower the size of the laser devices, as well as their emission threshold^{6,7}. *Kroslov* and *co-workers*⁷, for example have developed, in the late nineties, a remarkable optical pumped waveguide and micro cavity based on vacuum-deposited thin films of small molecular weight organic semiconductor, that was tuned by changing the dye in the gain medium. *Wegmann's* group⁷ presented measurements on tunable laser emission over 65 nm from an optically pumped solid-state p-conjugated polymer blend system placed into an external cavity. They have achieved this tuneability by using a grating in the Littrow configuration which complicated their system. *Frolov et al.*⁶ have proposed a very nice configuration for photo pumped polymer lasers by using micro rings and micro disks with various diameters. In the schematic structure proposed by *Kozlov*, the challenge was to realize high carrier mobility in an organic semiconductor and to obtain a high optical confinement in the gain region under electrical excitation. On this last point, few groups^{4,8-10} have tried to develop system with two-dimensional confinement. *Riechel* and *co-workers*⁶ have developed one and two dimensional distributed feedback lasers based on mechanical embossments on polymer. *Meir's* group⁸ and others⁹⁻¹² have also achieved two-dimensional Distributed Feedback Lasers (DFB) in periodic holes lattices. Nanolithography techniques have been also used to obtain photonic crystal structures¹⁰ based on nanodisks deposition and can be considered as complementary to our results.

DFB laser emission is obtained by periodically patterning the refractive index and/or the gain inside a material. Many processes have been used to achieve this goal: interferometer setup, photolithography, mechanical embossment, photonic crystal structure, photo polymerization-induced modulation. In this letter, following *Jiang et al*¹³, we use the strong capillary forces at the meniscus between a substrate and a colloidal sol, to achieve highly ordered monolayer 2D photonic crystal structures. These structures are based on a SiO_2 nanoparticles monolayer deposited on a glass plate that can be used as a template to corrugate in a 2-dimensional manner the surface of a polymer gain medium.

Colloidal suspensions of spherical silica nanoparticles were prepared using the *Stöber* reaction by the hydrolysis and condensation of tetraethyl orthosilicate (TEOS)¹⁴. The overall reaction can be written as follows:



The starting solutions were TEOS (> 98%, *Merck-Scuchardt*), absolute ethanol for analysis (99,8%, *Carlo Erba*), ammonia solution 30% for analysis (*Carlo Erba*), 2-butanol for analysis (99%, *Riedel de Haën*) and demineralised water. The reactants were used as prepared without any purification.

The sol-gel reactions realised in basic medium using ammonia are done in polyethylene bottles. In the first bottle, TEOS and absolute ethanol are mixed together while in the second one contains 2-butanol, ammonia and demineralised water. The bottles containing reagents are put in thermostated bath at the selected temperature of reaction for about 1 hour. Then, the content of second bottle is added to the first one. The reactional mixture is stirred vigorously and replaced in thermostated bath during 30 minutes. The size and size distribution of silica particles are greatly affected by synthesis temperature, concentration of TEOS, ammonia and water while the nature of the alcoholic solvent only alter the size distribution. We have worked at temperature of 45°C, with mixture ethanol-butanol in a ratio 1:1 and the following concentrations: [TEOS] = 0,125 mol.L⁻¹, [NH₃] = 1 mol.L⁻¹, [H₂O] = 7 mol.L⁻¹. In these conditions, we obtain spherical silica nanoparticles with an average diameter estimated at 400 nm. Then, the colloidal suspension obtained is concentrated by vacuum evaporation of solvent. A monolayer of silica nanoparticles is deposited on a piece of soda-lime silicate glass slide (6*1.2 cm) using dip coating process. The substrate is rapidly introduced in the colloidal suspension whereas a low extraction speed is applied. The parameters affecting the quality of self arrangement of silica nanoparticles are: the hydrophobicity or hydrophylicity of the substrate, the extraction speed, the concentration of the colloidal suspension as well as the thermal treatment (temperature, heating rate...) applied to dry the layer^{14, 15}. Figure V.1 shows scanning electron microscope (SEM) images of the samples. The samples are “polycrystalline” with large spatial coherence lengths as can be seen on figure V.4a. A closer examination (figure V.4b) shows that the two dimensional structure is not exactly closely packed.

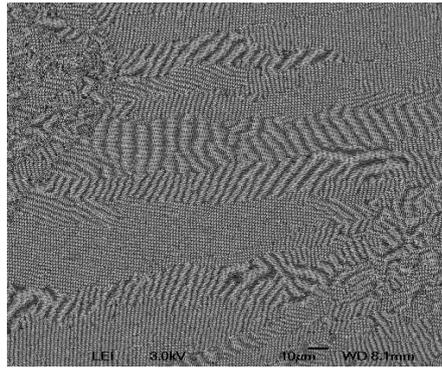


fig. 4a

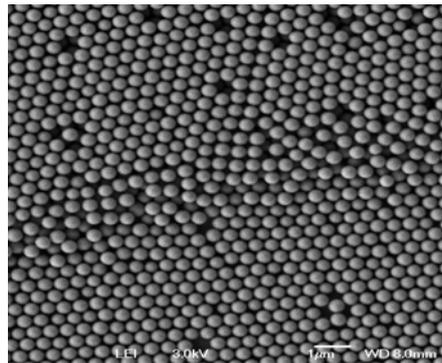


fig. 4b

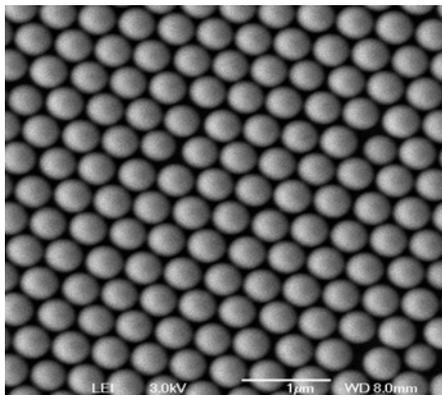


fig. 4c

Figure V.4 : 2D periodic deposit of 400 nm nanoparticles silica deposit. a) The spatial coherence depends on the region of the sample. b) Disordered region of the sample. c) Highly periodic region that allows monomode laser emission.

This high ordering of the deposits has been confirmed by a spatial Fourier transform examination of the STM picture (figure V.5). Analysis of the spatial spectrum of the deposit confirms its compact hexagonal structure and the narrowness of the Fourier transform peaks in the radial direction indicates a size dispersion of the order of 5%.

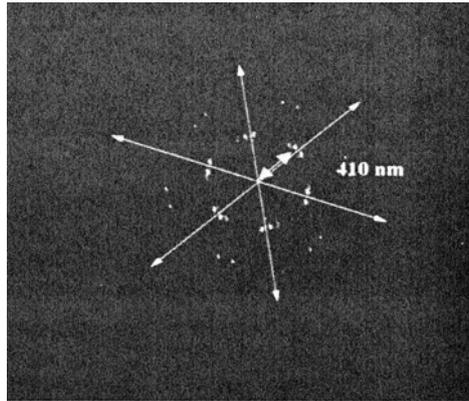


Figure V.5 : *Spatial Fourier transformed spectrum of the nanoparticle monolayer deposit. The arrows show the orthogonal vector to the laser emission grating under a 200 mm circular spot size excitation.*

We have used a photo polymerization process to deposit an active layer on top of a nano-particles layer. The guest-host system is a doped photopolymerizable resin, which consists of a sensitizer dye, eosin Y tetrabromofluorescein disodium at 0.1 wt%, a co-sensitizer, methyldiethanolamine at 5 wt%, and a multifunctional acrylate pentaerythritol triacrylate which acts as a solvent. We have added DCM to the mixture at 2wt%. A visible bulb performs the photopolymerization process. To avoid any inhibition of the polymerization process during the illumination we have put a glass plate on top of the sample. The sample at the end of a one-hour visible light polymerization sequence is about 20 μm thick and can be used as a DFB structure.

A Q-switched Nd:YAG laser (Minilase) emitting 10 ns in duration pulses at 532 nm was used to excite a sample of size $2 \times 1 \text{ cm}^2$. The excitation created a population inversion in the dye polymer, which in turn produced a laser emission in the distributed feedback structure. The output wavelength λ_0 of the DFB laser follows the Bragg condition $\lambda_0 = 2n_0\Lambda/m$, where n_0 is the refractive index of the medium at λ_0 ranging from 1.5 and 1.6, $\Lambda = 410 \text{ nm}$ is the period of the gain modulation structure equal to the size of the nanoparticles and m is the Bragg reflector order. By using the Bragg condition formula with $m = 2$, which is the order compatible with the absorption domain of the lasing dye, the lasing emission is predicted to appear between 600 and 640 nm.

The emission output of the polymer film was measured in a direction orthogonal to the direction of the exciting beam. An optical fiber was used to collect the DFB emission into a CCD-spectrometer. The spectral resolution of our set-up is about 1 nm. Two types of

excitation were explored. In order to obtain homogeneous pumping, the pump beam was focused to a diameter of ~ 0.2 mm onto the sample. In comparison with previous listed 2-D configurations,^{4,8,9} based on lithography or etching, the six equivalent directions are well defined during the fabrication of the photonic structure. In our case, the nanoparticles are self-organized. The spectrum shown on figure V.6, represents the spectral emission in one of the six equivalent directions of the hexagonal structure.. This spectrum is multimodal and as can be observed the emission in this excitation mode is strongly inhomogeneous due to the orientation disorder of the “polycrystal” excited by the beam focus. A second way of exciting the sample has been used in which the spherical lens is replaced by a cylindrical lens of focal length 5 cm in order to create a rectangular light stripe of width = 500 μm along the length on the sample (5 mm). A rotation of the cylindrical lens allowed the exploration of various orientations of the sample. Using an aperture on the incoming light beam has controlled the length of the excited volume and the material has been excited in a region with a large spatial coherence length. Excitation with a 8 mm long light stripe leads to a lasing energy threshold of 3 mJ, the emission spectrum is multimode. As shown on figure V.7 the width of the laser modes is much narrower than in the previous case due to a reducing of the orientation disorder of the excited medium. By furthermore reducing the size of the spatial region to a 5 mm long stripe the threshold reaches a value of 8 mJ because of the reducing of the gain length while the mode spectrum narrows to a constant value corresponding to a monomodal almost homogeneous emission.(see figure V.8) It is also important to notice that the size of the region used to obtain single mode laser action is very large when compared to the active region one can achieve when using etching or photolithography .

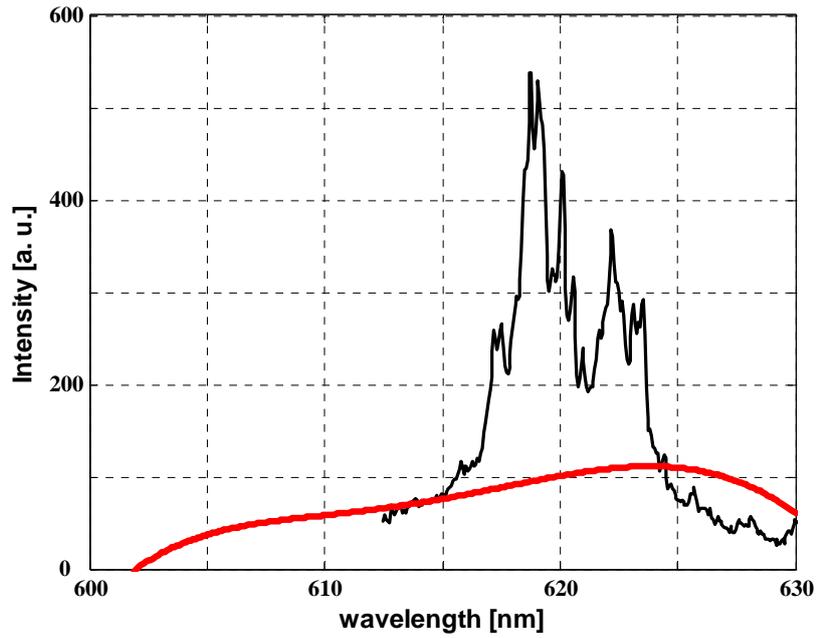


Figure V.6 : Multimode laser emission spectrum obtained in under homogeneous excitation. The spectrum is record in the six equivalent directions

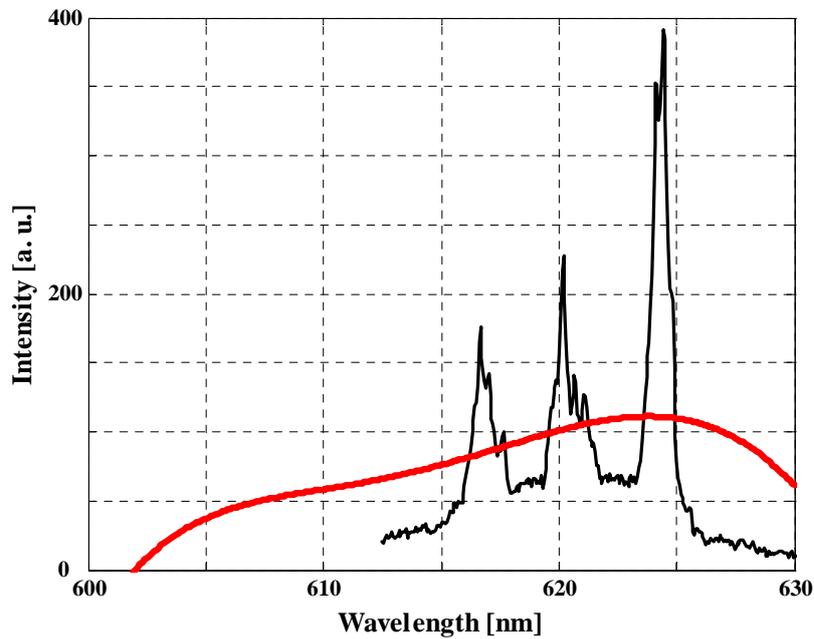


Figure V.7 : Single mode emission spectrum of the DFB laser in periodic zone obtains under a $500\ \mu\text{m}$ rectangular light stripe with 5mm length. The dashed line spectrum represents the spontaneous emission of the dyed polymer.

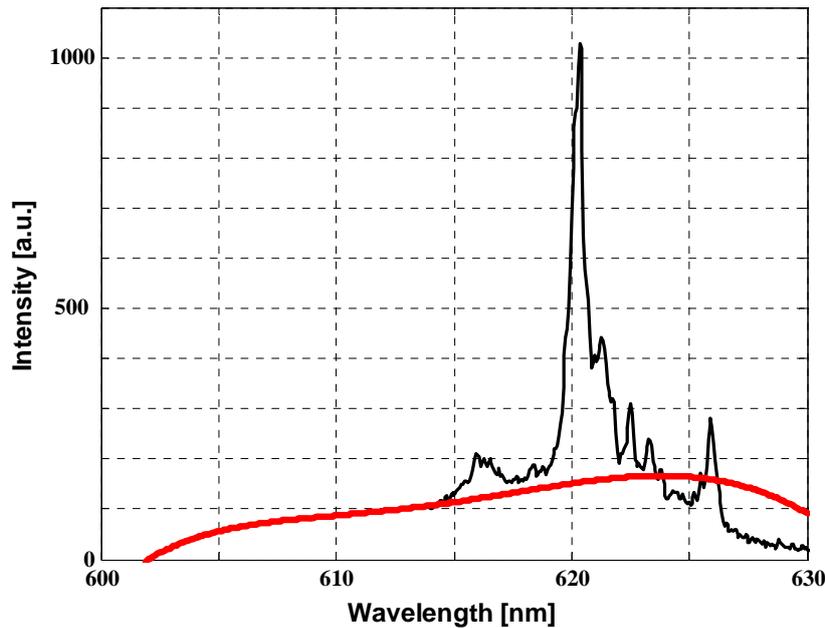


Figure V.8 : Multimode laser emission spectrum obtained in quasi periodic region on the sample by increasing the length of the rectangular light stripe to 8mm. The dashed line spectrum represents the spontaneous emission of the dyed polymer.

In summary, using 2D-synthetic-opals, we have demonstrated an easy way to produce corrugated polymer gain media that can be used for realizing 2D distributed feedback laser cavities. Obviously, the silicon dioxide used as the basis for the nano-particles monolayers used as templates is not sensitive to the solvent and reagents necessary during the process of the polymer gain media. The spatial coherence of the templates is good enough for allowing single mode operation of the produced distributed feedback lasers. Other gain media could benefit from this technique, but also the geometry is simple enough to allow the deposition of different layers, ranging from metals to semiconductors, necessary to achieve a direct electrical excitation of organic lasers.

References

1. C. W. Tang and S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 913 (1987).
2. G. Wegmann, H. Giessen, D. Hertel, RF Mahrt, *Phys. Rev. B*, 57:R4218 (1997).

3. K. D. Dorkenoo, O. Crégut, A. Fort, *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 2733 (2004).
4. S. Riechel, U. Lemmer, J. Feldmann, S. Berleb, A. G. Mückl, W. Brütting, A. Gombert, V. Wittwer, *Opt. Lett.* **26**, 593 (2001).
5. V. Bulovic, V. G. Kozlov, V. B. Khalfin, and S. R. Forrest, Transform-limited, narrow-linewidth lasing action in organic semiconductor microcavities, *Science* **279**, 553 (1998)
6. V. G. Kozlov, V. Bulovic, P. E. Burrows, M. Baldo, V. B. Khalfin, G. Parthasarathy, S. R. Forrest, Y. You, and M. E. Thompson, *J. Appl. Phys.*, **84**, 4096 (1998).
7. S. V. Frolov, A. Fujii, D. Chinn, and Z. V. Vardeny, K. Yoshino, R. V. Gregory, *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 2811 (1998).
8. M. Meier, A. Mekis, A. Dodabalapur, A. Timko, R. E. Slusher, J. D. Joannopoulos, O. Nalamasu, *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 7 (1999).
9. M. Imada, S. Noda, A. Chutinan, T. Tokuda, M. Murata, G. Sasaki, *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 316 (1999).
10. J. Stehr, J. Crewett, F. Schindler, R. Sperling, G. Von Plessen, U. Lemmer, J. M. Lupton, T. A. Klar, J. Feldmann, A. W. Holleitner, M. Forster, U. Scherf, *Adv. Mater.*, **15**, 1726 (2003).
11. S. V. Frolov, Z. V. Varderny, A. A. Zakhidov, R. H. Baughman, *Opt. Comm.* **162**, 241 (1999).
12. K. Ishikawa and T. Okubu, *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 316 (1999).
13. P. Jiang, J. F. Bertone, K. S. Huang and V. L. Colvin *Chem. Mater.* **11**, 2132 (1999).
14. W. Stöber, A Fink, E. Bohn, *J. Coll. Int. Sci.* **26**, 62 (1968) .
15. D. I. Butts, W. C. Lacourse and S. Kim, *J. of Non-Cryst. Sold.*, **100**, 514 (1988).
16. I. Strawbridge and P. F. James *Journal of Non-Crystalline Solids* **82**, 366 (1986).

SELF-CONTROLLED GROWTH AND 2D-ORDERING OF METALLIC NANOPARTICLES

B. Vigolo¹, R. Mafouana, C. Goyhenex, J. Faerber, J. Arabski, C. Hirlimann, J.-L.

Rehspringer

Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg, UMR 7504 CNRS-ULP, 23 rue du Loess, B.P. 43, 67034 Strasbourg cedex 2, France

¹*Present address: Laboratoire de Chimie du Solide Minéral, UMR 7555 CNRS-UHP, B.P. 239, 54506 Vandoeuvre-lès-Nancy, France*

Applied Physics Letters, Volume 88, 10 avril 2006

Abstract

The control of synthesis, stabilization and organization of metallic nanoparticles is one of the most active subjects in condensed matter science because of possible applications in high performance technology. A route to prepare a collection of ordered nanoparticles in large quantities consists in using the original combination of soft chemistry and surface science. A metal thin film deposited onto a self-assembled 2D silica beads array can restructure through annealing. Pure metallic nanoparticles do form in an ordered array offering the opportunity of studying properties of an individual nanoparticle thanks to a natural amplifier effect.

The preparation of metallic nanoparticles in a controlled way is of great interest in materials science and in various fields of applications such as electronics or spintronics¹, biotechnology², high-density magnetic recording media³⁻⁵, sensors⁶ and catalysis⁷. The synthesis of perfectly identical and ordered nanoparticles in large quantities stands for the ultimate challenge. A route to an optimal control of the shape, size and ordering of nanoparticles is based on the combination of solid state science and soft chemistry.

In this context, we present a novel approach leading to a collection of well-defined and 2D-ordered crystallites of metal. The originality of the process comes from the template we use: a hexagonal 2D ordered silicon oxide beads array. Obtained metallic particles are then confined in a 2D space over several tens of microns. We propose a simple and comprehensive scenario based on surface energy discussion describing the metal restructuring during annealing of an initial deposited film. As a result, a collection of 2D-ordered, well-defined and completely self-controlled grown metallic nanoparticles can be prepared in large quantities.

The first step of the process is the preparation of the template by self-assembling silica beads in a 2D ordered array. Highly monodispersed 420 nm-diameter silica beads were prepared using a base-catalyzed hydrolysis and condensation of orthosilicate in alcohol and ammonia enriched medium.^{8,9} In a homemade automaton, a substrate (silicon wafer covered by a silica layer) is immersed in an aqueous bead dispersion and vertically pulled out of the solution at a controlled rate (11 mm/min). During the vertical extraction of the substrate the beads experience a Langmuir-Blodgett-like process in the wetting meniscus between the substrate and the colloidal suspension.¹⁰ They feel capillary forces that squeeze them together in a compact manner. Light drying and calcination in air at 400°C, leave them packed together in a 2D hexagonal lattice monolayer extended over several mm and exhibiting stacking faults separating 10-micron large regularly packed domains. The sample is introduced in an ultra high vacuum (UHV) chamber (1.10^{-9} hPa) where nickel is evaporated perpendicularly to the substrate using a molecular beam epitaxy technique (MBE) at room temperature. The sample, after a transportation inside a pressure and gas controlled chamber (from 1.10^{-9} hPa to 16 hPa), is first outgazed up to 200°C under UHV (10^{-8} hPa) to remove any residual solvent. Then hydrogen is introduced by a mass flow controller at 100 sccm and the pressure is stabilized at 16 hPa. In the latter conditions, the sample is maintained at 700°C

during 15 min. Thanks to this overall treatment procedure, the purity of the metallic particles is unaltered.¹¹

The general temperature dependent behavior of metallic deposits on oxide substrates is well known.¹² Starting from a continuous metallic film, annealing leads to a fragmentation due to stress effects coming from the difference in thermal expansion coefficients between metal and oxide and further favored by the presence of hydrogen.¹³ Moreover, wetting criteria from surface energies γ , $\gamma_{\text{SiO}_2} \ll \gamma_{\text{Ni}}$,¹⁴ favors a 3D restructuring of the metal onto the oxide surface. As can be seen on the Scanning Electron Microscopy (SEM) images of the Figure 1, this mechanism leads to the self-formation of nanoparticles. We propose a comprehensive scenario, schematized in Figure 2, for the stepwise metal organization onto the SiO_2 surface.

The specificity of our system lies in the geometry of the accessible hemisphere of an oxide bead; furthermore, the use of silica avoids the commonly observed collapse of the template in the case of polymers. According to the radial symmetry of a bead, the thickness of deposited metal continuously decreases from the pole to the equatorial zone (Figure 2a). After fragmentation and agglomeration processes (Figure 2b and 2c), the largest particles have a higher probability to form close to the pole and their mean size tends to decrease towards the equator.

In the next step, numerous small particles disappear feeding the largest nearest ones in a ripening phenomenon. Two processes are likely to occur at that point. In a first one, particles can migrate over the surface, collide with the other ones, and coalesce. In the second one, growing of the particles occurs by Ostwald ripening in which the system evolves in a way that minimizes its interfacial area by inducing a solute flow from the smallest particles towards the largest ones.¹⁵ At this stage, our experiments do not allow to estimate the balance between the two processes. However, coalescence seems to become the dominant process at the end of the particle agglomeration (Figures 2d and 2e) as seen on the SEM micrograph of Figure 3 showing particles joining together at the pole of the beads. It is however difficult to conclude on the occurrence of both static and dynamic coalescence. Nevertheless, a serious argument for possibility of dynamic coalescence comes from an increase in atomic mobility upon heating leading to a strong dewetting of the film. As the contact surface becomes small enough, even the largest particles become probably able to move and further coalesce.

The coarsening phenomenon leaves a large free area around the biggest particles standing at the pole but it is blocked before every metal atom has joined the largest particle. Near the equator, where the film is the thinnest, the agglomeration process is considerably slowed down leading to the persistence of small particles of less than 20 nm large. We

attribute this slowing down to a strong kinetic limitation due to the roughness of the sphere surface, small particles remaining trapped due to an anchorage in the rough part of the surface (Figure 2e).

Finally, the particles isolated at the pole are much larger with a mean size of 200 nm. On a macroscopic scale, as seen on Figure 1, these isolated nanoparticles are stabilized in a perfectly ordered 2D array.

A closer examination of the shape of the particles reveals that a non-negligible amount of them are faceted (Figure 4), this faceting being the ultimate step of the agglomeration process (see Figure 2f) and the guarantee of their good crystallinity. They exhibit mainly triangular and square facets characteristic of crystallization in the face centered cubic (fcc) structure. The achievement of a unique shape in the overall sample is prevented by the kinetic freezing towards equilibrium. Most of the particles are multiply twinned or irregular because the coalescence regime has been frozen leaving metastable morphologies. Even so one observes some truncated octahedra (see Figure 4a) that can be related to the expected equilibrium shape of a fcc crystallite exhibiting the faces with the lowest surface energies, (100) and (111) faces.¹⁶ The visible truncation at the base of the octahedron is related to the adhesion energy for supported the crystallite (Wulff-Kaischew construction¹⁷). In our case, the particles have a very small contact area with the substrate characteristic of a very small adhesion energy. In addition, the cluster shape may also be modified by the adsorption of H₂ which is known to change the surface energy anisotropy.^{12,16}

In conclusion this work reports on a new and original approach leading to the stabilization of pure nickel crystals. Isolated 200 nm-diameter particles are ordered in a hexagonal 2D array and a second family of smaller particles remains trapped at the equator, in the roughness of the silica spheres. The 3D-structuration of the initial metallic film can be described by a simple and comprehensive scenario for the ripening phenomena. We stress that this well-defined system is ideal for studying physical properties, like catalysis or magnetism for example, with the benefit of a statistical effect because of the replication of non-interacting single sized-objects in a regularly spaced network.

Acknowledgements. The authors would like to thank François Le Normand and the French Government RMNT project for technical and financial support. The authors would like to thank Pascale Launois and Claude Estournes for fruitful discussions, Jean-Paul Hoessler and Jeannot Stoll for technical support.

References

- 1 A. H. MacDonald, P. Schiffer, N. Samarth, *Nature Materials* **4**, 195 (2005).
- 2 M. Sarikaya, C. Tamerler, A. K.-Y. Jen, K. Schulten, F. Baneyx, *Nature Materials* **2**, 577 (2003).
- 3 H. Zeng, J. Li, J. P. Liu, Z. L. Wang, S. Sun, *Nature* **420**, 395 (2002).
- 4 F. Dumestre, B. Chaudret, C. Amiens, P. Renaud, P. Fejes, *Science* **303**, 821 (2004).
- 5 V. F. Funes, P. Gorostiza, D. M. Aruguete, N. G. Bastus, A. P. Alivisatos, *Nature Materials* **3**, 263 (2004).
- 6 D. Grosso, C. Boissière, B. Smarsly, T. Brezesinski, N. Pinna, P. A. Albouy, H. Amenitsch, M. Antonietti, C. Sanchez, *Nature Materials* **3**, 787 (2004).
- 7 G. A. Somorjai, Y. G. Borodko, *Research, Catalysis Letters* **76**, 1-5 (2001).
- 8 P. Jiang, J. F. Bertone, K. S. Hwang, V. L. Colvin, *Chem. Mater.* **11**, 2132 (1999).
- 9 R. Mafouana, J.-L. Rehspringer, C. Hirlimann, C. Estournes, K. D. Dorkenoo, *Applied Physics Letters* **85**, 4278 (2004).
- 10 J. D. Joannopoulos, *Nature* **414**, 257 (2001).
- 11 Results recently obtained using X-ray Magnetic Circular Dichroism experiments have shown that they keep their magnetic character.
- 12 C. R. Henry, *Surf. Sci. Rep.* **31**, 231 (1998) and refs therein.
- 13 M. Wen, X.-J. Xu, Y. Omura, S. Fukuyama, K. Yokogawa, *Computational Materials Science* **30**, 202 (2004).

14 $\gamma_{\text{SiO}_2} = 1.86 \text{ J/m}^2$ and $\gamma_{\text{Ni}} = 2.4 \text{ J/m}^2$

15 M. Z. Allang, L. C. Feldman, M. H. Grabow, Surf. Sci. Rep. **16**, 377 (1992).

16 R. Shi, Phys. Rev. B. **36**, 9068 (1987).

17 W.L. Winterbottom, Acta Metall. **15**, 303 (1967).

Figure 1 Scanning electron microscopy pictures of ordered nickel particles formed onto a 2D-hexagonal network of silica beads. The observation tilt angle is 45° . **a**, Wide view of the hexagonal array of silica beads deposited on a silicon wafer. The scale bar length is 1 micron. **b**, A closer look at a 5 times higher magnification shows a population of 200 nm large metallic nanoparticles deposited on top of the beads and more than 10-times smaller ones located close to the equator. The scale bar length is 100 nm.

Figure 2 Sketch of the scenario for the 3D-growth of nanometric metallic particles on a silica bead during annealing. The scenario is divided in six steps. **a**, deposit at room temperature of a Ni film, which covers the upper hemisphere of the bead. **b**, under thermal stress, the film fragments in islands. **c**, 3D agglomeration leading to a wide size-distribution of particles. **d**, ripening phenomena favoring the agglomeration of the metal particles in larger particles. **e**, these particles finally coalesce. **f**, self-diffusion of metallic atoms leading to faceting.

Figure 3 Scanning electron microscopy picture of a sample before the end of the agglomeration process. The observation tilt angle is 45° . The white circles point out metallic particles joining at the pole during the coalescence phenomenon. The scale bar length is 100 nm.

Figure 4 Scanning electron microscopy pictures of nickel particles of the same sample after the agglomeration process. The observation tilt angle is 10° . Each particle of the two pictures at the top of the beads exhibits a clear faceting. On picture **4a**, a truncated octahedral shape for nickel particles is pointed at using a white arrow. The scale bars lengths are 100 nm.

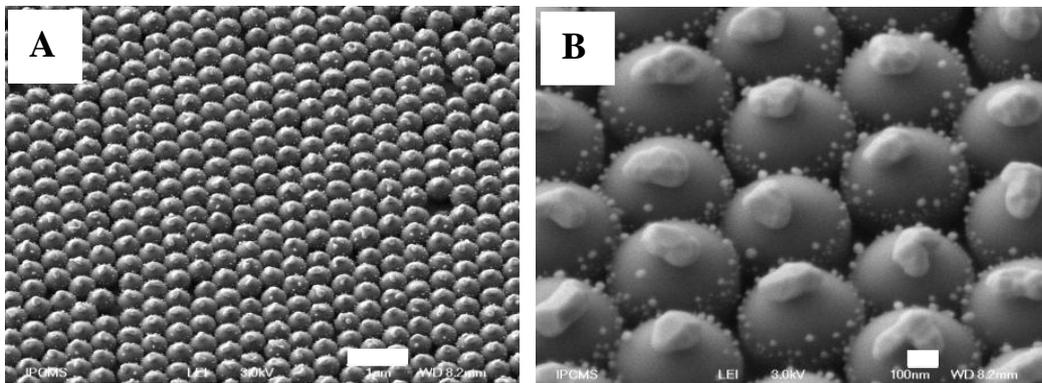


Figure 1

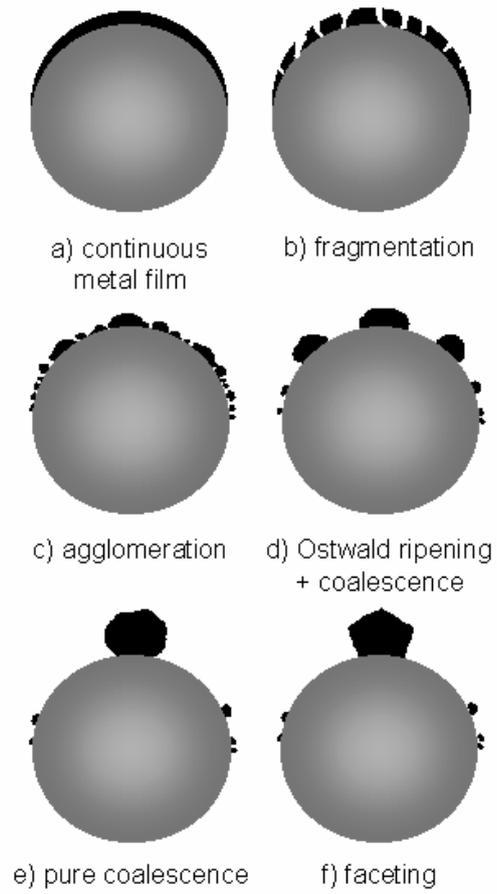


Figure 2

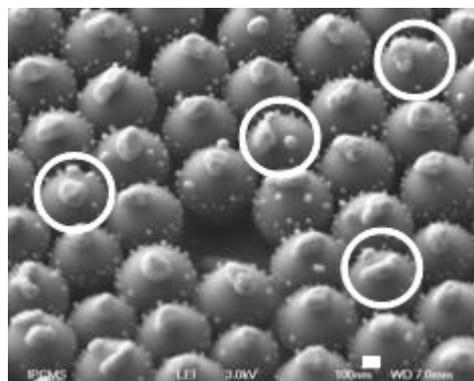


Figure 3

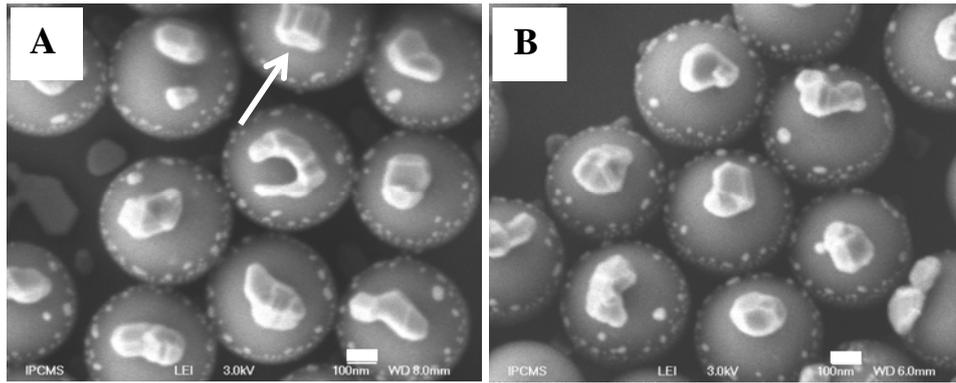


Figure 4

Conclusion

La stabilité mécanique des monocouches de billes de silice a rendu possible la réalisation d'un certain nombre d'applications.

L'utilisation de monocouches de billes de silice comme masque nous a permis d'élaborer des réseaux de plots métalliques dans le cas où la couche de métal déposée ne serait pas importante (5 – 20 nm), et de façonner des réseaux de cavités métalliques identiques si le dépôt métallique est de forte épaisseur. L'emploi de la silice, matériau stable en température, évite l'inéluctable effondrement de la structure masquante lors de l'utilisation de billes en polystyrène.

En jouant mutuellement sur la taille des particules de silice et sur la quantité de métal, on peut obtenir différents types de réseaux. Nous estimons que si le dépôt de billes (de 100 à 150 nm de diamètre) se fait sur un substrat transparent tel que le verre ou l'ITO, et que nous jouons sur la quantité d'or déposée, nous parviendrons peut être à réaliser un tamis de photon.

D'autre part, nous avons pu réaliser pour la première fois un LASER à réaction distribuée, en exploitant la périodicité des nappes auto-assemblées de particules de silice par stimulation optique du colorant placé sur et autour celles-ci. Comme la longueur d'onde de l'onde lumineuse cohérente émise est proportionnelle pas du réseau des billes de silice, en faisant varier celui-ci on peut réaliser des LASERS à réaction distribuée de différentes longueurs d'onde.

Grâce à la stabilité thermique des billes de silice, nous avons pu élaborer un réseau de plots métalliques presque identiques, monocristallin et monodomaine magnétique par recuit de couches de billes recouvertes de métal. En utilisant des métaux magnétiques et en jouant sur la quantité de métal déposé (par conséquent la taille des plots) d'une part et le diamètre des particules de silice (donc la distance entre les plots) d'autre, ceci nous ouvre des perspectives pour l'enregistrement magnétique à haute densité (études en cours).

CONCLUSION GÉNÉRALE

Dans l'optique de ce travail nous nous étions fixés deux défis.

Pour le premier, nous devions concevoir des matériaux à bandes interdites photoniques (BIP). Nous nous sommes donc proposés de fabriquer des matrices de périodicité tridimensionnelle par sédimentation et auto-assemblage de particules sphériques de silice issues de suspensions colloïdales. Le contraste d'indice entre la silice et l'air étant insuffisant pour obtenir un BIP parfait, la seconde étape devait consister à infiltrer la porosité de ces matrices hôtes par des matériaux à fort indice (*TiO₂*, *ZrO₂*, *Métaux magnétiques*, *Or*) et de dissoudre le réseau de silice sans perturber la périodicité du réseau afin de permettre ainsi l'ouverture de la bande interdite photonique dans la structure de bande.

Le second objectif consistait à élaborer des opales en déposant couches par couches des nappes de particules colloïdales (de nature et tailles différentes) tout en contrôlant la qualité des couches déposées, afin d'obtenir des méta-cristaux photoniques avec des structures ou des symétries radicalement différentes de l'hexagonal compact apparaissant naturellement dans les opales de silice.

Pour atteindre notre premier objectif, nous avons procédé en trois étapes successives : la préparation de suspensions colloïdales de silice, l'élaboration des opales et l'élaboration des opales inverses.

La préparation des suspensions colloïdales étant une étape cruciale, nous avons étudié l'influence des paramètres tels que l'ultrafiltration préalable des réactifs, l'agitation du milieu réactionnel et la quantité des réactifs sur le diamètre moyen et la distribution de taille des nanobilles de silice obtenue. Notre étude a montré que pour préparer une suspension

colloïdale, dont le diamètre moyen des particules centré à 284 nm et la distribution de taille la plus étroite possible, il est préférable de le faire à la température de 40°C avec des réactifs ultrafiltrés et en agitant le milieu réactionnel à 500 tr.min⁻¹. À cette température de réaction, la quantité des réactifs utilisés, par conséquent la surface de contact entre le mélange réactionnel et le flacon en polyéthylène, n'a pas d'influence sur la distribution de tailles des particules de silice obtenues. Nous avons par la suite étudié la stabilité de nos suspensions colloïdales en mesurant leur potentiel zêta. Cette étude a montré que le fait d'extraire la silice colloïdale du solvant alcoolique, de la chauffer à 120°C pendant au plus 30 minutes et de la remettre en suspension dans l'eau « ultra pure » contribue à améliorer la stabilité de la suspension colloïdale. D'autre part, nous avons observé qu'une étape de prématuration des deux mélanges réactionnels (flacon 1 : *TEOS-éthanol*, flacon 2 : *ammoniaque-eau-butan-2-ol*) au moins une heure avant la préparation de la suspension colloïdale contribue également à améliorer la stabilité de la suspension.

Les opales ont été élaborées par électrosédimentation (pour réduire la durée de sédimentation). Néanmoins, leurs caractérisations au MEB et à l'AFM ont montré que l'une des faces de celles-ci (celle par laquelle se termine la sédimentation) est constituée de billes de silice bien ordonnées, alors que l'autre face (celle par laquelle commence la sédimentation) est formée de billes de silice désorganisées. Elle a également montré que l'arrangement des particules de silice dans les opales est soit hexagonal compact, soit cubique à faces centrées ou un mélange de ces deux structures. La caractérisation au MET a confirmé le caractère nanoporeux de la structure interne des particules de silice synthétisées par le procédé *Stöber*. La structure interne de ces nanobilles de silice s'homogénéise progressivement avec l'augmentation de la durée du recuit. La caractérisation optique des échantillons a montré que la meilleure durée de recuit de consolidation des opales à 945°C est de 4 heures ; la diffusion des opales serait due plutôt au désordre des agrégats de silice qui les constituent que par la rugosité de surface des billes.

L'élaboration des opales inverses a été faite par deux techniques : l'infiltration pour les précurseurs d'*oxydes* et de *cobalt* et pour la *résine époxy* et l'électrodéposition essentiellement pour les métaux. De ces deux techniques, l'électrodéposition a donné les meilleurs résultats pour les méta-cristaux métalliques. Les matériaux déposés dans la porosité inter-particulaire par cette technique ne désorganisent pas l'opale et assurent une bonne interconnexion de pore à pore entre les billes de silice. Ceci conduit le matériau composite à une bonne rigidité après la dissolution de la silice par l'*acide fluorhydrique* ou par une solution de *potasse* pour le cas

du *cobalt*. Cela nous a permis d'obtenir des opales inverses d'*or* et de *cobalt*. Cette technique d'électro-infiltration, s'est montrée aussi nettement plus efficace quant au taux de remplissage de l'espace poreux inter-particulaire. Par contre la technique d'infiltration naturelle par des solutions de précurseurs et dégradation thermique de ceux-ci conduit à une déstructuration du réseau méta-cristallin. De plus, la porosité inter-particulaire de surface se colmatant rapidement avec l'augmentation du nombre de cycles d'infiltration, cela limite considérablement la quantité de matériaux à infiltrer dans l'opale. Des caractérisations magnétiques ont été menées sur les échantillons infiltrés de *cobalt*. Ainsi, compte tenu du diamètre moyen des nanobilles de silice (environ 360 nm) utilisées pour synthétiser les opales (car le volume des cavités qui existent entre les nanobilles dépend de celui-ci), les arrangements tridimensionnels de plots de cobalt obtenus sont ferromagnétiques. Ce comportement est pour une part dû à la présence de *cobalt* métallique sous forme d'agrégats de particules de taille supérieure aux tailles critiques des monodomains. On ne peut par ailleurs pas exclure une contribution due aux interactions dipolaires magnétiques entre les particules de *cobalt*.

Pour atteindre notre deuxième objectif, nous avons élaboré des films d'opales par trempage et extraction contrôlés des substrats (*verre*, *silicium* et *ITO*) dans une suspension colloïdale. Pour cela, nous avons fait varier la concentration de la suspension, la vitesse d'extraction du substrat de la suspension et l'hydrophilie des substrats. La température de chauffage des échantillons pour la stabilisation des couches ainsi que la vitesse de montée ont été maintenues constantes.

Cette étude a montré que pour déposer une monocouche de bonne qualité avec un bon pourcentage de couverture du substrat ($\geq 95\%$), il faut disposer :

- d'une suspension colloïdale de concentration comprise entre 6,5 et 9 mol.L⁻¹ pour des substrats de *verre* ou d'une suspension de concentration comprise entre 5,5 et 8 mol.L⁻¹ pour des substrats de *silicium*,
- il faut extraire les substrats de la suspension avec une vitesse de 11,5 mm.min⁻¹,
- il faut utiliser de préférence des substrats hydrophylisés par une solution de $H_2O-H_2O_2-NH_3$ (30%) (4 :3 :3) afin d'améliorer le mouillage de ceux -ci.

La qualité « cristalline » de la couche obtenue dépend également de l'évaporation du solvant et de la température de chauffage des échantillons. Une évaporation rapide du solvant accélère et force l'auto assemblage des nanobilles de silice en domaines « cristallins » plus

réduits que lorsque l'évaporation est lente. Ainsi, en jouant sur ces paramètres et en fixant la température de chauffage des échantillons à 200°C avec une montée en température de 0,27°C par seconde, nous avons déposé des monocouches de bonne qualité et observé leur opalescence. L'opalescence des monocouches de billes de silice est due au fait qu'elles constituent un réseau bidimensionnel qui diffracte la lumière dans le visible parce que sa périodicité est comprise entre 200 et 400 nm. Ces monocouches sont des cristaux bidimensionnels désorientés les uns par rapport aux autres. Ces cristaux bidimensionnel de symétrie hexagonale montrent une efficacité de diffraction et une coloration uniforme (liée à la non propagation des autres longueurs d'onde) homogène sur toute la surface du dépôt.

Par contre la qualité des multicouches obtenues se dégrade rapidement avec l'augmentation du nombre de couches de billes de silice. Le fait que les particules de silice de la première couche soient bien ordonnées et que la qualité va en se dégradant avec le nombre de couches, nous a amené à faire le parallèle avec une croissance en hétéro épitaxie atomique. La charge négative des particules de silice en suspension lors d'un second cycle de trempage extraction empêche les particules de se localiser à l'aplomb des trièdres de la couche primaire. Ce défaut de localisation est pense-t-on lié à l'hydrophobisation de cette couche primaire par le recuit de stabilisation. La bille de silice chargée trouve une position stable qui tient compte de deux facteurs : une surface non chargée faite de rugosité régulière et sa charge de surface qui repousse les autres billes. La répulsion électrostatique entre les billes joue ici à plein régime provoquant un remplissage lacunaire de cette couche. Ceci contribue aussi à amplifier les défauts des couches précédentes. Nous avons cependant remarqué que, sur une multicouche déposée en un seul trempage dans une suspension colloïdale très concentrée (concentration $> 9,5 \text{ mol.L}^{-1}$), les particules de silice de la couche supérieure sont aussi bien arrangées que celles d'une monocouche.

La stabilité mécanique des monocouches de billes de silice a rendu possible la réalisation d'un certain nombre d'applications.

L'utilisation de monocouches de billes de silice comme masque nous a permis d'élaborer des objets nanométriques très structurés. Dans le cas où la couche de métal déposée est de faible épaisseur nous avons pu obtenir un réseau hexagonal d'îlots métalliques triangulaires. Dans le cas où la couche de métal déposée est de forte épaisseur, la porosité inter-particulaire peut être remplie de façon à former après dissolution de la silice un réseau

de trous. En jouant mutuellement sur la taille des particules de silice et sur la quantité de métal, nous avons obtenu différents types de réseaux.

D'autre part, nous avons pu réaliser un laser à réaction distribuée, en exploitant la périodicité des particules de silice par l'excitation du colorant placé sur celles-ci. Comme la longueur d'onde du laser émis est proportionnelle au diamètre des billes de silice, en faisant varier celui-ci on peut réaliser des lasers à réaction distribuée de différentes longueurs d'onde.

Grâce à la stabilité thermique des nanobilles de silice, nous avons pu élaborer un réseau de plots métalliques presque identiques, par recuit de couches de billes recouvertes de métal. En utilisant des métaux magnétiques et en jouant sur la quantité de métal déposé (par conséquent la taille des plots) d'une part et, le diamètre des particules de silice (donc la distance entre les plots) d'autre part, on peut faire une étude de propriétés magnétiques des plots.

Bien que ce travail nous ait permis de réaliser une bonne partie de nos objectifs, dans le but d'exploiter le maximum d'applications possibles, il donne lieu aux perspectives suivantes :

- atteindre notre objectif final qui est celle d'élaborer les opales couches par couches en alternant les matériaux d'indice différents ou des particules de même nature mais de tailles différentes, afin d'obtenir des méta-cristaux photoniques ayant des symétries différentes de l'*hexagonal compact*,
- réaliser un tamis de photons en déposant une monocouche de billes de silice de diamètre compris entre 100 et 150 nm, déposée sur des substrats transparents tels que le *verre* ou l'*ITO*, et en jouant sur la quantité d'*or* déposée sur la monocouche,
- caractériser optiquement les opales inverses métalliques (*or*, *cobalt*) obtenues,
- réaliser une étude magnétique des réseaux de plots métalliques en faisant varier soit la taille des plots en jouant sur la quantité de métal déposée, soit la distance entre les plots en jouant sur la taille des particules de silice.

TECHNIQUES DE CARACTÉRISATIONS UTILISÉES

ANNEXE 1

Spectroscopie à Corrélation de photons (PCS)

Les solutions colloïdales de silice obtenues ont été caractérisées par Spectroscopie à Corrélation de Photon. Pour cela nous avons utilisé un granulomètre *Autosizer II* de marque *Malvern*. Cet appareil donne la distribution de tailles et la taille moyenne des particules présentes dans une suspension, à partir de la lumière diffusée à 90° par celles-ci. Un faisceau laser (*hélium-néon*) très stable et de faible largeur spectrale éclaire une suspension contenue dans une cuve. Comme la longueur d'onde du laser (632,8 nm) est supérieure à la dimension des particules contenues dans la suspension, la lumière subit une diffraction et une diffusion de *Mie*. Les mouvements des particules de la suspension induisent des décalages doppler des fréquences reçues par un détecteur situé à 90° de la direction d'éclairement. Les fréquences émises par les différentes billes battent dès lors entre elles donnant lieu à un signal fluctuant avec une forte amplitude. L'analyse des fluctuations de l'intensité lumineuse conduit à un coefficient de diffusion lié à la taille des particules par la relation ci-dessous. La distribution de tailles et la taille moyenne des particules sont obtenues par déconvolution.

$$D = k.T / 6.\pi.\eta.r_H \quad \text{A. 1}$$

Avec : D, le coefficient de diffusion

k, la constante de *Boltzmann*

T, la température absolue (en K)

η , la viscosité du dispersant (Pa.s)

r_H , le rayon hydrodynamique (m)

Cette technique ne permet que la mesure du diamètre hydrodynamique des particules. Cela est dû au fait que les particules en suspension sont entourées d'une sphère de solvation. Cette sphère de solvation est d'autant plus importante que les particules sont chargées et le solvant moins polaire. Dans le cas de nos solutions colloïdales, les nanobilles de silice sont chargées négativement en surface. C'est pourquoi nous avons utilisé une solution aqueuse de

chlorure de sodium $NaCl$ 10^{-3} mol.L⁻¹ pour faire les mesures au granulomètre. Bien que l'eau soit un solvant très polaire, nous avons choisi d'y ajouter du *chlorure de sodium* afin de réduire au minimum la sphère de solvation des nanobilles de silice et d'avoir un diamètre hydrodynamique plus proche du diamètre réel.

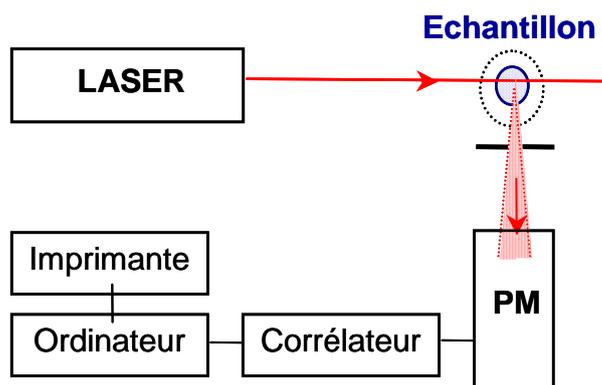


Figure A1 : Schéma de principe du granulomètre Autosizer II de marque Malvern

ANNEXE 2

Granulométrie par diffraction laser

Les particules qui doivent être mesurées sont d'abord diluées puis mises en circulation dans une cellule appropriée. Les particules éclairées par la lumière laser diffusent la lumière.

La quantité de lumière déviée et l'importance de l'angle de déviation permettent de mesurer avec précision la taille des particules. Ainsi les particules de grosse taille dévient des quantités importantes de lumière sur des angles faibles par rapport à l'axe de propagation et les petites particules au contraire dévient des quantités infimes de lumière mais sur des angles beaucoup plus larges.

La gamme des diamètres mesurables s'étend de 0,05 à 2000 microns. Les intensités reçues aux différents angles par des photodiodes en silicium sont numérisées puis analysées par calcul sur des matrices inverses.

Le résultat du calcul est représenté sous forme d'histogramme en volume et caractérisé le plus souvent par un diamètre médian, un diamètre moyen et un coefficient de variation. L'histogramme en volume peut être directement transformé en histogramme en masse, si l'on a pris soin de peser préalablement la quantité d'échantillon à diluer dans le litre de solution en circulation dans l'appareil. L'analyse est faite simultanément sur l'ensemble des particules circulant devant le faisceau laser. Elle peut être très instantanée ou continue. Basée sur un principe physique incontesté elle ne nécessite aucune calibration avant la mesure.

Il est à noter également que la théorie mathématique interprétant la lumière diffusée par l'échantillon est modélisée pour des sphères. La théorie de *Mie* est issue des équations de *Maxwell*. Cette théorie de *Mie* est très précise et représente une avancée importante dans la compréhension des phénomènes de lumière aux petits et grands angles.

En effet, auparavant et à cause des faibles capacités des premiers ordinateurs, ces phénomènes de diffusion étaient limités à la simple interprétation de la lumière diffractée que permettait la théorie de *Fraunhofer*. La théorie de *Fraunhofer* est une simplification de la théorie de *Mie* et assimile les particules à des disques plats et complètement opaques à la lumière. Ceci peut être une bonne approximation pour des oxydes métalliques ou des particules de diamètre supérieur à 30 microns mais complètement faux pour des émulsions de quelques microns ou des particules solides inférieures à 3 microns.

La théorie de *Mie* apporte une précision indispensable dans ce type d'application. En effet, la lumière laser n'est pas seulement diffractée par la particule, elle est aussi réfléchiée et diffusée. Cela signifie que le faisceau laser traversant la cellule remplie d'eau où circule l'échantillon va se propager sans déflexion jusqu'à ce qu'il rencontre une particule dont l'indice de réfraction est différent de l'indice du milieu. Changer d'indice pour le faisceau laser va créer une réfraction (ralentissement et changement d'incidence). Cette partie de lumière pénétrant dans la particule va ressortir en étant toujours soumis aux phénomènes de réflexion et réfraction dus à la différence des milieux. Cette lumière va enfin arriver sur le détecteur en ayant subi plusieurs variations dans son axe de propagation. Les angles où cette lumière diffusée est perceptible sont généralement supérieurs à 10°.

L'ancienne théorie de *Fraunhofer* interprète ces lumières diffusées comme provenant de particules de très petites tailles diffractant à des angles supérieurs à 10 degrés, alors qu'il s'agit en fait de lumière diffusée par des particules plus grosses mais transparentes.

La théorie de *Mie* nécessite de connaître les propriétés optiques des particules et du milieu. L'eau a un indice de réfraction de 1,33 ce qui signifie que la vitesse de la lumière est 1,33 fois moins rapide dans l'eau que dans l'air. L'indice de réfraction est un nombre complexe, sa partie réelle représente le rapport des vitesses de la lumière entre le milieu et la particule, sa partie imaginaire représente l'absorption du matériau.

ANNEXE 3

Zétamétrie

Lorsqu'une particule est plongée dans un liquide, l'ionisation des groupes chimiques situés en surface entraîne l'apparition d'une densité de charge de surface et d'un potentiel de surface associé. Cette apparition de charges à la surface de la particule affecte la distribution ionique dans la région inter faciale entre la particule et le liquide. En effet, les ions de même charge que la particule sont repoussés par celle-ci alors que ceux de charge opposée (contre-ions) s'accumulent à sa surface. Cela entraîne donc l'existence d'une « double couche électrostatique » autour de chaque particule. C'est-à-dire que chaque particule possède une première couche de surface (dite couche de *Stern*) compensée par une couche diffuse (dite couche de *Gouy Chapmann*). Ainsi, quand la particule se met en mouvement, sous l'effet d'un champ électrique par exemple, elle entraîne avec elle sa couche d'ions et de solvant. On appelle potentiel zêta, le potentiel électrostatique au niveau du plan de glissement qui apparaît lors du mouvement de la particule.

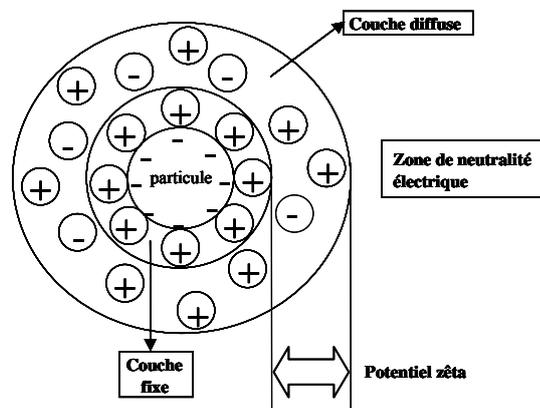


Figure A.2 : Représentation de la double couche électrique autour d'une nanoparticule de silice.

Lorsque la particule chargée est soumise au champ électrique, sa vitesse d'entraînement dans le liquide est proportionnelle à ce champ. Cette vitesse est liée au potentiel zêta par la relation suivante :

$$\vec{V} = \frac{\varepsilon \xi}{\eta} \vec{E} \quad \text{A.2}$$

Avec : \vec{V} , la vitesse de la particule

ε , la permittivité du liquide

ξ , le potentiel zêta

η , la viscosité du liquide

\vec{E} , le champ électrique

Il est possible de déterminer le potentiel zêta, connaissant l'intensité du champ électrique et la vitesse de déplacement des particules. Mais, contrairement aux autres caractéristiques physiques ou chimiques, le potentiel zêta n'est pas spécifique à la particule. Il a la particularité de varier en fonction de l'environnement. Il dépend de la nature de la charge de la particule, du pH et de la force ionique de la solution.

ANNEXE 4

Microscopie Électronique à Balayage (MEB)

Le fonctionnement du microscope électronique à balayage est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon. Ces électrons qui irradient la surface de l'échantillon pénètrent profondément dans le matériau et affectent un certain volume de celui-ci. Ce volume dépend du numéro atomique moyen de l'échantillon et de l'énergie des électrons incidents. Dans ce volume d'interaction, les électrons du faisceau vont perdre leur énergie par collisions multiples avec les atomes du matériau générant ainsi de nombreux phénomènes secondaires :

- la re-émission d'électrons et de photons,
- l'absorption d'électrons,
- le courant induit,
- les potentiels électriques,
- l'élévation de température locale,
- la vibration du réseau.

Toutes ces radiations sont produites simultanément et rendent possibles à la fois l'observation et l'analyse d'un objet choisi.

Le microscope utilisé est de type *Jeol* et possède 3 détecteurs : un d'électrons secondaires, un d'électrons rétro-diffusés et un de photons "X". Les émissions non détectées se dissipent en chaleur dans les parois de la chambre de l'échantillon ou sont mises à la terre.

Les électrons secondaires

Ils sont créés par le passage d'un électron incident près d'un atome. L'électron incident peut transmettre une partie de son énergie à un électron peu lié de la bande de conduction provoquant ainsi une ionisation par éjection de ce dernier électron. L'énergie cinétique de ce

dernier ne peut excéder 50 eV. Chaque électron incident peut créer plusieurs électrons secondaires. De part leurs faibles énergies, seuls les électrons secondaires émis proches de la surface (< 10 nm) peuvent s'échapper de l'échantillon et être recueillis par le détecteur. La moindre variation topographique va modifier la quantité d'électrons secondaires collectés.

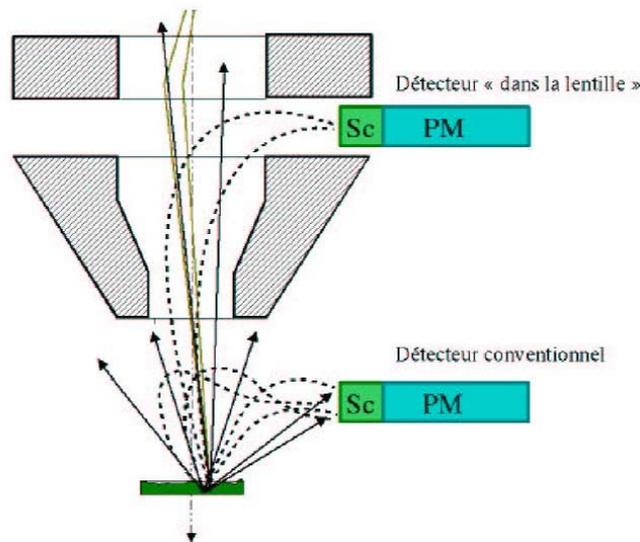


Figure A 3 : Schéma illustrant les détecteurs du MEB, les électrons secondaires (----) et les électrons rétrodiffusés (—).

Les électrons rétro-diffusés

Les électrons rétro-diffusés sont causés par la collision entre un électron incident et un atome de l'échantillon. Ce sont des électrons primaires qui ont réagi de façon élastique avec des noyaux d'atomes de l'échantillon. Ils sont dispersés dans toutes les directions avec une faible perte d'énergie.

Du fait de leur forte énergie, les électrons rétro-diffusés récupérés peuvent provenir d'une plus grande profondeur que celle des électrons secondaires. Ils ont une sensibilité topographique nettement inférieure.

Du fait de leur origine, la quantité d'électrons rétro-diffusés croît avec le numéro atomique des atomes constitutifs de la cible.

Les Rayons X (ou photons X)

L'émission d'un photon X permet à un atome ionisé sous l'impact du faisceau d'électrons, de revenir à l'état fondamental. Quand un électron d'une couche interne d'un atome a été éjecté, un électron d'une couche plus externe va combler la lacune. La différence d'énergies entre ces deux couches va provoquer l'émission d'un photon X. Les photons X possèdent une énergie caractéristique propre à chaque élément qui les a émis. Ces photons sont recueillis et classés suivant leurs énergies (EDS) ou leurs longueurs d'onde (WDS) pour donner des informations sur la composition de l'échantillon. Ils sont très pénétrants et sont émis d'une poire d'interaction de l'ordre du micron cube.

ANNEXE 5

Caractérisation par Microscopie à Force Atomique (AFM)

Les échantillons d'opales sont également caractérisés par microscopie à force atomique. C'est une technique non destructive qui ne permet qu'une analyse en surface des échantillons. Son principe repose sur le fait qu'une pointe, placée à l'extrémité d'un levier très sensible (cantilever), se déplace au voisinage ou au contact de la surface de l'échantillon à observer. Afin d'épouser le relief sondé, le cantilever fléchit sous l'effet des forces attractives ou répulsives (forces de *Van der Waals*, magnétiques, de frictions, interatomiques répulsives, capillaires, électrostatiques, etc.) agissant sur la pointe. Un faisceau laser envoyé sur la face supérieure du cantilever permet de mesurer la déflexion de la tige et ainsi de pouvoir tracer l'image de l'échantillon. L'image obtenue par AFM a une résolution atomique. La présence d'un système de rétroaction (boucle d'avertissement électronique) agissant sur le dispositif piézo-électrique, permet de maintenir constante : soit la force d'interaction pointe-surface (mode force constante), soit la hauteur z de l'échantillon (mode hauteur constante).

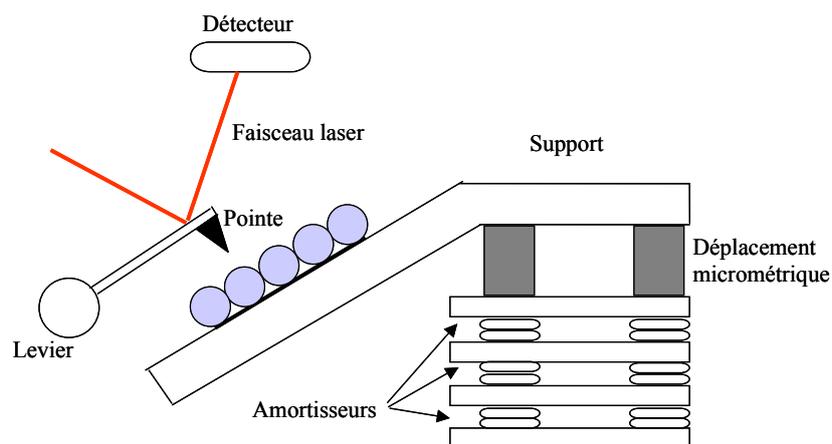


Figure A 4 : Schéma de principe du microscope à force atomique

ANNEXE 6

Caractérisation par Spectroscopie Infrarouge (FTIR)

Le spectromètre infrarouge mesure les interactions entre un rayonnement infrarouge et l'échantillon. Il s'agit du mode de vibration donné sous forme de nombre d'onde. L'échantillon absorbe une partie de ce rayonnement incident et transmet un signal qui sera analysé par un détecteur et traité mathématiquement par transformée de *Fourier*. Les échantillons ont été broyés et dispersés dans une matrice de *KBr* (1% en masse du composé environ) à température ambiante, le mélange a été pressé sous forme d'une pastille. Les spectres ont été enregistrés en mode transmittance pour une résolution de 4 cm^{-1} et un cumul de 32 balayages sur un appareil de type : *Excalibur Séries Digilab FTS 3000*.

ANNEXE 7

Caractérisation par Microscopie Électronique à Transmission (MET)

Le MET est constitué de 3 composants principaux : une colonne optique électronique, un système de vide et les éléments électroniques nécessaires (lentilles de focalisation et de déflexion du faisceau et générateur à haute tension pour la source d'électrons). Le cheminement d'électrons dans le MET est semblable à celui des rayons lumineux dans un microscope optique. Dans le MET la source de lumière est un canon à électrons. Ce faisceau d'électron est convergé à son passage dans un champ magnétique crée par un courant électrique circulant dans une bobine. Un détecteur d'électrons permet par la suite de reconstituer l'image sur un écran fluorescent. Le montage est entièrement sous vide, afin de permettre aux électrons de circuler librement sans choc avec les molécules gazeuses. Il permet aussi de supprimer l'oxydation du filament. Durant le bombardement de l'échantillon par les électrons plusieurs interactions ont lieu :

- une partie des électrons est absorbée (dépend de l'épaisseur et de la composition de l'échantillon),
- une autre partie est ralentie du fait de la composition élémentaire,
- en présence des échantillons cristallins, les électrons sont diffractés selon des orientations très distinctes dépendant de la structure cristalline,
- certains électrons venant frapper l'échantillon sont réfléchis (= électrons rétro-diffusés),
- l'échantillon peut produire des électrons secondaires. Ce sont des électrons appartenant aux atomes de l'échantillon qui sont chassés par des chocs directs ou indirects des électrons incidents,
- les électrons incidents entraînent l'émission par l'échantillon de photons (lumière),
- l'ionisation : Dans ce cas des interactions électrons-électrons, il y a une certaine probabilité d'ioniser l'atome, c'est-à-dire de chasser un des électrons. Une lacune apparaît dans une couche interne, le retour à l'état stable se fera soit par une émission radiative donnant un spectre de raies caractéristiques (fluorescence : d'autant plus

probable que l'atome est lourd), soit par émission d'un électron Auger, dans ce cas il y a réabsorption par l'atome lui-même du quantum d'énergie avec réémission d'un électron (ce phénomène est d'autant plus probable que l'atome est léger),

- Bremsstrahlung : l'énergie des électrons incidents peut aussi être dissipée par émission de photons de longueurs d'onde variables donnant un spectre continu de rayons X. Il y a déviation de la trajectoire des électrons incidents avec freinage dans le champ électromagnétique des rayons atomiques. L'intensité de ce rayonnement est proportionnelle à Z^2 et à l'énergie des électrons primaires.

ANNEXE 8

Pulvérisation cathodique (Sputtering)

C'est une technique qui est basée sur l'ionisation d'un gaz (le plasma) sous faible pression : les ions formant ce gaz sont accélérés sous l'action d'un champ électrique et vont percuter une cible constituée du matériau que l'on souhaite déposer. Ces ions lourds et énergétiques arrachent des atomes à la cible qui vont alors se condenser sur un substrat. Le substrat utilisé peut présenter une maille cristallographique proche du composé à déposer afin de permettre un dépôt épitaxial. Le substrat est maintenu à une certaine température T qui détermine la vitesse de mobilité des atomes sur la surface et contrôle donc l'arrangement. Il est également important de noter que lorsqu'on souhaite réaliser des dépôts par pulvérisation cathodique il est nécessaire de bien définir la distance cible-substrat qui régit l'énergie des atomes qui se déposent. Différentes techniques permettent de protéger les particules de l'oxydation et de contrôler la croissance, comme par exemple l'élaboration par Sputtering dans du pentane, en présence d'acide oléique [1] ou encore dans une matrice solide, par co-évaporation des deux composés, dans la mesure où ils sont non miscibles [2].

[1] C.F. KERNIZAN, K.J. KLABUNDE, C.M. SORENSEN, G.C. HADJIPANAYIS, *chem. Mater.* 2, 70, **1991**.

[2] S.A. EDLESTEIN, B.N. DAS, R.L. HOLTZ, N.C. KOON, M. RUBENSTEIN, S.A WOLF, *J. Appl. Phys.* 61, 3320, 1987.

ANNEXE 9

Rappel sur le magnétisme

Les matériaux magnétiques sont constitués de réseaux d'atomes porteurs de moments magnétiques. Dans un atome, le moment magnétique est d'origine électronique. Il est la résultante entre le moment magnétique orbital et le moment magnétique de spin. Le moment magnétique orbital résulte de la boucle de courant que représente le mouvement de l'électron sur son orbite, et le moment magnétique de spin au mouvement de l'électron sur lui-même.

Dans les matériaux magnétiques, les moments magnétiques peuvent être en interaction. Quand les interactions magnétiques existent entre les moments, il y a une compétition entre celles-ci et l'agitation thermique. Lorsqu'il y a des interactions entre les moments magnétiques, le magnétisme est dit *coopératif*.

Les matériaux qui présentent un magnétisme *non coopératif* sont *diamagnétiques* ou *paramagnétiques*. Dans les composés *diamagnétiques*, qui possèdent tous des couches électroniques complètes, la configuration électronique n'entraîne pas l'apparition de moments. Ces composés ne possèdent pas de moment magnétique permanent. Dans les composés *paramagnétiques*, dont les atomes possèdent un moment magnétique permanent, les interactions entre les moments magnétiques sont dominées par l'agitation thermique. Les composés *diamagnétiques* et *paramagnétiques* ne présentent pas d'aimantation spontanée.

Dans les matériaux qui présentent un magnétisme coopératif, les interactions magnétiques l'emportent sur l'agitation thermique. Trois cas sont possibles :

- Si les moments s'orientent parallèlement les uns aux autres, le matériau est dit *ferromagnétique*. Cette orientation peut se faire par application d'un champ magnétique. Si on coupe ce champ magnétique, le matériau conserve une aimantation rémanente M_r . Pour annuler cette aimantation, il faut appliquer au matériau un champ magnétique opposé de valeur H_c (champ coercitif).
- Quand il existe deux sous réseaux de moments dans le matériau qui s'orientent de manière antiparallèle, il peut arriver que :

- les moments des deux sous réseaux soient différents, de sorte que la résultante magnétique globale du matériau est non nulle. Dans ce cas, le matériau est dit *ferrimagnétique* et il possède un comportement magnétique proche de celui d'un matériau *ferromagnétique*.
- les moments des deux sous réseaux sont identiques, cela fait que la résultante magnétique globale est nulle. Dans ce cas, le matériau est dit *antiferromagnétique*.

Les matériaux *ferromagnétiques* et *ferrimagnétiques* présentent une aimantation spontanée en l'absence de tout champ extérieur.

Un matériau *ferromagnétique*, *ferrimagnétique* ou *antiferromagnétique* est généralement divisé en domaines magnétiques pour des raisons énergétiques. Dans ces domaines, les moments magnétiques sont orientés suivant une direction donnée qui varie d'un domaine à un autre. La surface qui sépare deux domaines est appelée *paroi de Bloch*. Sa création exige une certaine énergie et cela limite le nombre de domaines dans le matériau.

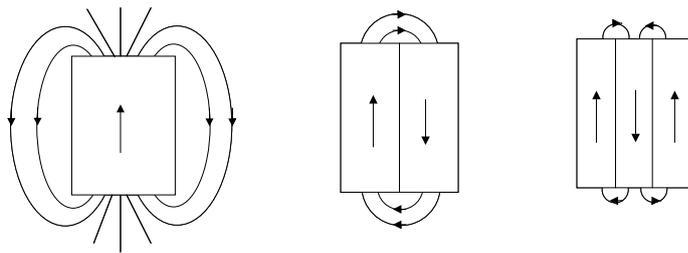


Figure A 5 : Illustration des parois de Bloch.

Cas du ferromagnétisme

Dans les matériaux *ferromagnétiques*, jusqu'à une certaine température nommée température de *Curie* (T_C), tous les moments magnétiques sont alignés de manière parallèle dans les différents domaines. La température de *Curie* du cobalt est de 1490°C . Pour une température supérieure à T_C , le matériau acquiert un comportement *paramagnétique*. Cela est dû au fait que les interactions entre les moments magnétiques ne sont plus suffisantes vis-à-vis de l'énergie d'agitation thermique pour maintenir les moments magnétiques alignés en domaines magnétiques. L'aimantation spontanée des matériaux *ferromagnétiques* augmente régulièrement avec la diminution de la température. Elle atteint ainsi sa valeur maximale à $T = 0\text{ K}$ lorsque l'agitation thermique cesse.

La susceptibilité magnétique des *ferromagnétiques* dépend fortement de la température, et devient infinie à la température de *Curie*. Elle obéit à la loi de *Curie-Weiss* :

$$\chi = \frac{C}{T - T_C} \quad \text{A.3}$$

avec $T > T_C$ et C la constante de *Curie*

Le cycle d'hystérésis d'un matériau représente sa réponse à un champ magnétique appliqué. Le cycle d'hystérésis d'un matériau *ferromagnétique* est caractérisé par la valeur de son aimantation à saturation (M_S), la valeur de son champ coercitif (H_C) et de son aimantation rémanente (M_R) (figure A. 6). L'aimantation à saturation du *cobalt* massif est de 160 uem.g^{-1} à la température ambiante. Ainsi, le cycle d'hystérésis est représentatif des propriétés magnétiques des matériaux et permet de les classer. Par exemple, à partir des cycles d'hystérésis on peut classer les matériaux *ferromagnétiques* en matériaux *ferromagnétiques doux* et *durs* (figure A. 7) suivant que le champ coercitif est faible ou fort.

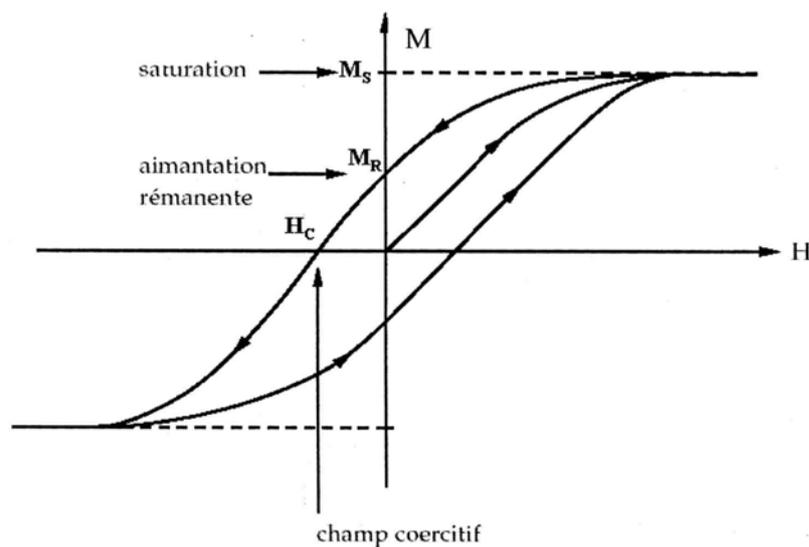


Figure A 6 : Cycle d'hystérésis d'un matériau ferromagnétique.

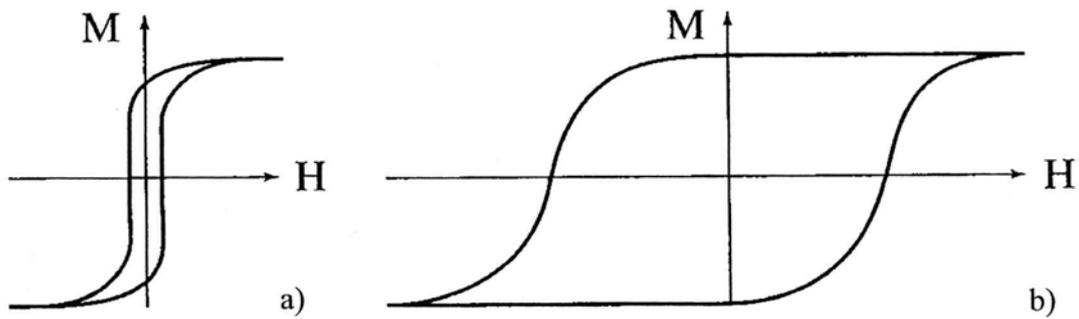


Figure A 7 : Cycles d'hystérésis des matériaux ferromagnétiques : (a) doux, (b) durs.

Cas des petites particules

La taille minimale des domaines magnétiques est limitée par l'augmentation de l'énergie associée à la formation des *parois de Bloch*. Dans une situation optimale, la perte d'énergie liée à la formation des *parois de Bloch* est compensée par le gain d'énergie associé à la formation des petits domaines magnétiques. Par conséquent, lorsque la taille d'une particule est inférieure à la taille minimale, la particule n'est plus constituée que d'un seul domaine magnétique. On parle alors de particule monodomaine. Cette taille minimale dépend de la nature du matériau, et le rayon qui lui correspond s'exprime par :

$$R_c = \frac{9\sqrt{AK}}{2\pi M_s^2} \quad \text{A.4}$$

Avec : A , la constante d'échange

K , la constante d'anisotropie,

M_s , l'aimantation à saturation

Par exemple, le rayon critique du cobalt à température ambiante est de 19,2 nm pour sa structure *hexagonal compact* et de 35 nm pour sa structure cubique à faces centrées [1].

Dans les particules monodomaines, l'action d'un champ magnétique extérieur entraîne la réorientation des moments magnétiques par rotation de ceux-ci et non pas par déplacement des *parois de Bloch*. Cela nécessite par conséquent, des champs très importants et se manifeste par un champ coercitif beaucoup plus grand que pour le matériau massif. Les

propriétés magnétiques de particules monodomaines sont très intéressantes. Elles sont utilisées pour l'enregistrement magnétique car la désaimantation spontanée est plus faible.

Pour des particules plus petites encore (de taille inférieure à la taille d'un domaine), l'aimantation peut facilement basculer d'une orientation à une autre sous l'effet de l'agitation thermique, à cause de l'abaissement de l'énergie d'anisotropie. Ce phénomène s'appelle *superparamagnétisme*. Le temps nécessaire pour que les moments magnétiques d'un ensemble de grains qui sont parallèles deviennent aléatoirement répartis est appelé temps de relaxation. C'est un paramètre important dans la compréhension du comportement d'un système *superparamagnétique*. Ainsi, dans le cas où le temps de relaxation est inférieur au temps de mesure, les spins ont le temps de se réorienter au cours de la mesure. La mesure donne donc une moyenne des orientations et le système est alors dans l'état *superparamagnétique*. Dans le cas contraire, c'est-à-dire lorsque le temps de relaxation est supérieur au temps de mesure, le système est dit bloqué. Le système sera dans un état dont les propriétés seront fortement influencées par l'état de surface des particules.

Le diamètre de transition *superparamagnétique* \rightarrow *ferromagnétique* est donné par la formule suivante :

$$D_{S \rightarrow D} = \sqrt[3]{\frac{150k_B T}{\pi K}} \quad \text{A. 5}$$

avec : k_B , est la constante de Boltzmann

T , la température

K , la constante d'anisotropie.

À partir de cette formule, on obtient le $D_{S \rightarrow F}$ du *cobalt* qui est égal 5,2 nm pour sa structure *hexagonal compact* et 9,1 nm pour sa structure *cubique à faces centrées* [1].

La figure A. 8 montre l'évolution du champ coercitif en fonction du diamètre des particules et, permet de définir les domaines *superparamagnétique* et *ferromagnétique*.

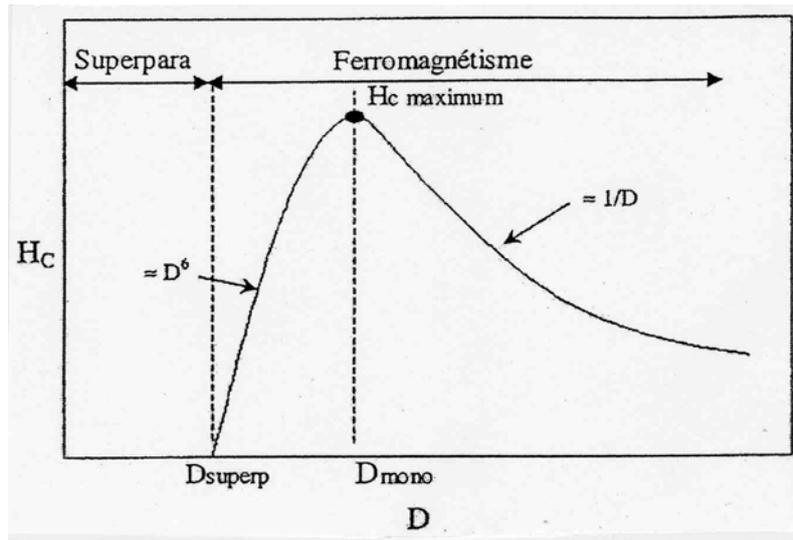


Figure A 8 : Variation du champ coercitif en fonction du diamètre de la particule.

[1] C. D'ORLEANS

“Elaboration par implantation ionique de nanoparticules de cobalt dans la silice et modifications de leurs propriétés sous irradiation d'électrons et d'ions de haute énergie”
Thèse de Doctorat, Université Louis Pasteur – Strasbourg I, France (2003)

ANNEXE 10

Mesures magnétiques - foner

C'est un magnétomètre vibrant et son principe de fonctionnement est le suivant : lorsqu'un échantillon est placé dans un champ magnétique uniforme, un moment magnétique proportionnel au produit de la susceptibilité magnétique de l'échantillon par le champ appliqué est induit dans cet échantillon. Si on donne à l'échantillon un mouvement sinusoïdal dans le champ, un signal électrique pourra être induit dans des bobines placées convenablement de part et d'autre de l'échantillon. Ce signal aura la fréquence de vibration de l'échantillon et une amplitude proportionnelle à son aimantation.

L'échantillon est fixé à l'extrémité d'une longue tige en verre solidaire d'une membrane analogue à celle d'un haut-parleur. Cette membrane vibre à une fréquence de l'ordre de 80 à 90 périodes secondes avec une amplitude de $\pm 0,5$ mm. L'échantillon baigne dans un champ uniforme. Les bobines de mesure sont fixées de part et d'autre de l'échantillon et recueillent un signal qui a la fréquence de vibration du porte échantillon et une amplitude proportionnelle à son aimantation. Il est comparé après ajustement de la phase, à un signal de référence issu du condensateur à plaques vibrantes fixé sur le haut du porte échantillon et donc de même fréquence. Après passage dans un transformateur qui délivre un signal dont l'amplitude et le signe dépendent de l'aimantation et de son sens, le signal passe dans un amplificateur et un détecteur de phase et parvient au voltmètre de mesure.

Un atténuateur de précision donne 6 gammes de 10^5 à 1, dont au moins trois sont utilisables sans problème. La précision que l'on peut espérer avec un champ de 2 teslas est de l'ordre de 1.10^{-7} uem ; ce qui suffit en général pour les corps ferromagnétiques ou fortement paramagnétiques.

Les principaux avantages sont la commodité et la rapidité des mesures, le changement rapide d'échantillons et la possibilité de tourner de degré en degré l'échantillon pour les mesures d'anisotropie.

ANNEXE 11

Mesures magnétiques - SQUID

Nous avons mesuré les aimantations de nos différents échantillons en fonction du champ appliqué, ainsi que de son orientation par rapport à la surface de l'échantillon à l'aide d'un magnétomètre à SQUID (Super Quantum Interference Device Magnetometer). Nous avons également étudié l'évolution de l'aimantation en fonction de la température pour un champ magnétique appliqué fixé.

Grâce à ce magnétomètre, nous avons pu saturer nos échantillons à des champs appliqués plus élevés, et également effectuer des mesures en température. L'appareil dont nous disposons à l'IPCMS fonctionne avec un champ magnétique statique (DC) appliqué maximal de 5 T généré par des bobines supraconductrices, et dans une gamme de températures comprises entre 2 et 400 K avec une sensibilité de 5.10^{-9} uem. Le champ magnétique oscillant, pour les mesures en champ alternatif, est entre 0 et 3 Oe avec une fréquence d'oscillation comprise 0,1 et 100 Hz.

Le SQUID est basé sur l'effet Josephson dont nous rappelons très brièvement le principe.

I. Jonction Josephson

L'effet Josephson [1] correspond à l'apparition d'un courant électrique résultant du passage, par effet tunnel, des paires d'électrons entre deux métaux supraconducteurs séparés par une mince barrière isolante. Une propriété importante de cette jonction est la variation du courant critique avec le champ magnétique appliqué.

II. Magnétomètre à SQUID

Le SQUID est donc un dispositif constitué d'un anneau supraconducteur fermé incluant une ou deux jonctions Josephson. La tension électrique mesurée entre les deux régions supraconductrices varie périodiquement avec le flux magnétique qui pénètre dans l'anneau, chaque oscillation correspondant à l'entrée ou à la sortie d'un fluxon. Le décompte des fluxons qui pénètrent dans l'anneau permet ainsi une mesure très fine du flux magnétique. Le système est composé de plusieurs éléments supraconducteurs : un solénoïde générateur d'importants champs magnétiques, des bobines de détection couplées à l'échantillon, le SQUID connecté aux bobines, et un écran cylindrique entourant le SQUID qui assure la stabilité du champ magnétique dans lequel est plongé l'échantillon. Tout le dispositif est à la température de l'hélium liquide.

II.1 Mesures en champ statique

En mode DC (champ statique), le flux magnétique est modifié par le déplacement de l'échantillon entre les bobines captrices. L'échantillon bloqué dans une paille est suspendu à l'extrémité d'une canne. Cet ensemble échantillon-paille-canne est introduit dans le compartiment échantillon centré exactement entre les bobines captrices et accroché à une unité de transport qui assure le mouvement de l'échantillon.

Afin de détecter des signaux très faibles, nous avons utilisé un système de mesure RSO (Reciprocating Sample Option). Contrairement au système DC dans lequel l'échantillon bouge pas à pas, le système RSO utilise un dispositif qui fait osciller l'échantillon.

Lors des mesures entre 2 et 400 K, l'ensemble paille- canne se dilate et l'échantillon s'écarte de la position idéale correspondant au centre des bobines. Il est donc nécessaire de centrer l'échantillon régulièrement lorsque l'on mesure l'aimantation en fonction de la température. La qualité des mesures dépend fortement de ce centrage de l'échantillon.

Le gradientmètre est composé de trois bobines coaxiales bobinées en sens alterné. Il compose, avec «une bobine « d'entrée », une boucle supraconductrice d'inductance L qui réagit à une variation de flux $\Delta\phi_{\text{ext}}$ dans le gradientmètre par un courant supraconducteur $\Delta I = -\Delta\phi_{\text{ext}}/L$. L'amplitude crête à crête de la variation du flux $\Delta\phi_{\text{ext}}$ produite par l'extraction

de l'échantillon le long de l'axe du gradientmètre est directement proportionnelle au moment magnétique à mesurer.

La variation de flux entraîne dans le SQUID une variation de flux appliqué $\Delta\phi_a$. Couplé d'autre part à un circuit radiofréquence résonant, le SQUID permet de transformer de très faibles variations de flux $\Delta\phi_a$ (bien inférieures au quantum de flux $\Delta\phi_0 = h/2e$) en d'importants signaux électriques proportionnels à $\Delta\phi_{ext}$, et donc au moment magnétique de l'échantillon. La sensibilité du dispositif est le résultat de la très forte dépendance de l'absorption de puissance radiofréquence du flux traversant la boucle SQUID.

II.2 Cycles d'hystérèse

Dans un premier temps, nous avons mesuré l'aimantation de nos échantillons en fonction du champ magnétique appliqué à 295 et 5 K. Nous avons pu appliquer le champ parallèlement ou perpendiculairement à la surface de nos échantillons en positionnant l'échantillon différemment dans la paille. Dans la plupart des cas, nous avons réalisé nos mesures en appliquant le champ magnétique dans une direction parallèle à la surface de l'échantillon. Cependant, nous avons également effectué des mesures en appliquant le champ magnétique extérieur perpendiculairement à la surface de l'échantillon.

De ces courbes, nous pouvons, tout d'abord, extraire l'aimantation à saturation. A partir de cette valeur, et connaissant l'aimantation du matériau massif ($M_{s(Co)}=161 \text{ uem.g}^{-1}$), nous avons pu déduire la quantité de métal présente dans nos échantillons.

L'aimantation mesurée résulte :

- Soit de la contribution *ferromagnétique* ou *superparamagnétique* due aux particules de *cobalt* sous forme métallique ;
- Soit de la contribution du *cobalt* qui ne serait pas sous forme métallique (forme d'oxyde, par exemple).

D'autre part, l'évolution du champ coercitif, lié à l'anisotropie magnéto-cristalline, nous renseigne sur les tailles des particules, tant qu'elles restent monodomaines.

[1] B.D. Josephson, *Phys. Lett. 1*, 251, **1962**

ANNEXE 12

Mesure de l'angle de contact

Lorsqu'une goutte de liquide est déposée sur une surface solide plane, l'angle entre la tangente à la goutte au point de contact et la surface solide est appelée angle de contact (θ). L'angle de contact rend compte de l'aptitude d'un liquide à s'étaler sur une surface et dépend des interactions entre le liquide et le solide.

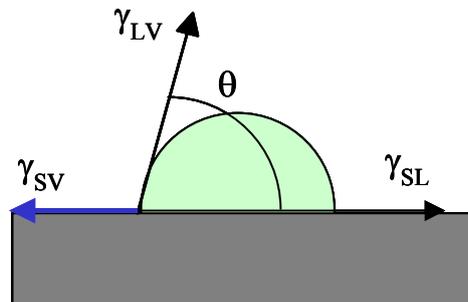


Figure A 9 : Illustration des tensions de surface qui entrent en jeu quand une goutte de liquide est déposée sur un support solide plan.

La mesure de l'angle de contact nous donne trois types d'information :

- Le caractère hydrophobe (faible énergie de surface) ou hydrophile (grande énergie de surface) de la surface lorsqu'on utilise l'eau comme liquide de mesure de l'angle de contact.
- On peut accéder à l'énergie de la surface si on utilise plusieurs liquides de référence et on discrimine les composantes polaires ou apolaires de cette énergie.
- Le renseignement sur la non-homogénéité physique (rugosité) ou chimique de la surface par la mesure de l'hystérésis entre l'angle à l'avancée de la goutte et au retrait de la goutte.

La forme d'une goutte à la surface d'un solide est régit les tensions interfaciales solide-liquide γ_{SL} , solide-vapeur γ_{SV} et liquide-vapeur γ_{LV} qui sont reliées par l'équation de Young :

$$\sigma_{SV} = \sigma_{SL} + \sigma_{LV}\cos(\theta) \quad \text{A. 6}$$

Seules γ_{LV} et θ sont mesurables, par conséquent les inconnues γ_{SL} et γ_{SV} sont estimées à partir des relations supplémentaires données dans différents modèles tels que : le modèle de Neumann, Good Van Oss et celui de Owens et Wendt.

En pratique, une goutte de liquide, en général de l'eau ultra-pure, est déposée à l'aide d'une seringue sur la surface de l'échantillon à analyser.

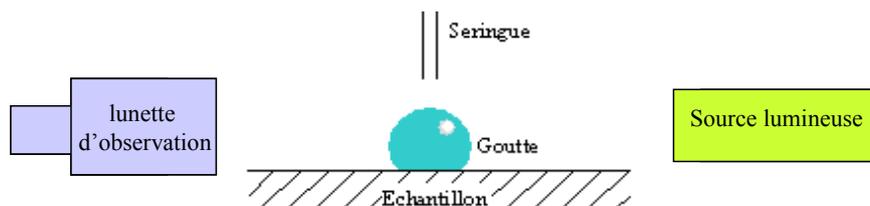


Figure A 10 : Illustration du dispositif de mesure de l'angle de contact.

Il existe deux manières de lire l'angle de contact :

- former une tangente à la goutte en déplaçant le réticule, puis lire l'angle θ (il est possible par cette méthode d'intégrer des erreurs individuelles)
- ajuster le réticule à 45° . La goutte doit toucher les deux bords du réticule. Le haut de la goutte peut être déterminé en montant la goutte vers l'axe horizontal qui doit être tangent à la goutte. Puis tourner le réticule.

Ce travail porte sur la réalisation de matériaux à bandes interdites photoniques (BIP) dans le domaine du visible à base d'opales artificielles.

La première phase que nous abordé a été l'élaboration des opales et plus particulièrement la préparation de suspensions colloïdales par la méthode de *Stöber*. Pour obtenir une auto-organisation des particules de silice de bonne qualité nous avons travaillé à l'affinement de la distribution en taille des particules de silice. Nous avons montré que pour notre dispositif opératoire il est nécessaire que les réactifs soient purifiés et thermostatés à 40°C puis que la réaction soit menée sous agitation moyenne (500 tr.min⁻¹). Les suspensions colloïdales sont stabilisées par extraction des particules et remises en suspension dans l'eau puis par chauffage à 120°C/30min. La structure interne des particules de silice montre une nanoporosité. Les opales ont été élaborées par électrosédimentation et consolidées à 950°C. Les propriétés optiques optimales, réflectivité maximale, ont été obtenues pour un recuit de 4 heures.

La deuxième partie de ce travail a porté sur l'utilisation d'opales de silice comme préforme pour infiltrer le réseau poreux et construire des opales inverses plus prometteuses en terme de matériau photonique. Nous avons infiltré les opales précédentes par des matériaux à fort indice (*TiO₂, ZrO₂, Métaux magnétiques, Or*) soit par imprégnations successives soit par électro-cristallisation. C'est la deuxième méthode qui a donné des résultats les plus satisfaisants.

La troisième partie de ce travail concerne la mise au point d'une méthode l'élaboration de cristaux photoniques par dépôt de nappes successives de particules. Des monocouches de bonnes qualités ont été obtenues avec des suspensions colloïdales contenant entre 5,5 et 9 mol.L⁻¹ de silice sous la forme de particules d'environ 300nm et une vitesse d'extraction de 11,5 mm.min⁻¹. Ces méta-cristaux bidimensionnels de symétrie hexagonale montrent une bonne efficacité de diffraction. Par contre la qualité des couches suivantes se dégrade rapidement.

La stabilité mécanique et la grande qualité de la structuration des monocouches de billes de silice sur ces substrats a rendu possible leur utilisation pour la nanostructuration 2D de plots métalliques et la réalisation d'un laser à réaction distribuée.

Mots clés : Cristaux photoniques, opale artificielle, opale inverse, suspension colloïdale, laser DFB.

This work concerns the elaboration of photonic crystal based on artificial opals in the visible range.

The first phase of the project was the development of the opals, particularly the preparation of colloid suspensions by the *Stöber* reaction. To achieve self-organization of the silica particles with a good quality, we worked on the refinement of the size distribution of the silica particles. We showed that, for our operational device, it is necessary for the reagents to be purified and moderated at 40°C then that the reaction is carried out under moderate agitation (500 tr.min⁻¹). The colloidal suspensions are stabilized by extraction of the particles and handing-over in suspension in water then by heating with 120°/30 min. The colloidal spheres internal structure shows nanoporosity. The opals were worked out by electrosedimentation and were consolidated at 950°C. The optimal optical properties, maximum reflectivity, were obtained for a 4 hours annealing.

The second part of this work consisted in using the silica opal as preforms to infiltrate the porous network and to build inverse opals more promising in term of photonic crystals. We infiltrated the previous opals with materials having a strong index (*TiO₂, ZrO₂, magnetics metals, Au*) either by successive infiltrations cycles or by electrocrystallization. The second method gave the most satisfying results.

The third part of this work is related to the development of a method to elaborate photonic crystal by depositing successive monolayers of silica particles. On a substrate good quality monolayers were obtained with colloidal suspensions containing between 5.5 and 9 M of silica in the form of particles of approximately 300 nm and a speed of extraction of 11,5 mm.min⁻¹. These two-dimensional meta-crystals of hexagonal symmetry show a good of diffraction yield. On the other hand the quality of the following layers degrades quickly.

The mechanical stability and great structure quality of the monolayer of silica balls on these substrates made possible their use for the 2D nanostructuration of metal studs and the realization of the DFB laser.

Key words : Photonics crystals, artificial opal, inverse opal, colloidal suspension, DFB laser