

Université Louis Pasteur Strasbourg

INSTITUT DE PHYSIQUE ET DE CHIMIE DES MATERIAUX DE STRASBOURG
GROUPE DES MATERIAUX INORGANIQUES



THESE DE DOCTORAT

Présentée par

STENGER Nicolas

Pour obtenir le grade de
Docteur de l'Université de Strasbourg I-Louis Pasteur
Spécialité : Physique de la matière condensée

Croissance de méta-cristaux sur des patrons en pavages de Penrose

Soutenue le 14 mars 2008
Devant le jury composé de:

M. Bernd HOENERLAGE
M. Alain DEREUX
M. Serge RAVAINÉ
M. Thomas W. EBBESEN
M. Jean-Luc Rehspringer
M. Charles Hirlimann

Pr. Univ. Louis Pasteur
Pr. Univ. de Bourgogne
Pr. Univ. de Bordeaux
Pr. Univ. Louis Pasteur
Dr. Univ. Louis Pasteur
Dr. Univ. Louis Pasteur

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

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au sein du Groupe des Matériaux Inorganiques (GMI) de l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS).

Je tiens tout particulièrement à remercier chaleureusement Jean Luc REHSPRINGER et Charles HIRLMANN, mes deux directeurs de thèse, pour leur accueil, leur encadrement et leurs conseils avisés. Je tiens surtout à les remercier pour leur soutien lors des moments délicats.

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

Je tiens à exprimer ma gratitude envers le Professeur Thomas EBBESEN, le Professeur Alain DEREUX, le Professeur Bernd HÖNERLAGE et enfin le professeur Serge RAVAINÉ pour m'avoir fait l'honneur d'être membres de mon jury.

Je voudrais bien sur remercier toutes les personnes ayant activement participé à mes travaux de recherche, sans eux cette thèse n'aurait pu être menée à bien :

- Rodrigue MAFOUANA pour m'avoir transmis son savoir sur la préparation et le dépôt des billes de silice.
- Alain CARVALHO pour m'avoir donné accès à la plateforme NanoFab. Pour ses conseils éclairés et son aide précieuse pour l'élaboration des empreintes par lithographie électronique.
- Jean-Paul HOESSLER et Jeannot STOLL pour s'être cassé la tête sur l'élaboration des deux automates grâce auxquelles nous avons pu effectuer les dépôts de billes.
- Cédric LEUVREY pour les heures passées dans le noir à effectuer des clichés de mes tapis de billes au microscope à balayage électronique.
- Bernd HÖNERLAGE et Pierre GILLIOT pour les longues discussions sur les expériences d'optiques, d'avoir pris le temps de m'écouter et de me conseiller dans ce domaine.
- Bien sur les manips d'optiques n'auraient pu être mit en place sans l'esprit pratique et l'œil expert d'Olivier CREGUT.

Le travail d'une thèse s'inscrit aussi dans la vie sociale du groupe de recherche. Je tiens donc à remercier Aziz DINIA, Serge VILMINOT, Silviu COLIS, Sylvie BEGIN, Benoit PICHON, Sylvie MAINGE, Nathalie VIART, Guillaume ROGEZ, Pierre RABU, Didier BURGER et tous les autres membres du GMI pour leur accueil, les bons moments passés ensemble et le soutien lors des moments difficiles.

J'en arrive maintenant à mes chers collègues thésards et postdocs qui pour certains d'entre eux sont devenus bien plus que de simples collègues mais des amis proches à part entière : Annabelle BERTIN, Morgan TRASSIN, Petit Nico LE HOUX, Katerina DOHNALOVA, Madeleine DISKUS, Jérôme ROESER, Arnaud DEMORTIERE, Jean Baptiste FLEURY, Emmanuel MAURAT, Toufic DAOU, Yves LE BRAS, Alfonso GARCIA MARQUEZ, Petr BRAZDA, Aude DEMESSENCE, Rodaina SAYED HASSAN, William DOBBS, Vincent VLAMINCK, Herrade CASTOR BIEBER, Matthias PAULY, Guillaume DALMAS et bien sur tous les autres que j'ai oublié de citer. Je vous remercie tous pour les bons moments partagés.

Je tiens tout naturellement à remercier chaleureusement mes amis qui en dehors du labo ont toujours été d'un soutien sans faille : Christophe DORRER, Dominique ZECHEL, Julien GEORGE, Jonathan AUMONT, Hélène CASTEBRUNET, Abdel ZIGHA, Claudine REPKA, Gaëlle ROMANI, Sophie OBZINSKI, Yann CESBRON, Tarek KHALIL et tous les autres que j'ai oublié.

Mes pensées vont naturellement vers mon père, ma mère et ma chère sœur pour m'avoir supporté et soutenu tout au long de mon évolution personnelle, professionnelle et de toujours avoir cru en moi.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I : LES QUASI-CRISTAUX	5
I.1. Préambule.	5
I.2. Introduction.....	5
I.3. Cristallographie.	6
I.4. Diffraction.....	10
I.4.1. La zone de Brillouin.	11
I.4.2. Le facteur de structure et informations sur le cristal.....	12
I.5. Les quasi-cristaux.	18
I.5.1. Les quasi-cristaux 1D.	18
I.5.2. Les quasi-cristaux 2D : le pavage de Penrose.....	20
I.5.3. Propriétés cristallographiques des pavages de Penrose.....	25
I.5.4. Les pavages d'Archimède.	31
I.6. Conclusions.....	35
CHAPITRE II : THEORIE DES MATERIAUX A BANDE INTERDITE PHOTONIQUE	37
II.1. Introduction.....	37
II.1. Analogie avec la mécanique quantique.	37
II.2. Limites de l'analogie avec électromagnétisme mécanique quantique.....	38
II.3. Dimensionnalité et symétrie.	39
II.3.1. Bandes interdites unidimensionnelle.....	41
II.3.2. Bande interdites bi et tridimensionnelles	42
II.4. Les quasi-cristaux photoniques.....	44
CHAPITRE III : METHODE D'ASSEMBLAGE	48
III.1. Introduction.....	48
III.2. L'auto-assemblage.....	49
III.3. L'assemblage dirigé.	52
III.3.1. Etat de l'art.....	52

III.3.2.	Description du modèle d'assemblage de particules par dip-coating sur empreinte. ...	55
III.4.	Description de la méthode.	56
III.5.	Conclusion.	57
CHAPITRE IV : LITHOGRAPHIE DES EMPREINTES		59
IV.1.	Introduction.....	59
IV.2.	La lithographie électronique	59
IV.2.1.	Le microscope à balayage électronique	59
IV.2.2.	Principe.....	60
IV.2.3.	Distribution des électrons dans le précurseur.	61
IV.3.	Stratégie de gravure.....	64
IV.3.1.	Les précurseurs.....	64
IV.3.2.	Forme des empreintes.....	65
IV.3.3.	Les empreintes carrées.....	65
IV.3.4.	Les empreintes d'Archimède.....	67
IV.3.5.	Les empreintes de Penrose.	68
IV.4.	Résultats et discussion.	70
IV.4.1.	Le précurseur RBnano.	70
IV.4.2.	Résultats pour le précurseur RB nano.....	72
IV.4.3.	Bilan et comportement générale	78
IV.4.4.	Résultats pour le précurseur HSQ.	81
IV.5.	Conclusions.....	88
CHAPITRE V : DEPOTS DE PARTICULES DE SILICE		89
	Introduction.....	89
V.I.	La technique de dip-coating.....	90
V.I.1.	Le dip-coating	90
V.I.2.	Dépôts de billes sans empreinte	98
V.II.	Assemblage des billes sur les empreintes	109
V.II.1.	Taux de remplissage.....	109
V.II.2.	Structures des assemblages sur les empreintes en fonction de la densité.....	112
V.II.3.	Effets de la qualité des empreintes sur les assemblages de billes.....	118
V.II.4.	Les assemblages quasi-cristallins	130

CHAPITRE VI : PROPRIETES OPTIQUES	144
VI.1. Introduction.....	144
VI.2. Montage optique.....	144
VI.3. Diffraction optique.....	147
VI.3.1. Diffraction optique sur empreinte, sans billes	147
VI.3.2. Diffraction optique sur empreinte avec dépôt de billes.	149
VI.4. Existence d’une BIP complète.	155
VI.4.1. Principe et propriétés de l’algorithme de la matrice T.....	155
VI.4.2. Résultats de la simulation.	156
VI.5. Conclusion	161
 CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	 163

APPENDICES

Appendice A	166
Appendice B	169
Appendice C	177
Appendice D	181
Appendice E.....	183
Appendice F.....	186
Appendice G	187

Introduction générale

Les matériaux méso-structurés et en particulier ceux présentant une bande interdite photonique « BIP » ou cristaux photoniques ont suscité un vif intérêt dans la communauté scientifique ces quinze dernières années. La variation périodique de l'indice de réfraction de ces matériaux leur confère des propriétés optiques très particulières. Des perspectives nouvelles dans les domaines du confinement de la lumière, des sources optiques, des systèmes micro-ondes, des lasers et des fibres optiques ou des miroirs sans perte d'énergie sont attendues. A ce jour, seul des matériaux présentant une bande interdite photonique dans le domaine des micro-ondes ont été réalisés. Pour les autres domaines de longueur d'onde, seuls des matériaux à bande interdite photonique partielle ont pu être élaborés. On utilise souvent l'acronyme de cristaux 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 propriété d'un BIP est de réfléchir totalement la lumière sans perte d'absorption ceci se traduisant par l'apparition d'une bande interdite photonique. La bande interdite photonique est d'autant plus large que le contraste d'indice de réfraction lié à l'alternance entre les matériaux qui le composent est élevé. Pour une longueur d'onde donnée, la pénétration du faisceau de lumière dans un BIP monodimensionnel est toujours possible sous certains angles. Pour avoir une bande interdite indépendante de l'angle d'incidence (bande interdite complète -BIPc), il est nécessaire que la périodicité de l'indice s'étende aux trois dimensions de l'espace et que le rapport d'indice entre les matériaux constitutifs de l'alternance soit supérieur ou égale à 2.

Cette dernière condition pose quelques problèmes quant à l'élaboration de tels matériaux pour les longueurs d'onde du visible. Structurer une matière de l'échelle de quelques centaines de nanomètres sur de grands volumes (de quelques mm^3 au cm^3), est encore aujourd'hui très difficile. On distingue deux grands axes techniques d'élaboration : les techniques « top-down » et « bottom-up ». Les premières techniques sont axées sur la modification de la matière au niveau microscopique (quelques centaines de nanomètres) par l'utilisation de machines imposantes comme le FIB (Focused heavy Ion Beam), par lithographie électronique et érosion chimique et encore bien d'autres. Leurs pouvoirs de pénétration dans des matériaux à fort indice de réfraction (GaAs...) les placent en bonne position pour obtenir des BIPc. Il faut cependant prendre en considération le coût de tels instruments et le fait que quels qu'ils soient ils ne permettent pas encore aujourd'hui de structurer la matière à 3D et sur les volumes suffisant pour réaliser des mesures optiques.

L'axe « Botom-up » part de l'élément de base, la particule, de dimension équivalente à la longueur d'onde et construit un méta-cristal en utilisant les propriétés thermodynamiques entre des particules en suspension dans un solvant. Pour structurer la matière, on joue sur des paramètres macroscopiques tels que la température, la concentration des particules, la viscosité du solvant afin de modifier les interactions entre les particules et forcer l'auto-organisation. La sédimentation de particules submicroniques de silice pour former des opales synthétiques est un exemple typique d'auto-organisation tridimensionnel de symétrie hexagonale. L'avantage de cette technique est la possibilité d'obtenir des matériaux bien organisés à 3D pour des volumes centimétriques. Cependant elle possède deux inconvénients

majeurs : les méso-structures sont préférentiellement de symétrie hexagonale avec un rapport d'indice entre la silice et l'air inter particulaire loin de la valeur optimale ($n_{\text{silice}}/n_{\text{air}}=1,44$).

Le fait que la symétrie hexagonale soit un facteur limitant vient de l'isotropie de la structure. En effet, les structures périodiques à 3D sont très anisotropes. Une variation dans l'angle d'incidence du faisceau de lumière et la structure perçue par l'onde change de pas de réseau, modifiant ainsi les propriétés de propagation de l'onde dans le milieu. Cette singularité peut être contournée en amenant le contraste d'indice à une valeur supérieure à 2. Malheureusement, les techniques « bottom-up » mettent en jeu des particules à faible indice ne permettant pas d'ouvrir la bande photonique interdite complète. Les stratégies pour apporter une solution à ce problème sont multiples : construire des méso-particules mono disperses de fort indice, remplir la porosité des opales par un matériau à fort indice ou construire des assemblages suivant des structures ordonnées beaucoup plus isotropes.

De telles structures ont été découvertes indépendamment par le mathématicien Sir Roger Penrose et dans la nature par Shechtman. Ces structures sont appelées des quasi-cristaux car celles-ci sont ordonnées comme tous les cristaux mais ils ne possèdent pas de symétrie de translation. La perte de la symétrie de translation est compensée par un haut degré de symétrie de rotation. Quand un cristal usuel ne possède pas que de symétrie de rotation d'ordre supérieur à $N=6$, un quasi-cristal n'a, a priori pas de limite $N=5, 7, 8...$

Les simulations de propagation d'ondes dans de tels matériaux montrent qu'il est possible d'avoir des BIPc pour des contrastes d'indices plus faibles.

Les techniques d'auto-assemblage étant très limitées il a paru intéressant de trouver des méthodes pour diriger les assemblages des particules sphériques de silice vers des structures quasi-cristallines. Ceci fait l'objet de ce mémoire et il présente une technique développée à l'IPCMS basée sur l'assemblage dirigé de billes mono-disperses de silice par trempage extraction dit « dip-coating ». L'idée est de marquer un substrat d'une empreinte isotrope constituant des puits de potentiels locaux amenant les particules à s'ordonner suivant une symétrie quasi cristalline. Nous ne nous sommes attachés dans ce travail qu'à l'élaboration d'assemblages bidimensionnels. La production de structures diélectriques quasi-cristallines par des méthodes « top-down » a déjà été décrit dans la littérature. Ici nous présentons le premier essai, à notre connaissance, d'élaboration de méta-quasi-cristaux par des méthodes généralement utilisées pour faire de l'auto-assemblage. Il s'agit ici d'une étude qualitative du procédé bien que nous nous soyons attachés à développer des méthodes d'analyses quantitatives (FFT, corrélations, diffraction optique) de nos assemblages pour en comprendre le processus d'assemblage. Le mémoire suivra donc la forme suivante :

- Dans le premier chapitre nous parlerons des quasi-cristaux et nous présenterons tout d'abord un bref historique de leurs découvertes. Puis nous présenterons les techniques utilisées pour produire de telles structures géométriques. Nous reviendrons ensuite sur quelques bases de cristallographie appliquées dans des cas périodiques avant d'être appliquées sur les quasi-cristaux. Ceci nous permettra de montrer que la perte de la symétrie de translation se traduit pour les quasi-cristaux par la perte de la zone de Brillouin, outil essentiel en physique des matériaux. Cependant on gagne en symétrie de rotation puisque l'on obtient des structures ayant une symétrie de rotation d'ordre 10. Nous présenterons aussi les outils nous permettant de reconnaître et d'analyser le taux d'ordre dans de telles structures.

- Dans un deuxième chapitre nous définirons ce qu'est une bande interdite photonique complète (BIPc), puis nous parlerons de l'essor de ces matériaux dans la recherche fondamentale et de leur importance croissante pour leurs applications dans le contrôle des propriétés locales du champ électromagnétique (lasers, guides d'ondes etc.). Dans ce chapitre nous montrerons ensuite que malgré la perte de la symétrie de translation, on obtient tout de même des BIP aux propriétés intéressantes et nous discuterons de la possibilité d'ouverture de BIPc. Nous présenterons aussi les différentes expériences déjà menées sur les méta-quasi-cristaux photoniques. Nous verrons que les quasi-cristaux photoniques sont de bons concurrents dans la course vers les BIPc.
- Dans le troisième chapitre nous nous baserons sur les deux premiers chapitres pour présenter plus en détail notre méthode de fabrication. Nous présenterons tout d'abord les différentes techniques employées pour assembler des particules de taille submicroniques comme la sédimentation, le dip-coating etc. Grâce à des arguments physiques nous montrerons que ces techniques ne peuvent produire que des structures périodiques compactes et qu'il est donc nécessaire d'introduire un champ de force externe influençant les particules à s'assembler vers une structure quasi-cristalline. Nous présenterons les expériences et les méthodes utilisant des empreintes lithographiées pour diriger les assemblages de particules. Nous présenterons le comportement de phase de particules soumises à un champ périodique externe ce qui nous orientera vers la manière de procéder pour que l'empreinte soit la plus efficace possible lors de l'assemblage.
- Dans le quatrième chapitre nous parlerons de la façon dont nous avons procédé pour lithographier nos empreintes de symétrie quasi-cristalline. Nous présenterons tout d'abord le fonctionnement d'un dispositif de lithographie électronique et évoquerons l'interaction du faisceau électronique avec le précurseur et le substrat. Ceci nous permettra de dégager les paramètres essentiels de marquage comme la dose électronique, la tension accélératrice, la taille du spot etc. Nous présenterons ensuite les différentes structures lithographiées : les empreintes de symétrie carrée et celles de symétrie quasi-cristalline. Nous présenterons ensuite les résultats obtenus pour différents précurseurs et paramètres de lithographie directe. Nous présenterons enfin les empreintes présentant le plus d'intérêt pour diriger l'assemblage de nos billes, c'est-à-dire les empreintes ayant la topologie la plus marquée.
- Le cinquième chapitre sera découpé en deux parties. Dans la première nous nous attacherons à présenter nos dispositifs permettant d'effectuer des dip-coating sur nos substrats. Nous présenterons leurs fonctionnements en discutant la morphologie des dépôts obtenus sur des substrats nus, sans empreintes. Nous montrerons qu'il existe deux zones de dépôt différentes. L'une présente des effets de variations de densité de bille sous l'effet du slip-stick. La deuxième montre une distribution de billes beaucoup plus homogène. Nous tenterons de donner quelques explications sur la formation de ces deux zones et des mécanismes de croissance intervenant dans chacune d'elle. Dans une deuxième partie nous présenterons les dépôts effectués sur les empreintes de symétrie carrée et quasi-cristalline. Nous montrerons que le processus d'assemblage des agrégats ressemble beaucoup à ce qui peut être observé dans la croissance de monocouches cristallines par épitaxie par jet moléculaire. Nous identifierons un

mécanisme de croissance d'amas par percolation. Nous présentons aussi quelques observations de l'influence de la topologie des empreintes sur la qualité des assemblages de billes (ordonnés, désordonnés). Ces informations nous permettront de mieux utiliser cette méthode sur les empreintes quasi-cristallines. Dans la dernière partie de ce chapitre, nous montrerons les résultats des assemblages quasi-cristallins. Nous montrerons que selon la géométrie et la topologie de l'empreinte, les assemblages de billes ont des morphologies différentes et que malgré la présence de désordre, les structures obtenues présentent toutes les caractéristiques de méta-quasi-cristaux de bonne qualité.

- Dans le cinquième et dernier chapitre nous présenterons les mesures de diffraction d'une source de lumière cohérente sur nos empreintes avec et sans le dépôt de billes. La comparaison entre les deux cas nous permet de conclure que les figures de diffraction obtenues avec les billes sont bien dues au dépôt ordonné de billes de silice assemblées avec une symétrie quasi-cristalline. Nous comparerons ensuite ces résultats de diffraction avec des simulations par matrice T. Cette comparaison nous permettra donc d'apporter quelques éléments de réponse sur la possibilité d'obtenir une BIP avec notre méthode.
- Nous concluons enfin sur l'ensemble des travaux effectués et nous présenterons en perspective une expérience qui n'a pu être menée à bien par manque de temps et de moyens et qui pourrait nous permettre de trancher quant à l'existence d'une BIPc complète dans nos assemblages de billes.

CHAPITRE I

Les quasi-cristaux

I.1. Préambule.

Ce chapitre est la pierre angulaire de ce mémoire, il y sera introduit les notions de base sur les quasi-cristaux, leur histoire, leur définition, leurs propriétés géométriques et cristallographiques.

Ces notions fondamentales seront nécessaires pour comprendre la structure des empreintes marquées par lithographie électronique (chapitre 4), des tapis de billes de silice organisées (chapitre 5) et leurs propriétés optiques (chapitre 2 et 6).

Nous commencerons tout d'abord par l'historique de la découverte des quasi-cristaux et de leurs propriétés. Ceci nous amènera dans un deuxième temps à introduire les notions fondamentales de symétrie des structures périodiques pour pouvoir comprendre en comparaison les particularités des quasi-cristaux et d'en donner une définition claire. Seront présentés dans un troisième temps les différents procédés employés pour produire de telles structures, en parallèle nous présenterons les particularités cristallographiques des pavages produits. Ces particularités serviront dans la suite de cet exposé de bases structurelles pour la caractérisation de nos tapis de billes quasi-périodiques. Seront tout naturellement abordées les méthodes informatiques pour calculer de telles structures et les méthodes d'analyse d'image pour extraire les informations cristallographiques de nos échantillons.

Il ne s'agit en aucun cas ici d'un traité exhaustif sur les propriétés cristallographiques et physiques des quasi-cristaux mais bien de présenter de façon simple et didactique les propriétés les plus remarquables de ces « étrangetés » géométriques. Nous éviterons toutes les lourdeurs mathématiques inhérentes à de telles structures, nous nous tiendrons au strict nécessaire à leur caractérisation.

I.2. Introduction.

Jusqu'à la découverte des quasi-cristaux dans des alliages métalliques en 1984 par l'équipe de Shechtman¹, les solides étaient séparés en deux groupes : les cristaux périodiques et les solides amorphes.

Les premiers se caractérisent par un arrangement périodique de leurs constituants et possèdent une symétrie de translation portant à longue distance et éventuellement des symétries de rotation. L'ensemble des ces arrangements tridimensionnels possibles se nomme les 14 réseaux de Bravais. Ces réseaux montrent les différentes façons de placer les atomes sur les nœuds d'un réseau pour que celui-ci soit périodique. Cependant, si la symétrie de translation est à longue portée, le nombre de symétries de rotation reste limité. Il n'est pas possible d'obtenir des réseaux périodiques pour des symétries de rotation d'ordre $N=5$ et $N>6$. Les cristaux sont des arrangements ordonnés d'atomes mais aux propriétés très anisotropes.

Les solides amorphes à contrario ne possèdent pas d'ordre à longue portée. La position des atomes est aléatoire, souvent le fruit d'un processus de diffusion. Ils possèdent néanmoins des propriétés physiques très isotropes.

Avec la découverte de l'équipe de Shechtman, ce schéma binaire sur les solides allait être remis en cause. En effet, le schéma de diffraction (figure1) qu'ils obtinrent pour l'alliage métallique AlMn, présentait des pics de diffraction discrets bien définis mais avec une symétrie de rotation d'ordre 5, cas impossible avec les 14 réseaux de Bravais. A partir de cet instant un nouveau groupe de solides était mis à jour, ordonnés à longue portée mais ne présentant plus de périodicité. Ces structures furent nommées quasi-cristaux car elles présentent des pics de diffraction fins et non diffus, comme ceux des cristaux, mais ne possédant pas de périodicité.

Pour caractériser de telles structures, il est donc nécessaire de revoir quelques bases de cristallographie du solide qui seront ensuite transposées au cas particulier des quasi-cristaux. Nous parlerons essentiellement des structures 2D car ce sont elles qui occuperont la majeure partie des nos travaux.

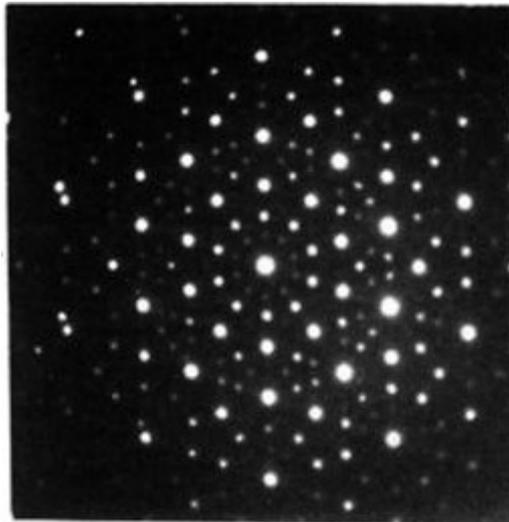


Fig1. : Schéma de diffraction d'un alliage AlMn de structure icosaédrique. On remarque que les pics sont bien définis et discrets. La symétrie de rotation est d'ordre 5 et 10 ce qui interdit un arrangement périodique de la structure.

I.3. Cristallographie.

D'un point de vue expérimental, les structures cristallines sont déterminées par diffraction de rayons X, de neutrons ou encore comme dans notre cas de photons dans les gammes de fréquence optiques. L'International Union of Crystallography définit comme cristal « tout solide possédant un diagramme de diffraction dont les composantes sont essentiellement discrètes »². Cette définition générale comprend aussi bien les cristaux

périodiques que les cristaux apériodiques. Ceci permet de séparer clairement les structures amorphes des structures ordonnées. Les premières donnant des schémas de diffraction isotropes et continus les seconds, des schémas discrets et anisotropes.

Il est donc tout à fait naturel de développer des méthodes d'analyse de nos échantillons basées sur les méthodes de diffraction. Il reste à dégager les différences fondamentales entre les cristaux périodiques et les structures quasi-cristallines pour pouvoir les distinguer quantitativement.

Ces rappels sur la cristallographie seront présentés avec des exemples bidimensionnels générés par Mathematica³. Les programmes ayant servi à produire ces structures sont présentés en appendice A. Les images sont traitées grâce au logiciel ImageJ⁴ (voir appendice B).

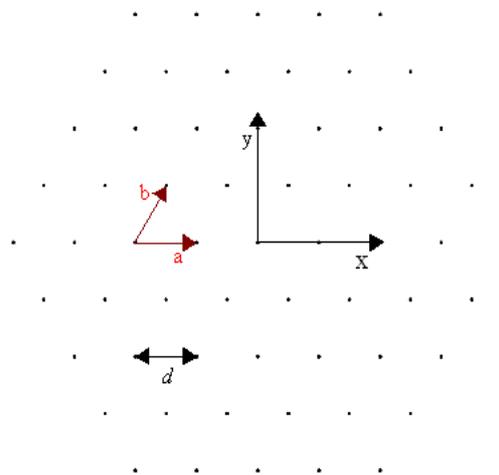


Figure2 : réseau bidimensionnel hexagonal de pas de réseau d . Sont représentés les coordonnées cartésiennes (x, y) et les vecteurs de base de la cellule élémentaire \vec{a} et \vec{b} .

Dans une structure périodique, chaque nœud du réseau possède le même environnement, tous les points sont identiques. Sur la figure 2, chaque point est entouré de six points identiques tous distants d'une distance d . Cette redondance permet de déterminer tous les points du réseau par un vecteur \vec{T} qui est une combinaison linéaire des vecteurs de base de la structure, à 3D on a:

$$\vec{T} = n_1\vec{a} + n_2\vec{b} + n_3\vec{c} \quad (2.1)$$

\vec{a} , \vec{b} et \vec{c} représentent les vecteurs de base de la structure (voir figure 2), les indices n_1, n_2, n_3 sont des nombres entiers. Le volume associé aux vecteurs de base détermine la maille élémentaire du réseau. Les angles respectifs entre ces vecteurs, leurs longueurs relatives peuvent être classifiées en 14 réseaux 3D périodiques appelés réseaux de Bravais. Ces 14 réseaux représentent les possibilités d'agencer des atomes pour obtenir un réseau périodique. A 2D, sur l'exemple de la figure 2, on a deux vecteurs de base \vec{a} et \vec{b} faisant un angle relatif

de $\pi/3$ dont les coordonnées cartésiennes respectives sont : $d(1,0)$ et $d\left(\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}\right)$. Avec d le pas du réseau.

L'application d'opérations de symétrie telle que la translation et la rotation doit laisser ces réseaux inchangés. Ces opérations permettent de caractériser quantitativement le réseau en lui attribuant des nombres qui correspondent aux paramètres de maille du réseau d pour les symétries de translation et un autre correspondant à l'ordre rotationnel de la structure. Ce nombre est défini par le dénominateur entier de 2π de l'angle nécessaire pour retrouver la structure identique à elle-même. Par exemple sur la figure 2, toute rotation d'un angle de $\pi/3 = 2\pi/6$ de l'ensemble du réseau laisse la structure inchangée. On parle alors de symétrie d'ordre 6.

Le nombre d'opérations de rotation sur les réseaux de Bravais reste néanmoins limité. En effet les symétries de rotation pour des structures périodiques est : 1, 2, 3, 4 et 6 (respectivement des rotations de : $2\pi, \pi, 2\pi/3, \pi/2, \pi/3$). Les ordres de rotation supérieurs ne donnent pas de structures périodiques comme nous le verrons plus tard.

Une structure périodique est, par définition, invariante par toute translation d'un vecteur \vec{T} . Par extension, toutes les propriétés physiques du cristal sont invariantes par translation de ce même vecteur. Soit $g(\vec{r})$ une fonction quelconque (dans notre cas c'est la fonction diélectrique $\varepsilon(\vec{r})$) définie pour chaque nœud du réseau, alors on a la propriété suivante :

$$g(\vec{r} + \vec{T}) = g(\vec{r}) \quad (2.2)$$

Cette invariance par translation implique une discrétisation de l'espace des impulsions. Le nombre de coefficients de Fourier est bien défini car pour une période donnée dans l'espace direct, lui correspondra un coefficient, un point dans l'espace réciproque. Ceci nous amène donc à définir tout naturellement le réseau réciproque du réseau direct dans l'espace de Fourier. La fonction $g(\vec{r})$ peut se décomposer en série de Fourier :

$$g(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} g_{\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \quad (2.3)$$

La somme se fait sur un ensemble discret de vecteurs du réseau réciproque \vec{G} . $g_{\vec{G}}$ est la transformée de Fourier de $g(\vec{r})$. Le vecteur du réseau réciproque permet de retrouver l'ensemble des coefficients de Fourier dans l'espace réciproque :

$$\vec{G} = v_1\vec{k} + v_2\vec{l} + v_3\vec{m} \quad (2.4)$$

Les indices v_1, v_2 et v_3 sont des nombres entiers. Les vecteurs $\vec{k}, \vec{l}, \vec{m}$ sont les vecteurs de base de l'espace réciproque. Leurs propriétés (angles relatifs, longueurs relatives) sont directement liées aux vecteurs de base du réseau direct par les relations suivantes :

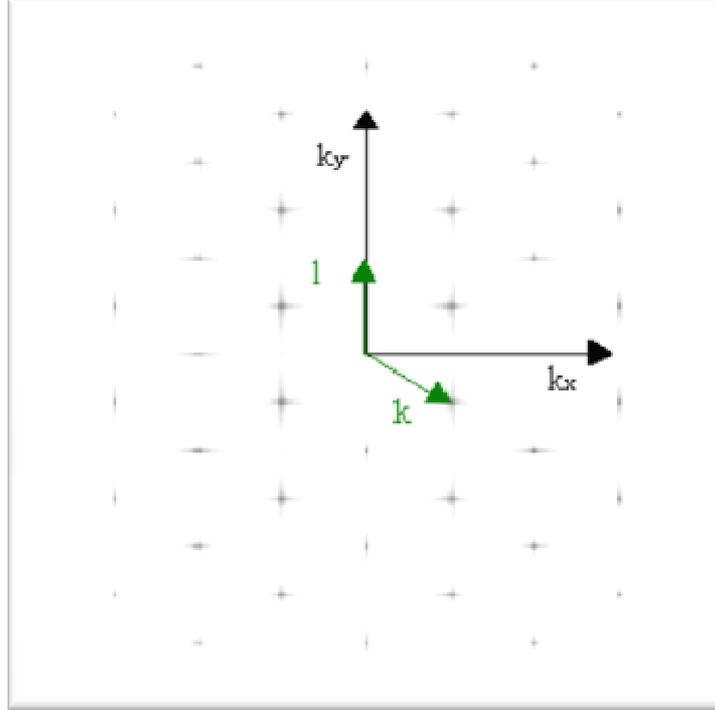


Figure 3. Image du réseau réciproque calculé à partir de la structure de l'image 2. Sont représentés en vert les vecteurs de base \vec{k} et \vec{l} .

$$\text{A 3D : } \vec{k} = 2\pi \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}}, \vec{l} = 2\pi \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}}, \vec{m} = 2\pi \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}} \quad (2.5a)$$

$$\text{A 2D: } \vec{k} = 2\pi \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}}, \vec{l} = 2\pi \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}}, \text{ avec } \vec{c} = (0,0,1), \text{ vecteur unité perpendiculaire à la surface (2.5b)}$$

Avec $\vec{k} \cdot \vec{a} = 2\pi$ et idem pour les autres vecteurs

Sur la figure 3 la transformée de Fourier 2D du réseau de l'image 2 a été calculée. La structure obtenue est elle-même périodique. On y définit donc aussi une base de vecteurs \vec{k} et \vec{l} sur laquelle on peut construire tous les vecteurs \vec{G} . On obtient, grâce aux équations (2.5b), les coordonnées suivantes par rapport à \vec{k}_x et \vec{k}_y (en vert sur la figure) : $\vec{k} = \frac{2\pi}{d} \left(1, -\frac{1}{\sqrt{3}}\right)$ et $\vec{l} = \frac{2\pi}{d} \left(0, \frac{2}{\sqrt{3}}\right)$.

A toute structure cristalline, correspondent deux réseaux : un dans l'espace réel, l'autre dans l'espace réciproque. Les figures de diffraction donnent une carte du réseau réciproque quant à l'imagerie électronique (MEB), elle donne une image du réseau direct. Les deux réseaux sont liés par les relations (2.5). Toutes rotations subies par le réseau cristallin sont répercutées dans l'espace réciproque.

I.4. Diffraction.

La structure périodique d'un cristal implique par ses propriétés de symétrie par translation et de rotation l'introduction d'un réseau réciproque lui-même périodique. Les propriétés de ce réseau ont une importance capitale dans le calcul des diffractions de rayon X, d'électrons, de photons ou de neutrons.

Depuis Bragg, nous savons qu'il y a diffraction de l'onde à condition d'avoir une interférence constructive entre les rayons diffusés par deux plans successifs séparés par une distance d (voir figure 2). La différence de marche entre les deux rayons doit être un nombre entier de la longueur d'onde. Ceci nous donne l'expression suivante :

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad (2.6)$$

Où λ représente la longueur d'onde de l'onde incidente, θ l'angle d'incidence de l'onde et n est un entier. Cette relation simple peut en fait se déduire de la théorie de la diffraction d'une onde électromagnétique par un solide cristallin. Le but est de déterminer ce qui se passe lorsqu'une onde électromagnétique, dans notre cas, vient frapper la surface d'un solide composé de sphères diélectriques ordonnées périodiquement.

Considérons tout d'abord un solide 3D (voir figure 2) présumé infini par rapport à la taille du faisceau incident et composé de sphères diélectrique. Une onde plane $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ incidente vient frapper une partie du solide cristallin étudié, une onde plane $e^{i\vec{k}'\cdot\vec{r}}$ est diffractée et repart dans l'autre sens. On considère ici un processus élastique, il y a donc conservation du vecteur d'onde entre l'onde incidente et l'onde diffractée $|\vec{k}| = |\vec{k}'|$. Une partie du faisceau (un rayon) frappe l'échantillon au point d'origine O, un autre vient frapper celui-ci à une distance \vec{r} du premier. Quelles sont les conditions pour que le rayon diffusé au point O et le rayon diffusé à une distance \vec{r} de l'origine, interfèrent de façon constructive pour qu'il y ait diffraction de l'onde ?

Pour qu'il y ait interférence constructive, il est nécessaire que la différence de phase entre les deux rayons soit un multiple entier de 2π . La différence de phase entre les deux points pour le rayon incident est $\vec{k} \cdot \vec{r}$ et de $-\vec{k}' \cdot \vec{r}$ pour l'onde diffractée. On obtient donc une différence de phase totale entre l'onde incidente et l'onde diffractée de $(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{r}$. L'onde diffusée a un facteur de phase de $e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot\vec{r}}$ par rapport à l'onde incidente. La condition de diffraction va donc dépendre directement de la différence entre les deux vecteurs d'onde $(\vec{k} - \vec{k}')$.

Pour un solide composé d'une structure diélectrique $\varepsilon(\vec{r})$, l'amplitude totale de l'onde électromagnétique est donc donnée par l'équation suivante :

$$F = \int dV \varepsilon(\vec{r}) e^{i(\vec{\Delta k})\cdot\vec{r}} \quad (2.7)$$

$$\text{Où } \vec{\Delta k} = \vec{k} - \vec{k}' \quad (2.8)$$

On intègre ici sur l'ensemble du volume V de l'échantillon. Si la variation de la fonction diélectrique est périodique alors il est aussi possible de la décomposer en série de Fourier comme l'équation (2.3), on obtient alors :

$$F = \sum_{\vec{G}} \int dV \varepsilon_{\vec{G}} e^{i(\vec{G}-\vec{k})\cdot\vec{r}} \quad (2.9)$$

Cette fonction est nulle lorsque \vec{G} et \vec{k} sont différents. On en déduit la condition de diffraction qui est une généralisation de la loi de Bragg :

$$\vec{k} = \vec{G} \quad (2.10)$$

Cette relation montre que la différence entre l'onde incidente et l'onde réfléchie est égale au vecteur du réseau réciproque. Il y a donc une condition claire qui détermine le transfert d'impulsion entre l'onde incidente et l'onde diffractée et qui est directement liée à la géométrie de la structure cristalline.

Comme souligné plus haut, lors d'une diffusion élastique, nous avons conservation de l'impulsion entre les deux ondes. Nous avons donc $k^2 = k'^2$ et l'équation (2.10) peut donc se réécrire :

$$(\vec{k} + \vec{G})^2 = k^2 \quad (2.11)$$

$$\text{Soit } 2\vec{k} \cdot \vec{G} + G^2 = 0 \quad (2.12)$$

Cette condition de diffraction permet d'introduire un concept particulièrement important en cristallographie et en physique, qui est la Zone de Brillouin (ZB).

I.4.1. La zone de Brillouin.

Pour définir la ZB on se place dans l'espace réciproque. On prend un point quelconque du réseau comme point de repère, on trace l'ensemble des vecteurs \vec{G} entre ce point et les proches voisins (voir figure 4). Sur ces vecteurs on place des plans médians, la cellule formée par ces plans (ce sont des lignes à 2D) et leurs intersections définit une zone dans l'espace réciproque (hexagone rouge sur la figure 4), dual de l'espace réel, qui est appelé ZB. Cette zone prend tout son sens au niveau de la diffraction lorsque l'on considère l'équation (2.12) et qu'on la transforme de la sorte :

$$\vec{k} \cdot \left(\frac{1}{2}\vec{G}\right) = \left(\frac{1}{2}G\right)^2 \quad (2.13)$$

Cette expression déterminant les conditions de diffraction s'interprète aisément : si on place le vecteur d'onde d'une onde incidente \vec{k} sur le centre de la ZB et que celui-ci touche l'un des

plans perpendiculaire à $\left(\frac{1}{2}\vec{G}\right)$ alors il y aura une diffraction de l'onde. Cette onde aura la direction $\vec{k} - \vec{G}$. La ZB donne de façon simple et géométrique l'ensemble des vecteurs \vec{k} remplissant les conditions pour qu'il y ait diffraction.

Cette propriété intrinsèque est fondamentale pour toutes les structures périodiques car elle permet de comprendre et de réduire sur un seul domaine de l'espace réciproque toutes les propriétés physiques de l'ensemble du solide comme nous le verrons lorsque nous parlerons des bandes photoniques interdites.

Il apparaît, après ce rappel sur des notions de base de cristallographie que la caractérisation d'un solide cristallin par des méthodes de diffraction, fait appel à deux espaces mathématiques qui peuvent se déduire l'un de l'autre par des relations simples : l'espace réel tout d'abord puis l'espace réciproque. Dans ce dernier peut être défini une cellule primitive particulièrement utile qui est la ZB. Elle permet de déterminer efficacement les diffractions possibles pour une onde sonde donnée.

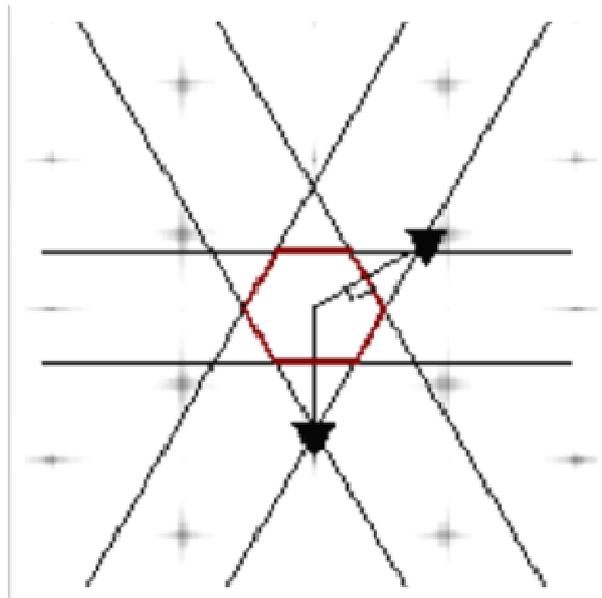


Figure 4. Représentation d'une zone de Brillouin construite à partir de la plus petite cellule délimitée par les médiatrices des vecteurs du réseau réciproque.

I.4.2. Le facteur de structure et informations sur le cristal.

La cristallographie est une science qui permet de déterminer la structure d'un solide par l'étude d'un schéma de diffraction. Un ensemble d'informations sur le solide étudié permet de comprendre et d'analyser l'arrangement de celui-ci. Une des quantités importantes mesurables sur le schéma de diffraction est le facteur de structure. Cette information permet entre autre de

connaître la cohérence du milieu, s'il est bien ordonné ou bien amorphe ou encore dans une phase intermédiaire.

On considère un solide composé de N cellules. Lorsque la condition de diffraction (2.10) est remplie, l'amplitude de l'onde diffusée est :

$$F = N \int_{cellule} dV \varepsilon(\vec{r}) e^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}} = NS_{\vec{G}} \quad (2.14)$$

La quantité $S_{\vec{G}}$ est appelée facteur de structure et est une intégrale sur une seule cellule de l'espace réel. S'il y a s éléments diffusant dans une seule cellule primitive alors on peut réécrire (2.15) de la façon suivante :

$$S_{\vec{G}} = \sum_j^s \int dV \varepsilon_j(\vec{r} - \vec{r}_j) e^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}} \quad (2.15)$$

$$\text{Avec } \varepsilon(\vec{r}) = \sum_j^s \varepsilon_j(\vec{r} - \vec{r}_j)$$

Si on pose $\vec{\rho} = \vec{r} - \vec{r}_j$:

$$S_{\vec{G}} = \sum_j^s e^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}_j} \int dV \varepsilon_j(\vec{\rho}) e^{-i\vec{G}\cdot\vec{\rho}} \quad (2.16)$$

On peut identifier alors le facteur de forme :

$$f_j = \int dV \varepsilon_j(\vec{\rho}) e^{-i\vec{G}\cdot\vec{\rho}} \quad (2.17)$$

On a donc le facteur de structure de la base :

$$S_{\vec{G}} = \sum_j f_j e^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}_j} \quad (2.18)$$

Les \vec{r}_j donnent les positions des différents éléments diffractant dans la base des vecteurs de la cellule élémentaire. Le produit scalaire $\vec{G} \cdot \vec{r}_j$ détermine les règles d'extinction et de diffraction. En effet on a :

$$\vec{G} \cdot \vec{r}_j = 2\pi(v_1x_j + v_2y_j + v_3z_j) \quad (2.19)$$

En connaissant les coordonnées de la base d'atomes composant la cellule élémentaire, il est possible de remonter aux pics de diffractions car la condition pour laquelle il y a diffraction est remplie si, et seulement si, $v_1x_j + v_2y_j + v_3z_j$ est un entier. En principe il est possible de remonter à la structure de la base en connaissant les positions des pics de diffraction et leurs intensités. C'est ainsi que l'on procède pour caractériser un composé dont on connaît sa structure géométrique. Cependant ceci s'avère plus difficile car pour un ensemble de pics de diffraction donnés, on peut remonter à plusieurs bases possibles.

La diffraction va dépendre aussi de la forme de l'élément diffractant, forme liée à la taille de l'atome pour la diffraction X et pour le visible à la forme de nos billes de silice. Cette dépendance est exprimée par le facteur de forme f_j . Nous en parlerons plus amplement dans la section traitant des expériences de diffraction.

Nous venons de voir un ensemble de rappels sur les notions de base de la cristallographie. Cependant ces notions sont utiles pour des structures cristallines bien ordonnées. Notre travail porte sur l'auto-organisation de particules sphériques de silices de quelques centaines de nanomètres. Dans ces systèmes, il reste très difficile de contrôler un ensemble de paramètres ce qui engendre naturellement beaucoup de désordre. Comment quantifier cette différence entre ordre et désordre et leurs évolutions relatives ? Une réponse simple vient directement du facteur de structure lui-même et surtout d'une donnée mesurable expérimentalement qui est l'intensité globale du schéma de diffraction. De plus, il nous permet de remonter directement à des informations statistiques sur les arrangements obtenus dans l'espace réel, telle que la fonction de corrélation et son extension unidimensionnelle qui est la distribution radiale. Cette fonction de corrélation est importante pour quantifier le degré d'ordre dans nos structures. Le comportement de cette fonction nous renseigne sur la cohésion de la structure cristalline à longue distance et donc le degré de désordre au sein de celle-ci. L'intensité moyenne diffusée mesurée n'est autre que le produit complexe des amplitudes diffusées $F^* \cdot F$:

$$\langle |F(\vec{G})|^2 \rangle = \langle \int d^3r \int d^3r' \varepsilon(\vec{r}) \varepsilon(\vec{r}') e^{i\vec{G} \cdot (\vec{r} - \vec{r}')} \rangle \quad (2.20)$$

Les crochets indiquent que l'on effectue une moyenne sur l'ensemble du schéma de diffraction. On notera que l'on se trouve dans le cas où il y a diffusion élastique, donc qu'il n'y a pas d'absorption d'une partie de l'énergie du faisceau incident. On peut donc considérer dans ce cas bien précis que la fonction diélectrique est purement réelle $\varepsilon^* = \varepsilon$. Cette hypothèse semble bien appropriée dans notre cas, car nous utilisons des billes de silice dont l'absorption est faible voire inexistante.

On peut séparer (2.20) en deux intégrales indépendantes :

$$\langle |F(\vec{G})|^2 \rangle = \langle \int d^3r \varepsilon(\vec{r}) e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}} \int d^3r' \varepsilon(\vec{r}') e^{-i\vec{G} \cdot \vec{r}'} \rangle \quad (2.21)$$

Pour des billes sphériques de silice de constante diélectrique ε_s (qui est généralement complexe, avec la partie imaginaire représentant la partie dissipative du matériau), la fonction diélectrique $\varepsilon(\vec{r})$ peut se réécrire en fonction de la densité $\rho(\vec{r})$ (fonction réelle) de la façon suivante :

$$\varepsilon(\vec{r}) = \varepsilon_s \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \quad (2.21b)$$

avec la densité :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \quad (2.21c)$$

Si toutes les billes ont les mêmes caractéristiques géométriques, la constante diélectrique contiendra l'information sur la géométrie des billes (sphériques dans notre cas).

On remplace $\varepsilon(\vec{r})$ dans 2.21 par l'équation 2.21b :

$$\langle |F(\vec{G})|^2 \rangle = |\varepsilon_s|^2 \langle \int d^3r \rho(\vec{r}) e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \int d^3r' \rho(\vec{r}') e^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}'} \rangle \quad ()$$

On identifie clairement le produit de deux transformées de Fourier :

$$\langle |F(\vec{G})|^2 \rangle = |\varepsilon_s|^2 \langle \rho_{\vec{G}} \rho_{\vec{G}}^* \rangle \quad (2.22)$$

Les fonctions $\rho_{\vec{G}}$ représentent les transformées de Fourier de la densité des billes.

Or, nous savons que la transformée de Fourier inverse d'un produit de deux transformées de Fourier est le produit de convolution de leurs fonctions réelles. Cette fonction n'est autre que la fonction de corrélation à deux points, à un facteur 2π près :

$$\mathbf{F}^{-1} \left[|F(\vec{G})|^2 \right] = |\varepsilon_s|^2 C_{\vec{G}}(\vec{r}) = |\varepsilon_s|^2 \langle \rho_{\vec{G}}(0) * \rho_{\vec{G}}(\vec{r}) \rangle \quad (2.23a)$$

Avec la fonction de corrélation de paire de particules ⁵:

$$C_{\vec{G}}(\vec{r}) = \langle \rho_{\vec{G}}(0) * \rho_{\vec{G}}(\vec{r}) \rangle \quad (2.23b)$$

\mathbf{F}^{-1} symbolise la transformée inverse de la transformée de Fourier, l'étoile entre les deux densités représente le produit de convolution. La fonction 2.23b donne la corrélation de la distribution d'éléments diffusant dans le solide sur elle-même ce n'est autre que la fonction d'auto-corrélation de notre arrangement de sphères.

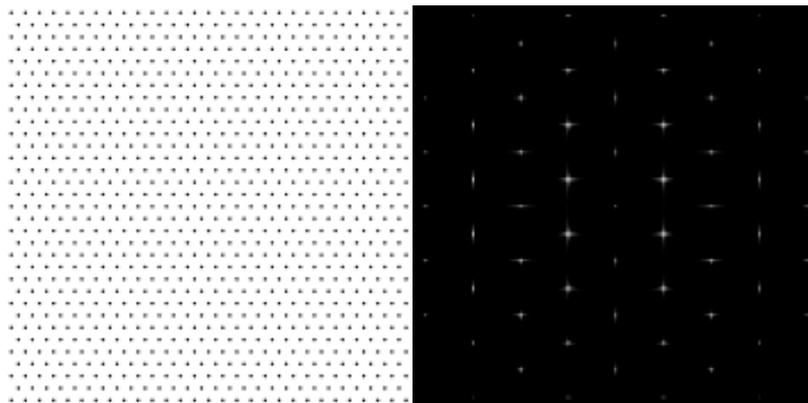


Figure 5. Réseau hexagonal 2D parfait et sa transformée de Fourier.

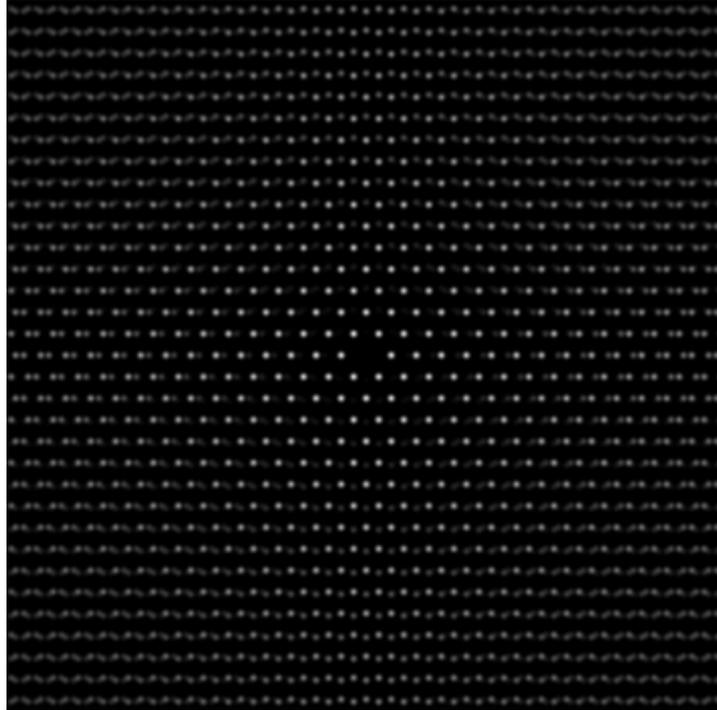


Figure 6. Image de l'auto-corrélation calculée à partir du réseau de l'image 5. On note que les pics sont très bien définis sur une grande distance autour du point central.

Cette fonction nous donne une information statistique sur l'ensemble de la zone mesurée, elle donne des informations sur la cohérence du cristal. La largeur des pics et leur intensité sont directement liés à la quantité de désordre : plus le pas du réseau est conservé sur l'ensemble de la structure plus les pics seront fins et intenses et inversement dans le cas d'une structure ayant beaucoup de dislocations et de défauts d'assemblage. La figure 6 donne une image de la fonction d'auto-corrélation calculée à partir du réseau représenté sur la figure 5. On remarque que les pics sont bien séparés et très fins ce qui est en accord avec un réseau 2D parfaitement périodique. On note aussi que l'information relative à la symétrie de rotation est conservée au cours des transformations successives. Le comportement à longue distance est visible par la décroissance de l'intensité des pics selon que la distance augmente à partir du centre de l'image. En s'éloignant du centre de l'image, on note que le pas du réseau n'est plus conservé, les pics sont plus diffus et moins intenses. Dans le cas d'un réseau 3D parfait, ces derniers sont des pics de Dirac qui se répètent à l'infini comme sur la figure 7. Cette information est quantifiée par la Fonction de Distribution Radiale (RDF) qui n'est autre que l'intégration angulaire de $C(\vec{r})$:

$$g_{\vec{G}}(r) = \int_0^{2\pi} C_{\vec{G}}(\vec{r}) r d\theta \quad (2.24)$$

Cette fonction donne la corrélation à deux particules dans un solide. Elle est peut être obtenue à partir du facteur de structure grâce à la formule suivante⁶ :

$$S(G) = 1 + \rho_0 \int dV [g_{\vec{G}}(r) - 1] e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \quad (2.25)$$

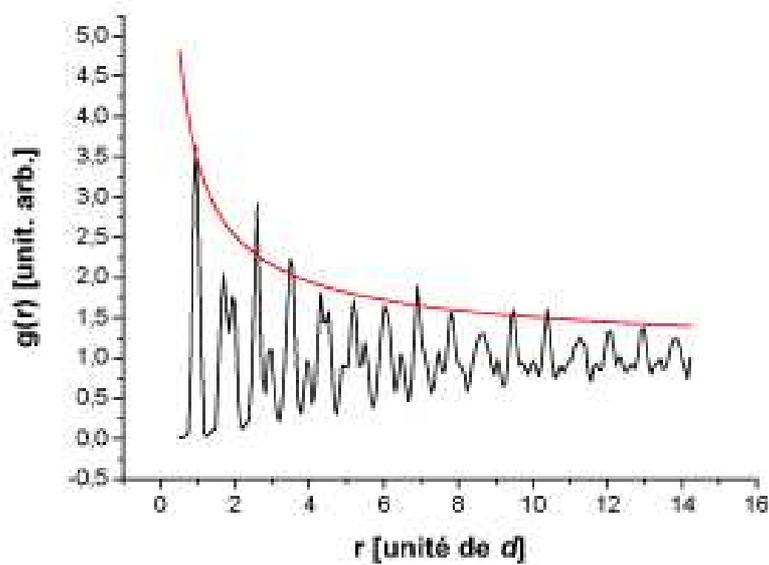


Figure 7. Fonction de distribution radiale d'un solide parfait. Un ajustement de l'enveloppe supérieure est obtenu par une fonction en loi de puissance (courbe rouge).

Le comportement à longue portée de cette fonction est caractéristique de la phase dans laquelle se trouve notre solide et donc permet une étude de la qualité ou encore de la cohésion structurale de nos échantillons. Dans un solide amorphe ou un liquide, le pas du réseau n'est pas conservé à longue portée, on a une décroissance rapide ou exponentielle de la RDF vers la densité moyenne $\frac{N}{V}$ qui correspond à $g(r) \underset{r \rightarrow \infty}{=} 1$. On a alors une RDF de la forme : $g(r) = e^{-\frac{r}{\xi}}$, où ξ est la longueur de corrélation. Dans un solide à 3D, on a une conservation sur tout l'espace du pas du réseau, la RDF présente des pics de Dirac à chaque distance correspondant aux 1^{er}, 2nd, 3^{ème} etc. voisins et ce à l'infini dans l'approximation du solide infini. Sur un solide 2D la situation (figure 7) est différente car la décroissance se fait selon une loi de puissance : $g(r) = |r|^{-\zeta}$. Où ζ est l'exposant critique. La figure 7 montre une telle RDF avec un ajustement effectué sur l'enveloppe supérieure, l'exposant critique que nous trouvons ici est de $\zeta = -0,69 \pm 0,10$. Les valeurs théoriques dans la littérature⁷ donnent une valeur de ζ inférieure à 1/3 pour un solide parfait à 2D. Des mesures expérimentales ont été effectuées sur des assemblages de billes de silice non chargées et les assemblages parfaits montrent une décroissance de la RDF en loi de puissance⁸ avec un exposant critique $\zeta = -1,25$. La différence entre les trois valeurs peut provenir du nombre fini de particules dans le cas de nos images et des expériences citées plus haut, alors que les études théoriques se font à la limite thermodynamique, c'est-à-dire sur un très grand nombre de particules. Quoiqu'il en soit nos images de corrélation 2D et nos RDF montrent des structures identiques avec celles observées dans la littérature, nous nous servons donc de nos images calculées par Mathematica comme base de comparaison avec nos expériences.

La différence de morphologie entre les RDF 2D et 3D s'explique par le fait qu'à 2D, il manque une information supplémentaire sur la troisième dimension ce qui apporte une indétermination et donc un élargissement des pics et une perte d'information à longue distance.

I.5. Les quasi-cristaux.

Dans les paragraphes précédents nous avons rappelés les principales propriétés des cristaux périodiques. Nous avons vu qu'il était tout à fait naturel de passer dans l'espace réciproque pour caractériser la structure de ces solides. L'une des conséquences de la périodicité est l'introduction d'une cellule élémentaire dans l'espace de Fourier qui est la ZB.

Lorsque l'on observe de nouveau le cliché de diffraction pris par Shechtman (figure1), on note qu'il y a un grand nombre de pics de diffraction avec des intensités différentes. Si on augmentait la résolution de la diffraction, on verrait apparaître de nouveaux pics entre ceux existant déjà et cela indéfiniment. On dit que le schéma de diffraction est dense au sens mathématique : il y a des coefficients d'intensités différentes sur l'ensemble de l'espace réciproque. Cette propriété est fondamentale dans les quasi-cristaux car celle-ci empêche l'introduction d'une zone de plus petit volume dans l'espace réciproque. Il n'y a pas de distance caractéristique comme ce serait le cas dans un cristal périodique. Cette particularité ne permet pas l'introduction d'une ZB. On peut détourner ce problème en faisant des approximations et en introduisant un seuil, un cut-off à la résolution de notre transformée de Fourier. Cette invariance d'échelle de la structure est une conséquence directe de la nature fractale des quasi-cristaux.

I.5.1. Les quasi-cristaux 1D.

L'exemple le plus simple de quasi-cristaux est la suite de Fibonacci. On considère deux segments, un long que l'on appelle L, un autre court que l'on nomme S (short en anglais). On donne deux règles de substitution que l'on itère N fois : on transforme à chaque étape n l'élément L en LS et chaque élément S en L

$$\begin{aligned}
 & \mathbf{L \rightarrow LS ; S \rightarrow L} \\
 & \mathbf{L} \\
 & \mathbf{LS} \\
 & \mathbf{LSL} \\
 & \mathbf{LSLLS} \\
 & \mathbf{LSLLSLSL} \\
 & \mathbf{LSLLSLSLLSLLS}
 \end{aligned}$$

On note que la structure obtenue n'est pas périodique. Pour s'en convaincre il suffit de remarquer que contrairement à une structure périodique, chaque nœud du réseau n'est pas entouré des mêmes éléments. On a en tout trois environnements possibles autour des nœuds : LL, LS, SL. Cette structure est produite par deux règles déterministes ce qui engendre une structure ordonnée mais non périodique.

Cette structure est aussi fractale car en remplaçant à l'étape $n+1$ les éléments LS et L par les éléments L et S, c'est-à-dire en appliquant les règles inverses, on retrouve une structure identique à l'étape n . Cette structure fractale se retrouve donc aussi présente dans les clichés de diffraction.

On note aussi qu'en faisant tendre n vers l'infini, le rapport du nombre de segments longs sur le nombre de segments courts on tend à la limite vers le nombre irrationnel $\varphi = \frac{1+\sqrt{5}}{2}$, qui n'est autre que le nombre d'or.

La technique par itération de règles simples pour produire la suite de Fibonacci n'est pas unique.

La seconde technique est une technique de projection comme sur la figure 7.

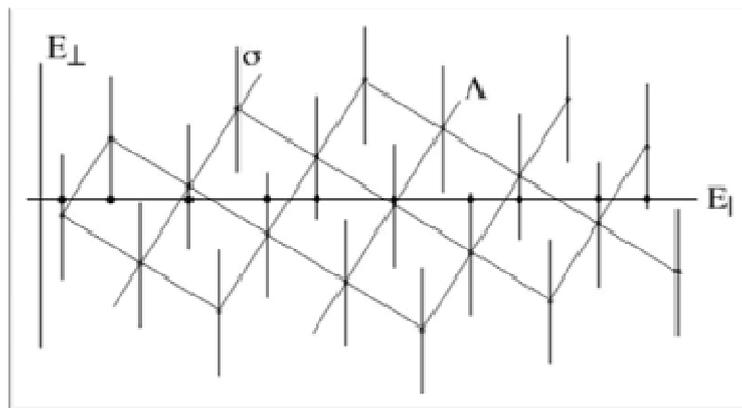


Figure 8. Illustration de la méthode de projection.

On considère un réseau 2D carré Λ et un espace E 2D dont les vecteurs de base font un angle θ tel que $\tan \theta = \varphi$ (voir schéma figure 8). On sépare l'espace E en deux axes : $E_{||}$ et E_{\perp} qui sont respectivement l'espace physique et l'espace perpendiculaire. Selon l'axe E_{\perp} , on attribue à chaque nœud du réseau un segment σ parallèle à cet espace. La longueur du segment est fixée par la distance, toujours selon l'espace E_{\perp} , entre chaque nœud du réseau. La suite de Fibonacci n'est autre que l'intersection de ces axes σ avec l'espace réel. On note sur la figure 8, la même alternance non périodique de segments longs et courts.

La plupart des quasi-cristaux peuvent se déduire des techniques de projection d'un espace virtuel périodique de dimension supérieure sur un espace réel selon une tangente irrationnelle comme nous le verrons avec l'exemple suivant à 2D : le pavage de Penrose.

I.5.2. Les quasi-cristaux 2D : le pavage de Penrose.

En 1974, Sir Roger Penrose découvrit une manière de paver un plan de façon aperiodique avec deux types de tuiles en forme de losange (voir figure 9). Il découvrit qu'il était possible d'obtenir des structures ordonnées de symétrie d'ordre 5, ce qui n'est normalement pas possible dans la nature. Cependant celles-ci étaient aperiodiques.

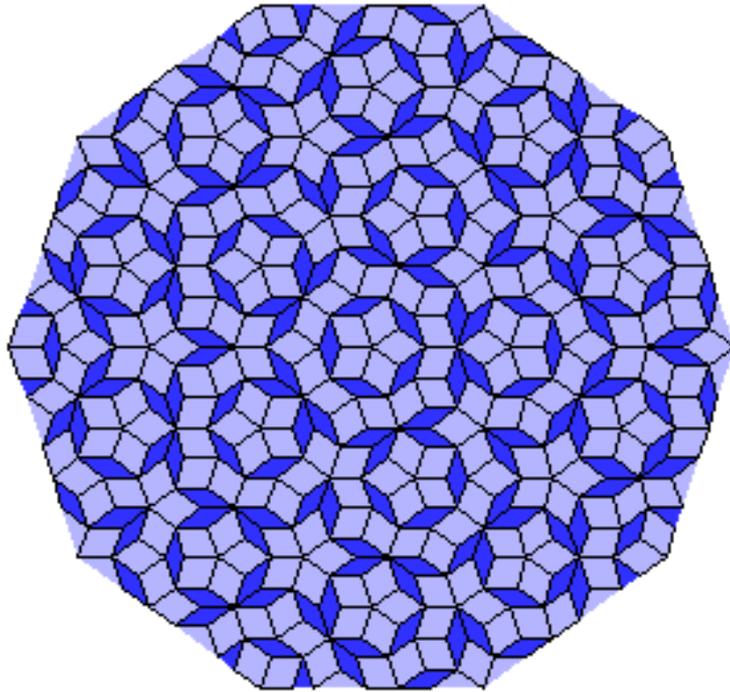


Figure 9. Pavage de Penrose composé de losanges fins et épais, formant une structure aperiodique de symétrie 5.

I.5.2.a. Construction par itération.

Comme dans l'exemple précédent, la technique d'itération est une manière simple et intuitive de produire des pavages quasi-périodiques à 2D. On part de deux triangles isocèles un triangle avec un angle aigu et un triangle avec un angle obtus (voire figure 10). Le triangle aigu A possède deux côtés de longueur φ et un côté de longueur 1 avec deux angles de $2\pi/5$ et un de $\pi/5$ (figure 10). Le triangle obtus B a deux côtés de longueur 1 et un de côté de longueur φ avec deux angles de $\pi/5$ et un de $3\pi/5$ (figure 10). On munit ces deux éléments de cinq règles qui forment un système de fonctions itérées (iterated function system):

$$a_1(\vec{x}) = \frac{1}{\tau} R \left(\frac{3\pi}{5} \right) \vec{x} + \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.26a)$$

$$a_2(\vec{x}) = \frac{1}{\tau} R \left(-\frac{4\pi}{5} \right) \vec{x} + \begin{pmatrix} \cos \pi/5 \\ \sin \pi/5 \end{pmatrix} \quad (2.26b)$$

$$b_1(\vec{x}) = R\left(-\frac{3\pi}{5}\right) \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \vec{x} \quad (2.26c)$$

$$b_2(\vec{x}) = \frac{1}{\tau} \vec{x} \quad (2.26d)$$

$$b_3(\vec{x}) = \frac{1}{\tau} R\left(\frac{4\pi}{5}\right) \vec{x} + \begin{pmatrix} \tau \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.26e)$$

$$\text{Avec } R(\theta) = \begin{pmatrix} \cos \theta & -\sin \theta \\ \sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \quad (2.26d)$$

Ces opérations sont des combinaisons de translations et de rotations (opérateur $R(\theta)$) et selon le cas de contraction d'un facteur τ . Les opérations a_1 et a_2 sont appliquées au triangle A, elles transforment respectivement A en A' et A'' . Les opérations b_1 , b_2 et b_3 s'appliquent au triangle B et donnent respectivement les triangles B''' , B' et B'' .

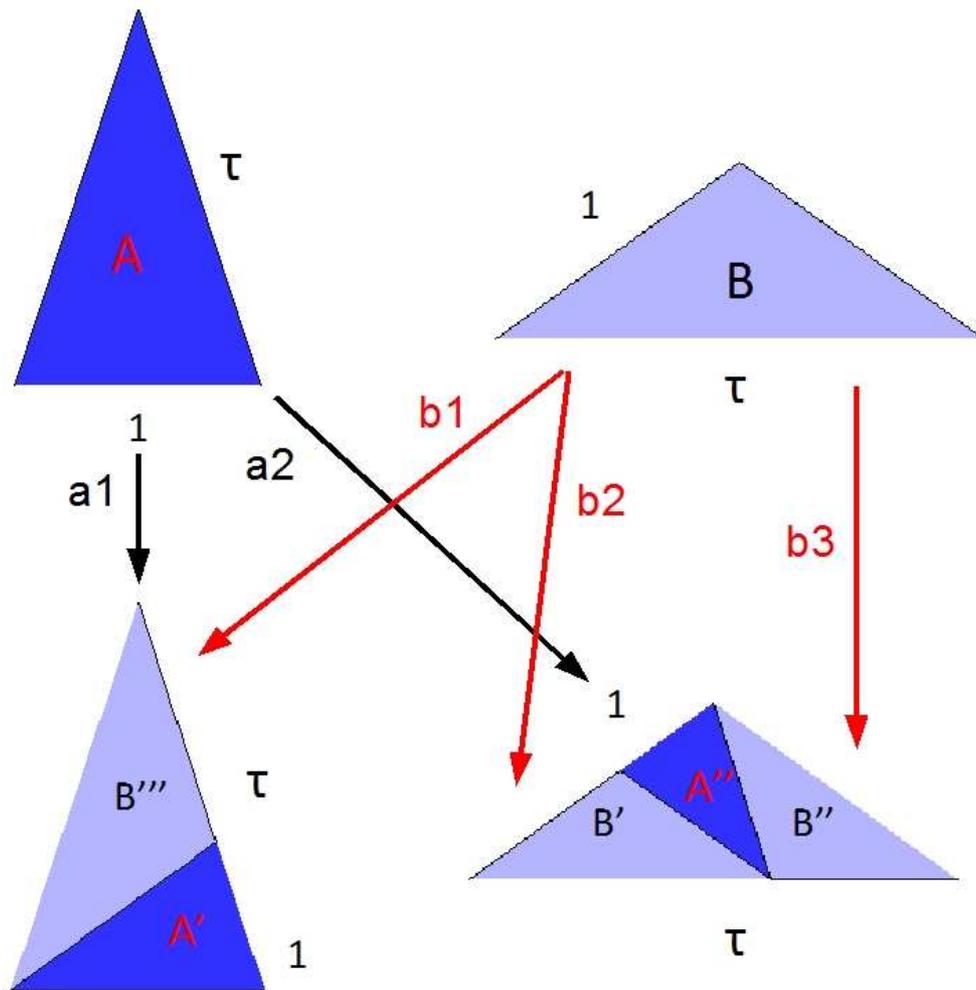


Figure 10. Illustration des règles de construction d'un pavage de Penrose.

Pour obtenir un pavage de Penrose, on place 10 triangles A en cercle autour d'un point central avec les sommets aigus se touchant (figure 11). On applique les règles 2.26a à 2.26e dans chacun de ces triangles indépendamment les uns des autres avec pour seule règle additive une réflexion miroir appliquée à un triangle A sur deux. De plus on omet de tracer certains des côtés des triangles A et B. Ces deux règles additives ne sont ajoutées que pour former les grands et petits losanges que l'on trouve sur le pavage de Penrose (figure 11). La figure 11 représente cinq étapes d'itération en partant du cercle (ou soleil) composé des dix triangles aigus. On voit apparaître à chaque étape des gros losanges pastel et des losanges fins de couleur bleue s'organisant de façon tout à fait ordonnée mais ne présentant aucune symétrie de translation. Des structures de symétrie de rotation d'ordre 5 semblent se détacher, formées de cinq gros losanges quant aux losanges fins, ils forment des structures d'ordre 10. Si la taille des côtés de chaque losange est fixe, chaque itération augmentera la dimension totale du pavage d'un facteur φ (nombre d'or). On parle alors d'inflation : si on part d'une structure de taille unitaire 1×1 , une itération des règles de construction donnera un pavage de taille $\varphi \times \varphi$.

Il est aisé maintenant de voir qu'une telle structure ne possède aucune symétrie de translation en notant que chaque vertex (nœuds) du réseau ne possède pas un environnement identique. En effet il y a en tout 8 vertex différents comme le montre la figure 12.

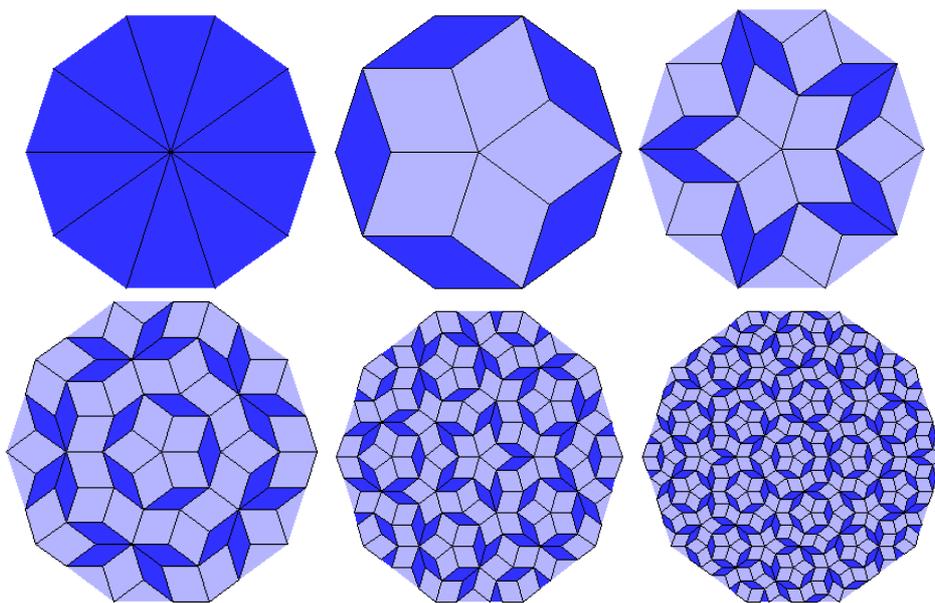


Figure 11. Représentation de cinq étapes d'itération des règles 2.26. On note que la structure globale possède une grande cohésion mais pas de symétrie de translation.

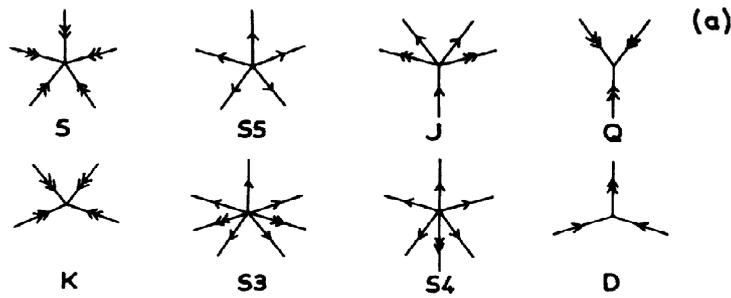


Figure 12. Représentation des 8 différents vertex correspondant aux différents nœuds du réseau.

I.5.2.b. Construction de pavages du plan par la méthode des multi-grilles.

Une autre méthode qui est particulièrement visuelle pour produire des pavages quasi-périodiques est la méthode dite des grilles. Nous verrons dans le chapitre 3 qu'elle permet de produire des patterns lithographiés apériodiques de très bonne qualité.

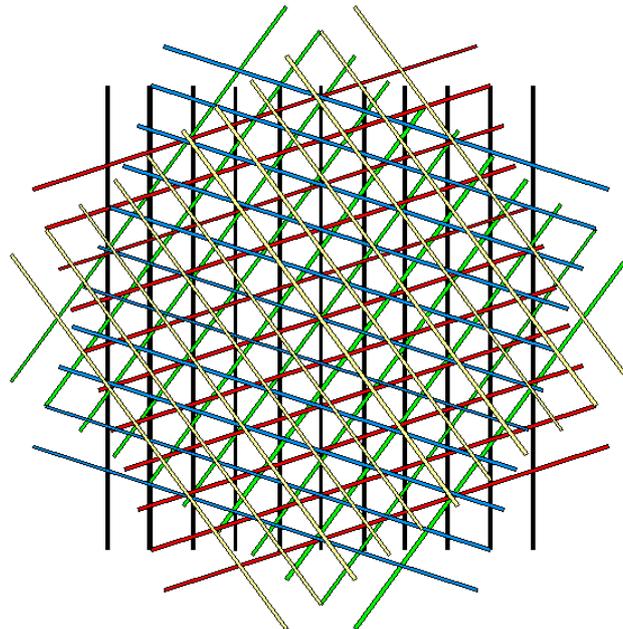


Figure 13. Multi-grille composée de cinq réseaux de lignes équidistantes tournés de 36° les uns par rapport aux autres.

Dans le cas général, pour produire un pavage apériodique de symétrie de rotation d'ordre N (pour un pavage de Penrose, $N = 5$), on prend un ensemble de droites parallèles espacées par un paramètre a centrées en un point O nommé réseau. On copie N fois le réseau en opérant à chacun d'eux une rotation d'angle π/N autour du point O (voir figure 13 et 14). On attribue à chaque réseau un vecteur \vec{V}_N dont l'orientation est selon la périodicité de celle-ci et dont l'amplitude est égale au pas du réseau (en haut à gauche de la figure 14). Sur un autre graphe

(figure 14 en haut à droite), on regroupe ces N vecteurs autour du point central O . On trace un polygone à partir de droites perpendiculaires aux extrémités des vecteurs \vec{V}_N . Dans ce polygone, on tire les diagonales formant ainsi $2N$ cellules correspondant aux N grilles. A chaque cellule est attribué un vecteur \vec{W}_N (vecteurs en pointillés sur la figure 14) d'orientation et de longueur arbitraire. Chaque paire i,j de vecteurs formera un des composants du pavage final appelé $P_{i,j}$ (au bas de la figure 14).

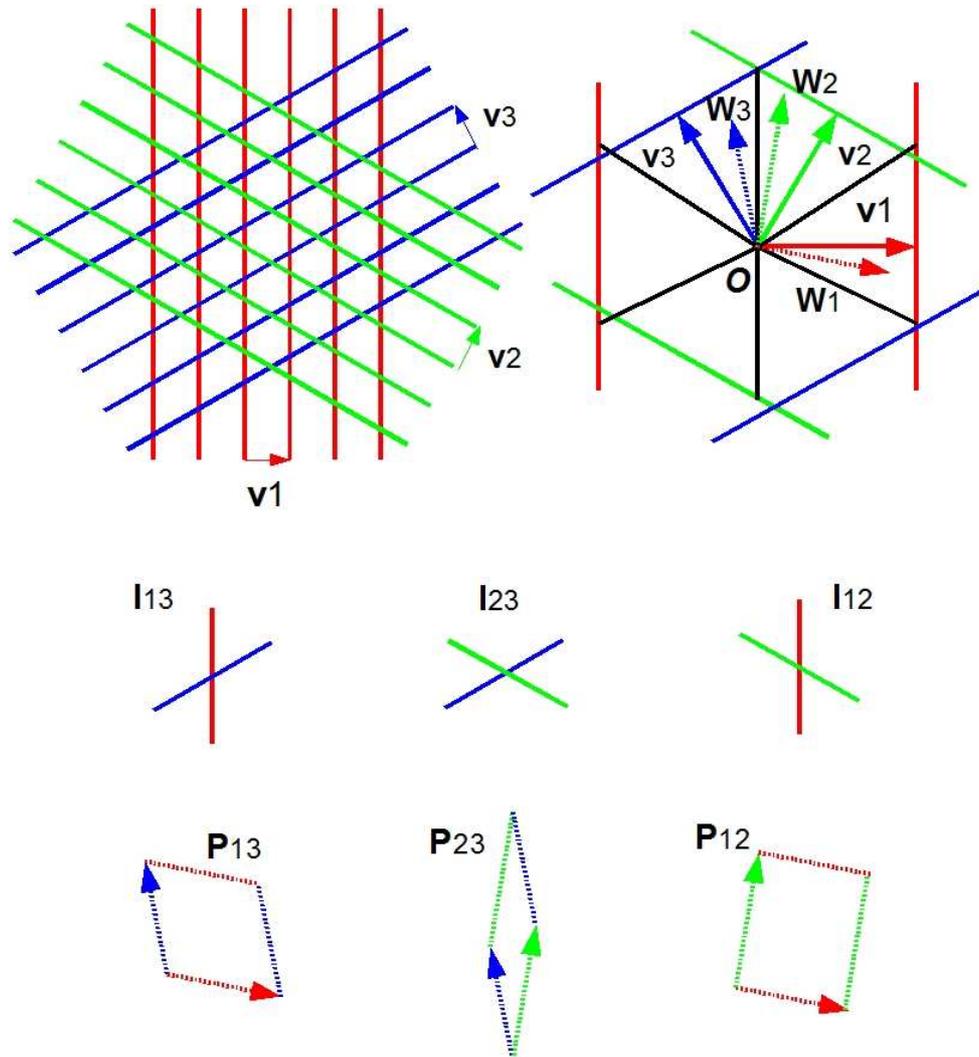


Figure 14. **En haut à gauche** : multi-grille d'ordre $N=3$. **En haut à droite** : On trace les vecteurs \vec{v}_n et leurs opposés à partir d'un même centre O pour obtenir le polygone convexe engendré par les droites qui leur sont perpendiculaires passant par leurs extrémités. On choisit arbitrairement dans chaque secteur un vecteur \vec{W}_n (vecteurs en pointillés) qu'on associe à la famille de droites correspondantes. **A droite** chaque intersection $I_{i,j}$ (au milieu) des droites D_i, D_j sur la multi-grille est associée au parallélogramme $P_{i,j}$ (**en bas**). Le pavage est obtenu en posant les parallélogrammes adjacents dans l'ordre exact des intersections de la multi-grille.

A chaque intersection $I_{i,j}$ (au milieu de la figure 14) de deux droites D_i et D_j , on prend les vecteurs \vec{W}_N correspondants pour former une « tuile » $P_{i,j}$ du pavage. En bas à gauche de la figure 14, une droite du groupe rouge coupe une droite de l'ensemble bleu. On prend alors le vecteur bleu et le vecteur rouge pour former le losange correspondant à cette intersection. Ceci est répété pour chacune d'entre elles.

I.5.2.c. Construction de pavages du plan par projection.

Le pavage de Penrose à l'instar de la suite de Fibonacci peut se construire par la méthode de projection. Dans ce cas le réseau périodique Λ de départ est un réseau carré de dimension 5. La projection se fait alors sur un espace réel $E_{||}$ de dimension 2. L'espace perpendiculaire E_{\perp} est alors de dimension 3. Il n'est bien entendu pas possible de reproduire un espace à 5 dimensions mais la méthode reste la même que sur la figure 7.

I.5.3. Propriétés cristallographiques des pavages de Penrose.

I.5.3.a. La diffraction et la pseudo zone de Brillouin.

Comme structure de référence, nous avons généré par ordinateur (voir appendice A) des pavages de Penrose de différentes tailles et suffisamment grands pour pouvoir en tirer des informations pour être comparés à nos tapis de billes. Sur ces pavages nous n'avons gardé que les points d'intersection pour avoir une structure ressemblant le plus possible à un arrangement de billes.

Les fichiers *eps* en sortie de Mathematica sont convertis en fichiers bitmap de dimension 2400x2283 pixels ou encore 1200x1142 pixels selon le cas. Ces fichiers sont ensuite comme pour le cas des réseaux hexagonaux, traités à l'aide du logiciel ImageJ. Les ajustements des fonctions de distribution radiale sont calculés sur Origin.

Pour pouvoir comparer les structures de référence avec les agencements de billes réelles, le pas du réseau est converti de pixels en nanomètres.

Tout d'abord, pour montrer le caractère auto-similaire du pavage de Penrose et l'impossibilité de construire une ZB, nous avons calculé les transformées de Fourier pour chaque étape d'itération de la figure 11. Nous notons sur la figure 15 les transformées successives (leur ordre correspond à celui de l'image 11), que lorsque dans l'espace réel on va vers les grandes échelles (lorsque le nombre d'itération n augmente, on parle alors d'inflation) dans l'espace réciproque au contraire on se dirige vers les petites échelles. On peut s'en convaincre en notant que l'unité de l'espace réciproque varie comme $1/r$, où r est la distance dans l'espace réel.

Plus généralement pour une fonction auto-similaire on a :

$$f(\lambda\vec{r}) = \lambda^{\alpha}f(\vec{r}) \quad (2.27)$$

Avec $\lambda > 1$

C'est-à-dire que lorsque l'on dilate les distances par un facteur λ , la valeur de la fonction $f(\vec{r})$ est multipliée par un facteur λ^{α} , où α est la dimension fractale. Pour le pavage de Penrose α est de 1.974. En appliquant une transformée de Fourier pour chaque membre de l'équation 2.27, on trouve la relation suivante pour une fonction auto-similaire dans l'espace réciproque :

$$f\left(\frac{\vec{k}}{\lambda}\right) = \lambda^{\alpha+1} f(\vec{k}) \quad (2.28)$$

Ceci montre tout simplement qu'une contraction dans l'espace réciproque donne une fonction dont la valeur est plus grande.

En observant les trois derniers clichés de la figure 15, on note un ensemble de dix coefficients formant un décagone autour du centre. Ces points deviennent de plus en plus intenses avec le nombre d'itérations dans la construction du pavage de Penrose. Ces coefficients correspondent à la redondance de certaines structures se répétant dans le pavage. Plus on itère, plus ces structures sont nombreuses et plus l'intensité relative des coefficients augmente. Il a été dit plus haut qu'il était impossible de construire une ZB pour ces pavages dû à leur fractalité. Cependant il y a un moyen simple de construire une pseudo-ZB (pZB) en prenant les coefficients les plus intenses qui correspondent dans l'espace réciproque à des structures existantes dans l'espace réel. Sur la figure 16 est représentée la FFT d'un pavage de Penrose à l'étape d'itération 5. Des cercles sont tracés passant par les décagones composés de dix coefficients de Fourier avec pour chacun une couleur correspondant aux structures dessinées sur la figure de droite représentant un pavage dans l'espace réel. Le cercle rouge correspond à la demi diagonale des losanges fins, le cercle vert aux demi-diagonales des grands losanges, le cercle jaune correspond aux demi-diagonales des losanges fins et enfin le cercle blanc à la moitié des côtés des losanges.

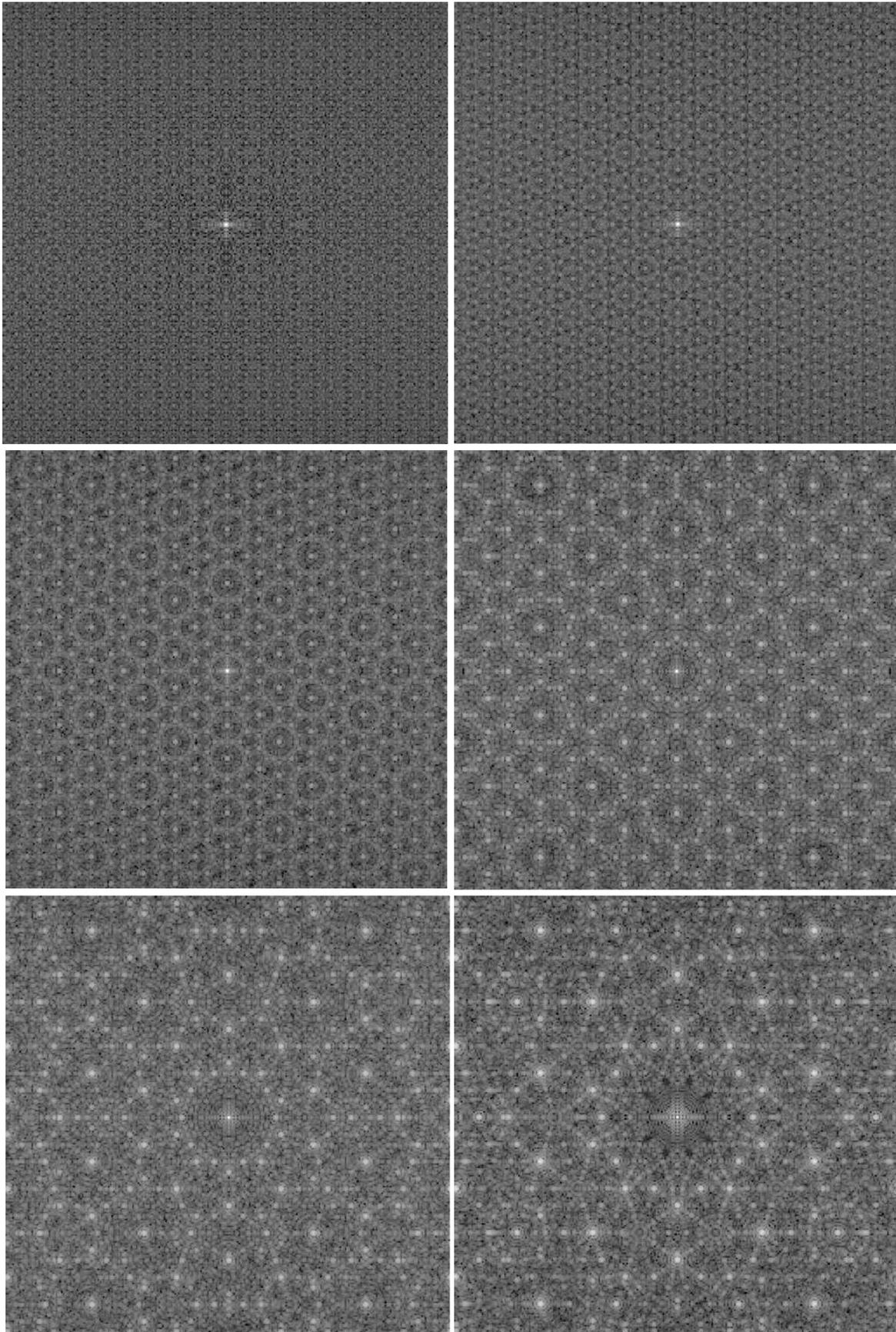


Figure 15. FFT des pavages de la figure 11. On note qu'en augmentant le nombre des itérations, on se rapproche du centre de l'image. On voit apparaître des coefficients de plus en plus intenses. La symétrie d'ordre 10 et 5 est bien visible sur l'ensemble des clichés.

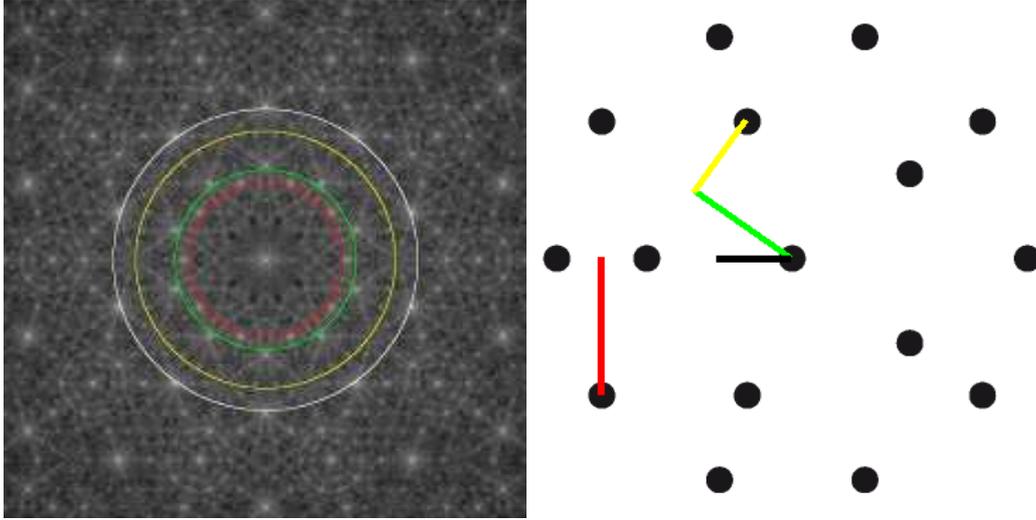


Figure 16. FFT calculée sur un pavage à l'étape d'itération 5. On note clairement la différence d'intensité entre les coefficients. A chaque ensemble de dix coefficients correspond une structure différente dans l'espace réel comme indiqué sur la figure de droite.

Pour construire la pZB, il est d'usage de prendre les coefficients sur le cercle rouge comme vecteurs de bases dans l'espace réciproque⁹. On prend comme origine le centre du schéma de diffraction. On prend cinq vecteurs de base à partir desquels il est possible de retrouver l'ensemble des autres coefficients par des combinaisons linéaires des vecteurs de base. Leurs coordonnées dans le repère \vec{k}_x et \vec{k}_y sont :

$$P_0 = (10000) = (1,0) \quad (2.29a)$$

$$P_1 = (01000) = \left(\cos \frac{\pi}{5}, \sin \frac{\pi}{5} \right) \quad (2.29b)$$

$$P_2 = (00100) = \left(\cos \frac{2\pi}{5}, \sin \frac{2\pi}{5} \right) \quad (2.29c)$$

$$P_3 = (00010) = \left(\cos \frac{3\pi}{5}, \sin \frac{3\pi}{5} \right) \quad (2.29d)$$

$$P_4 = (00001) = \left(\cos \frac{4\pi}{5}, \sin \frac{4\pi}{5} \right) \quad (2.29e)$$

Ou encore de façon plus générale :

$$P_n = \left(\cos \frac{n\pi}{5}, \sin \frac{n\pi}{5} \right) \quad (2.29f)$$

Avec $n=0, 1, 2, 3, 4$.

L'amplitude des P_n est reliée à la longueur d des côtés des losanges par $|P_n| = 2\pi/[d \cos \pi/10]$ qui correspond à l'inverse de la longueur de la demi-diagonale des losanges fins. Il est possible de reconstruire l'ensemble des coefficients par combinaison linéaire de ces vecteurs comme le montre la figure 17 montrant les coefficients les plus intenses et leurs coordonnées. Les trois séries les plus intenses sont les séries rouges vertes et blanches. La pZB est construite à partir des coefficients de la série rouge, cette zone à la forme d'un décagone régulier. Comparée avec les ZB construites à partir des réseaux de Bravais, la pZB à un degré de symétrie de rotation bien plus élevé, bien plus isotrope.

Cette technique pour repérer les points sur les schémas de diffractions sera plus amplement développée dans la section 5 lorsque nous traiterons les images obtenues par diffraction sur de vrais tapis de billes avec une source de lumière cohérente.

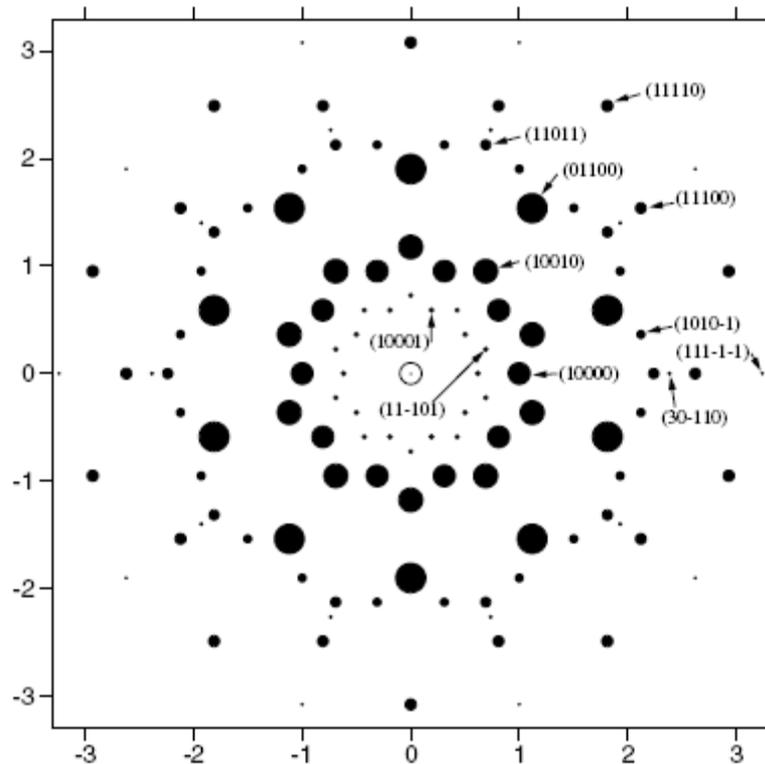


Figure 17. FFT de la distribution diélectrique du pavage de Penrose. La taille des spots est proportionnelle à leur intensité⁹.

Il est maintenant important de passer aux fonctions d'auto-corrélation calculées sur ces pavages produits par ordinateur car ils nous serviront tout au long du quatrième chapitre lorsque nous traiterons les structures auto-organisées.

I.5.3.b. Les fonctions de corrélation.

Les calculs des fonctions d'auto-corrélation par le logiciel ImageJ (appendice B) se fait à partir des FFT de l'image dans l'espace réel de la structure. Pour de meilleurs calculs, on prend des images dont le nombre de pixels est une puissance de deux. Par exemple pour l'image 18, qui représente un pavage de Penrose à la cinquième étape d'itération, on prend une image de dimension 512x512 pixels. Le logiciel calcul tout d'abord la FFT (identique à la FFT à gauche de la figure 16) de cette structure puis celle-ci est multipliée par elle-même dans l'espace de Fourier et enfin effectuée une transformée inverse pour revenir dans l'espace

réel. Cette méthode pour calculer la fonction d'auto-corrélation suit le même schéma que l'équation 2.23 qui correspond au théorème de Wiener-Khinchin.

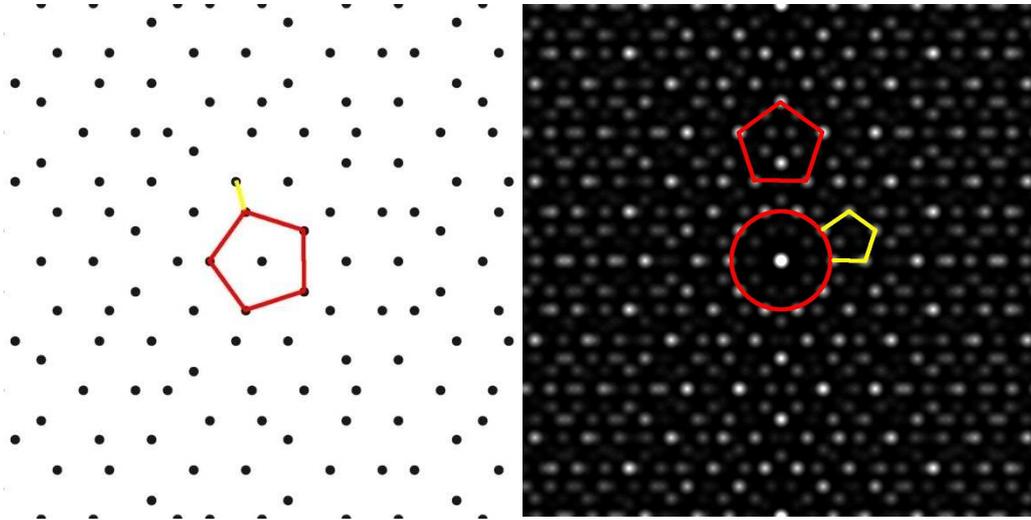


Figure 18. **A gauche** : image d'un pavage de Penrose ne contenant que les intersections des côtés des losanges. **A droite** : image de l'auto-corrélation à 2D. Sur les deux images sont représentées les structures ayant les mêmes tailles.

Sur le pavage de gauche est représenté un pentagone rouge dont les côtés ont une longueur de 103 pixels. On retrouve le même pentagone sur la 2DAC (auto-corrélation à 2D) à droite de la figure 18 en rouge. La longueur des petits pentagones sur la 2DAC correspond à la petite diagonale des losanges fins représentés sur l'image de gauche en jaune. Le rapport des longueurs des côtés du grand pentagone sur le petit pentagone est égal au nombre d'or ϕ . Le décagone surligné par le cercle rouge a le même rayon que chacun des grands losanges, correspondant à la longueur des côtés des losanges. Ce décagone est particulièrement important car il se retrouve dans toutes les structures ayant les mêmes degrés de symétrie de rotation que le pavage de Penrose.

Nous remarquons sur la 2DAC que l'intensité des pics décroît lentement en fonction de la distance par rapport au centre de l'image et que l'image garde un ordre orientationnel à longue portée. Pour quantifier cette conservation de la symétrie du pavage de Penrose à longue portée, on intègre (voir équation 2.24) sur l'angle θ comme il a été fait dans le cas hexagonal 2D parfait. Le pic central a été retiré pour plus de lisibilité. La figure 19 confirme bien que l'on a une bonne conservation de la structure à longue distance : l'intensité des pics décroît lentement avec r . On note toutefois une structure bien différente de la RDF calculée dans le cas hexagonale, dans le cas présent on note une intensité globale moins élevée oscillant autour d'une moyenne correspondant à la densité moyenne $\rho = \frac{N}{V}$ où N correspond au nombre de points présents sur l'image et V le « volume » de notre image (en fait la surface). Cependant cette oscillation semble être conservée à longue distance ce qui est normal dans le cas d'un cristal parfait.

Lorsque l'on effectue un ajustement en loi de puissance (en rouge sur la figure 19) ou en exponentielle (en vert sur la figure 19), il est très difficile de les différencier. Pour quantifier cette différence, nous comparons les valeurs d'une fonction qui mesure la fluctuation entre la courbe mesurée et l'ajustement. Cette fonction s'appelle le χ^2 , elle est minimale lorsque l'ajustement se rapproche le plus de la mesure.

Pour l'ajustement en loi de puissance et en exponentielle, nous obtenons les mêmes χ^2 : $\chi^2=0,002$. Ceci ne nous permet donc pas de différencier les deux courbes. L'ajustement en loi de puissance nous donne un exposant $\zeta=0,73\pm 0,04$, l'ajustement exponentiel nous donne une longueur de corrélation $\xi=186\pm 12$ pixels ce qui correspond au diamètre de 7 billes.

Nous avons comparé cette RDF avec une RDF obtenue par diffraction de neutrons sur une surface atomique de symétrie cinq d'un alliage $Al_{74}Si_5Mn_{21}$ ¹⁰ pour avoir une idée de la pertinence de notre démarche. La correspondance morphologique entre notre RDF et celle de la littérature¹⁰ nous permet de valider notre démarche : les 2DAC et les RDFs calculées à l'aide d'ImageJ sont en accord avec la théorie et des expériences menées sur des alliages métalliques.

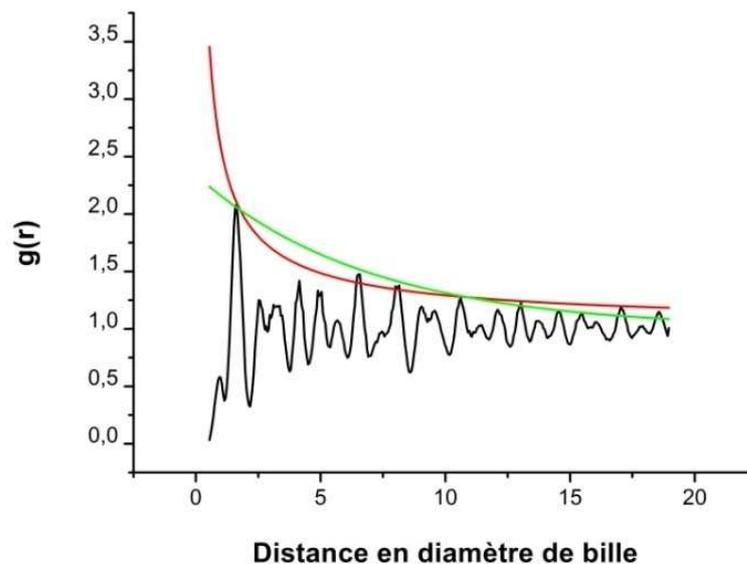


Figure 19. Fonction de distribution radiale pour un pavage de Penrose généré par Mathematica. Nous avons effectué deux ajustements : en vert une exponentielle et en rouge en loi de puissance.

I.5.4. Les pavages d'Archimède.

Le pavage d'Archimède est une structure un petit peu particulière dans le domaine des quasi-cristaux tels qu'ils ont été présentés plus haut car il n'a pas de structure auto-similaire et sous un certain angle il peut être considéré comme une structure périodique. Ce pavage est en fait comme l'illustre la figure 20 une répétition périodique d'un motif de base lui-même

périodique : les groupes hexagonaux formés de 7 billes sont répétés eux-mêmes selon un motif hexagonal. La structure obtenue est un assemblage totalement ordonné de pavages carrés et de pavages triangulaires ayant les mêmes pas de réseau d . On note au centre de l'image 20 un motif hexagonal lui-même entouré de douze points montrant que ces pavages ont aussi un haut degré de symétrie de rotation.

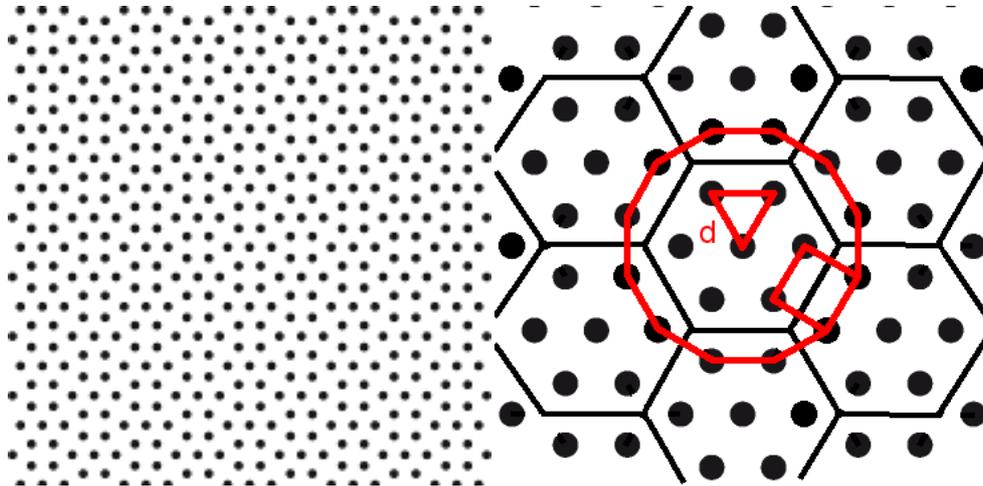


Figure 20. **A gauche** : image montrant les intersections d'un pavage d'Archimède. **A droite** : détail montrant la répétition périodique du motif de base composé de sept points arrangés en hexagones. En rouge sont surlignés les structures triangulaires, carrées et le polygone à douze côtés.

I.5.4.a. Construction d'un pavage d'Archimède.

Comme il a été présenté plus haut, il est possible de construire le pavage d'Archimède en répétant périodiquement un motif hexagonal de base selon une structure elle-même hexagonale. Cette démarche est fastidieuse pour obtenir des pavages suffisamment étendus dans l'espace. Nous avons donc dû trouver une technique permettant d'obtenir les mêmes résultats et de manière ajustable, c'est-à-dire de manière à ce que l'on puisse contrôler le nombre de cellules, de points et d'éléments. Nous savons qu'à l'instar des quasi-cristaux, il est possible de produire des pavages périodiques en employant des itérations simples (voir appendice A). Par exemple pour obtenir un réseau triangulaire, on peut prendre un triangle de base puis le découper en quatre petits triangles dont les côtés sont de longueur moitié par rapport au triangle de base. En effectuant cette opération sur n étapes, on obtient 4^n triangles. Sur la figure 21 est schématisée la règle de construction d'un pavage formé de triangles.

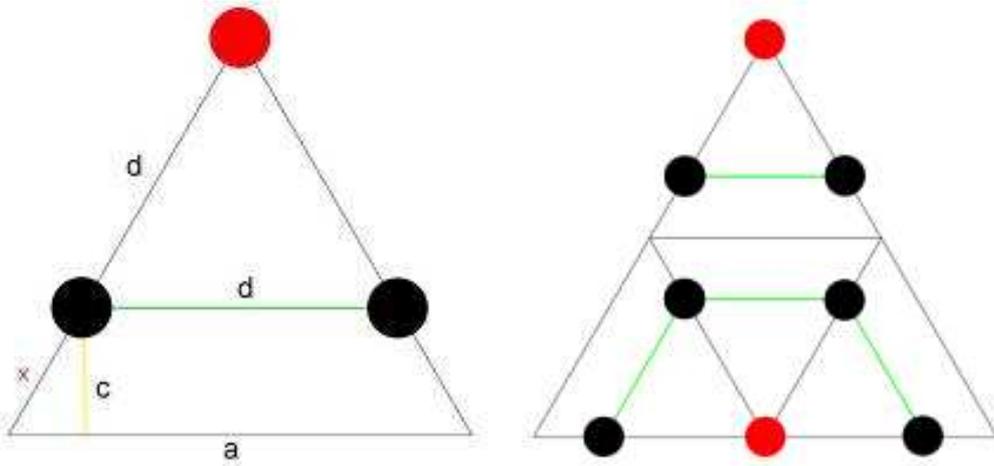


Figure 21. Illustration du schéma de construction d'un pavage d'Archimède. On construit tout d'abord un réseau triangulaire en découpant un triangle en quatre autres triangles de côté, de longueur moitié tout en conservant un ordre dans l'arrangement des sommets (sommets rouges). Pour obtenir le pavage on ajoute les points noirs à une distance d .

On part d'un triangle isocèle de côté a , on fixe un ordre d'orientation à chaque sommet : le sommet rouge sera toujours en contact avec six autres sommets et formera le centre d'un hexagone. On divise ce triangle en quatre autres triangles en respectant l'orientation des sommets rouges. On itère N fois cette règle. Cette règle ne permet d'obtenir que des réseaux triangulaires.

Pour obtenir des pavages d'Archimède il faut ajouter une règle simple : à la fin des N étapes on ajoute des points à la distance d du sommet de référence. Cette distance est le pas du réseau. Cette distance d n'est pas arbitraire : il est nécessaire que la distance $c = d/2$, que la distance x soit donnée par $x = d/\cos 30^\circ$ et que $a = x + d$. Sous ces conditions, on obtient un pavage d'Archimède comme sur la figure 20 avec un pas de réseau constant d .

I.5.4.b. Propriétés cristallographiques

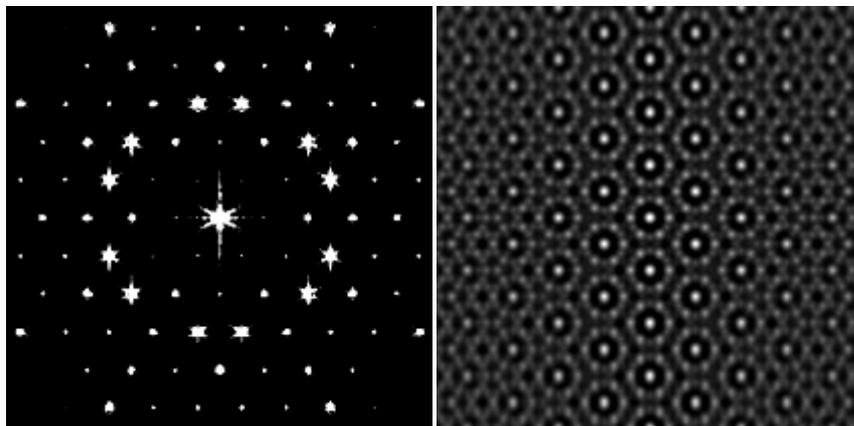


Figure 22. **A gauche** : FFT du pavage d'Archimède de la figure 20. On observe bien que ce sont les coefficients 4èmes voisins du centre qui sont les plus intenses. **A droite** : 2DAC de la même figure de base montrant des corrélations à longues distances.

La FFT calculée à partir de l'image 20 de droite montre une structure périodique hexagonale (figure 22) au détail près que ce ne sont pas les premiers pics voisins du centre qui sont les plus intenses mais les quatrièmes voisins¹¹. Il est donc toujours possible de définir comme dans le cas hexagonal une ZB. On prend donc les six premiers coefficients de Fourier comme vecteurs de base et on construit la ZB à partir de la plus petite cellule délimitée par les plans médians comme il a été montré sur la figure 4.

L'amplitude des vecteurs de base dans l'espace réciproque est de $|\vec{V}| = 2\pi/(2a \cos 30^\circ)$. Où la quantité $2a \cos 30^\circ$ correspond à la longueur centre à centre entre deux éléments de base hexagonaux. La distance centre-quatrièmes voisins, elle correspond à l'inverse (à 2π près) du pas du réseau d .

A droite de la figure 22 a été placée une 2DAC calculée à partir du pavage de la figure 21. On y voit bien la double période caractéristique des pavages d'Archimède. On y voit les arrangements carrés, triangulaires et enfin les polygones à douze côtés. La RDF de la figure 23 montre une décroissance en loi de puissance ce qui est tout-à-fait attendu dans le cas d'une structure parfaite. Son exposant critique est de : $\zeta=0,68\pm 0,03$.

Cette structure possède les deux caractéristiques de la combinaison de deux structures périodiques et dans les gammes de fréquences proches de l'inverse du pas du réseau, on a une symétrie bien isotrope. Cette structure est donc un bon compromis entre les quasi-cristaux pour son haut degré de symétrie de rotation et les pavages périodiques pour la double période de celle-ci.

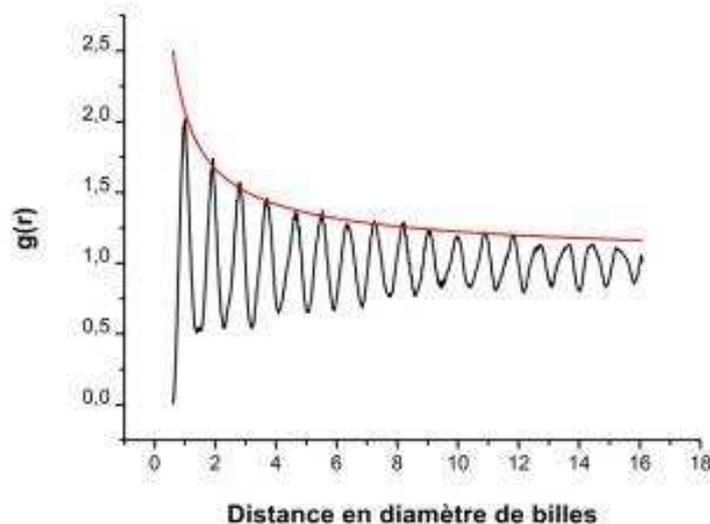


Figure 24. RDF de la 2DAC de la figure 22. La courbe rouge est l'ajustement de l'enveloppe supérieure avec une décroissance en loi de puissance.

I.6. Conclusions.

Nous avons vu dans ce chapitre introductif les différentes notions de cristallographie qui permettent de déterminer la structure d'un solide: le schéma de diffraction, l'espace réciproque et la zone de Brillouin. Nous avons ensuite mis en relation dans des cas simples périodiques l'espace réel et l'espace réciproque, qu'il est possible de déduire les propriétés de l'un par rapport à l'autre par des opérations simples : les équations 2.5 permettent de définir les vecteurs de base de l'espace réciproque par rapport aux vecteurs de base de l'espace réel. Les intensités obtenues sur le cliché de diffractions nous permettent de remonter à l'information statistique donnée par la fonction de corrélation de paires de particules (fonction de distribution radiale RDF), donnant la probabilité qu'une bille en un point \vec{r} est influencée par la bille en point d'origine O.

Nous avons appliqué ces techniques de façon numériques pour les illustrer sur des cas simples de structures périodiques. Nous avons vu qu'il était possible de construire une ZB donnant sur une zone réduite de l'espace réciproque l'ensemble des informations sur les propriétés du cristal et qu'il est possible à partir d'elle de déduire les propriétés de diffraction d'un solide.

Après avoir présenté de façon simple les différentes méthodes pour produire les pavages quasi-périodiques du plan. Nous avons appliqué les techniques numériques sur des structures quasi-cristallines comme les pavages de Penrose. Nous montrons clairement la structure auto-similaire et bien ordonnée de celles-ci grâce à la FFT et la 2DAC. Qu'il est possible de construire une pseudo-ZB qui possède un haut degré de symétrie de rotation : symétrie 10.

Ces caractéristiques de base vont nous permettre de caractériser nos tapis de billes auto-organisées sur des empreintes de symétrie cinq.

-
- ¹ D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias, J.W. Cahn. *Phys. Rev. Lett.* **53**, 1951 (1984).
- ² J.-M. Lourtioz, H. Benisty, V. Berger, J.-M. Gerard, D. Maystre, A. Tcheltnokov. *GET et Lavoisier*, Paris (2003).
- ³ Wolfram Research, Inc., Mathematica, Version 5.0, Champaign, IL (2003).
- ⁴ ImageJ v1.36b, *National Institutes for Health*.
- ⁵ L. Radzihovsky, E. Frey, D.R. Nelson, *Phys. Rev. E* **63**, 031503 (2001).
- ⁶ C.Kittel. *Physique de l'Etat Solide*. Dunod, Paris (1998).
- ⁷ B.I. and D.R. Nelson, *Phys. Rev. B* **19**, 2457 (1979).
- ⁸ P. Karnchanaphanurach, Binhua Lin and S.A. Rice, *Phys. Rev. E* 61(4),4036 (2000).
- ⁹ M. A. Kaliteevski, S. Brand, R. A. Abram. *J. Phys.: Condens. Matter* **16** (2004) 1269-1278.
- ¹⁰ C. Janot. *Quasicrystals A Primer*. Oxford University Press Inc., (New York) 1994.
- ¹¹ A. David, T. Fujii et al. *Appl. Phys. Lett.* **88** (2006) 073510.

CHAPITRE II

Théorie des Matériaux à Bande Interdite Photonique

II.1. Introduction.

Pour comprendre l'utilité de produire des cristaux photoniques (CP) de structure quasi-périodique, il est tout d'abord nécessaire de comprendre les principes fondamentaux des cristaux photoniques périodiques. Nous introduirons donc tout d'abord la notion de Bande Photonique Interdites (BIP) dans les matériaux périodiques. Nous verrons qu'il est difficile d'obtenir des BIP complètes ce qui nous permettra d'introduire la notion de BIP dans des matériaux non périodiques ayant une grande isotropie.

II.2. Analogie avec la mécanique quantique.

Il est courant de commencer un exposé sur les CPs en comparant ceux-ci avec les semi-conducteurs. Les propriétés électroniques de ces matériaux sont en partie comprises par l'agencement périodique de leurs atomes. La structure périodique « vue » par les électrons modifie leurs propriétés de propagation et la fonction d'onde électronique est modulée de sorte que pour certaines gammes d'énergies, appelées bandes interdites ou encore « band gap » en anglais, la propagation des électrons est impossible. Celle-ci est donnée par l'équation de Schrödinger :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \vec{\nabla}^2 + V(\vec{r}) \right] \Psi(\vec{r}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, t) \quad (1.1)$$

Il fut noté très rapidement une analogie formelle entre les équations d'onde de Schrödinger et de Maxwell¹ gouvernant la propagation des photons dans la matière. Ces équations pour des champs magnétiques et électriques dépendant du temps $\vec{H}(\vec{r}, t) = \vec{H}(\vec{r})e^{i\omega t}$ et $\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}(\vec{r})e^{i\omega t}$ respectivement, s'écrivent de la façon suivante :

- Equation de propagation transverse magnétique:

$$\left\{ \vec{\nabla} \times \left[\frac{1}{\epsilon(\vec{r})} \vec{\nabla} \times \right] \right\} \vec{H}(\vec{r}) = \frac{\omega^2}{c^2} \vec{H}(\vec{r}) \quad (1.2)$$

- Equation de propagation transverse électrique:

$$\frac{1}{\epsilon(\vec{r})} \vec{\nabla} \times \left[\vec{\nabla} \times \vec{E}(\vec{r}) \right] = \frac{\omega^2}{c^2} \vec{E}(\vec{r}) \quad (1.3)$$

avec

$$\vec{H}(\vec{r}, t) = \frac{\vec{k}(\vec{r}, t)}{\omega} \times \vec{E}(\vec{r}, t) \quad (1.4)$$

Pour une onde plane où $\vec{k}(\vec{r}, t)$ est le vecteur d'onde

Ceci permet de prédire l'apparition de BIPs pour des matériaux présentant une variation périodique de la fonction diélectrique ¹, qui joue ici l'analogie du potentiel périodique dans l'équation de Schrödinger ^{2,3}.

Dans le cas de l'électromagnétisme nous avons deux équations indépendantes décrivant la propagation dans la matière soit du champ transverse magnétique soit transverse électrique. Les propriétés de propagation du champ dans le CP vont donc dépendre de la polarisation de ce dernier. Elles sont souvent représentées ensemble sur les diagrammes de dispersion avec les appellations TM pour Transverse Magnétique et TE pour Transverse Electrique ^{1,3}.

Tout comme l'équation de Schrödinger, le calcul des propriétés de dispersion du matériau se ramène au calcul des valeurs propres d'un opérateur $\theta \bullet = \vec{\nabla} \times (1/\epsilon(\vec{r}) \vec{\nabla} \times) \bullet$ qui est hermitique ^{2,4}. Le calcul de l'équation (1.3) est plus difficile car cette dernière n'est pas hermitique dû à la position de la fonction diélectrique $\epsilon(\vec{r})$ dans l'opérateur. La démarche veut donc que l'on calcule d'abord l'équation (1.2) puis par l'équation (1.4), on passe aux solutions de l'équation (1.3) ^{2,4}.

Les propriétés d'hermiticité de l'opérateur θ simplifient la tâche car les valeurs propres ω^2/c^2 sont réelles et positives ^{2,4} et de plus, les vecteurs propres ont les mêmes propriétés de symétries que l'opérateur, ce qui nous ramènera à l'étude des propriétés géométriques des matériaux photoniques.

II.3. Limites de l'analogie avec électromagnétisme mécanique quantique.

Notons que l'analogie entre les équations de Maxwell et de Schrödinger souffre de plusieurs différences majeures.

- Premièrement, l'équation de Schrödinger est une équation aux valeurs propres scalaire or celles de Maxwell sont vectorielles, avec des opérateurs rotationnels couplant les trois dimensions de l'espace. Il n'est donc pas possible de factoriser les termes de la fonction d'onde selon les variables d'espace².
- Deuxièmement, les équations de Maxwell traitent de la propagation de photons qui ne sont pas en interaction les uns des autres, ce qui n'est pas le cas pour des électrons. Ceci permet de simplifier les calculs par rapport à un problème d'électrons en interaction dans les équations de Schrödinger³.
- Troisièmement, les équations de Maxwell n'ont pas d'échelle caractéristique comme le rayon de Bohr a_0 en mécanique quantique². En effet, si l'on réduit d'un facteur d'échelle s les distances \vec{r} de la fonction diélectrique du milieu $\epsilon(\vec{r})$, les valeurs propres $(\omega/c)^2$ sont réduites du même facteur d'échelle s^5 . Cela signifie que l'on peut obtenir des matériaux photoniques avec des propriétés semblables pour n'importe quelle gamme de fréquences.

II.4. Dimensionnalité et symétrie.

La dimension et les symétries jouent un rôle important dans le calcul des propriétés optiques de notre matériau photonique. Pour une structure périodique il est possible d'effectuer un développement en ondes planes avec le théorème de Bloch^{2,6} comme il est d'usage pour les semi-conducteurs. En effet, la fonction diélectrique $\varepsilon(\vec{r})$ étant périodique, il est possible de décomposer celle-ci en série de Fourier discrète ainsi que le champ magnétique en sommant sur l'ensemble des vecteurs du réseau réciproque \vec{G} :

$$\vec{H}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} \vec{H}(\vec{G}) \exp[i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}] \quad (1.5)$$

$$\varepsilon(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} \varepsilon(\vec{G}) \exp(i\vec{G} \cdot \vec{r}) \quad (1.6)$$

Ici \vec{k} représente le vecteur d'onde de l'onde incidente. En remplaçant l'expression du champ magnétique de l'équation (1.2) par son développement en série de Fourier de (1.5), elle prend la forme suivante⁷ :

$$\sum_{\vec{G}'} |\vec{k} + \vec{G}'| |\vec{k} + \vec{G}| \varepsilon^{-1}(\vec{G} - \vec{G}') \vec{H}(\vec{G}') = \frac{\omega^2}{c^2} \vec{H}(\vec{G}) \quad (1.7)$$

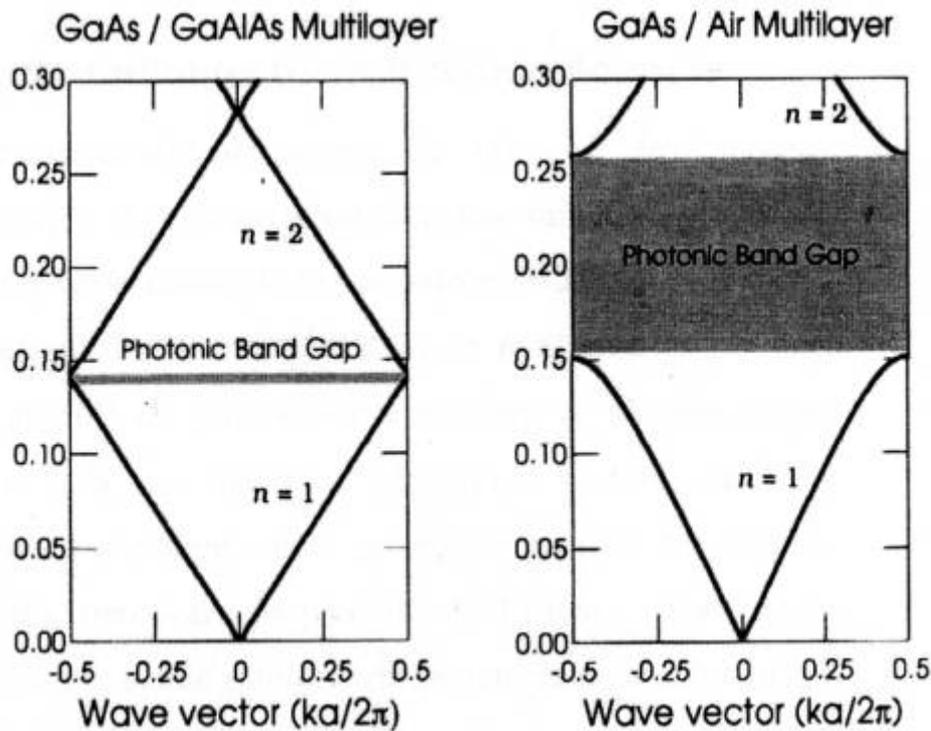


Figure 1. Schémas de dispersion de la fréquence en fonction du nombre d'onde. **A gauche** : schéma pour une multicouche GaAs/GaAlAs de rapport d'indice faible. **A droite** : multicouche GaAs/air de rapport d'indice élevé (3,5).

Le calcul se ramène donc au calcul des valeurs propres $(\omega/c)^2$ et des vecteurs propres pour chaque valeur du vecteur d'onde. Ceci permet donc la construction du diagramme de dispersion $\omega_n(\vec{k})$ où l'indice n représente l'ordre de la bande. Sur la figure 1 est représenté un tel diagramme de dispersion calculé pour un système 1D composé de couches alternées de matériaux diélectriques d'indices différents. On note l'ouverture de BIP au niveau des Zones de Brillouin (ZB). Les états $\omega_n(\vec{k})$ où la lumière se propage dans le milieu, sont indicées par l'exposant n. Notons ici la différence entre ce qui est appelé une bande d'arrêt (« stop band » en anglais) et une bande photonique proprement dite. Dans le premier cas, le matériau présente pour certaines valeurs de $|\vec{k}|$, une bande de fréquence dans laquelle la lumière ne peut se propager. Dans le deuxième cas, c'est un domaine de fréquence dans lequel la lumière ne peut se propager quelle que soit la valeur du vecteur d'onde de l'onde électromagnétique. Nous verrons dans la suite que ces propriétés de propagation de la lumière sont fortement dépendantes de la symétrie et de la dimension du matériau. En effet, selon la direction de propagation de l'onde, dans un milieu anisotrope comme les structures périodiques, les propriétés vont se modifier selon la direction de propagation de l'onde dans le milieu. Ceci nous amène à introduire en plus de la définition de la BIP celle plus générale de « BIP complète » ou encore BIPc. Dans des matériaux à 2D et 3D, ceci représente une bande de fréquence où la lumière ne peut se propager quel que soit $|\vec{k}|$ et dans toutes les directions de l'espace et pour toutes polarisations (TM et TE)^{2,5,6,7}.

Le théorème de Bloch est une bonne représentation de la façon utilisée pour résoudre les équations de Maxwell dans le cas particulier de la symétrie de translation. Toute opération de symétrie commutant avec l'opérateur $\theta \cdot$ telle que la translation, la rotation axiale, la symétrie miroir ou par inversion permettent de réduire le problème de la résolution des propriétés de propagation d'une onde électromagnétique dans le milieu.

II.4.1. Bandes interdites unidimensionnelle

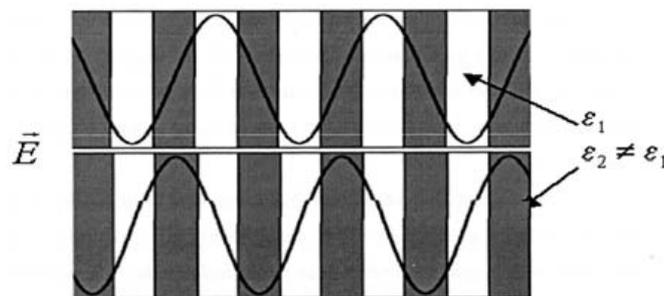


Figure 2. Schéma représentant deux matériaux composés de couches alternées de façon périodiques. Deux ondes stationnaires oscillent respectivement dans les matériaux de fort et de faible indice. Leurs énergies électromagnétiques sont différentes créant ainsi une BIP à la limite des zones de Brillouin.

Les symétries du matériau, rotation, translation vont nous permettre de déterminer les propriétés de propagation du matériau. Nous allons illustrer le propos dans le cas simple 1D des réseaux de Bragg.

Composé de matériaux de constantes diélectriques différentes placés alternativement sur une période a , les uns derrière les autres sur une seule dimension avec un pas de $0,5a$ comme l'illustre la figure. L'onde électromagnétique pénètre dans le CP selon la direction de périodicité, perpendiculairement à la surface des matériaux diélectriques. L'onde subit des réflexions et des transmissions partielles à chaque interface entre les deux matériaux. Lorsque la valeur du vecteur d'onde \vec{k} est identique à celle de la ZB, $\vec{k} = \pm \frac{\pi}{a}$, une onde stationnaire apparaît dans la structure. Comme le CP est composé de deux structures périodiques mais d'indices différents, deux ondes stationnaires peuvent ainsi se superposer dans le matériau avec un déphasage de $\overline{\Delta k} = \frac{\pi}{a}$. L'une se déplaçant dans le matériau de faible constante diélectrique, l'autre dans celui de fort constante comme l'illustre la figure 2. Or l'énergie électromagnétique dépend de la constante diélectrique comme $|\vec{E}|^2 / \langle \epsilon \rangle$. Pour un contraste d'indice inexistant ou très faible, on note une superposition d'états $\omega_n(\vec{k})$ à la limite de la ZB, on parle d'état dégénéré. Pour un contraste d'indice plus élevé, s'ouvre une zone d'énergie où aucun état $\omega_n(\vec{k})$ n'est permis, on parle alors de levée de dégénérescence et par conséquent ouverture d'une BIP.

C'est ce mécanisme simple de levée de dégénérescence qui est à l'origine de l'ouverture d'une bande interdite dans les CP ici illustré à une dimension. L'idée reste la même dans les structures photoniques de dimension supérieure. Nous noterons ici que la largeur de la bande interdite va aussi dépendre du contraste d'indice entre les deux matériaux. Plus celui-ci sera grand, plus la gamme de fréquence de la bande interdite sera grande. Si $\Delta T = T_2 - T_1$ représente la différence d'énergie électromagnétique dans les deux matériaux, alors on aura $\Delta T \propto |\vec{E}|^2 (\epsilon_1 - \epsilon_2)$. La figure 1 montre les diagrammes de dispersion pour deux structures périodiques diélectriques. La première à gauche est une structure multicouche faisant alterner une couche de GaAs ($n=3,46$) avec une couche de GaAlAs ($n=3,6$), la différence d'indice étant très faible, la BIP est petite. La figure de droite présente une structure alternée de GaAs avec de l'air ($n=1$), la différence d'indice étant plus grande, la BIP est d'autant plus importante.

Dans le cas présent, une BIP ne peut apparaître que lorsque le faisceau incident de l'onde est normal à l'empilement. Une petite différence dans l'angle d'incidence de l'onde va modifier les propriétés de propagation car le pas du réseau vu par l'onde ne sera plus le même.

Pour palier à cette limitation, il est donc nécessaire de structurer la matière à 2 et à 3 dimensions pour espérer obtenir une BIPc, c'est-à-dire les mêmes propriétés de propagation quel que soit l'angle d'incidence.

II.4.2. Bandes interdites bi et tridimensionnelles

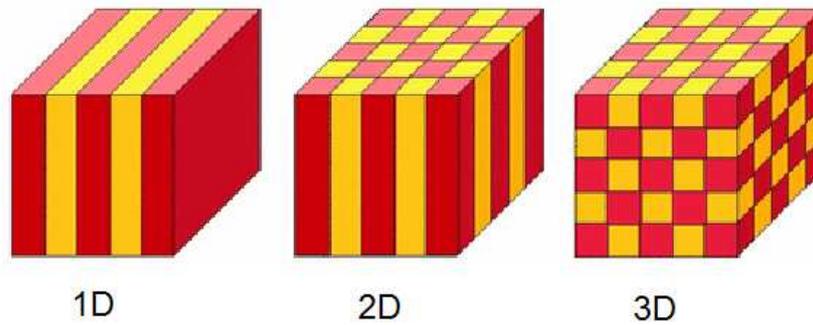


Figure 3. Schéma représentant une structuration de matériaux diélectriques permettant d'élaborer des cristaux photoniques à 1D, 2D et 3D.

En alternant de manière périodique des matériaux de constante diélectrique différents sur deux ou bien trois dimensions, il est possible de créer des CP 2D et 3D comme le montre la figure 3. De telles structures ont été obtenues en plaçant des cylindres diélectriques dans de l'air, en perçant des surfaces de matériaux diélectriques de fort indice au moyen de FIB (Focused Ion Beam), en assemblant des sphères diélectrique de façon à former des assemblages de billes périodiquement assemblées, pour les structures 2D.

A 3D il y a la Yablonovite⁸ structure présentant un BIPc dans la gamme des ondes millimétriques, les assemblages couches par couches de matériaux diélectriques gravés pour former des assemblages périodiques à 3D^{9,10}. On peut aussi citer l'holographie à faisceaux multiples et la photolithographie par l'absorption à 2 photons^{11,12}.

Cependant beaucoup de ces structures ne présentent pas de BIPc dans le domaine optique : la Yablonovite (figure 4) présente un BIPc dans le domaine millimétrique mais sa structure reste très difficile à reproduire par les techniques actuelles sur des distance de l'ordre de 400 à 800 nm, les autres structures (hexagonales, carrées...) ne présentent pas de BIPc car les contrastes d'indices des matières utilisées ne sont pas suffisants ou encore dûs à la symétrie beaucoup trop anisotrope utilisée. De plus, il est souvent difficile de produire des structures tridimensionnelles aussi petites et sur de grandes distances par les méthodes de lithographie usuelles (FIB, lithographie électroniques). Il est aussi possible d'auto-assembler ou d'auto-organiser des matériaux diélectriques (colloïdes) à 2D ou 3D par différentes techniques, mais ici aussi les contrastes d'indices des matières utilisées sont trop faibles.

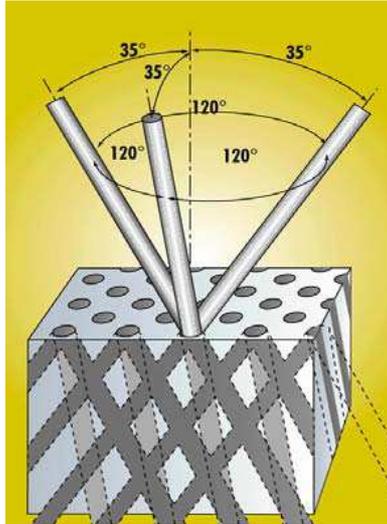


Figure 4. Schéma de fabrication de la Yablonovite.

Les calculs ont montré que les structures périodiques couramment utilisées ne permettent pas d'obtenir des BIPc avec des contrastes d'indices de réfraction faibles⁷. En effet, les structures carrées, hexagonales, hexagonales compactes, cubiques, cubiques à face centrée sont beaucoup trop anisotropes pour permettre l'ouverture d'une BIPc pour un contraste d'indice faible. La structure diamant (figure 5) est la seule structure cristalline, de tous les réseaux de Bravais, permettant d'obtenir une telle bande pour un contraste d'indice plus faible $n_s/n_v \geq 2$ (n_s , n_v respectivement indice de réfraction du matériau diélectrique et de l'air). Ceci est dû à la grande isotropie de la structure. Dans les structures *hcp* et *cfc*, il faut compenser le manque de sphéricité de la ZB par un fort contraste d'indice entre les deux matériaux.

Il n'est pas possible, pour l'instant, d'obtenir des structures diamant sur de grandes distances par lithographie et il est impossible d'obtenir une telle structure par auto-assemblage car les structures compactes du type *hcp* et *cfc* sont énergétiquement les plus stables.

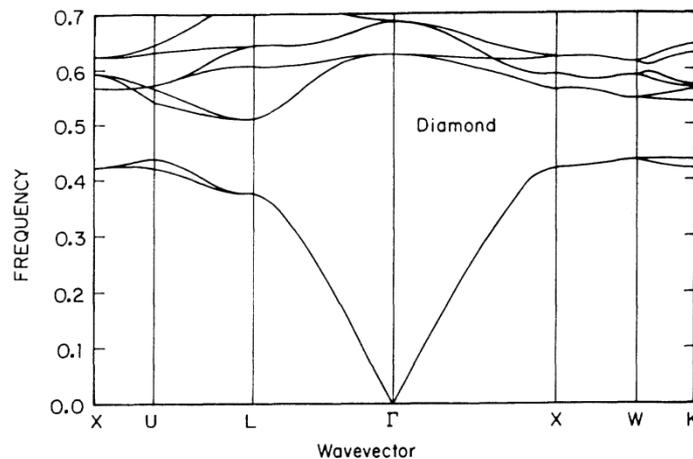


Figure 5. Schéma de dispersion de la fréquence pour différents points de symétrie dans la zone de Brillouin en fonction du nombre d'onde. On note une BIPc autour de 0,5.

Comme nous venons de le voir, il reste très difficile d'obtenir des BIPc dans le domaine optique. Le facteur limitant principal étant la symétrie de rotation des réseaux de Bravais, leur manque d'isotropie dans l'espace. On pourrait éventuellement compenser ces défauts en augmentant les contrastes d'indice de la structure mais les matières utilisées dans l'auto-assemblage ne le permettent pas (sphères de silice, latex...) et lorsque ceux-ci le permettent, il faut utiliser des techniques lourdes (FIB) où il est très difficile d'obtenir des structures 2D et 3D à grandes distances.

Les 14 réseaux de Bravais sont des réseaux périodiques avec des symétries de rotation d'ordre $N=1, 2, 3, 4$ et 6 . Il n'est pas possible d'avoir des structures périodiques pour des ordres de rotation $N=5$ et $N > 6$. Comme il a été présenté dans le chapitre précédent, des structures avec des ordres de rotation supérieurs existent mais en contrepartie il faut abandonner la symétrie de translation : ce sont les quasi-cristaux. Ils présentent un ordre à très longue distance sans avoir de périodicité. Nous allons voir dans la suite de ce chapitre que ces structures de par leurs propriétés d'isotropie sont de bons concurrents dans la course aux BIPc à faible indice de réfraction.

II.5. Les quasi-cristaux photoniques.

Dans le chapitre précédent nous avons présenté les caractéristiques géométriques des structures quasi-cristallines et nous avons introduit une pseudo-ZB malgré l'impossibilité apparente de construire une ZB dû à la structure fractale de tels cristaux.

La première remarque est que la pseudo-ZB est d'une symétrie plus isotrope que pour les CP usuels. On peut donc s'attendre à ce que les propriétés optiques de ces CPs soient toutes aussi isotropes. La question que l'on peut se poser est : quel est le comportement de la lumière dans un milieu ordonné mais non périodique ? En effet, les bandes photoniques sont les conséquences des propriétés de périodicité du milieu diélectrique. Les interférences destructives entre les ondes diffractées dans le plan du milieu périodique créent des bandes de fréquence pour lesquelles aucune propagation de la lumière n'est possible.

Les simulations effectuées sur des pavages quasi-cristallins^{13,14} ont montré des déplétions dans la densité des modes électromagnétiques à l'intérieur du CP. Ces simulations montrent toutes une dépendance de la densité de modes optiques dans les bandes photoniques avec la taille du quasi-cristal photonique (QCP). Une des caractéristiques importantes est l'apparition de bandes gaps supplémentaires lorsque la taille du QCP augmente ce qui n'est pas le cas pour des CP de symétries conventionnelles.

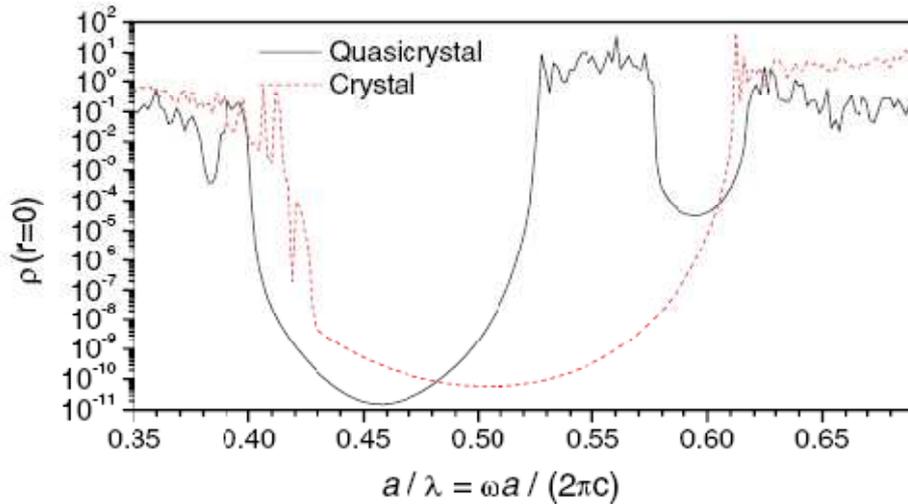


Figure 6. Densité locale d'états électromagnétiques en fonction de la fréquence pour un cristal (en pointillés rouges) et pour un quasi-cristal (trait plein).

La figure 6¹⁴, montre la variation de la densité d'états électromagnétiques dans un QCP de type Penrose (ligne pleine) comparée à la densité optique d'un CP de type conventionnel pour un contraste d'indice de réfraction entre les matériaux constituants de 12 ! Cette densité d'états ne varie pas lorsque l'on change la direction de propagation de l'onde électromagnétique incidente. C'est une caractéristique importante des BIPc. On note l'apparition autour de la déplétion centrale deux autres déplétions indiquant la présence de deux autres bandes interdites, ce qui n'est pas le cas pour un CP de géométrie conventionnelle. La taille et la profondeur de ces bandes gap dépendent fortement de la taille du système démontrant ainsi des interactions entre modes électromagnétiques à longue portée. Ces caractéristiques ne peuvent être expliquées que par des diffusions multiples dans le matériau. La structure auto-similaire du pavage de Penrose peut expliquer cette dépendance puisque à différentes échelles, on retrouve les mêmes caractéristiques. Donc, plus la taille de celui-ci va augmenter, plus ces bandes interdites secondaires prendront de l'importance. La déplétion centrale est due aux interactions à courtes portées entre les éléments diffusants.

La perte de la symétrie de translation ne semble pas être un frein à l'ouverture d'une BIP au contraire, la structure auto-similaire permet des interactions à longue portée entre les modes optiques et permet d'ouvrir de nouvelles bandes photoniques. Cette dépendance des BIP en fonction de la taille du système confère une grande modularité dans l'élaboration de matériaux à BIP.

Une autre des grandes caractéristiques des QCP est la possibilité de faire des cavités de différents volumes, géométries et ainsi de moduler le mode électromagnétique piégé dans la cavité. En effet chaque élément diélectrique constituant un CP périodique possède le même environnement (voir chapitre 1). Les caractéristiques physiques d'une cavité (défaut) à l'intérieur du CP ne dépendront pas de sa position. Or dans un QCP comme le pavage de Penrose nous avons 8 types de vertex différents présentant des volumes et des géométries qui leurs sont propres¹³. Il y aura donc autant de façon de moduler le mode électromagnétique au sein de la cavité.

Les premières preuves expérimentales ont été observées sur des multicouches de silicium poreux alternées suivant la série de Fibonacci¹⁵. Les résultats ont montré l'apparition de plusieurs stop-bands, malgré le faible indice de réfraction de silicium poreux (de $n=1,45$ à $n=2,13$ suivant la porosité), et leur dépendance en fonction de la taille du système (nombre de couches). A deux dimensions, des BIPc ont été observées pour des QCP de types Archimède (voir chapitre1) gravés dans des matériaux de faible indice de réfraction comme le nitrure de silicium ($n=2,02$) et même le verre ($n=1,45$)¹⁶!

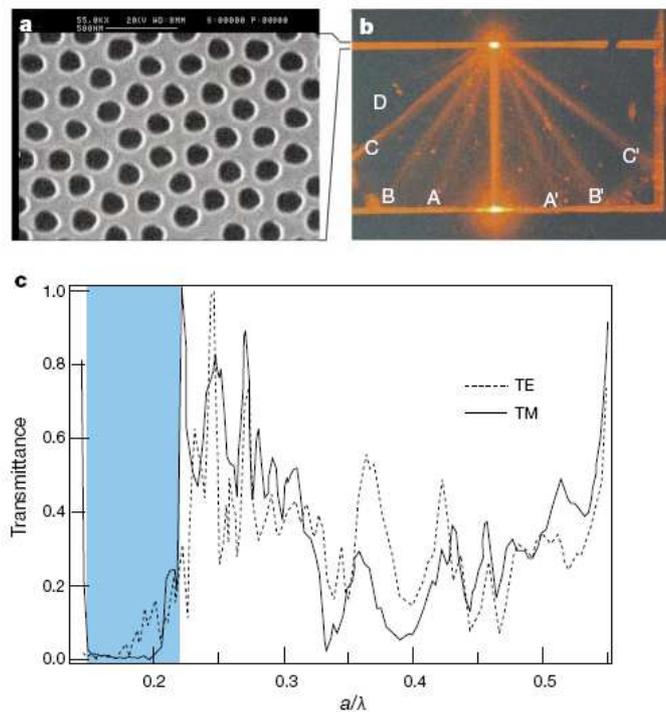


Figure 7. a) image du pavage d'Archimède. b) Diffraction sur le pavage. c) Transmittance en fonction de la fréquence avec une bande opaque pour les deux polarisations TE et TM.

La figure 7c¹⁶ montre dans la zone bleue une extinction de la transmission des ondes électromagnétiques à travers le QCP montré sur l'image 7a. Cette extinction est omnidirectionnelle pour une longueur d'onde de 1300nm et pour tous les types de polarisations TE et TM preuve que l'on peut obtenir une BIPc pour des matériaux de faible indice de réfraction en utilisant une géométrie quasi-périodique.

Il est par contre très difficile d'élaborer des structures 3D par les méthodes de lithographie usuelles comme le FIB, la lithographie électronique. Il est possible de produire de telle structure à l'aide d'une lithographie holographique avec plusieurs lasers^{17,18,19}, cependant il n'est pas possible pour l'instant de graver avec ces techniques sur des distances de l'ordre de la longueur d'onde de la lumière. Des études ont néanmoins été faites sur des structures icosaédriques de tailles centimétriques, gravés par stéréo-lithographie. L'étude de la propagation de microondes dans le milieu a également révélé la présence de stop bands pouvant mener à l'ouverture de BIPc²⁰.

La capacité des QCP à produire des BIPc à bien sûr son utilité pour les applications des matériaux photoniques. Des guides d'ondes avec des angles droits tracés à travers des structures diélectriques de géométrie Penrose ont montré une grande efficacité de transport²¹ dans la gamme des microondes.

Le dépôt d'un matériau actif à la surface d'un substrat lithographié avec un motif quasi-cristallin à montré la capacité de créer un effet de feedback laser²².

La grande diversité des structures géométriques des quasi-cristaux permet de modéliser les propriétés de transport de la lumière avec plus de possibilités que les cristaux photoniques ordinaires. Ils semblent donc de bons concurrents pour produire des matériaux à BIPc.

¹ Yablonovitch, E. Inhibited spontaneous emission in solid-state physics and electronics. *Phys Rev Lett* **58**, 2059-2062 (1987).

² Joannopoulos, J., Meade R. & Winn, J. *Photonic Crystals*(Princeton Press Princeton, NJ, 1995).

³ Joannopoulos, J.D., Villeneuve, Pierre R. & Shanhui Fan. Photonic crystals : putting a new twist on light. *Nature* **386**, 143-149 (1997).

⁴ Lopez, C. Materials aspects of photonic crystals. *Adv. Mater.* **15** (20), 1679-1703 (2003).

⁵ Thomas, B. Effets propagatifs d'impulsions lumineuses femtosecondes dans des tunnels optiques. *Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur-Strasbourg I, France* (2002).

⁶ Lourtioz, J.-M., Benisty H., Berger V., Gerard J.-M., Maystre D., Tchelnokov A.. Les cristaux photoniques ou la lumière en cage. *GET et Lavoisier*, Paris (2003)

⁷ Ho K.M., Chan C.T. and Soukoulis C.M.. Existence of a Photonic Gap in Periodic Dielectric Structures. *Phys. Rev. Lett.* **65**, 3152-3155 (1990).

⁸ Yablonovitch E., Gmitter T.J., Leung K.M. Photonic Band Structure: The Face-Centered-Cubic Case Employing Non-spherical Atoms. *Phys. Rev. Lett.* **67**(17), 2295-2298 (1991).

⁹ Fleming J.G., Lin S.Y. A Three-dimensional photonic crystal with a stop-band from 1,35 to 1,95 μ m. *Opt. Lett.* **21**, 1771 (1999).

¹⁰ Feigel A., Kotler Z., Sfez B., Arsh A., Klebanov M., Lyubin V. Chalcogenide glass based three-dimensional photonic crystal. *Appl. Phys. Lett.* **77**(20), 3221 (2000).

¹¹ Campbell M., Scharp D., Harrison M., Denning R., Tuberfield A. Fabrication of photonic crystals for the visible spectrum by holographic lithography. *Nature* **404**, 53 (2000).

¹² Sun H.-B., Matsuo S., Misawa H. Tree-dimensional photonic crystal structures achieved with two-photon-absorption, photopolymerisation of resin. *Appl. Phys. Lett.* **74**(6), 786 (1999).

¹³ Y.S. Chan, C.T. Chan and Z.Y. Liu, *Phys Rev. Lett.* **80**(5), 956 (1998).

¹⁴ A. Della Villa, S. Enoch, G. Tayeb, V. Pierro, V. Galdi and F. Capolino, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 183903 (2005).

¹⁵ Mher Ghulinyan *et al*, *Phys Rev. B* **71**, 094204 (2005).

¹⁶ M.E. Zoorob, M.D.B. Charlton, G.J. Parker, J.J. Baumberg and M.C. Netti, *Nature* **404**, 740 (2000).

¹⁷ Xia Wang *et al*, *Adv. Mater.* **15**(18), 1526 (2003).

¹⁸ Ion Bitu *et al*, *Adv. Mater.* **19**, 1403 (2007)

¹⁹ A ; Ledermann *et al*, *Nature Mater.* **5**, 942 (2006).

²⁰ Weining Man *et al*, *Nature* **436**, 993 (2005).

²¹ Chongjun Jin *et al*, *Appl. Phys. Lett.* **75**(13), 1848 (1999).

²² M. Notomi, H. Suzuki, T. Tamamura and K. Edagawa, *Phys. Rev. Lett.* **92**(12), 123906-1 (2004).

CHAPITRE III

Méthode d'assemblage

III.1. Introduction.

L'auto-assemblage est souvent utilisé dans la fabrication de cristaux photoniques colloïdaux appelés opales synthétiques. On utilise alors un très grand nombre de particules identiques en interaction et on laisse le système former spontanément une structure qui s'organise de l'échelle microscopique à l'échelle macroscopique. Pour former des cristaux photoniques, on utilise donc généralement cette auto-organisation vers un état méta-cristallin à l'équilibre thermodynamique d'une suspension de particules. On cherche à influencer sur ces assemblages en contrôlant des paramètres macroscopiques telles que la température, la concentration en particules, leurs charges de surface, la viscosité du solvant de la suspension. Ces techniques sont utilisées dans une large gamme d'applications physico-chimiques. Il existe de nombreuses méthodes permettant de construire des structures par auto-assemblage à 2D et 3D parmi lesquelles on mentionnera la sédimentation et le dépôt de Langmuir-Blodget...

Cependant l'auto-assemblage ne peut conduire qu'aux structures qui sont thermodynamiquement les plus stables, c'est-à-dire les structures compactes, hexagonales et cubiques à faces centrées ou encore à un mélange aléatoire des deux. D'un point de vue optique ces structures à fortes compacité et hautes symétries présentent peu d'intérêt car par exemple, pour l'ouverture d'une bande interdite photonique nous avons vu au chapitre précédent que les structures cubiques faces centrées et hexagonales compactes étaient défavorables avec des billes de silice. C'est une des raisons qui nous a orientés vers la mise au point de l'élaboration des cristaux photoniques avec une plus grande isotropie comme ceux basés sur des empreintes en pavages de Penrose. Pour mener à bien cette structuration des particules il est donc nécessaire de « diriger l'assemblage » en créant des potentiels externes à 2D par différentes méthodes. On peut citer par exemple l'utilisation d'empreintes lithographiées^{1,2,3,4,5} à la géométrie voulue sur un substrat ou l'utilisation de lasers qui interfèrent^{6,7,8} pour former une onde stationnaire : les particules chargées sont alors piégées dans le champ électrique ainsi formé, etc.

Ce chapitre qui sert de préambule aux chapitres 3, 4 et 5, présente de façon non exhaustive les différentes méthodes relatées dans la littérature pour former des cristaux photoniques des particules de silice. Ceci nous permettra ensuite de mieux comprendre la raison pour laquelle nous avons utilisé la lithographie électronique du substrat combinée avec les techniques de dip-coating pour produire nos tapis de billes de silice 2D avec une symétrie de type quasi-cristalline.

III.2. L'auto-assemblage.

La technique la plus simple pour former des Meta-cristaux (MC) 3D est la sédimentation d'une suspension de particules^{3,9}. On laisse sédimenter un très grand nombre de particules de taille telle que la suspension soit légèrement instable et que la pesanteur contrecarre le mouvement Brownien naturel. Il faut que la vitesse de sédimentation soit plus rapide que la vitesse d'évaporation du solvant. Au fond de la cellule de sédimentation, le nombre de particules augmente progressivement, la densité de celles-ci augmente et le volume fractionnaire augmente³. Le volume fractionnaire correspond au rapport entre le volume des particules et le volume de suspension par particule (volume total de la suspension/nombre de particules dans la suspension). Les particules sédimentant créent une pression sur les particules se trouvant déjà sur le substrat appelé pression osmotique (dépend du volume fractionnaire de la suspension de départ). Pour une valeur donnée de la densité, on a alors cristallisation de la première couche, dite couche-mère, selon un processus de nucléation homogène³. Le processus se poursuit ainsi de couche en couche jusqu'à ce que la pression osmotique ne soit plus suffisante pour cristalliser les dernières couches. Les valeurs de pressions nécessaires à la cristallisation des couches suivant la couche mère diminuent, on parle de *prefreezing*^{3,10}. Ce *prefreezing* s'explique par un effet de « moule » (template, empreinte) que crée la couche inférieure, facilitant énergétiquement la cristallisation de la couche supérieure. Chaque couche adopte une symétrie hexagonale qui est énergétiquement plus stable compte tenue des forces en présence : interactions entre les particules (électrostatiques, stériques, hydrodynamiques...), champ gravitationnel, pression osmotique. Sur le schéma de la figure 1 on montre les différentes possibilités d'empilement des couches. La deuxième couche va se mettre sur les sites B la troisième couche peut alors se positionner soit au dessus de la couche A soit au dessus du site C, on forme alors respectivement un cristal hexagonal compact (ABA) énergétiquement le plus stable ou cubique à faces centrées (ABC) ayant une énergie légèrement supérieure. Ce surplus d'énergie peut être amené par de simples vibrations ou de légères modifications de température. Avec cette technique d'auto-assemblage, on ne maîtrise pas l'ordre des successions. Ces successions peuvent alors être aléatoires. Cependant la séquence ABC est énergétiquement la plus faible et la séquence ABA la plus élevée (dans le cas ABA, la troisième couche se trouve à l'aplomb de la première couche or les particules sont chargées et donc se repoussent), les séquences aléatoires (ABACABC...) sont d'énergies libres intermédiaires¹¹. A l'issue du procédé on élimine le surnageant, on sèche le sédiment et on récupère le MC ainsi formé. L'avantage de cette technique est qu'elle ne demande pas de matériel trop élaboré, elle permet de plus de créer des MC de très grandes tailles (quelques cm) de très bonnes qualités : la cohésion de la structure est à longue portée avec dans les premières couches des assemblages avec peu de défauts à condition de disposer d'une surface initiale sans défaut. Le défaut majeur est que la sédimentation peut prendre un temps très long, typiquement plusieurs mois. On peut accélérer le processus de sédimentation en appliquant un champ électrique entre le haut et le bas de la cellule de sédimentation¹², ce champ va alors augmenter la vitesse de sédimentation des

particules chargées. Ces techniques ne produisent en général que des méta-cristaux 3D, car il est très difficile de ne déposer qu'une seule couche sur le fond de la cellule (dû à la faible densité de la suspension, la pression osmotique n'est pas suffisante pour qu'il y ait cristallisation de la monocouche).

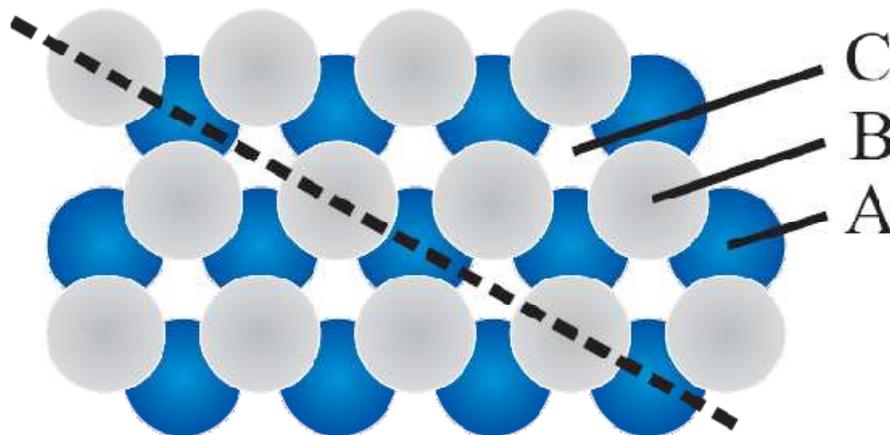


Figure 1. Représentation schématique des sites d'occupation des couches successives.

Pour former des cristaux photoniques à 3D et à 2D, on peut mettre en œuvre ces techniques d'évaporation de films liquidiens. On peut distinguer quatre différentes manières de procéder :

- Le séchage d'une suspension de particules sur un substrat plan placé dans une enceinte contrôlée^{13,14,15}. L'évaporation du liquide augmente la densité de la suspension puis exerce au travers du ménisque des forces de capillarité attractives, s'opposant à la répulsion électrostatique. On peut contrôler la vitesse d'évaporation en modulant la température et l'hygrométrie de l'enceinte³.
- Le séchage d'une suspension de particules sur un substrat placé verticalement dans le récipient^{3,16}. Le principe est sensiblement différent que précédemment. Ici un ménisque se crée (figure 2) sur le substrat placé verticalement dans la cellule. Un flux de particules se crée à l'interface triple air-suspension-substrat (ASS). Celles-ci viennent cristalliser à l'interface ASS. C'est le principe de l'auréole de la tache de café.
- Le dépôt par extraction d'un substrat dit dip-coating en anglais qui consiste à placer un substrat dans une suspension de particules stabilisés^{17,18}, puis retirer avec une vitesse lente le substrat de la suspension. Un film liquidien se crée sur le substrat lors du retrait du ménisque et un flux de particules se crée par l'évaporation du film liquidien, dirigeant les particules de la suspension vers le ménisque.
- Le spin-coating qui consiste à déposer une suspension sur un substrat qui est ensuite spin-coater pour réduire la hauteur du ménisque puis séché¹⁹. Ici aussi le ménisque va contraindre les billes à s'organiser.

- Le Langmuir-Blodgett qui consiste à déposer une ou plusieurs couches de particules sur un substrat que l'on immerge verticalement dans une cuve remplie d'eau distillée²⁰. La suspension de particules est déposée à la surface du liquide se trouvant dans la cuve, le solvant contenant les billes est évaporé. Deux barrières amovibles permettent d'exercer une pression latérale sur la suspension de billes en surface. Suivant la pression appliquée, le film de suspension peut cristalliser. Chaque immersion ou extraction du substrat va déposer une couche de particule sur la couche mère.

Dans les quatre cas présentés ci-dessus, l'élément commun est le rôle que joue le ménisque dans la cristallisation des particules, on parle dans la littérature de « Drying Film Crystallization ». Lors du séchage, le liquide se contracte diminuant le volume dans lequel se trouvent les particules chargées en interaction. La densité augmente alors, puis lorsque l'interface air-liquide se trouve directement en contact avec les particules des forces de capillarité (voir figure 2) exercent une interaction attractive entre les billes hydrophiles²¹. Les forces attractives de capillarité, la réduction du volume par évaporation et l'augmentation de la densité conduisent le système à cristalliser.

On peut noter que la cristallisation part de l'interface air-suspension-substrat (ASS) et se dirige vers la suspension. Dans ces cas particulier, l'évaporation du ménisque crée un flux de particule dirigé vers le l'interface ASS²². Au niveau, de cet interface le ménisque est moins épais et les particules en mouvement Brownien interagissent à travers les force de capillarité créées par le ménisque et peuvent alors cristalliser sur de longues distances si la densité est suffisante. L'épaisseur du ménisque est déterminante à ce niveau car en modulant celle-ci (en contrôlant la vitesse de séchage dans une enceinte contrôlée pour les deux premiers cas, en contrôlant la vitesse d'extraction pour le dip-coating ou la vitesse de rotation pour le spin-coating), il est possible de contrôler le nombre de couches déposées¹⁴ à partir d'une suspension ayant la concentration adéquate.

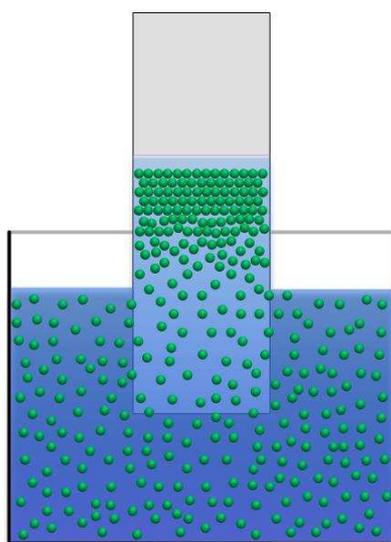


Figure 2. Schéma du dispositif de dépôt vertical comme le dip-coating. La cristallisation se déroule sous le film liquidien de l'interface air-suspension-substrat vers la suspension.

L'avantage des méthodes précédentes est le contrôle du nombre de couches déposées, permettant ainsi d'élaborer des monocouches de particules. En contrôlant la concentration de la suspension, la vitesse d'évaporation, la vitesse d'extraction du substrat ou la vitesse de rotation suivant les techniques, il est possible de ne déposer qu'une seule couche sur le substrat et ainsi de créer des méta-cristaux bidimensionnels. L'avantage majeur de ces méthodes sur la sédimentation est la rapidité avec laquelle on peut élaborer un méta-cristal : quelques heures à une journée pour les techniques d'évaporation, quelques minutes seulement pour le dip-coating et le spin-coating. Mais tout comme il a été mentionné dans le cas de la sédimentation, les couches produites par ces techniques sont de symétries hexagonales (car l'énergie libre de l'ensemble des particules est minimale pour cette géométrie), il n'y a donc aucun contrôle sur l'arrangement des couches pour des suspensions de particules mono-disperses.

On peut toutefois contrôler l'assemblage dans des cas particuliers comme des mélanges binaires de particules chargées. Il a été montré qu'en prenant des suspensions de particules de deux tailles différentes et chargées de façon opposées il est possible en contrôlant leur concentration relative de modifier la structure cristalline de l'assemblage²³ et d'obtenir des structures cubiques où les billes de faibles tailles viennent se placer dans les sites interstitiels laissés par les billes de grandes tailles, on rejoint là la problématique de la structure des cristaux ioniques.

Notre objectif au cours de cette thèse a été de mettre en oeuvre des méthodes « bottom-up » pour pouvoir assembler des quasi-cristaux de billes de silice et donc d'exercer un contrôle sur la géométrie de l'assemblage. Dans le chapitre précédent nous mentionnions le fait que les alliages quasi-cristallins étaient des phases thermodynamiquement stables. Ces alliages sont à base de métaux de diamètres atomiques différents et comme nous l'avons vu, il n'est pas possible avec une seule taille de particules d'obtenir un quasi-cristal compact qui serait énergétiquement plus avantageux que les structures non compactes. Deux tailles de billes sont au minimum nécessaires dans le cas du pavage de Penrose. Il était donc utile de trouver une technique permettant de contrôler l'assemblage d'une suspension mono-disperse de particules de silice de façon quasi-cristalline. L'une des solutions peut venir de l'épitéxie colloïdale nommée « assemblage dirigé ».

III.3. L'assemblage dirigé.

III.3.1. Etat de l'art.

L'épitéxie atomique ou moléculaire est une technique de croissance cristalline utilisant la surface d'un monocristal pour faire croître un cristal de la composition atomique ou moléculaire voulue, dont un plan cristallin a un paramètre proche de la surface de germination

initiale. L'idée est donc d'utiliser la surface d'un cristal comme germe de l'assemblage d'atomes ou de molécules selon un axe cristallin qui n'est pas thermodynamiquement le plus favorable à une croissance monocristalline.

Cette idée a été reprise par A. Van Blaaderen¹ *et al* pour diriger l'assemblage des particules de silice. Ils réussirent à assembler sur de grandes dimensions des cristaux de particules de symétrie cfc en modifiant l'assemblage de la première couche grâce à une empreinte de géométrie cfc(100) gravé dans une fine couche de PMMA comme le montre le schéma de la figure 3 (à gauche). Dans une enceinte de sédimentation, ils laissent sédimenter une suspension de particules de silice à volume et nombre de particules constants sur un substrat lithographié selon la symétrie du plan (100) d'une structure cfc. Cette empreinte va créer un effet de préfreezing sur la première couche en fixant les positions des particules au fond des « berceaux » créés dans le PMMA. La couche suivante va cristalliser en se plaçant dans les lacunes du relief créé par la première couche comme sur le schéma de la figure 1. Ainsi la géométrie de l'empreinte se propage de couche en couche pour finalement modeler l'ensemble de la structure cristalline du méta-cristal. L'image à droite de la figure 3¹ montre un méta-cristal produit par sédimentation de particules sur un pattern de symétrie cfc fait en PMMA selon la direction (100).

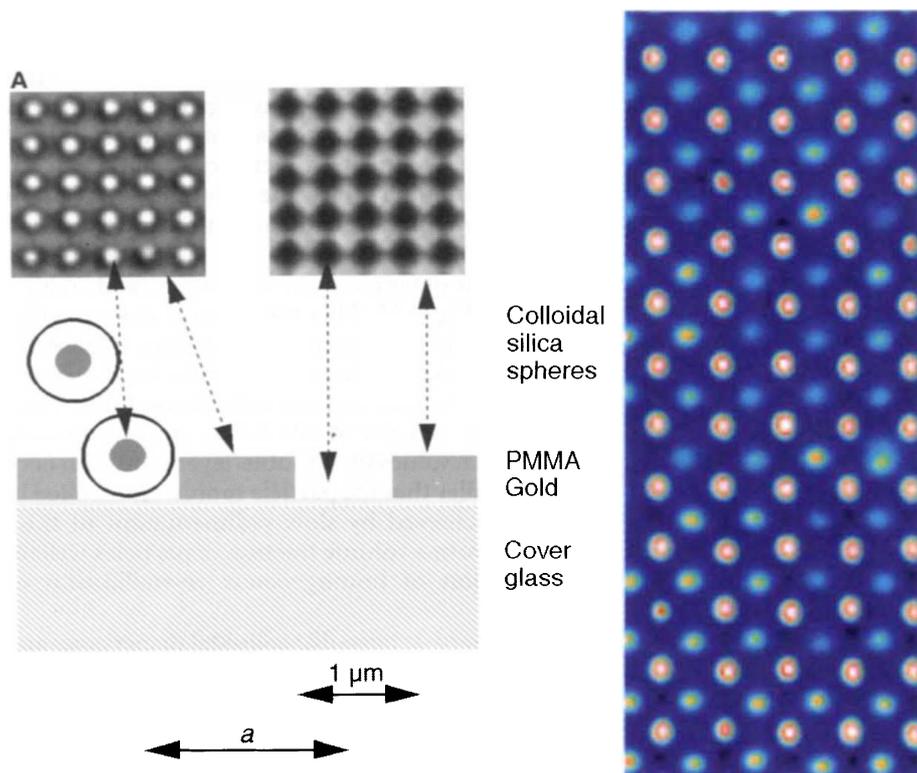


Figure 3. **A gauche** : schéma de l'empreinte. **A droite** : image en microscopie optique d'une face 100 du MC assemblée sur l'empreinte par sédimentation.

La possibilité de modifier la structure d'assemblage de particules est importante pour bien des applications et particulièrement pour les cristaux photoniques. L'utilisation des empreintes dans les différentes méthodes d'assemblage ont été explorées dès les premières études : pour

les méthodes de sédimentation^{2,24}, de séchage horizontal et vertical^{2,3,25}, en spin-coating²⁶. A notre connaissance cette technique n'a pas encore été utilisée en dip-coating avant nos travaux. Dans tous les cas il a été démontré qu'il était possible d'arranger sur de grandes dimensions et sur une grande gamme de symétries (périodiques) des particules de toutes sortes dont les empreintes lithographiées dans différents précurseurs par lithographie électronique qui fait l'objet d'une partie de cette thèse. Une autre application développée met en jeu une première couche de bille servant à modifier la structure de billes de taille plus petites²⁷. L'application d'un champ électrique sinusoïdal créé par l'interférence de lasers^{28,7,8} (figure 4)⁷ polarise les charges de surface des particules et les interactions électrostatiques vont confiner les billes selon le motif d'interférence. Les études menées sur l'assemblage en fonction de l'intensité du potentiel V ont montré très clairement que pour une faible intensité de V par rapport à l'agitation thermique il n'y a pas de cristallisation. La densité des billes reste néanmoins modulée sous l'effet du potentiel comme le montrent la distribution de la densité des billes (figure 4c) et la fonction de corrélation de paire de particule à 2D (figure 4d). Pour un potentiel plus élevé que $k_B T$, on a une cristallisation complète de l'ensemble des billes (figure 4e, figure 4f). Lorsque cette intensité est encore plus élevée, le confinement des billes étant trop élevé, les fluctuations thermiques vont être dirigées dans d'autres directions et les billes vont de nouveau se trouver dans un état amorphe (figure 4g, figure 4h). La nature et l'intensité de V doivent donc être judicieusement ajustés pour pouvoir diriger l'assemblage comme désiré.

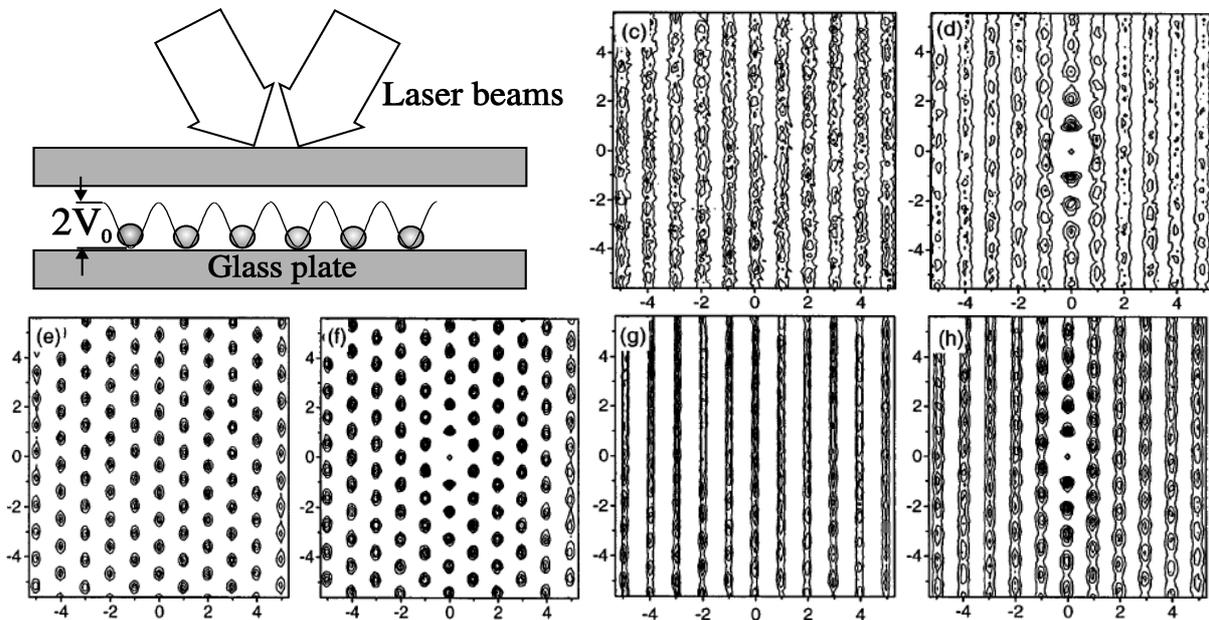


Figure 4. **En haut à gauche** : schéma du dispositif d'interférence et du potentiel. Les images **c)** et **d)** montrent respectivement la densité des billes et la fonction de corrélation modulées par le potentiel mais amorphe pour $k_B T > V_0$. Les images **e)** et **f)** montrent une structure ordonnée pour $k_B T < V_0$. Les images **g)** et **h)** montrent de nouveau une structure modulée par le potentiel mais désordonnée selon l'axe y pour $k_B T \ll V_0$.

III.3.2. Description du modèle d'assemblage de particules par dip-coating sur empreinte.

Le cas qui nous intéresse est tout simplement un système 2D de billes en interaction coulombienne soumises à des forces attractives de capillarité et le potentiel attractif de l'empreinte lithographiée. Si F_0 correspond à l'énergie libre d'un système 2D de billes sphériques en suspension et en interaction sans potentiel externe V , cette énergie libre sera minimale, et il y aura donc cristallisation, pour une structure de symétrie hexagonale. Alors l'introduction de l'empreinte qui jouera ici le rôle d'un potentiel externe V , modifiera les minimums de l'énergie libre totale $F = F_0 + F_V$ et ainsi la géométrie du cristal²⁹. La cristallisation va donc dépendre de la géométrie du potentiel V et de son intensité comme il a été montré dans le cas décrit plus haut.

Tout d'abord rappelons que les transitions de phases à deux dimensions sont d'une grande complexité : on distingue dans ce cas une nouvelle phase entre la phase liquide et la phase solide pour des particules chargées qui est la phase hexatique^{30,31,32}. Pour distinguer les différentes phases on utilise des outils statistiques comme la fonction de corrélation de paires de particules (ou encore fonction de distribution radiale, rdf) $g(r)$ comme nous l'avons défini dans le chapitre 1 et la fonction de corrélation d'orientation $g_n(r)$ (orientational correlation function ocf). La première mesure la cohésion de l'ordre de translation et la deuxième si la symétrie de rotation est conservée à longue portée. Elle mesure la corrélation du paramètre d'ordre $\Psi_n(\vec{r}) = \frac{1}{N_b} \sum_k e^{-ni\theta_k(\vec{r})}$, où $n=1, 2, 3, 4$ ou 6 suivant le degré de symétrie de rotation étudié et $\theta_k(\vec{r})$ représente les angles entre la particule située au point r et son proche voisin d'indice k . Par exemple pour un système de symétrie hexagonal, cette fonction est égale à 1 pour $n=6$ et pour une bille placée à la distance \vec{r} . En effet, pour une symétrie hexagonale, une bille placée en \vec{r} est entourée de 6 billes. Pour une structure de symétrie carrée, elle est égale à 1 pour $n=4$. La fonction de corrélation est effectuée entre un point de référence O et le point situé à la distance r :

$$g_n(r) = \frac{\langle \Psi_n(r) \Psi_n^*(0) \rangle}{g(r)}$$

La phase solide est caractérisée par une conservation de l'ordre de translation à quasi longue portée, décroissance en loi de puissance de la rdf, et une ocf à longue portée, constante sur l'ensemble du système comme le montrent les courbes A sur la figure 5³¹. La phase liquide se caractérise par un ordre de translation et de rotation à courte portée, décroissance exponentielle de la rdf et de l'ocf (courbes C sur la figure 5). La phase hexatique est caractérisée par un ordre de translation à courte portée et un ordre de rotation à quasi-longue portée, décroissance en loi de puissance (courbe B sur la figure 5). Les transitions entre ces trois phases sont du premier ordre^{31,32}. Les études théoriques²⁹ des transitions de phase de systèmes de billes chargées en interaction soumises à un potentiel externe montrent que la phase hexatique disparaît et que la transition liquide-solide serait alors du deuxième ordre. Ceci n'a pas encore été prouvé expérimentalement. Une autre prédiction du modèle montre

que pour une intensité trop élevée du champ extérieur par rapport à l'agitation thermique, on repasse dans une phase liquide, ce qui a été démontré expérimentalement⁷. Une trop forte contrainte exercée par le potentiel sur une bille va « rediriger » les fluctuations thermiques de la bille dans une autre direction et cette frustration va relaxer dans l'ensemble du cristal détruisant l'ordre à longue portée. Il est donc nécessaire de bien définir la forme de l'empreinte de telle façon à ce que son effet soit suffisant pour diriger l'assemblage des billes mais pas trop intense et avec un paramètre bien ajusté^{2,4} par rapport à la taille des billes pour éviter les frustrations.

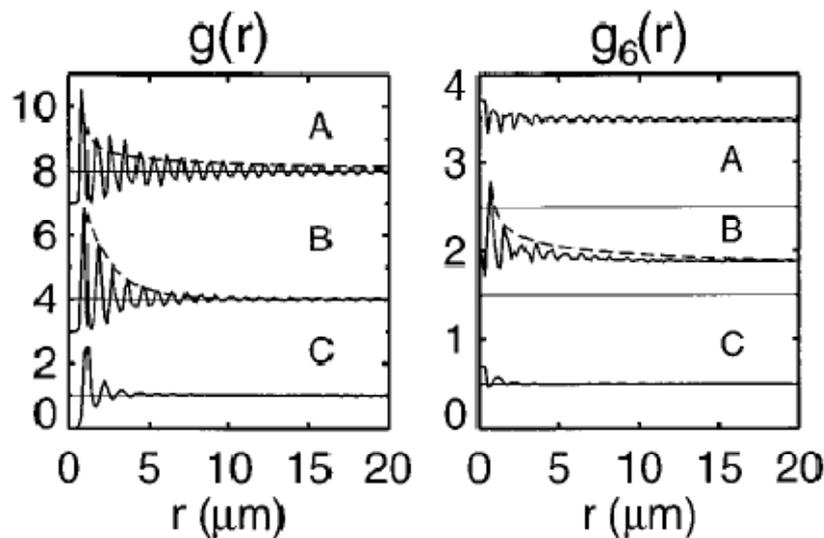


Figure 5. **A gauche** : fonction de distribution radiale. **A droite** : fonction de corrélation de la symétrie de rotation pour une couche hexagonale. **A)** pour un solide, **B)** pour la phase hexatique, **C)** pour un liquide.

III.4. Description de la méthode.

A l'IPCMS nous disposions dès le début de ma thèse d'une bonne connaissance grâce aux travaux de Rodrigue R. Mafouana de la méthode de fabrication de monocouches de billes de silice par la méthode de dip-coating. Les billes sont produites par un procédé Stöber amélioré comme il est précisé en appendice E. Pour cristalliser une suspension de billes de silice selon un motif quasi-cristallin, il nous est rapidement venu à l'idée d'utiliser un potentiel qui modifiera le processus de croissance de nos tapis bidimensionnels de billes. Le laboratoire disposait d'un dispositif de lithographie fondé sur un microscope à balayage électronique JEOL840 âgé de vingt ans et a été remplacé depuis par un nouveau ZEISS Gemini beaucoup plus performant en 2007. Nous avons combiné la méthode maîtrisée d'assemblage de monocouche par dip-coating à celle de marquage d'empreintes par lithographie selon des motifs cristallins choisis. Ces empreintes jouent donc le rôle d'un potentiel périodique ou aperiodique de la forme :

$$V(\vec{r}) = - \sum_{\vec{K}} V_{\vec{K}} e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}}$$

Où \vec{K} représente traditionnellement les vecteurs réciproques d'une structure périodique. Pour les systèmes quasi-périodiques ces \vec{K} sont les pseudo-vecteurs réciproques de l'espace de Fourier du pavage de Penrose comme nous l'avons présenté dans le chapitre précédent.

Le fait de marquer l'empreinte seule en soi ne suffit pas. Il est nécessaire que la matière ou du moins la surface de cette matière qui la compose soit hydrophile ou que l'on puisse la rendre hydrophile. En effet les billes de silice sont préparées pour être toutes à un potentiel zeta le plus fort possible (-50mV à -60mV). Plus l'empreinte sera hydrophile plus il aura une grande interaction avec les billes. En dernier lieu la forme, la structure du relief ont également leur importance sur la forme locale du potentiel ressenti par les billes.

L'élaboration de l'empreinte et l'étude de ses propriétés géométriques sont traitées tout au long du chapitre 3. Nous montrerons les techniques utilisées pour produire ces empreintes par la lithographie électronique avec différents précurseurs. Nous montrerons aussi une analyse détaillée de la structure de ces empreintes en fonction des doses électroniques et la difficulté à produire des motifs quasi-cristallins de bonne qualité.

Le cinquième chapitre présente dans sa première partie le montage du dip-coating, son fonctionnement et le processus de croissance des monocouches sur des substrats différents. Nous y montrons aussi les limitations de cette technique.

La deuxième partie de ce chapitre montre les résultats obtenus sur différents types de substrats avec différentes géométries : carrée, Penrose et Archimède. Nous présenterons une analyse détaillée des structures obtenues dans le but d'approfondir le plus possible le mécanisme de formation de ces couches de billes. Nous tentons de donner dans ce chapitre une description succincte du scénario de formation de nos couches assemblées par dip-coating.

Enfin, dans le dernier chapitre nous présenterons les résultats de la diffraction d'un faisceau optique sur nos tapis de billes élaborés par cette technique.

III.5. Conclusions.

Ce chapitre est le préambule des trois chapitres techniques décrivant la formation d'empreintes selon différentes symétries, leurs revêtements par une monocouche de particules sphériques de silice, et enfin leurs caractérisations aussi bien topologique que optique. Ce préambule introduit toutes les notions dont le lecteur aura besoin pour comprendre la démarche de construction des objets diffractants, et il y trouvera également les références bibliographiques des travaux préalablement réalisés dans ce domaine frontière entre la micro-électronique, la physique de l'état colloïdal, et l'optique sans oublier le traitement d'image qui est l'outil essentiel de toutes les caractérisations quantifiées.

-
- ¹ A. Van Blaaderen, Rene Ruel and P. Wiltzius, *Nature* **385**, 321 (1997).
- ² J.P. Hoogenboom *et al*, *Phys. Rev. Lett.* **90**(13), 138301 (2003).
- ³ J.P. Hoogenboom, Collidal Epitaxy-A Real-space Analysis, *Thesis of the University of Utrecht, Netherlands*, 7688 (2002).
- ⁴ Keng-hui Lin *et al*, *Phys. Rev. Lett.* **85**(8), 1770 (2000).
- ⁵ Y. Yin, Yu Lu, B. Gates and Y. Xia, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 8718 (2001).
- ⁶ A. Chowdhury *et al*, *Phys. Rev. Lett.* **55**(8), 833 (1985).
- ⁷ Q.-H. Wei *et al*, *Phys. Rev. Lett.* **81**(12), 2606 (1998).
- ⁸ E. Frey, D.R. Nelson, *Phys. Rev. Lett.* **83**(15), 2977 (1999).
- ⁹ R.R Mafouana, Elaboration des matériaux à bande interdite photonique, Thesis of the University Louis Pasteur of Strasbourg, France (2006).
- ¹⁰ M. Heni and H. Löwen, *Phys. Rev. Lett.* **85**(17), 3668 (2000).
- ¹¹ S.C. Mau and D.A. Huse, *Phys. Rev. E* **59**, 4396 (1999).
- ¹² M. Holgado *et al*, *Langmuir* **15**, 4701 (1999).
- ¹³ N.D. Denkov *et al*, *Langmuir* **8**, 3183 (1992).
- ¹⁴ T.P. Bigioni *et al*, *Nature Materials* **5**, 265 (2006).
- ¹⁵ C.D. Dushkin, H. Yoshimura and K. Nagayama, *Chem. Phys. Lett.* **204**(5,6), 455 (1993).
- ¹⁶ P. Jiang *et al*, *Chem. Mater.* **11**, 2132 (1999).
- ¹⁷ Zhang-Ze Gu *et al*, *Chem. Mater.* **14**, 760 (2002).
- ¹⁸ A.S. Dimitrov, K. Nagayama, *Langmuir* **12**, 1303 (1996).
- ¹⁹ A. Mihi *et al*, *Adv. Mater.* **18**, 2244 (2006).
- ²⁰ S. Reculosa and S. Ravaine, *Chem. Mater.* **15**, 598 (2003).
- ²¹ P.A. Kralchevsky and N. Denkov, *Current Opinion in Colloid and Interface Sci.* **6**, 383 (2001).
- ²² A.S Dimitriov and K. Nagayama, *Langmuir* **12**, 1303 (1996).
- ²³ M.E. Leunissen *et al*, *Nature* **437**, 235 (2005).
- ²⁴ A. van Blaaderen and P. Wiltzius, *Adv. Mater.* **9**, 833 (1997).
- ²⁵ Y.-H. Ye *et al*, *Appl. Phys. Lett.* **79**(6), 872 (2001).
- ²⁶ Dayang Wang and H. Möhwald, *Adv. Mater.* **16**(3), 244 (2004).
- ²⁷ K.P. Velikov *et al*, *Science* **296**, 106 (2002).
- ²⁸ A. Chowdhury *et al*, *Phys. Rev. Lett.* **55**(8), 833(1985).
- ²⁹ D.R. Nelson, B.I. Halperin, *Phys. Rev. B* **19**(5), 2457 (1979).
- ³⁰ C.A. Murray and D.H. Van Winkle, *Phys. Rev. Lett.* **58**(12), 1200 (1987).
- ³¹ A.H. Marcus and S.A. Rice, *Phys. Rev. E* **55**(1), 637 (1997).
- ³² K.J. Strandburg, *Rev. Mod. Phys.* **60**(1), 161 (1988).

CHAPITRE IV

Lithographie des empreintes

IV.1. Introduction.

Pour diriger l'assemblage des billes sous des formes quasi-cristallines, il était nécessaire de disposer d'un « moule » nous permettant d'imprimer une organisation complexe à nos tapis de billes. Pour créer de tels moules, nous avons décidé de marquer des empreintes par lithographie. Pour pouvoir diriger l'assemblage des billes sur des distances de l'ordre de 245 nm à 600nm, il n'est pas possible pour nous d'utiliser la lithographie optique car la résolution de celle-ci ne le permet pas. La lithographie optique nécessite des masques de lithographie (dispositif comportant l'image négative de la structure à imprimer) dont les coûts sont prohibitifs. De plus les résines utilisées en lithographie optique comme le PMMA (Polyméthylmétacrylate) présentent des problèmes de compatibilité avec les billes de silice entraînant des problèmes de contact avec la surface : le PMMA n'est pas hydrophile contrairement aux billes de silice. Nous avons donc décidé d'utiliser la lithographie électronique qui est la seule à avoir une résolution suffisamment élevée pour arriver à de telles échelles.

Dans une première partie nous exposerons les bases de la lithographie électronique en partant de la description du microscope et du faisceau d'électrons avant de présenter de façon simple les phénomènes d'interaction entre électrons et matière.

Ceci nous permettra dans une deuxième partie de définir la stratégie à appliquer pour graver des structures complexes comme les pavages de Penrose.

Enfin nous présenterons de manière chronologique l'évolution des empreintes gravées dans différents précurseurs.

IV.2. La lithographie électronique.

IV.2.1. Le microscope à balayage électronique.

Au cours de ma thèse nous avons utilisé deux types de microscopes à balayage : un JEOL 840 reconverti pour la lithographie et une nouvelle machine plus performante, un ZEISS Gemini. Les caractéristiques techniques se trouvent en appendice C. On peut découper la plupart des microscopes à balayage en trois parties : le canon à électrons qui produit les électrons et les accélère par l'application d'une tension élevée entre l'anode et la cathode (25 à 35kV pour le JEOL, 10kV pour le ZEISS), l'optique électronique qui façonne le flux des électrons pour avoir le faisceau le plus fin et le mieux focalisé sur l'échantillon et enfin la chambre à vide où se trouve notre échantillon.

Dans la première partie, un filament de tungstène est chauffé imprimant une énergie cinétique (énergie d'ionisation) suffisante permettant ainsi aux électrons de s'échapper de la cathode (pour plus de détails, voir appendice C). Ces électrons se retrouvent alors dans le champ électrique qui se trouve entre la cathode et l'anode. L'intensité de ce champ est un paramètre important car il modifie la distance de pénétration des électrons dans le précurseur en donnant leur énergie cinétique.

Les électrons passent alors dans la colonne optique composée de lentilles et de défecteurs magnétiques qui permettent d'affiner la taille du faisceau et de modifier leur course sur l'échantillon. Dans notre cas un système piloté par ordinateur permet de couper ou de laisser passer le flux électronique : le Beam Blanker (BB) ou extincteur de faisceau, composé de deux plaques de chaque côté du faisceau entre lesquelles un champ électrostatique coupe le faisceau. Ce dispositif placé à la sortie du canon à électron coupe ou laisse passer le faisceau selon que l'on veuille ou non exposer une partie de l'échantillon. La partie optique donne la forme au faisceau. Les interactions coulombiennes entre les électrons entraînent des effets dans leur répartition au sein du faisceau. Les effets de répulsion entraînent un retard ou bien une accélération des électrons selon l'axe du faisceau, ce qui peut modifier sur une courte période de temps le courant dans le faisceau et ainsi par extension la dose électronique déposée dans le précurseur. Cet effet est nommé l'effet Boersch¹. Ces mêmes interactions peuvent dégrader la focalisation du faisceau en élargissant latéralement la section de celui-ci, c'est l'aberration sphérique. Des effets d'aberrations dues aux lentilles et aux défecteurs magnétiques vont ajouter une indétermination sur la position des électrons proportionnelle à la variation d'énergie intrinsèque au canon d'électron ΔV (2eV pour les cathodes au tungstène, 0,2-0,5 pour les pointes à effet de champ):

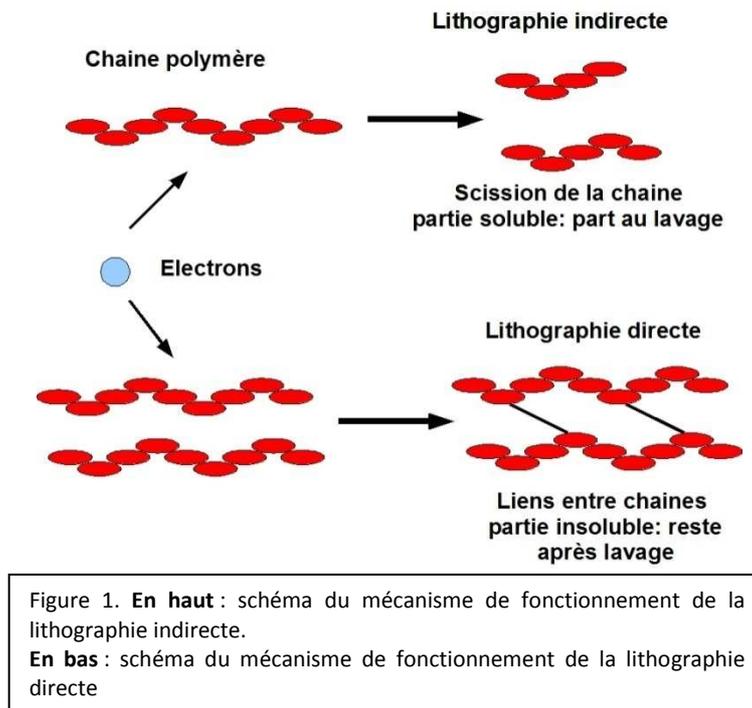
$$\Delta\alpha = \frac{\Delta V}{2V} \alpha$$

Où $\Delta\alpha$ représente l'incertitude sur l'angle de déflexion, V le potentiel d'accélération des électrons et α l'angle de déflexion du faisceau électronique. L'ensemble de ces effets va façonner un faisceau qui aura, à son arrivée sur le substrat un profil d'intensité de type gaussien. Cependant dans la suite, on va considérer un faisceau avec un profil uniforme pour des raisons de simplicité.

IV.2.2. Principe.

Il existe deux types de mécanismes pour faire de la EBL : la lithographie indirecte et la lithographie directe (voir figure 1). Dans le premier cas on irradie un précurseur de type polyméthylmethacrylate (PMMA). L'énergie cinétique perdue par les électrons dans le milieu par collisions inélastiques va détruire les chaînes des polymères et ainsi réduire le poids moléculaire. Par des méthodes chimiques, la partie exposée au faisceau devient soluble et part avec un lavage, seul la partie insoluble reste. Au final on obtient donc une surface

polymérisée dans laquelle se trouve marquée en creux la forme de l’empreinte voulue, à la manière d’un négatif comme en lithographie optique.



Dans le cas de la lithographie directe, le précurseur est composé de plusieurs composés chimiques, les électrons vont induire des ruptures de chaînes et des radicaux libres provoquant une polymérisation entre les différents constituants chimiques qui deviennent alors insolubles et restent après lavage. Ici la partie restante est la partie exposée. C’est ce procédé de lithographie directe qui est utilisé pour la production de nos empreintes.

Dans les deux cas c’est la distribution d’énergie laissée par les électrons dans le précurseur qui va déterminer le profil des empreintes. Il est donc nécessaire de comprendre la structure de cette distribution pour trouver les paramètres adéquats donnant les meilleures empreintes.

IV.2.3. Distribution des électrons dans le précurseur.

Le faisceau d’électrons modelé par la partie optique du microscope arrive sur le précurseur avec une énergie V qui a été imprimée à celui-ci par la tension accélératrice en amont. Les électrons traversant le précurseur peuvent subir deux types de collisions :

- Collisions élastiques : les électrons entrent en collision avec les électrons des molécules et sont déviés de leur trajectoire par un angle θ sans perdre leur énergie cinétique. Ces électrons peuvent poursuivre leur parcours dans le substrat ou bien faire d’autres collisions de façon élastique ou inélastique avec les molécules du précurseur.
- Collisions inélastiques : les électrons entrent en collision avec les électrons des molécules du précurseur. Une partie de l’énergie cinétique des électrons incidents est

absorbée soit par la création d'un électron secondaire (effet Auger) soit par recombinaison des couches électroniques internes des molécules qui réémettent l'énergie sous forme de rayons X. Les électrons Auger peuvent aussi (ou électrons secondaires) perdre à leur tour leur énergie dans le milieu de la même façon.

La distribution d'énergie résultant de ces électrons diffusés vers l'avant (*forward scattering*, voir figure 2), dans le sens du flux, est donnée par l'expression suivante² :

$$E_f(r) \sim QV \frac{1}{\sigma_f^2} e^{-\frac{r^2}{\sigma_f^2}} \quad (3.1)$$

Où r représente la distance irradiée par rapport au point d'entrée du faisceau, Q la charge électronique par unité de surface ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$), V la tension d'accélération et σ_f^2 la section efficace³ de Rutherford entre les électrons et le précurseur (probabilité qu'un électron entre en collision avec un atome).

Une grande majorité des électrons, dans les domaines d'énergie généralement utilisée en EBL, parvient à l'interface précurseur-substrat. Une partie d'entre eux ayant déjà perdu de l'énergie cinétique dans les collisions avec le précurseur, diffuse sur la surface plus dense du substrat. En effet, le libre parcours moyen d'un électron est plus élevé dans un matériau amorphe comme le précurseur que dans un cristal comme le silicium. Ces charges vont être rétrodiffusés et s'accumuler à l'interface modifiant ainsi la distribution en énergie à ce niveau. D'autres électrons parviennent dans le substrat et interagissent avec les atomes constituant ce dernier. Une partie de ces électrons est rétrodiffusée vers le précurseur et modifie la distribution en énergie. La contribution énergétique de ces électrons dans le précurseur est donnée par la formule suivante² :

$$E_b(r) \sim QV \frac{\eta}{\sigma_b^2} e^{-\frac{r^2}{\sigma_b^2}} \quad (3.2)$$

Où σ_b^2 est la section efficace des électrons rétrodiffusés (*backward scattered* voir figure 2). La constante η est le rapport entre l'énergie déposée par les électrons rétrodiffusés dans le précurseur et les électrons diffusés vers l'avant. Ce qui finalement nous donne la distribution suivante :

$$E(r) \sim QV \left[\frac{1}{\sigma_f^2} e^{-\frac{r^2}{\sigma_f^2}} + \frac{\eta}{\sigma_b^2} e^{-\frac{r^2}{\sigma_b^2}} \right] \quad (3.3)$$

Ou encore⁴:

$$E(r) \sim Df(r) \quad (3.4)$$

Où la quantité $D = QV \sim E_0$, représente la dose d'exposition (proportionnelle à l'énergie initiale du faisceau) et $f(r)$ représente la distribution de cette dose à travers le précurseur comme illustré sur la figure 1.

Sur la figure 1 est représentée une telle distribution. On note clairement l'étalement de celle-ci à l'interface précurseur-substrat dû à l'accumulation des électrons rétrodiffusés.. Il faut bien

noter que la forme finale inscrite dans le précurseur n'est pas exactement identique à la forme de la distribution présentée sur la figure 1. Il faut pour cela tenir compte de l'énergie limite pour former des chaînes polymérisées dans le précurseur E_c . Le profil est défini comme la courbe d'iso-énergie où l'énergie déposée est égale à l'énergie d'activation du précurseur ⁴ : $E = E_c$. Ce qui nous donne finalement le profil suivant pour les marches ⁴ :

$$f(r_c) = \frac{k(E)E_c}{D} \quad (3.5)$$

Où $k(E)$ représente l'énergie perdue par les électrons dans le précurseur.

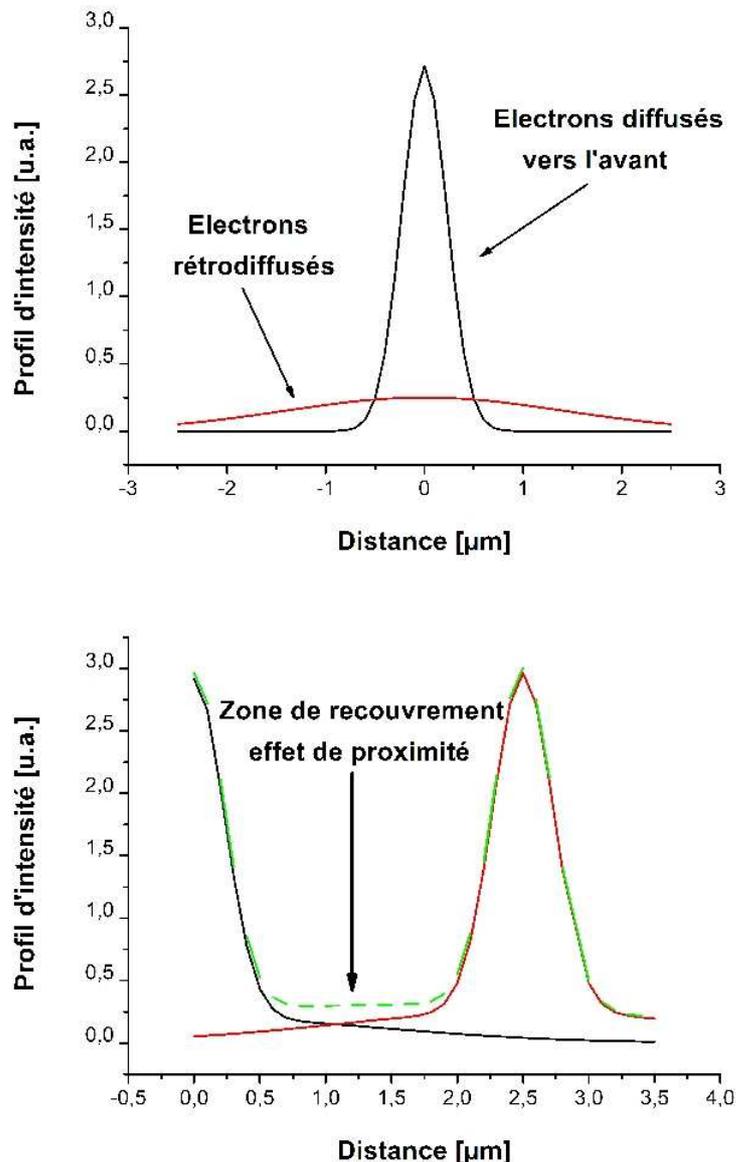


Figure 2. **En haut** : représentation du profil d'intensité des électrons dans le précurseur. En noir nous avons représenté le profil des électrons diffusés vers l'avant et en rouge les électrons rétrodiffusés à l'interface précurseur-substrat. **En bas** : Schéma de deux spots distants de $2,5\mu\text{m}$ avec la zone de recouvrement entre les deux.

L'étalement de la figure 2 pose des problèmes de proximité entre deux impacts de spots suffisamment proches car les distributions se recouvrent et ainsi modifient la forme finale imprimée dans le précurseur. Toute la difficulté de la lithographie réside dans l'ajustement de la dose électronique laissée dans le précurseur.

Les paramètres réglables sur un MEB sont la tension d'accélération et le courant. La dose électronique laissée en un point par un spot de durée τ du faisceau dans l'échantillon va dépendre du courant, du temps d'exposition τ et de la surface d'exposition comme :

$$Dose = (Courant \times Temps Exposition) / Step^2.$$

Comme présenté plus haut le paramètre important dans la gravure est la distribution en énergie laissée dans le précurseur par le faisceau électronique.

Plus l'énergie E_0 est grande, plus les électrons vont pénétrer profondément dans le précurseur et dans le substrat et plus le motif laissé dans le précurseur sera fin. En effet, la section efficace est proportionnelle à l'inverse du carré de l'énergie, donc la probabilité d'interagir avec le précurseur est faible. Cependant, plus l'effet des électrons rétrodiffusés sera étalé à l'interface précurseur-substrat, plus il y aura d'effets de proximité. Il est donc nécessaire de bien optimiser les paramètres pour avoir le motif de l'empreinte le plus fin possible tout en minimisant les effets de proximité. Pour cela il convient de définir une bonne stratégie de la gravure.

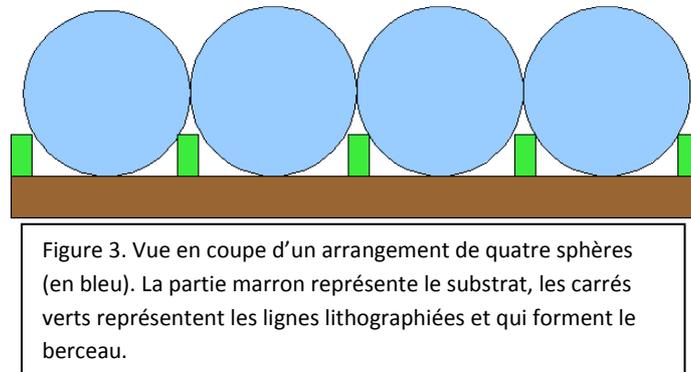
IV.3. Stratégie de gravure.

IV.3.1. Les précurseurs.

Nous avons utilisé deux types de précurseurs différents. Le premier est un précurseur organométallique développé et breveté par J.L. Rehspringer au sein de l'entreprise RBnano. Le second est un précurseur inorganique acheté dans le commerce : le HSQ FOx-12 de Dow Corning corp.. Dans les deux cas le principe de fonctionnement est celui de la lithographie directe. Dans le cas du procédé RBnano, on obtient après irradiation et détérioration du polymère organique, un oxyde de fer-cobalt qui compose l'empreinte. Dans le second cas, on forme des liaisons entre des cuboctaédres SiO_2 après irradiation et traitement chimique avec un développeur, qui formeront des polymères⁵. Après recuit pour stabiliser le précurseur, on obtient une empreinte dont la composition est essentiellement de la silice.

IV.3.2. Forme des empreintes.

Les empreintes vont servir de « berceaux » (figure 3) au fond desquels on souhaite placer les billes et ainsi diriger l'assemblage de celles-ci selon des formes géométriques complexes. Ce procédé a déjà été utilisé avec beaucoup de succès pour produire des opales de symétrie carrée, hexagonales (voir chapitre 3) compactes par sédimentation^{6,7} ou encore par microfluidique⁸. A notre connaissance ce procédé n'a pas encore été utilisé avec des techniques dites de séchage de film liquidien tel que le spin-coating ou comme dans notre cas par dip-coating. Le but est ici de créer un puits de potentiel périodique ou quasi-périodique imposant une forme générale à l'ensemble de l'assemblage.



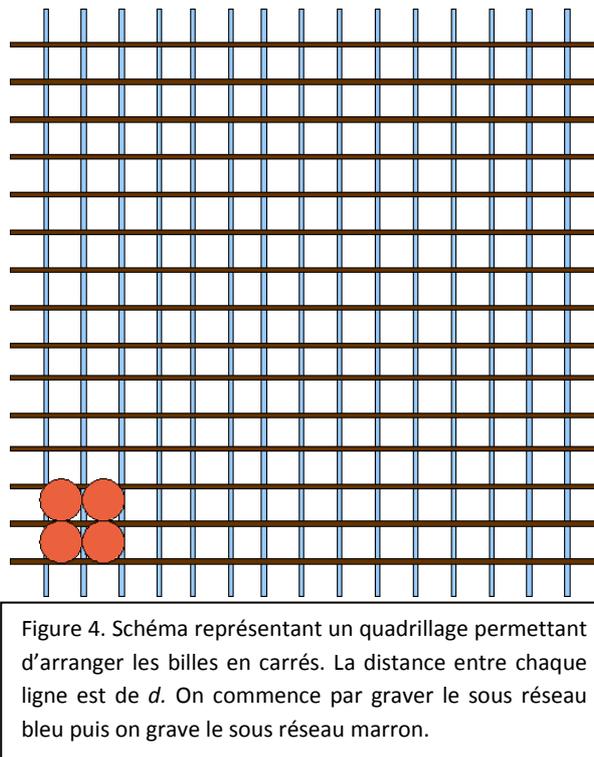
On commence par produire des billes de silice de diamètre allant de 254nm à 611nm par procédé Stöber (voir appendice D). Il est très difficile par ce procédé de produire des billes avec les tailles voulues. Il est donc plus facile de produire d'abord ces billes puis d'adapter la taille des empreintes en fonction.

IV.3.3. Les empreintes carrées.

Pour commencer nous avons décidé de faire des empreintes de forme carrée pour des raisons de simplicité et parce que celles-ci ont souvent été présentées dans la littérature permettant ainsi un point de comparaison. Elles nous permettaient aussi d'optimiser les paramètres de lithographie dans le but de graver des structures plus complexes comme les pavages de Penrose.

On commence par générer une première rangée de droites espacées d'un pas d (en bleu sur la figure 4) qui sera adaptée au diamètre du type de billes que l'on veut déposer dessus puis on grave perpendiculairement à la première une autre grille de droites (en marron sur la figure 4). On obtient ainsi un quadrillage composé de lignes et de creux dans lesquels on souhaite placer les billes (carrés blancs sur la figure 4). Cependant les billes produites ne sont pas tout à fait

mono disperses, il y a une fluctuation de l'ordre de 10% dans le diamètre de celles-ci. Il est donc important que le pas du réseau ne soit pas exactement égal au diamètre de la bille pour éviter des frustrations dans l'assemblage dues à un pas trop petit ou trop grand induisant sur l'ensemble des dislocations^{6,9}. On prend donc un réseau légèrement plus grand que le diamètre de la bille. Par exemple pour la solution de billes STO161105B de $596\pm 50\text{nm}$, les pas des réseaux carrés ont été fixés à 600nm.



Cette manière de procéder est simple et rapide à mettre en œuvre car il est toujours plus facile de graver des droites que des formes complexes. Dans la plupart des cas que nous allons voir nous avons utilisé une gravure de type single pixel lines (SPL) ou encore par spots espacés d'une distance réglable (voir figure 5). De cette manière la largeur des lignes est donnée par la taille du spot et par le profil de l'énergie laissée par les électrons dans le précurseur. Sur la figure 5 sont présentées les deux procédures de balayage du faisceau pour marquer l'empreinte : par spot espacés d'un paramètre s , à gauche sur la figure 5 et par SPL, à droite sur la figure 5. La flèche rouge représente le sens de balayage du faisceau.

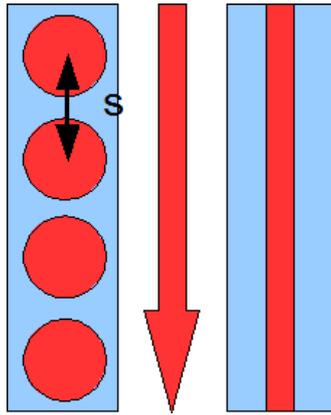


Figure 5. Procédures de gravure : à gauche par spot espacés d'une distance s et à droite par SPL. Les parties rouges montrent le passage du faisceau et le bleu la ligne en résultant. La flèche rouge représente le sens de gravure.

IV.3.4. Les empreintes d'Archimède.

La difficulté de graver des pavages d'Archimède est due au mélange de réseau carrés et triangulaires (voir chapitre 1). En observant bien un pavage d'Archimède comme sur la figure 6, on remarque qu'il est composé de sous ensembles hexagonaux arrangés de façon hexagonale eux-mêmes. Pour éviter des temps de gravure trop long et minimiser les effets de proximité entre les segments composant l'empreinte, on grave une structure alvéolée comme sur la figure 6 à droite. On va chercher à placer sept billes de façon hexagonale dans chaque alvéole. La répétition de ce motif formera alors un pavage d'Archimède.

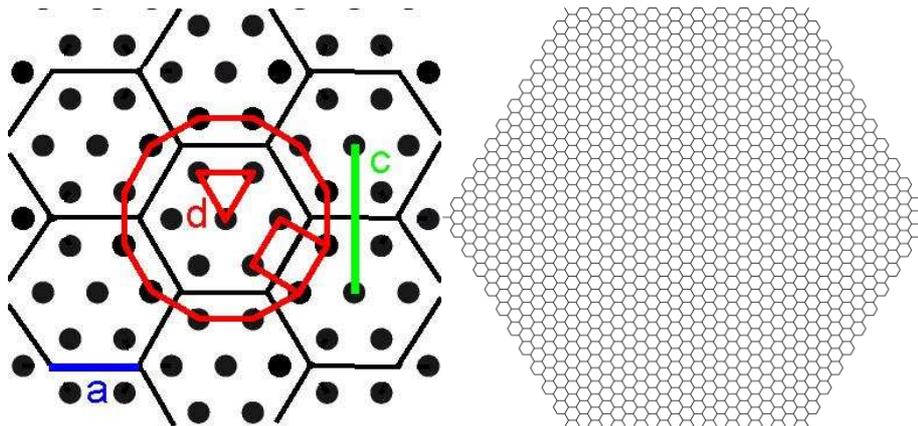


Figure 6. **A gauche** : paramètres des alvéoles et schéma de remplissage par des billes. **A droite** : schéma d'une structure alvéolaire complète.

Pour un diamètre de bille de taille d , correspondra une distance entre les centres des alvéoles de $c = d(1 + \sqrt{3})$ (en vert sur la figure 6). Chaque côté d'une alvéole est de longueur $a = d(1 + 1/2 \cos 30^\circ)$ (en bleu sur la figure 6). On ajoute toujours à la taille d un facteur $1,05^6$ pour compenser les déviations de diamètres par rapport à la moyenne.

IV.3.5. Les empreintes de Penrose.

IV.3.5.a. III.2.3.a. Les géodésiques.

Les assemblages compacts quasi-cristallins nécessitent théoriquement deux tailles de billes différentes pour pouvoir assurer la stabilité de l'assemblage¹⁰. Il est donc important de trouver une forme à l'empreinte permettant aux billes de s'assembler de façon non compacte tout en étant stable avec une seule taille de bille.

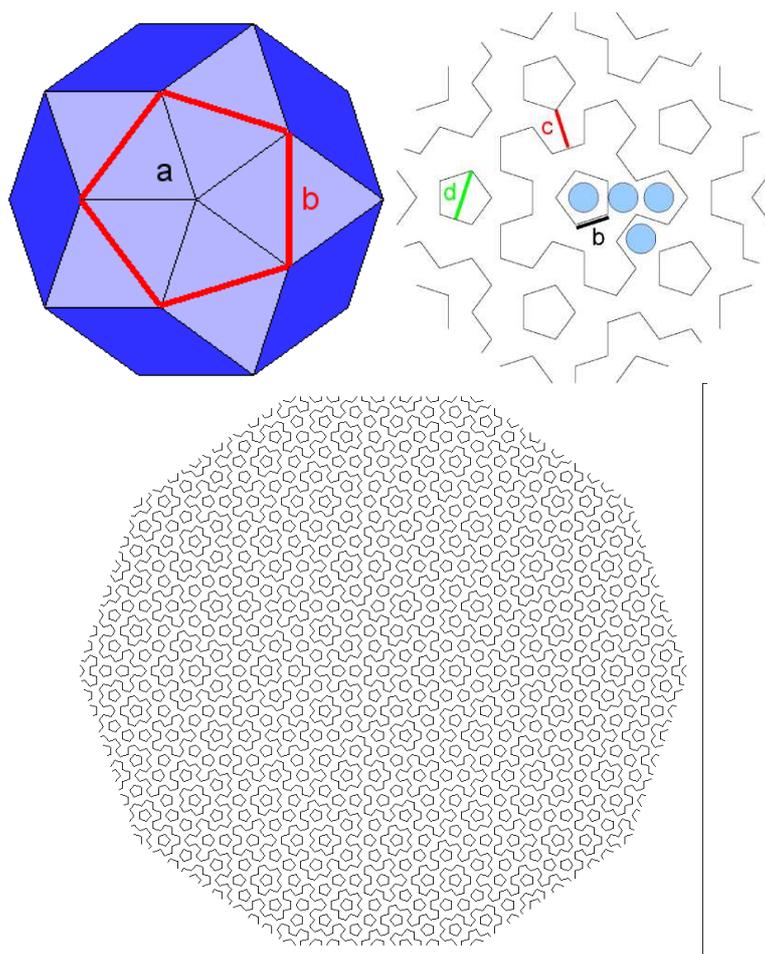


Figure 7. **A gauche** : en rouge, schéma des géodésique sur un pavage de Penrose. **Au milieu** : paramètre des différents endroits où les billes peuvent se placer comme l'indique les billes bleues. **En bas** : structure complète telle que gravée.

La première idée a été de ne tracer que les petites diagonales des gros losanges d'un pavage de Penrose (voir appendice A pour l'algorithme) comme indiqué sur la figure 7 en rouge. On parle alors des « géodésiques » du pavage de Penrose comme sur la figure 7. Si a est la longueur de chaque côté d'un losange, alors la longueur d'une géodésique est de $b =$

$2a \sin 36^\circ$. On remarque sur la figure 7 des pentagones complets, des pentagones où il manque un ou deux côtés. Ceux-ci n'ont pas tous la même taille. Cependant leur rapport de taille est inférieur à 2 ce qui nous laisse penser qu'il sera possible de ne poser qu'une seule bille pour chaque structure¹¹ comme indiqué sur le schéma figure 7. Par exemple sur la figure 7 $c = 1,17a$ (en rouge) et $d = 1,81a$ (en vert). Le problème est qu'il ne sera pas possible d'obtenir des structures compactes. Il nous faudra donc adapter les paramètres du dip-coating de telle façon à obtenir une densité de bille en accord avec la non-compacité du pavage de Penrose.

IV.3.5.b. La multi-grille.

La méthode précédente donne une structure très proche du pavage de Penrose de départ. Cependant sa structure très complexe augmente la taille des fichiers utilisés et augmente le temps de gravure. Pour graver une telle structure il faut graver les uns après les autres chaque petit segment ou géodésique ce qui prend un temps très long.

En observant la multi-grille (chapitre 1 et figure 6) utilisée pour produire des pavages de Penrose, on remarque qu'il y a des intersections de lignes simples, doubles, triples, quadruples et enfin quintuples (à gauche de la figure 8). Si le faisceau d'électron grave avec la même procédure utilisée dans le cas des pavages carrés, on note qu'il y aura des zones surexposées proportionnellement au nombre de lignes qui se croisent à chaque intersection. Avec ces différences d'exposition entre les intersections peut produire un effet de type Moiré amenant donc les cinq séries de lignes à former un pavage de Penrose.

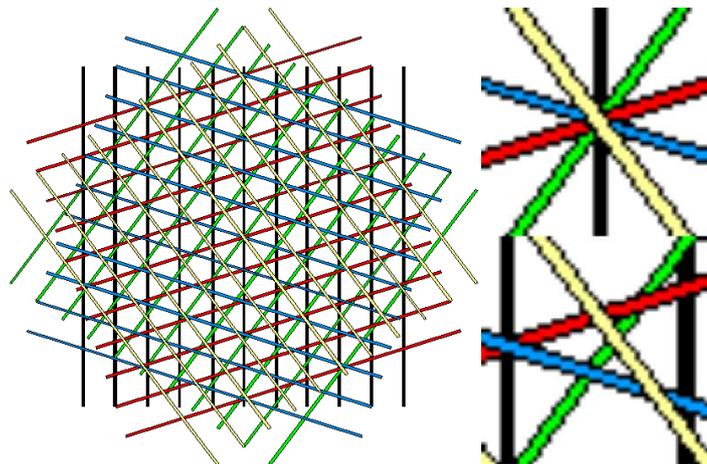


Figure 8. **A gauche** : schéma de la multi-grille composée de cinq séries de lignes parallèles ayant un angle de 36° entre elles. **A droite** : zooms sur des exemples d'intersections entre 5, 3 et 2 lignes.

On programme le faisceau d'électron pour qu'il grave une première série de lignes de longueur l et séparées par une distance a (par exemple la série noire sur la figure 8). Une fois cette série gravée on répète le même travail avec 4 autres séries de lignes qui ont été tournées

d'un angle de 36° chacune par rapport aux autres. L'avantage de cette technique est qu'elle prend peu de temps car il suffit de graver à chaque fois cinq séries de lignes simples. Le gros désavantage est qu'il faut trouver des doses d'expositions adéquates car dans certains endroits, le précurseur reçoit jusqu'à cinq fois la dose d'une simple ligne. Cette technique a aussi été utilisée pour faire des pavages quasi-cristallins d'ordre 12 avec des techniques de lithographie optique holographiques¹².

IV.4. Résultats et discussion.

IV.4.1. Le précurseur RBnano.

Ce précurseur est un organométallique qui forme un oxyde après avoir été irradié par le faisceau électronique. La fabrication de ce précurseur a été découverte par J.L. Rehspringer et est maintenant protégé par un brevet. Cependant à mon arrivée, la gravure avec ce type de précurseur ne faisait que commencer, les doses utiles pour graver le type d'empreintes présentées plus haut n'étaient pas connues. Il nous a donc fallu déterminer ces paramètres de gravure.

Dans un premier temps nous avons gravé des séries de lignes croisées pour former des quadrillages comme indiqué en III.2.1. Pour déterminer les doses électroniques optimales en fonction des paramètres du réseau, nous avons fait une série de grilles carrées avec des pas de 400nm, 600nm, 800nm et 1000nm avec des doses d'expositions allant de $14000\mu\text{C}/\text{cm}^2$ à $30000\mu\text{C}/\text{cm}^2$ comme indiqué sur la figure 9.

Dans l'interface du système contrôlant le faisceau électronique on entre une dose électronique de référence, par exemple $1000\mu\text{C}/\text{cm}^2$, puis on fait varier les doses en appliquant un facteur multiplicateur, par exemple de 14 à 30, sur le temps d'exposition par spot.

La mise au point des paramètres de lithographie a donc été faite dans un premier temps sur les grilles de symétrie carrée et elles nous ont fourni suffisamment d'informations pour le marquage des géodésique de Penrose.

Pour les pavages de Penrose nous avons utilisé la même stratégie mais sur une gamme de doses électroniques plus large : de $14000\mu\text{C}/\text{cm}^2$ à $32000\mu\text{C}/\text{cm}^2$ avec un seul pas de réseau de 600nm (paramètre d sur la figure 7).

Nous rappelons que le profil de la densité d'énergie laissée par les électrons dans le précurseur va dépendre de la dose électronique, de la tension d'accélération mais aussi de la concentration (plus la densité est élevée plus on s'attend à des diffusions électroniques en dehors de l'axe du faisceau et donc un élargissement de la distribution en énergie) en composé actif du précurseur, et bien entendu de l'épaisseur de celui-ci. Le précurseur est déposé par spin-coating, l'épaisseur va donc dépendre de la vitesse de rotation. Plus elle sera élevée plus l'épaisseur sera faible et dans ce cas plus les électrons rétrodiffusés prendront de l'importance, élargissant ainsi le profil des lignes et augmentant les effets de proximité. On note aussi que la distance entre les spots (le step s sur la figure 5) va jouer un rôle important

qu'il faut aussi optimiser : plus les spots sont proches plus on peut s'attendre à ce que la ligne soit fine ; cependant des effets antagonistes entrent en jeu qui ne sont autre que les effets de proximités. Les empreintes sont ensuite étudiées au Microscope à Force Atomique (AFM voir appendice F) en mode tapping, puis les données sont traitées avec un logiciel qui détermine la hauteur moyenne des lignes¹³. La qualité des lignes, leur continuité, est aussi observée lorsque cela est possible.

Le tableau 1 résume ces paramètres pris en compte pour chaque échantillon gravé avec le précurseur RBnano.

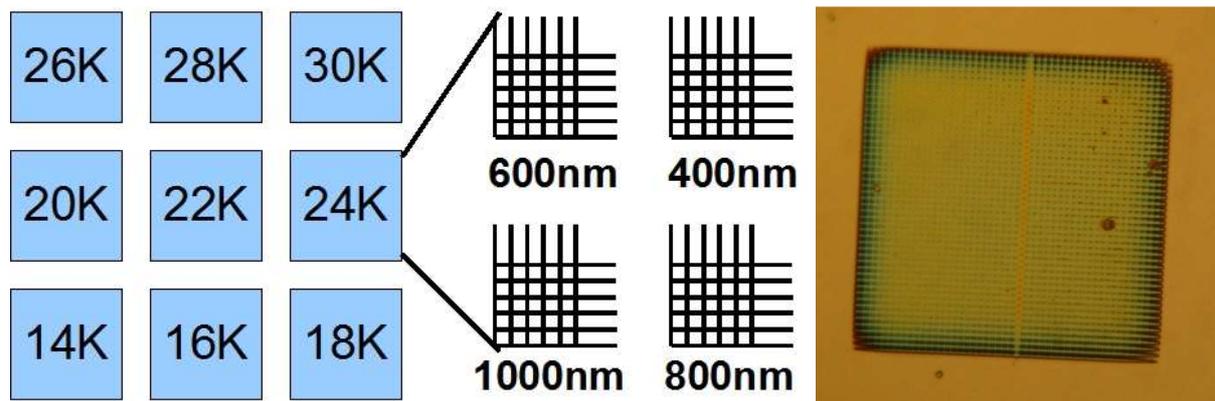


Figure 9. **A gauche** : schéma de répartition des doses électroniques utilisées. **Au milieu** : répartition des paramètres de réseau au sein de chaque dose. **A droite** : image au microscope optique d'une grille de 800nm pour une dose de $28\mu\text{C}/\text{cm}^2$.

Echantillon	Concentration du précurseur (mol/L)	Vitesse de dépôt (tr/min)	Symétrie des réseaux Pas des réseaux	Dose ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$) Facteurs multiplicateurs	Step (nm)	Temps d'exposition (s)	Courant (nA)	Dimension (μm^2)	Tension accélératrice du faisceau (KV)
JFC43	1	6000	C (1000) (800) (600) (400)	1000 14 à 30	100	3×10^{-8}	20	100x100 80x80 60x60 40x40	35
JFC42	idem	4000	idem	idem	idem	idem	idem	idem	idem
JFC57	1/2	idem	idem	idem	60	1×10^{-9}	0,4	idem	idem
PENROSE01	idem	4000	Pg (600)	Idem 14 à 32	idem	$1,6 \times 10^{-8}$	2,23	60x60	idem

Tableau 1. Paramètres de lithographie pour les échantillons jfc43, jfc42, jfc57 et PENROSE01. Nous utilisons le symbole C pour la symétrie carré et Pg pour les géodésiques de Penrose.

IV.4.2. Résultats pour le précurseur RB nano.

IV.4.2.a. JFC43.

Pour cet échantillon on a revêtu par centrifugation une solution de précurseur de concentration $C = 1\text{mol/L}$ sur un substrat de silicium préalablement lavé abondamment avec de l'acétone, de l'éthanol et de l'eau distillée avec une vitesse de rotation de 6000 tr/min. Les paramètres des réseaux sont de 400nm, 600nm, 800nm et 1000nm, les tailles des empreintes (50 lignes par 50 lignes) sont respectivement de $20 \times 20 \mu\text{m}^2$, $30 \times 30 \mu\text{m}^2$, $40 \times 40 \mu\text{m}^2$ et $50 \times 50 \mu\text{m}^2$. Les mesures sont effectuées à l'aide d'un AFM en mode tapping (voir appendice F). Les mesures ont été faites avec un angle de 45° pour que la pointe AFM arrive avec le même angle sur les deux séries de lignes perpendiculaires et ainsi éviter que la pointe ne parcoure une ligne longitudinalement, celles-ci apparaissent en général bien moins marquées que les lignes se trouvant perpendiculairement à la course de la pointe AFM.

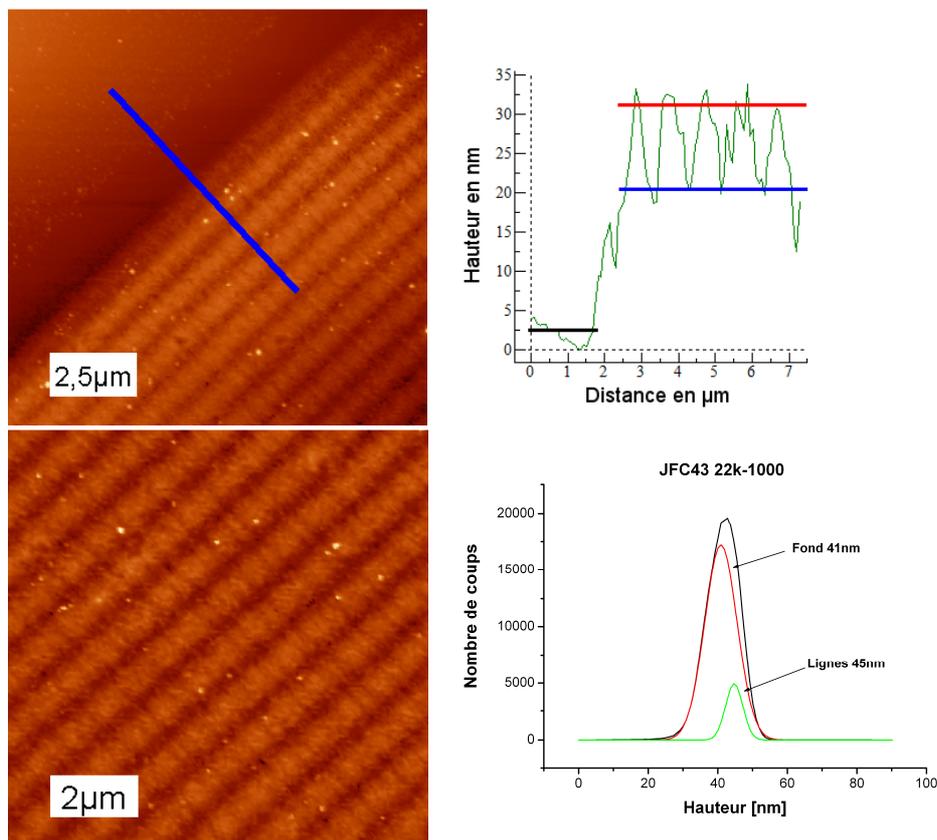


Figure 10. **En haut** : image AFM du bord de l'empreinte jfc43 avec à droite le profil de cette zone montrant le gap entre le substrat (en noir) et l'empreinte (en bleu et rouge).

En bas : image AFM du milieu de l'empreinte avec à droite la distribution du nombre de coups en fonction de la hauteur : en noir, la distribution complète en rouge celle du fond (symbolisée par la ligne bleue sur l'image du profil du haut) et en vert la hauteur moyenne des lignes (en rouge sur l'image du haut).

La figure 10 montre une mesure AFM effectuée sur un réseau de pas $1000\mu\text{m}$ pour une dose de $22\text{mC}/\text{cm}^2$ (les autres paramètres se trouvent dans le tableau 1). On remarque que le motif est très peu marqué, de plus une seule série de lignes semble avoir marché. La première série de droites a saturé le précurseur avant que la deuxième série ne soit gravée. Le graphe à gauche montre la distribution des hauteurs, on distingue deux distributions : une pour la hauteur des lignes (partie la plus claire) l'autre pour le fond (partie la plus sombre). La différence entre les deux moyennes n'est que de l'ordre de 4nm .

Le profil en haut à droite de la figure 10 montre le relief de l'empreinte. On observe que le fond de l'empreinte ne va pas jusqu'au substrat (symbolisé par la ligne noire). Il y a $12,5\text{ nm}$ qui séparent le substrat du fond de l'empreinte (symbolisé par la ligne bleue). Le recouvrement des bases des distributions en énergie de chaque ligne empêche de former des lignes profondes.

Donc pour une concentration C , un spin-coating à $6000\text{ tr}/\text{min}$ et un step de 100nm on arrive vite à saturer le précurseur. Cette saturation est due aux effets de proximité entre lignes adjacentes. En fait, la couche de précurseur déposée à $6000\text{ tr}/\text{min}$ est trop fine. Dans une couche fine de précurseur, les électrons rétrodiffusés par le substrat pénètrent plus vers l'interface précurseur-vide, ce qui augmente donc les effets de proximité.

IV.4.2.b. JFC42.

Pour cet échantillon, on réduit la vitesse de rotation du dépôt à $4000\text{ tr}/\text{min}$. On garde la même concentration C pour le précurseur. Les doses électroniques et le step entre chaque spot restent identiques (voir tableau 1). La figure 11 représente une image AFM prise sur un réseau de pas de 1000nm pour une dose de $24\text{mC}/\text{cm}^2$. On note l'apparition du motif géométrique de la grille. Les parties couleurs claires indiquent les parties les plus élevées et les couleurs plus sombres montrent le fond de l'empreinte (ligne bleue) qui se trouve à environ 25nm du substrat (ligne noire). Ici les effets de proximité sont moindres que dans le cas de JFC43, les lignes sont mieux formées et plus marquées. La distribution (nombre de coups de la pointe en fonction de la hauteur) des hauteurs à gauche de l'image AFM (graphique au centre à droite de la figure 11) montre trois pics bien différenciés. Le premier pic en partant de la gauche correspond à la hauteur moyenne du fond de l'empreinte et le dernier pic montre la hauteur moyenne de l'intersection entre les lignes qui forment les coins des cases, que l'on nommera plots. La différence entre leurs deux valeurs moyennes est de 30 nm . On remarque entre ces deux pics l'apparition d'un troisième pic qui correspond à la hauteur moyenne des lignes. Le fait d'avoir un précurseur plus épais, éloigne les effets de proximité dus aux électrons rétrodiffusés de l'interface vide-précurseur et limite la saturation complète du précurseur à cette limite. On note au centre de chaque case un petit renflement dû aux effets de recouvrement entre les profils $f(r_c)$ des lignes entourant chaque case (image en bas à droite de la figure 11).

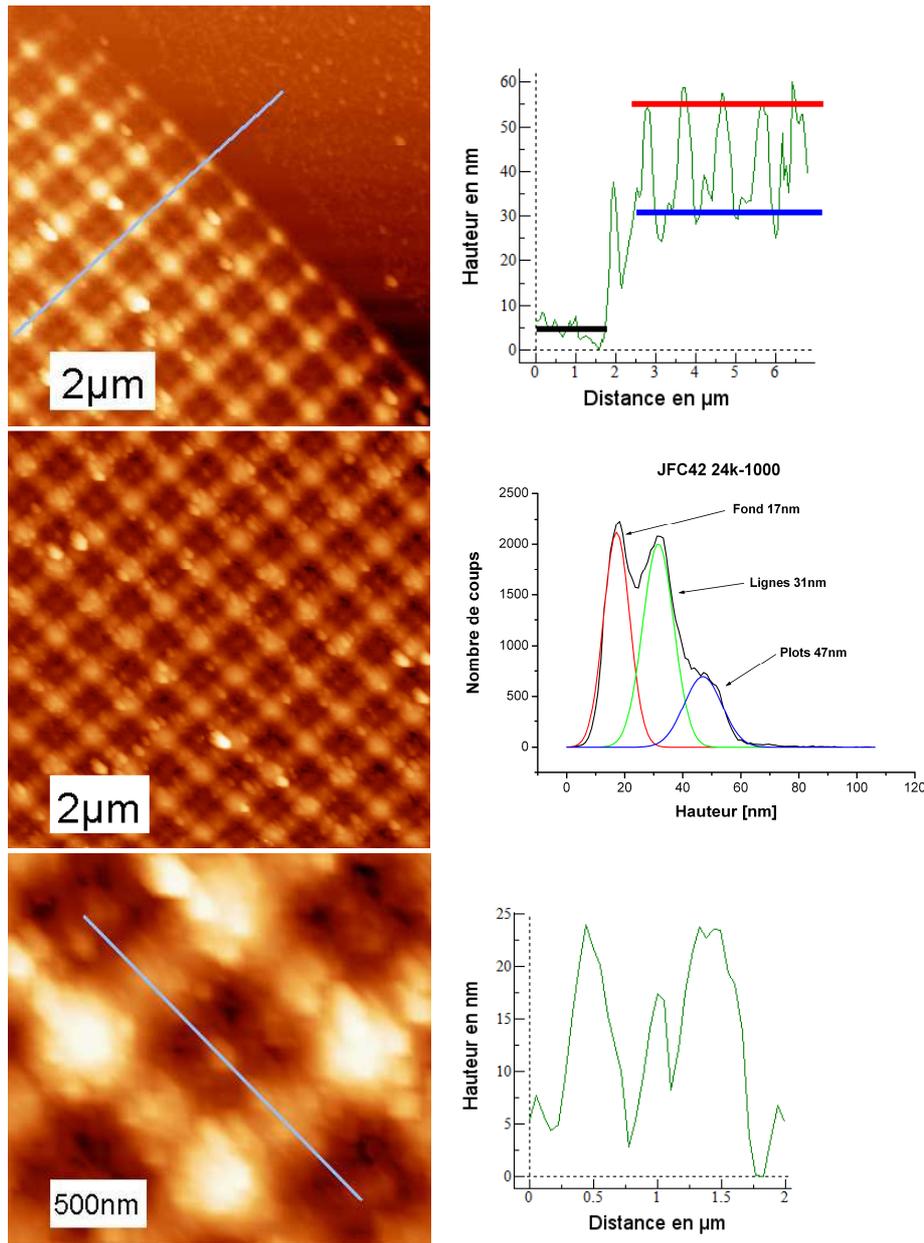


Figure 11. **En haut** : image AFM du bord de l’empreinte jfc42 avec à droite le profil de cette zone montrant le gap entre le substrat (en noir) et l’empreinte (en bleu et rouge). **Au milieu** : image AFM du milieu de l’empreinte avec à droite la distribution du nombre de coups en fonction de la hauteur : en noir, la distribution complète en rouge celle du fond (symbolisé par la ligne bleue sur l’image du profil du haut) et en vert la hauteur moyenne des lignes et en bleu la hauteur moyenne des plots aux intersections entre les lignes (en rouge sur l’image du haut). **En bas** : Zoom et profil montrant clairement l’effet de cul-de bouteille au fond des cases. Les plots aux intersections des lignes sont bien marqués.

Les empreintes ayant des paramètres de réseau plus petits montrent des profils plats ou légèrement marqués comme pour l’échantillon JFC 43 indiquant que les empreintes ont été surexposées. Cette observation vaut aussi pour les réseaux de 1000nm avec des doses supérieures à $28\text{mC}/\text{cm}^2$.

Il semble que le seul fait de réduire l’épaisseur du précurseur n’est pas déterminant pour obtenir des lignes plus marquées, surtout pour des pas de réseau plus petits que 1000nm.

Nous décidons donc de diviser la concentration du précurseur par 2.

IV.4.2.c. JFC57 et PENROSE01.

Après ces essais préliminaires, on passe à d'autres paramètres de gravure pour les empreintes carrées et pour un premier essai avec un pavage de géodésique de Penrose.

Pour les empreintes carrées, échantillon JFC57 (voir tableau 1), on utilise le même schéma de recherche des doses électroniques optimales. Cependant on utilise une concentration en précurseur moindre, $C/2$ et un courant électronique dans le faisceau plus bas, $I_0=0,4\text{nA}$. Ceci a pour conséquence un temps par spot plus long puisque la dose électronique par unité de surface est donnée par : $Dose = (Courant \times Temps \text{ Exposition})/Step^2$.

Pour l'échantillon PENROSE01, on génère tout d'abord un pavage de géodésique de Penrose avec 8 itérations et on fixe la longueur de chaque géodésique à $b=600\text{nm}$. La taille globale de l'empreinte est de $60 \times 60 \mu\text{m}^2$. Le courant utilisé ici est de $I_0=2,23\text{nA}$ (tableau 1).

On observe pour les deux échantillons le même type d'évolution en fonction de l'intensité des doses électroniques et pour un pas de réseau de 600nm .

En observant les deux mesures AFM sur la figure 12, prises toutes les deux sur des doses de $16\text{mC}/\text{cm}^2$, on note que les motifs carrés et Penrose sont présents mais faiblement marqués. Dans le cas des carrés, seules les intersections présentent des hauteurs relatives au fond de l'empreinte bien marquées. Le graphe à droite présente les distributions des hauteurs : le pic rouge indique la valeur moyenne du fond de l'empreinte et le pic vert la hauteur des plots formés par les intersections des lignes du quadrillage. La hauteur relative moyenne est de 26nm .

Dans le cas du pavage de Penrose, correspondant à la même dose, en bas de la figure 12, on observe que le motif géométrique est bien marqué. Cette observation est confirmée par la transformée de Fourier en insert qui présente la symétrie de rotation d'ordre 10 (voir chapitre 1). La distribution des hauteurs à droite montre deux pics : en vert le fond de l'empreinte et en violet la hauteur de lignes. La hauteur moyenne relative est ici de 13nm seulement. On remarque toutefois sur le cliché AFM beaucoup d'imperfections (craquelures dans les lignes) montrant que le précurseur n'a pas été assez exposé.

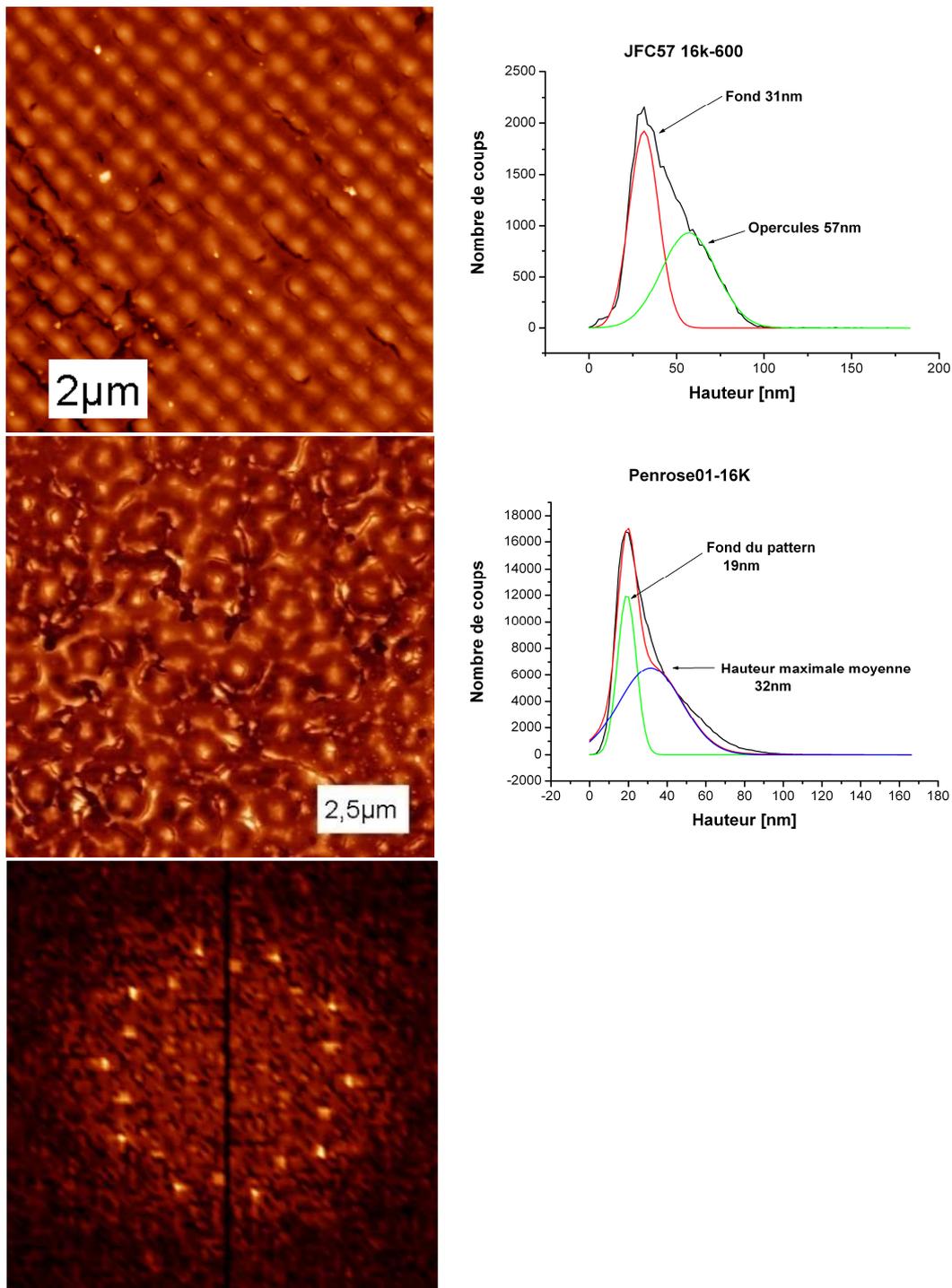


Figure 12. **En haut** : image AFM de l’empreinte de symétrie carrée ($a=600$) jfc57 pour une dose de $16\text{mC}/\text{cm}^2$ avec à droite la distribution des hauteurs : rouge fond, vert opercules (ici intersection des lignes). **Au milieu** : image AFM du milieu de l’empreinte de symétrie géodésique de Penrose ($b=600$, voir plus haut) PENROSE01 pour une dose de $16\text{mC}/\text{cm}^2$. **A droite** : Distribution des hauteurs de PENROSE01. En vert le fond de l’empreinte, en bleu la hauteur des lignes, en rouge la somme des deux courbes, en noir les données expérimentales. **En bas** : sa FFT montrant la symétrie d’ordre 10.

La figure 13 représente les mesures AFM prises sur des réseaux carrés pour une dose de 24K et sur un pavage de Penrose à la dose de 22K.

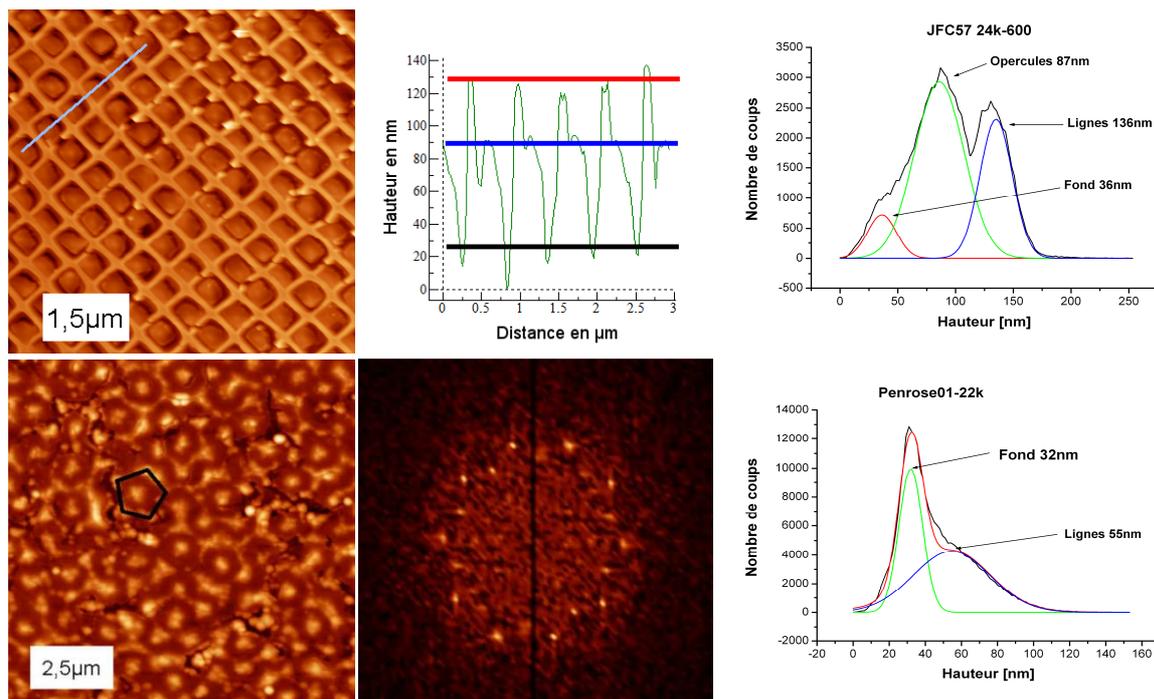


Figure 13. **En haut** : image AFM de l’empreinte de symétrie carrée ($a=600\text{nm}$) jfc57 pour une dose de $24\text{mC}/\text{cm}^2$ avec à droite le profil et la distribution des hauteurs. On note bien la présence des culs de bouteille (opercules). **En bas**: image AFM du milieu de l’empreinte de symétrie géodésique de Penrose ($b=600$, voir plus haut) PENROSE01 pour une dose de $22\text{mC}/\text{cm}^2$, au milieu sa FFT montrant la symétrie d’ordre 10. A droite distribution des hauteurs de PENROSE01. En vert le fond de l’empreinte, en bleu la hauteur des lignes, en rouge la somme des deux courbes, en noir les données expérimentales.

Comparés aux clichés précédents, on note que les motifs géométriques sont mieux définis, les contours des lignes sont plus marqués. Dans le cas du réseau carré (JFC57) on remarque que les lignes sont bien formées avec un relief abrupt comme le montre le profil. On note au milieu des cases que les effets de recouvrements ont formé une partie non voulue bien marquée et d’une hauteur élevée ressemblant à des « culs de bouteilles ». Ces culs de bouteille sont visibles sur la distribution à droite et sont représentés par le pic vert et par la ligne bleue sur le profil. Les pics rouges et bleus indiquent respectivement les hauteurs moyennes du fond de l’empreinte et la hauteur des lignes. Leur distance relative est de 100nm . Cependant cette hauteur élevée doit être prise avec précaution car dans notre cas le but est de placer une bille de silice de 600nm dans chaque case. Or le relief vu par une bille de cette taille doit prendre en compte le cul de bouteille, réduisant ainsi la hauteur vue par celle-ci à 49nm seulement et génère éventuellement des défauts positionnels aléatoires.

L’image AFM du pavage de Penrose (en bas de la figure 13) montre une structure bien définie comme l’indique la FFT en insert. L’effet de cul de bouteille est aussi visible dans ce cas. En observant au centre du pentagone surligné, on note une petite bosse qui correspond à ce cul de bouteille. Celui-ci va aussi gêner la bille. La distribution indique une hauteur relative fond de l’empreinte-ligne de 23nm .

La figure 14 montre des mesures AFM prises sur des empreintes carrées et Penrose ayant été exposées à une dose électronique de 28K . On remarque que le motif géométrique n’est plus conservé. Dans le cas de JFC57 on ne voit apparaître que les plots correspondant aux

croisements des lignes. Quelques bouts de lignes relient toujours ces plots mais de façon aléatoire. En revanche, les plots gardent la périodicité du réseau. La hauteur relative entre le cul de bouteille et la hauteur d'un plot est de 87nm ce qui est très élevé (voir distribution sur la figure 14).

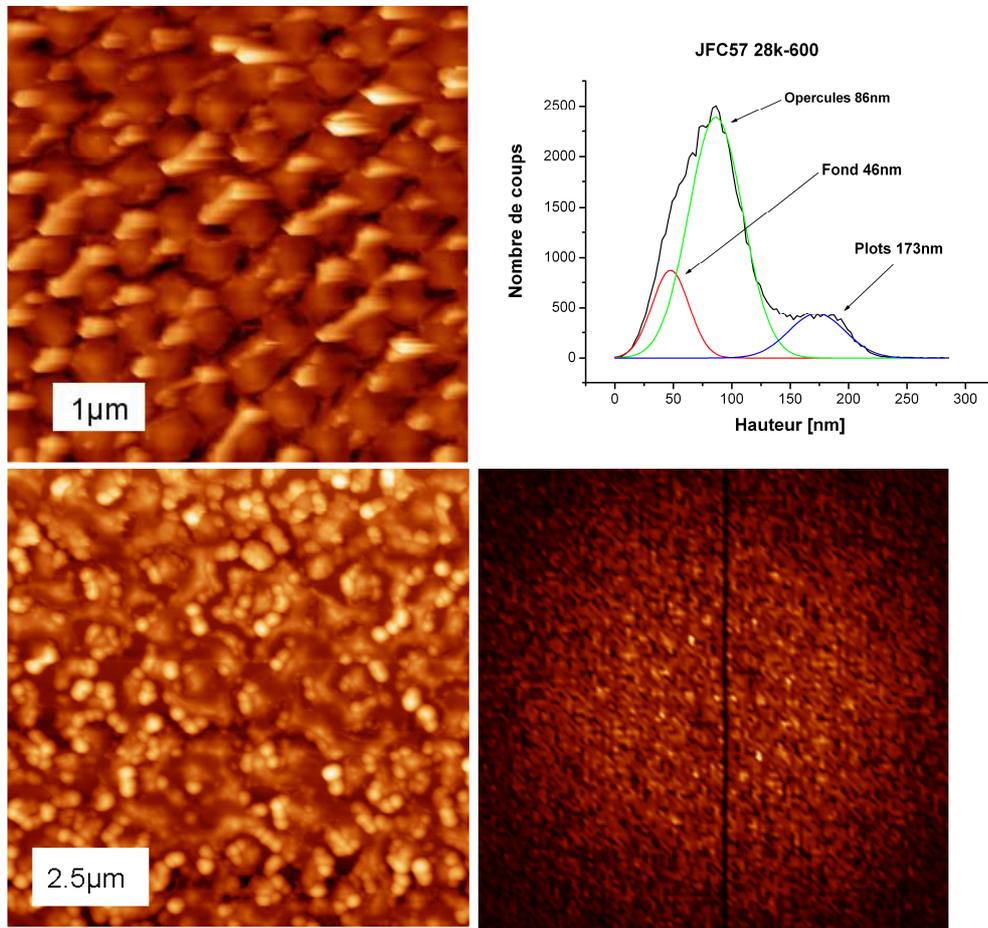


Figure 14. **En haut** : image AFM de l’empreinte de symétrie carrée ($a=600\text{nm}$) jfc57 pour une dose de $28\text{mC}/\text{cm}^2$ avec à droite la distribution des hauteurs. On note bien la présence des culs de bouteille (opercules en vert). **En bas** : image AFM du milieu de l’empreinte de symétrie géodésique de Penrose ($b=600$, voir plus haut) PENROSE01 pour une dose de $28\text{mC}/\text{cm}^2$, à droite sa FFT ne montrant pas de symétrie d’ordre 10.

Dans le cas de PENROSE01, toute l’information liée au pavage de Penrose est perdue comme en témoigne la FFT qui ne présente plus les pics de diffraction correspondants. La surface est complètement craquelée, cuite par une dose électronique trop élevée.

IV.4.3. Bilan et comportement général

Les observations effectuées sur les empreintes de 400nm, 600nm et 1000nm révèlent des comportements identiques en fonction de la dose électronique comme l’indique la figure 15 qui donne l’évolution de la taille des lignes et des culs de bouteille en fonction de la dose

électronique pour un pas de réseau de 400nm. Pour des doses faibles, l’empreinte n’est que faiblement marquée parfois désordonnée et craquelée indiquant que l’information de l’empreinte qui est déposée dans le précurseur (partie insoluble) n’est pas stable. En augmentant progressivement la dose, les structures commencent progressivement à apparaître jusqu’à une dose électronique optimale où la géométrie de la structure se rapproche le plus de la forme idéale. Les doses sont alors suffisantes pour que l’oxyde formé par irradiation du précurseur soit stable. Les effets de recouvrement modifient grandement la forme de l’empreinte en formant des culs de bouteille jusqu’à prendre une importance prépondérante pour des doses élevées. Les doses critiques, c'est-à-dire doses auxquelles on passe d’un état à un autre (désordonné et peu marqué, structure bien marquée et surexposition), changent en fonction de l’épaisseur de précurseur (importance des électrons rétrodiffusés), de la concentration en agents actifs dans le précurseur (augmente la probabilité qu’un électron n’entre en collision avec une molécule du précurseur et formation probable d’oligomère dans le précurseur concentré), et des paramètres du réseau. On peut aussi ajouter que la complexité de la structure à marquer va aussi jouer. Dans le cas des géodésiques de Penrose, les lacets complexes qui forment les murs de la structure vont augmenter les effets de proximité, ce qui explique que la dose optimale pour JFC57 est légèrement plus élevée que pour PENROSE01. De façon générale, plus le paramètre du réseau et/ou encore l’épaisseur du précurseur sont faibles, plus les effets de proximité vont prendre de l’importance et accélérer la saturation du précurseur. On peut résumer ce comportement par la figure 16.

Le procédé RBnano semble bien prometteur pour effectuer de la lithographie électronique directe. Cependant pour nos application en tant que berceau servant à diriger l’assemblage des billes de silice les effets de culs de bouteille se révèlent être un obstacle pour que celle-ci puisse se positionner de façon adéquate. Néanmoins, plusieurs facteurs extérieurs peuvent influencer de façon aléatoire ou déterministe sur les résultats de marquages. D’une part l’âge de l’appareil contribue fortement à une fluctuation rapide des courants et du potentiel d’accélération. Enfin, la tension d’accélération à été choisie pour limiter ces fluctuations mais une grande partie des électrons traverse sans perte le précurseur et libère son énergie dans le substrat. Ceci contribue fortement à dégrader le précurseur à l’interface. Pour toutes ces raisons nous nous sommes tournés vers un précurseur plus sensible et donc plus facile d’emploi avec lequel nous pouvons obtenir des réseaux mieux formés : l’Hydrogen Silsesquioxane (HSQ) qui est produit par Dow Corning Corp. dans une forme stabilisée et dont les paramètres d’emploi sont tabulés.

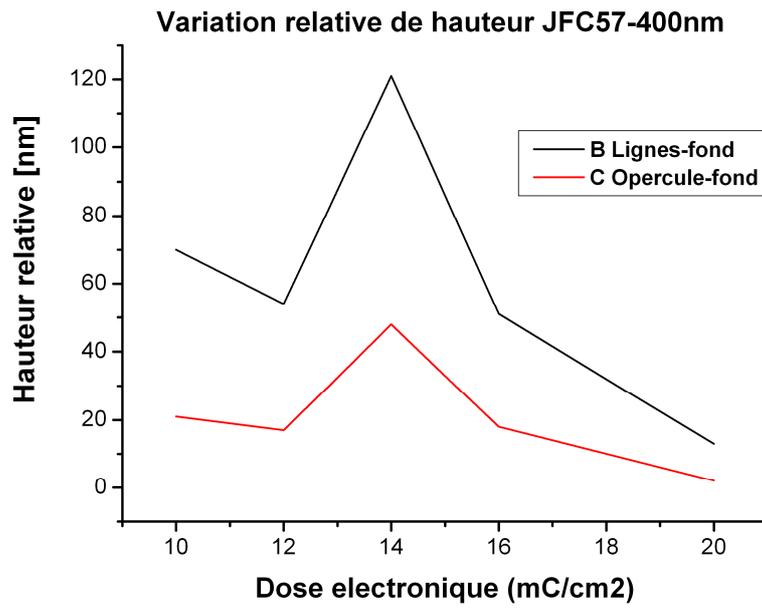


Figure 15. Variation des hauteurs relatives ligne-fond et cul-de-bouteille (opercule)/fond en fonction de la dose électronique pour l’empreinte de symétrie carrée ($a=400\text{nm}$) jfc57.

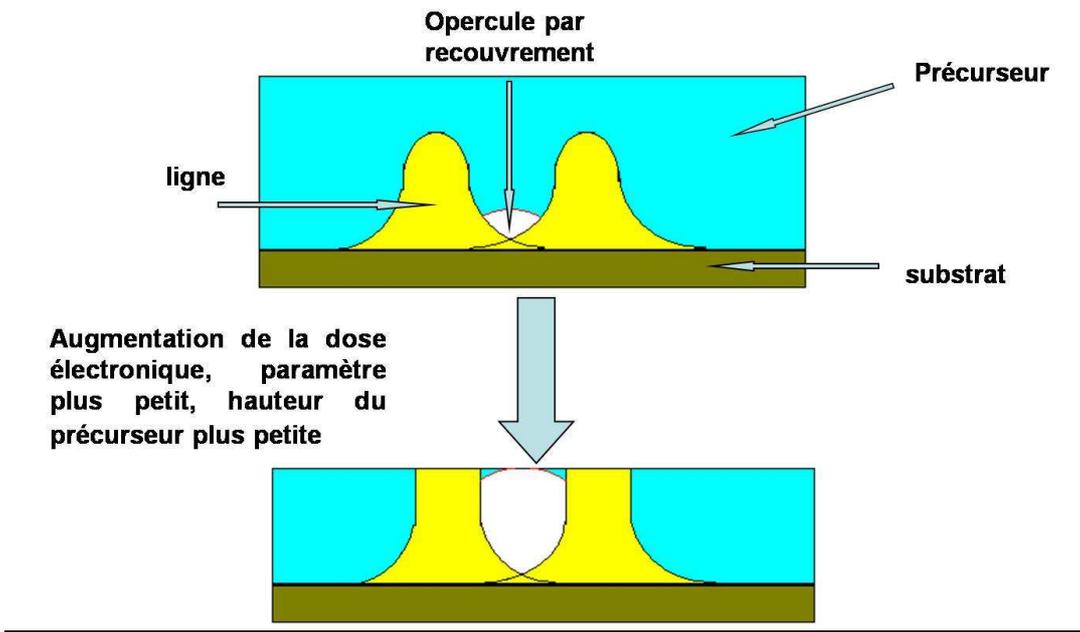


Figure 16. Schéma représentant l’explication probable du mécanisme de formation des culs de bouteille (opercule) par effets de proximité.

IV.4.4. Résultats pour le précurseur HSQ.

Les doses électroniques et tensions d'accélération optimales pour la lithographie sont mieux connues car la résine HSQ a été préalablement testée au sein du laboratoire pour former des nano plots. Ces doses optimales sont 100 fois inférieures (50 à $300 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) aux doses utilisées pour marquer les précurseurs RBnano. L'avantage est que le temps de marquage par spot (voir II.1.2.) est considérablement réduit ce qui nous permet de marquer plus d'empreintes dans le temps imparti. Cependant, de façon similaire au précurseur RBnano, les doses optimales vont dépendre grandement des paramètres de la structure à marquer (pas du réseau, complexité de la géométrie). Nous avons donc procédé de la même manière que dans le cas du précurseur RBnano : des séries de marquages de grilles carrées, les alvéoles pour les pavages d'Archimède et enfin les deux types d'empreinte de symétrie cinq, géodésique et multi-grille.

Echantillon	substrat	Dépôt du précurseur (tr/min)	Symétrie de d'empreintes Pas des réseaux (nm)	Doses électroniques ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$) (dose de référence*facteur multiplicateur)	Step (nm)	Temps d'exposition par spot (ms)	Courant à la surface du substrat (nA)	Dimension des empreintes (μm^2)	V (kV)
JFC66	Si	4000	C (600) Pg (b=600)	100	35	0,008	0,160	100x100 60x60	35
JFC71	Si	4000	C (600)	100 à 290	35	0,007	0,158	100x100	35
JFC74	Si	2000	C (535) Alv (c=690)	100	30	0,01	0,043	100x100	35
JFC75	Si	2000	C (600) Alv (c=1630)	100 à 200	25	0,018	0,034	100x100	35
JFC76	Si	2000	C (530) Pm (530)	80 à 140 50 à 120	25	0,017	0,037	100x100	35
JFC77	Si	2000	C (1240) C (600)	100 à 190 50 à 230	30	0,024	0,037	100x100	35
JFC88	Verre ITO	2000	Pm (600)	100	31	0,0024	0,4	500x500	10

Tableau 2. Paramètres de lithographie et paramètres du réseau en fonction de la symétrie. C symétrie carrée, Pg symétrie Penrose géodésique, Pm symétrie Penrose multi-grille, Alv alvéoles pour Archimède.

Le précurseur est déposé par spin-coat sur un substrat de silicium avec une vitesse de rotation comprise entre 2000 et 4000 tr/min. On chauffe l'échantillon pendant 5 minutes à 100°C pour évaporer les solvants organiques (methyl-isobutyl-cétone et toluène). Les données fournies par le fabricant contiennent les informations des épaisseurs du HSQ sec en fonction de la vitesse de rotation : $97,5\text{nm}$ (4000 tr/min) à 197nm (2000 tr/min). Après irradiation au faisceau électronique, l'échantillon est passé pendant 30s dans un révélateur utilisé couramment en lithographie optique : MB312. Puis il est lavé à l'eau distillée pour évacuer la partie soluble (partie non irradiée). On effectue ensuite un recuit de l'empreinte à 400°C pendant 3h30 pour stabiliser la partie insoluble. Par ce processus, la partie insoluble formant l'empreinte se stabilise en formant de la silice amorphe. L'avantage est que l'empreinte sera alors beaucoup plus hydrophile et sera donc compatible avec les billes de silice.

La première observation faite sur les premières empreintes marquées par cette méthode, est que les effets de proximité sont imperceptibles et on n'observe plus de culs de bouteille entre les lignes exposées au faisceau. Sur la mesure AFM d'une empreinte de géodésique de Penrose de l'échantillon JFC66 (les données complètes se trouvent dans le tableau 2) et le profil lui correspondant de la figure 17, on note clairement des lignes bien définies avec des contours abrupts. La largeur à mi-hauteur est de 217nm. Les paramètres du pavage de Penrose sont les mêmes que ceux utilisés pour PENROSE01 : on itère 8 fois un pavage de géodésiques de Penrose et on fixe la longueur de chaque géodésiques à 600nm. La taille globale de l'empreinte est de $60 \times 60 \mu\text{m}^2$. La dose électronique est de $100 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ et la tension accélératrice de 35kV.

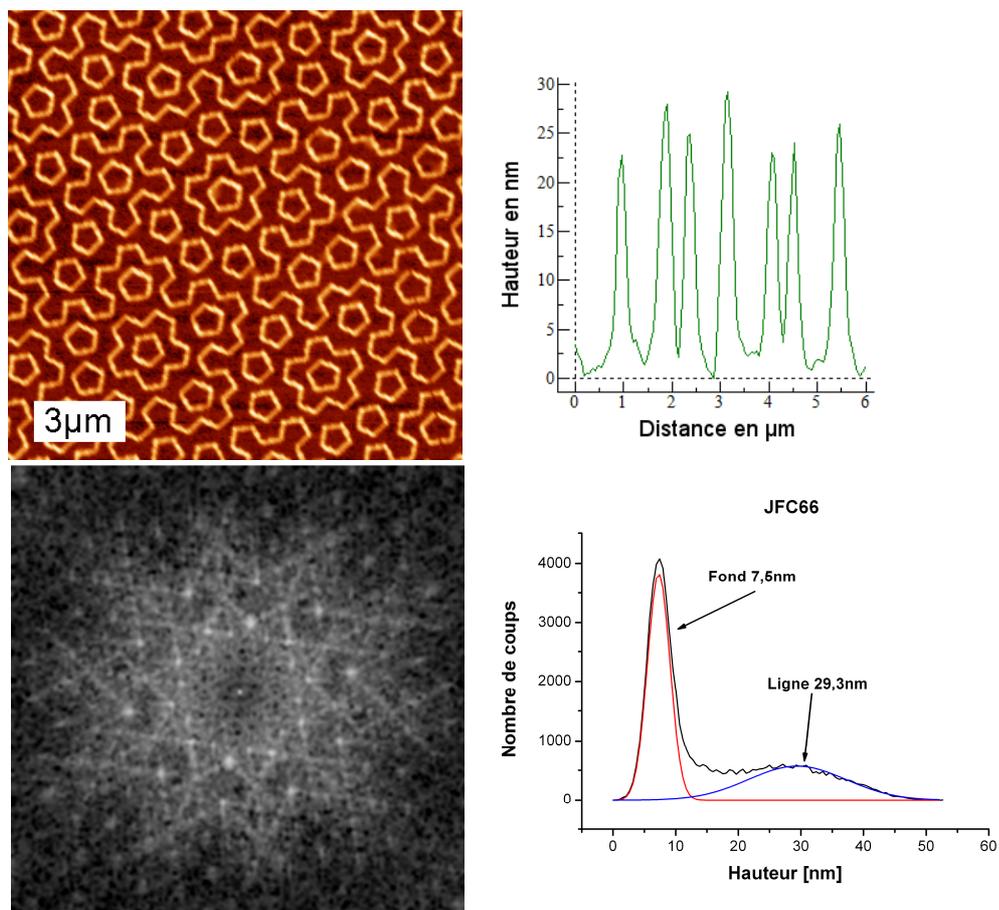


Figure 17. **En haut** : image AFM de l'empreinte jfc66 de symétrie géodésiques de Penrose ($b=600\text{nm}$) pour une dose électronique de $100 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. **A droite** : profil montrant la finesse des lignes. **En bas** : FFT montrant clairement la symétrie de rotation d'ordre 10. **A droite** : distribution des hauteurs : en rouge le fond et en bleu les lignes.

Le fond de l'empreinte est ici plat sans trop d'aspérités gênant le positionnement d'une bille. La FFT montre que l'information du pavage à bien été marquée dans le HSQ. Le graphique en bas à droite de la figure 17 montre bien deux pics bien distincts : le pic rouge représente la hauteur moyenne du fond de l'empreinte (7,5nm) et le pic bleu la hauteur moyenne des lignes (29,3nm). On arrive donc ici à une hauteur relative de 22nm environ ce qui est du même ordre de grandeur que le marquage effectué sur PENROSE01 à la différence que les effets de

recouvrement sont moindres. De plus, la surface de l’empreinte présente beaucoup moins d’aspérités que dans le cas de RBnano.

IV.4.4.a. Marquage d’empreinte en pavage d’Archimède.

Les essais effectués pour marquer des alvéoles permettant d’assembler des billes de 245nm et 596nm en pavages d’Archimède montrent des caractéristiques identiques à JFC66 tant sur le plan de la hauteur des lignes que sur leurs largeurs. Par exemple la figure 18 montre deux empreintes en alvéole avec des côtés (voir schéma figure 6) de $c=690\text{nm}$ (JFC74) et de $c=1630\text{nm}$ (JFC75) pour accueillir respectivement des billes de 245 et 596nm. On dépose la résine HSQ par centrifugation à la vitesse de 2000tr/min sur deux substrats de silicium. Les doses électroniques respectives sont de $100\mu\text{C}/\text{cm}^2$ et de $160\mu\text{C}/\text{cm}^2$. Pour JFC 74 on a pris un pas de 30nm et de 25nm pour JFC75. Les courants appliqués sont du même ordre de grandeur : 0,043nA et 0,034nA respectivement. Les hauteurs relatives haut de ligne/fond sont de 17nm pour JFC74 et de 43,8nm pour JFC75. Dans le cas de JFC75 des excroissances ou surépaisseurs apparaissent aux sommets des alvéoles hexagonales. Leur hauteur relative par rapport au fond est de 61nm.

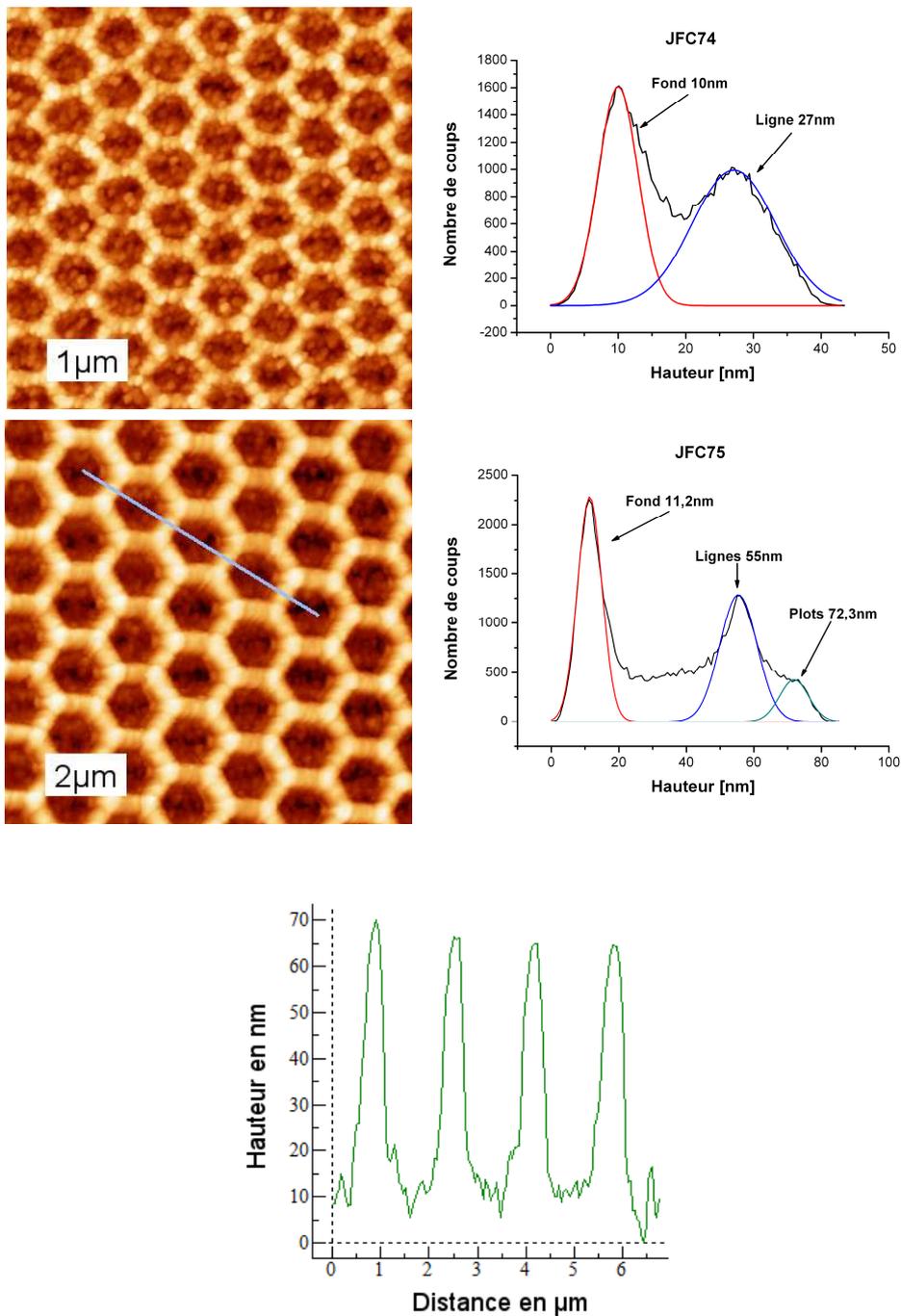


Figure 18. **En haut** : image AFM de l’empreinte alvéolaire de paramètre $c=690\text{nm}$ et à droite sa distribution des hauteurs. **Au milieu** : image AFM de l’empreinte alvéolaire de paramètre $c=1630\text{nm}$ et à droite sa distribution des hauteurs. **En bas** : profil de cette image AFM montrant des lignes bien marquées.

IV.4.4.b. Préparation d'empreintes de grilles de bases carrées.

Les lithographies de grilles montrent aussi une grande qualité de gravure comme en témoignent les grilles effectuées sur les échantillons JFC77 et JFC71 (voir paramètres dans le tableau 2).

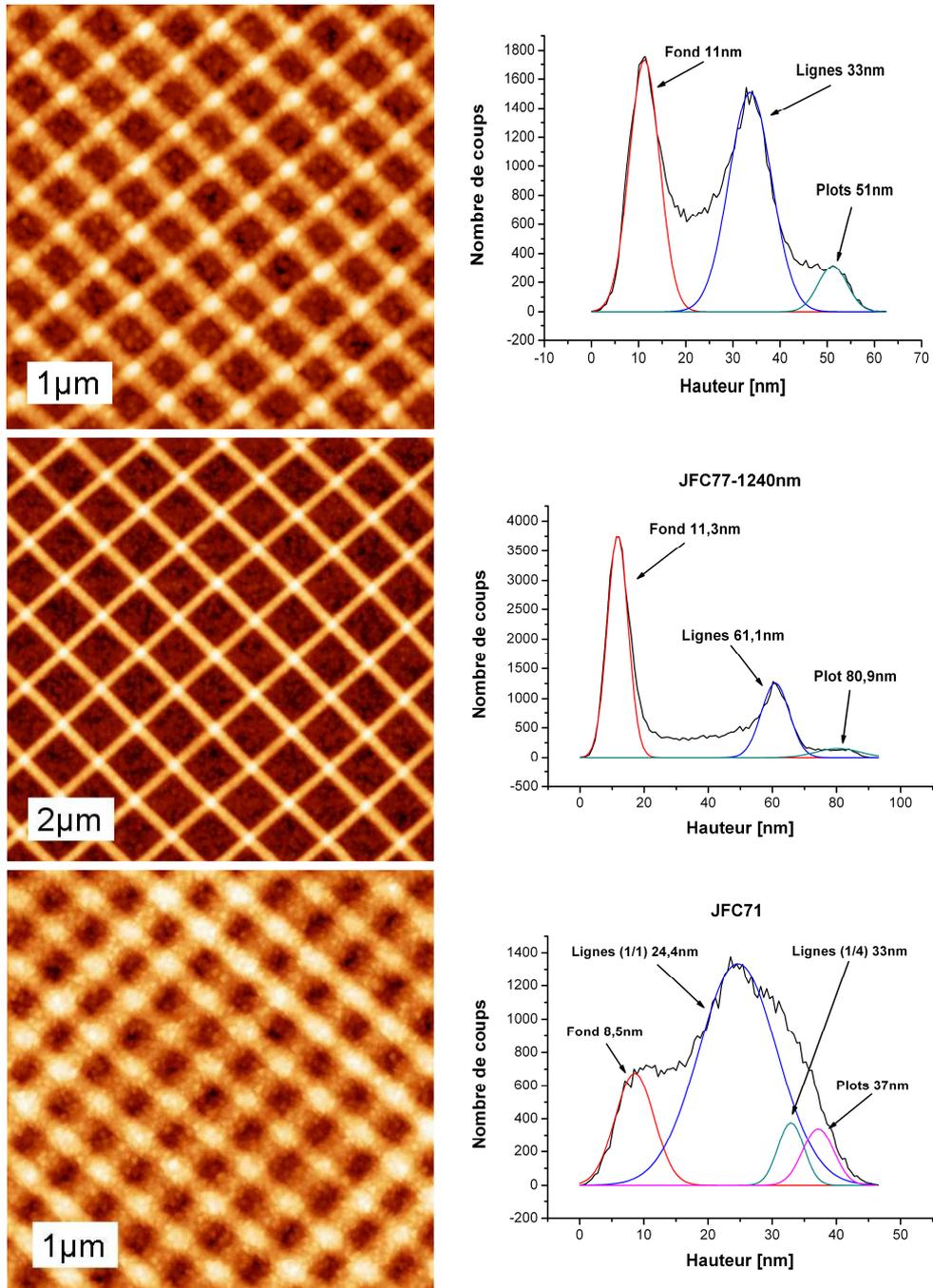


Figure 19. **En haut** : mesure AFM de jfc77 d'une grille de symétrie carrée (pas du réseau $a=600\text{nm}$), à droite distribution des hauteurs. **Au milieu** : mesure AFM d'une grille de symétrie carrée (pas du réseau $a=1240\text{nm}$), à droite distribution des hauteurs. **En bas** : mesure AFM d'une grille de symétrie carrée (pas du réseau $a=400\text{nm}$), à droite distribution des hauteurs. Les effets dus à la gravure alternée des lignes montrent la présence en vert des lignes plus élevées (lignes 1sur4).

On note sur la figure 19 que les réseaux de 600nm et 1240nm ont des distributions en hauteur de même forme. Les hauteurs du fond, des lignes et des plots sont différentes pour des raisons d'effets de proximité puisque les pas des réseaux varient du simple au double. La hauteur relative fond/plot de croisement des lignes pour le réseau de 600nm (image du haut) est de 40nm. Cette hauteur est de 70nm pour le réseau de 1240nm (image au centre).

Dans le cas de l'échantillon JFC71, pour minimiser les effets de proximité entre lignes adjacentes, on a essayé de ne marquer qu'une ligne sur 4 de façon alternée. On marque une première ligne (ligne 1) puis le faisceau saute trois lignes pour marquer la suivante (ligne 4). Arrivé au bout de l'empreinte le faisceau revient en arrière pour marquer la ligne 2 puis la ligne 5 et ainsi de suite jusqu'à ce que l'ensemble du réseau soit marqué. Le but de cette manœuvre est de laisser au repos le précurseur autour de chaque ligne et laisser passer suffisamment de temps pour que les électrons rétrodiffusés soit évacués par le substrat conducteur. On ne note pas de différence fondamentale entre les deux méthodes de marquage (lignes une par une ou une ligne sur quatre). Cependant un effet intéressant est observé sur la mesure AFM au bas de la figure 19 : 2 lignes sur 7 sont plus élevées que les autres. Sur la distribution on note deux pics pour les lignes : un pic à 24,4nm qui représente les lignes normales et un petit pic à 33nm qui montre les lignes plus hautes (lignes 1sur4). L'effet n'est pas compris : est-ce un artefact lié aux fluctuations dû microscope JEOL840 ou bien est-ce dû à une accumulation d'énergie laissée dans le précurseur entre chaque intervalle de 4 lignes ? Quoi qu'il en soit nous verrons que ce petit artefact aura quelques effets inattendus sur l'assemblage de nos tapis de billes de silice. N'oublions pas que la vitesse de marquage est multipliée par 100 par rapport au précurseur RBnano et que l'écoulement des charges dans un semi conducteur est plus lent que dans un conducteur. D'un effet d'écrantage du faisceau incident par les charges en cours d'écoulement, résulterait une hauteur de mur et de plot plus faible.

IV.4.4.c. Préparation de l'empreinte multigrille de symétrie cinq.

Les structures les plus importantes sont les pavages de Penrose effectués par la méthode des multigrilles. Les échantillons JFC76 et JFC88 ont été produits par cette méthode. Les paramètres se trouvent dans le tableau 2. L'échantillon JFC88 a été marqué à l'aide du nouveau dispositif de lithographie électronique, un ZEISS Gemini avec canon à électrons à effet de champ (effet Schottky) assurant une grande brillance de la source et une grande stabilité du faisceau.

Sur l'image AFM de la figure 20 (JFC76 en haut et JFC 88 en bas), a été surlignée en noire une ligne de chacune des cinq grilles formant la multigrille.

Pour les deux échantillons, on peut décomposer la structure en trois niveaux : le fond où aucune ligne ne passe (pic rouge de 7nm figure 20 droite), la partie intermédiaire composée des lignes simples (pic bleu de 20nm) et enfin des plots induits par la superposition des doses électroniques aux intersections des lignes (pic vert à 30nm). La hauteur moyenne n'est que de 18 nm. La superposition de cinq grilles avec les mêmes doses électroniques augmente les

effets de proximité et de saturation du précurseur. La superposition des cinq séries de lignes donne une structure globale qui possède les mêmes symétries que le pavage de Penrose comme en témoigne la FFT effectuée sur JFC88. Malgré la faible profondeur des berceaux ces pavages multigrilles vont se révéler plus efficaces que les géodésiques de Penrose pour diriger l'assemblage des billes de silice avec une cohésion à longue portée.

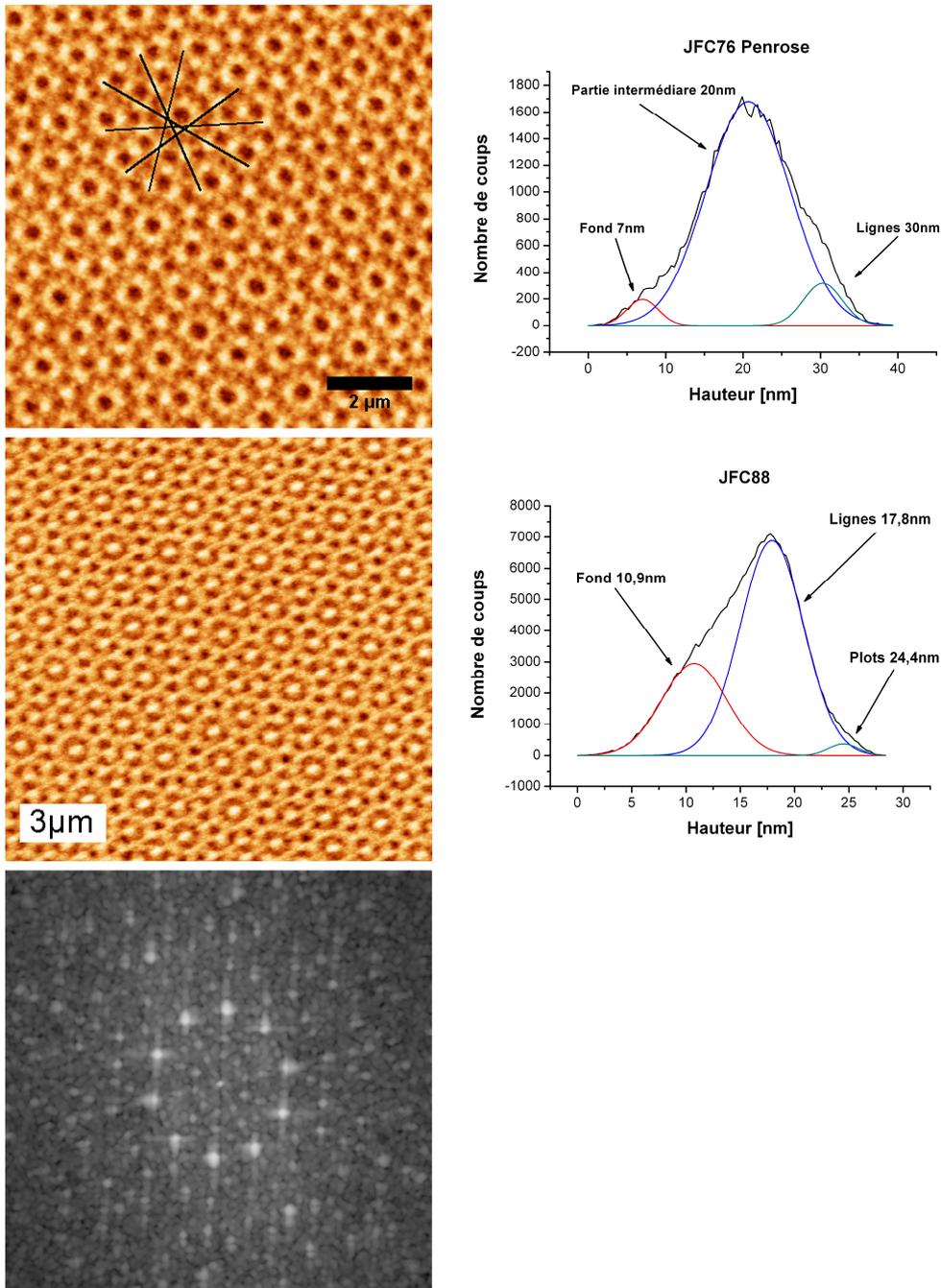


Figure 20. **En haut** : image AFM sur une empreinte de symétrie multigrille (pas entre les lignes 530nm) de l'échantillon jfc76. Nous avons représenté en noir une ligne de chacun des cinq réseaux de lignes. A droite sa distribution des hauteurs montrant les trois niveaux : fond, niveaux intermédiaires et intersections des lignes (plots).
Au milieu : idem pour jfc88 de pas de réseau 600nm.
En bas : image FFT de ces structures montrant bien la symétrie d'ordre 10.

IV.5. Conclusions.

Dans ce chapitre, nous avons présenté succinctement le principe de fonctionnement de la lithographie électronique directe et nous avons présenté les principaux paramètres permettant de marquer la surface de nos substrats. Nous avons ensuite présenté les principales géométries que nous avons marquées dans deux types de précurseurs différents : le procédé RBnano et le HSQ de Dow Corning Inc.. Nous avons ensuite choisi le meilleur précurseur et les meilleurs paramètres de lithographie pour toutes les géométries utilisées en nous basant sur des critères de sélection tels que la hauteur des lignes et les résidus induits par les effets de proximité. Nous montrons que les meilleurs résultats sont obtenus pour le précurseur HSQ car les effets de proximité tels que l'effet cul-de-bouteille sont minimisés permettant ainsi de marquer des empreintes de bonne qualité malgré les géométries complexes que nous souhaitons marquer.

¹ H. Boersch, *Z. Phys.* **139**, 115 (1954).

² E.A. Dobisz *et al*, *J. Vac. Sci. Technol. B* **11** (6), 2733 (1993).

³ N. Samoto, R. Shimizu and H Hashimoto, *J. Vac. Sci. Technol. B* **1** (4), 1367 (1983).

⁴ A.L. Bogdanov and A. Polyakov, *J. Vac. Sci. Technol. B* **11** (6), 2758 (1993).

⁵ W. Henschel, Y.M. Georgiev, H. Kurz, *J. Vac. Sci. Technol. B* **21** (6), 2018 (2003).

⁶ Keng-hui Lin *et al*, *phys. Rev. Lett.* **85** (8), 1770 (2000).

⁷ Yadong Yin, Zhi-Yuan Li and Younan Xia, *Langmuir* **19**, 622-631 (2003).

⁸ San Ming Yang and Goeffrey A. Ozin, *Chem. Commun.*, 2000, 2507-2508.

⁹ J.P. Hoogenboom, Collidal Epitaxy-A Real-space Analysis, *Thesis of the University of Utrecht, Netherlands*, 7688 (2002).

¹⁰ M.Widom, J Strandburg and R. Swendsen, *Phys. Rev. Lett.* **58**(7), 706 (1987).

¹¹ Yadong Yin, Yu Lu, Byron Gates and Younan Xia, *J. Am. Soc.* **123**, 8718 (2001).

¹² R.C. Gauthier and K. Mnaymneh, *Opt. Com.* **266**, 78-88 (2006).

¹³ I. Horcas *et al.*, *Rev. Sci. Instrum.* **78**, 013705 (2007).

CHAPITRE V

Dépôts de particules de silice

Introduction.

Dans le chapitre introductif, nous avons présenté quelques-unes des techniques les plus utilisées pour assembler des billes de silice soit à trois dimensions soit à deux dimensions comme dans notre cas. Nous y avons présenté notre démarche pour élaborer des méta-quasi-cristaux dont l'une des applications serait de produire des cristaux photoniques à BIP complète.

Nous avons donc décidé d'assembler par dip-coating (trempage-extraction) des monocouches billes de silice sur des empreintes préalablement lithographiées au moyen de la lithographie électronique. Dans les chapitres 3 et 4, nous avons expliqué l'utilité des empreintes pour modifier et contrôler la symétrie de nos assemblages. Nous avons présenté un panel de nos empreintes avec toutes leurs caractéristiques telles que leur relief, leurs symétries et leurs dimensions. Pour améliorer l'interaction entre l'empreinte et les billes nous avons traité ces empreintes chimiquement de façon à augmenter leurs propriétés hydrophiles. Ces propriétés vont non seulement agir sur les billes qui sont elles-mêmes hydrophiles mais aussi sur l'angle de mouillage entre le liquide de la suspension et le substrat.

La finalité des études modèles suivantes réalisées sur substrat de silicium monocristallin est de finalement assembler des billes de silice sur un substrat transparent afin de faire des mesures optiques par transmission.

Le dip-coating a tout d'abord été une technique utilisée pour déposer un film liquidien d'épaisseur contrôlée (peinture, huiles, Silice et TiO_2 sur verre, etc...) sur un substrat^{1,2}. Parallèlement, les techniques d'auto-assemblages utilisant des films liquidien³ pour assembler des nano-particules ou des colloïdes se sont rapidement développées. Dans ces techniques la vitesse d'assemblage et de croissance est contrôlée par la vitesse d'évaporation du film liquidien. A.S. Dimitrov *et al*⁴ combinent les deux techniques : faire évaporer un film liquidien sur un substrat placé verticalement dans une suspension colloïdale et extrait à vitesse contrôlée de telle façon à ne recueillir qu'une seule couche assemblée. Mon prédécesseur R.R. Mafouna a avec un certain succès⁵ utilisé le dip-coating pour auto-assembler des monocouches de billes de silice.

Ce chapitre est destiné à comprendre dans un premier temps la physique du dip-coating et dans un deuxième temps à montrer les assemblages produits et leurs caractéristiques en fonction d'un certain nombre de paramètres. Ce chapitre sera donc séparé en deux parties. La première partie nous présenterons l'appareil de dip-coating, nous y donnerons une description détaillée du processus en donnant les paramètres essentiels à la compréhension de l'assemblage, nous y exposerons quelles sont les forces agissant sur les billes de silice se trouvant entre le substrat et le ménisque, et enfin nous montrerons aussi les différents effets induits par la topologie des substrats et leur degré d'hydrophilie sur les propriétés du ménisque et donc sur l'assemblage.

Dans une deuxième partie nous présenterons les différents assemblages produits. Nous décrirons leurs structures en fonction de paramètres tels que la vitesse d'extraction, les propriétés de l'empreinte (symétrie, hauteur des lignes, propriétés physico-chimiques). Nous

extrairons des images en microscopies électroniques les principales informations caractéristiques telles que la transformée de fourrier (FFT Fast Fourier Transform) la fonction de corrélation de paire (PCF) de particules à deux dimensions et la fonction de distribution radiale (RDF). Ces informations nous permettront de quantifier les propriétés de nos tapis de billes et de donner quelques réponses sur les mécanismes microscopiques de formation de nos méta-cristaux périodiques et apériodiques. Nous montrerons aussi les limitations de cette technique et enfin nous conclurons en mettant en perspectives d'autres approches permettant peut-être de mieux contrôler l'assemblage des billes tant sur le plan microscopique que macroscopique.

V.I. La technique du dip-coating.

V.I.1. Le dip-coating.

V.I.1.1. Le montage.

Au cours de ma thèse, nous avons utilisé deux machines de dip-coating différentes. Les deux machines ont été conçues et réalisées à l'IPCMS par J.P. Hoessler et J. Stoll. La première a été conçue avant mon arrivée au laboratoire et avait déjà été utilisée par R.R. Mafofoua pour effectuer des dépôts de billes. Cette machine est d'un mécanisme trop compliqué pour nos applications qui demandent peu de sophistication. Cette machine (voir figure 1) est composée de deux moteurs, un pour les mouvements rapides et l'autre pour les mouvements lents. La procédure de trempage du substrat se fait de la manière suivante : le moteur rapide fait descendre le substrat dans la suspension, le système attend quelques secondes le temps que la suspension se stabilise puis le deuxième moteur fait remonter lentement le substrat sur une gamme de vitesse allant de 1,5mm/min à 11,4mm/min (c'est la phase d'extraction proprement dite) sur une hauteur de 2cm. Une fois cette limite atteinte, le moteur rapide reprend le relais et remonte le substrat rapidement à hauteur de deux lampes halogènes. Ces deux lampes sont placées de part et d'autre de l'axe de remontée du substrat pour sécher celui-ci à 200°C. Les suspensions colloïdales sont placées dans un barillet qui est contrôlable au moyen de l'ordinateur. Il est ainsi possible d'effectuer plusieurs trempages en série avec différentes suspensions dans le but d'effectuer des multicouches. N'ayant pas besoin de faire des multicouches ni de sécher les monocouches (le cas échéant nous pouvions toujours passer les substrats au four à 250°C pour stabiliser nos tapis de billes) nous avons rapidement établi le cahier des charges d'un modèle d'extracteur plus simple et surtout permettant d'accéder à une plus large gamme de vitesses d'extraction.

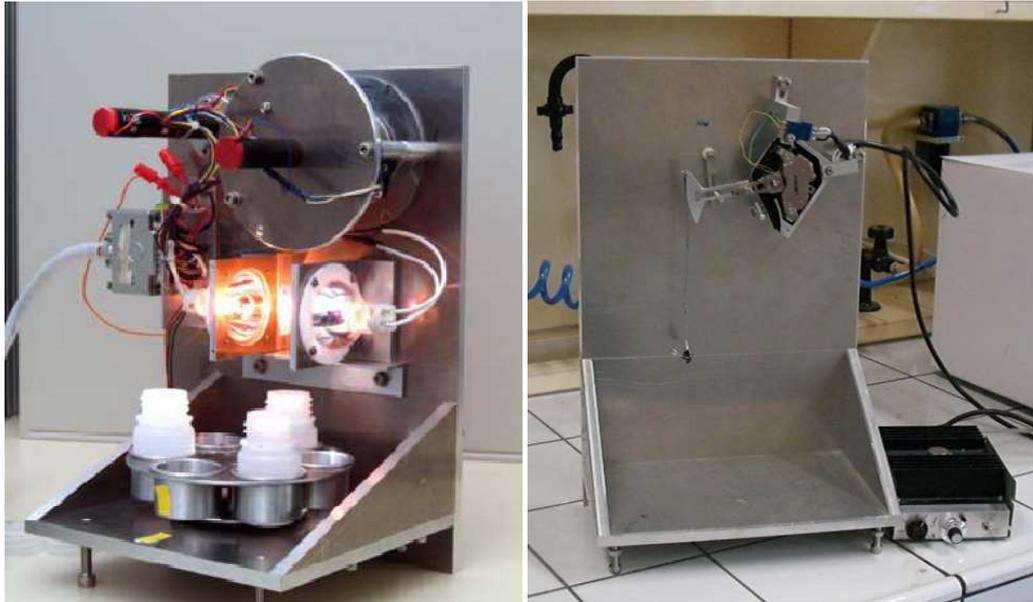
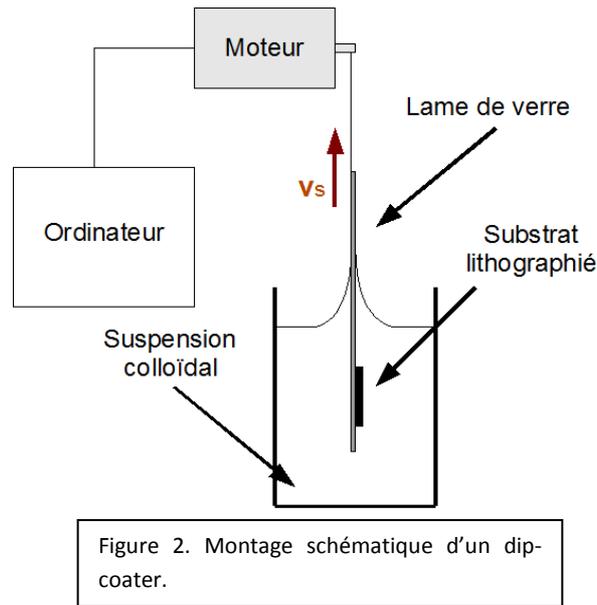


Figure 1. **A gauche** : Première machine à dip-coater. Les deux cylindres rouges et noir sont les deux moteurs : à gauche pour la vitesse rapide, à droite pour les vitesses lentes. En bas on voit le barillet avec trois suspensions et on voit les deux lampes halogènes allumées.
A droite : la nouvelle machine à dip-coater avec le mécanisme magnétique provenant d'un disque dur. Sur sa droite le potentiomètre de contrôle.

Pour la nouvelle machine (figure 1 à droite), nous avons utilisé un moteur magnétique de disque dur d'ordinateur pour contrôler la montée et la descente du substrat, et réduire les vibrations de la première machine en minimisant le nombre de composants mécaniques. Sur la nouvelle machine, un potentiomètre contrôle la vitesse (donner la gamme de vitesse de celui-ci) de remontée du substrat placé dans la suspension colloïdale. En coupant le circuit on fait descendre le substrat dans la suspension. Après quelques secondes d'attente pour la stabilisation de la suspension, le courant est rétabli et l'extraction se fait à la vitesse choisie. La hauteur d'extraction est ici de 4cm, pour recouvrir des surfaces plus grandes et permettre un régime d'extraction stable. Les vitesses possibles sont de 10mm/min à 24mm/min, pour pouvoir utiliser des concentrations de suspensions plus faibles. Compte tenu des tailles de particules que nous souhaitons déposer, les concentrations de suspension trop élevées (> 3 moles de silice /l) ne sont plus stables et s'agrègent plus rapidement. Ces deux machines sont semblables sur le principe de base et peuvent schématiquement être représentées par l'illustration de la figure 3 dont nous nous servons de référence.



Les paramètres de contrôle sur un appareillage de ce type sont : la concentration C de la suspension colloïdale et la vitesse d'extraction du substrat. Un autre paramètre sur lequel nous allons jouer est lié aux propriétés de surface de notre substrat : l'hydrophilie. Dans un premier temps, nous avons travaillé à température ambiante puis nous avons été amenés à construire une enceinte contrôlée dans laquelle nous avons pu faire quelques essais en température pour modifier les vitesses d'évaporation.

V.I.1.2. Protocole d'extraction.

Pour déposer une couche, on procède de la façon suivante quelle que soit la machine utilisée :

- Après avoir lithographié et stabilisé le substrat, on place celui-ci dans une solution $\text{NH}_3(30\%)(3 \text{ volumes})-\text{H}_2\text{O}_2(3 \text{ volumes})-\text{H}_2\text{O}(4 \text{ volumes})$ pendant une nuit pour augmenter les propriétés hydrophiles du substrat et ainsi obtenir une meilleure couverture par les billes. On note que lors de ma troisième année, le groupe GEMME s'est doté d'un plasma à oxygène permettant d'activer les surfaces de nos substrats et donc d'augmenter le mouillage de celles-ci. L'exposition ne dure ici que 5min en moyenne (dépend de la nature du substrat : Si, verre ou ITO)! Ce qui nous a permis de revêtir beaucoup plus d'échantillons ou occasionnellement de refaire des expériences si le résultat n'est pas satisfaisant.
- Le substrat lithographié est ensuite collé sur une lame de verre et plongé dans une suspension de billes de silice. Nous verrons que le positionnement du substrat sur la lame est d'une grande importance dans le processus.
- On effectue ensuite le dip-coating proprement dit avec une suspension colloïdale de concentration C avec une vitesse d'extraction v_s .
- On laisse le substrat sécher pendant quelques minutes puis on observe le résultat obtenu dans un premier temps avec un microscope optique ZEISS. Sa résolution est suffisamment élevée pour que l'on puisse observer nos substrats.
- Si nos empreintes lithographiées sont bien recouvertes d'une seule couche, et que celle-ci semble bien organisée selon l'empreinte, alors nous passons le substrat en

étuve pendant 30min à 250°C pour le stabiliser avant son passage au MEB. La qualité du revêtement peut être difficile à juger car selon la position du plan focal, on peut avoir une superposition de l'image du substrat et des billes, donnant l'impression que l'on observe une couche parfaitement organisée.

- Si l'empreinte est recouverte de plus d'une couche s'il y a trop d'imperfections ou encore si on est certain que la couche observée est hexagonale, on passe le substrat aux ultra-sons (US) entre 5 à 10 minutes dans de l'eau déminéralisée pour en retirer les billes et on recommence l'expérience à partir de la première étape. Ceci nécessite donc que la matière composant l'empreinte soit résistante aux US et au traitement chimique.
- Après ce traitement nous observons les assemblages montrant une qualité suffisante au MEB JEOL6700. Les images sont prises de manière à être compatibles avec un traitement d'image (voir appendice B) et d'en extraire toutes les informations structurelles.
- A l'issue des expériences modèles préparées sur silicium, les dernières expériences sont menées sur des empreintes marquées sur du verre ITO (indium tin oxide, verre conducteur). Les assemblages sont placés sur un banc optique pour y faire des mesures en transmission (chapitre 6).
- Après cette succession d'étapes, nous réutilisons les meilleurs empreintes pour de nouvelles expériences après les avoir nettoyées par ultrason dans de l'eau déminéralisée.

V.I.1.3. Principe théorique.

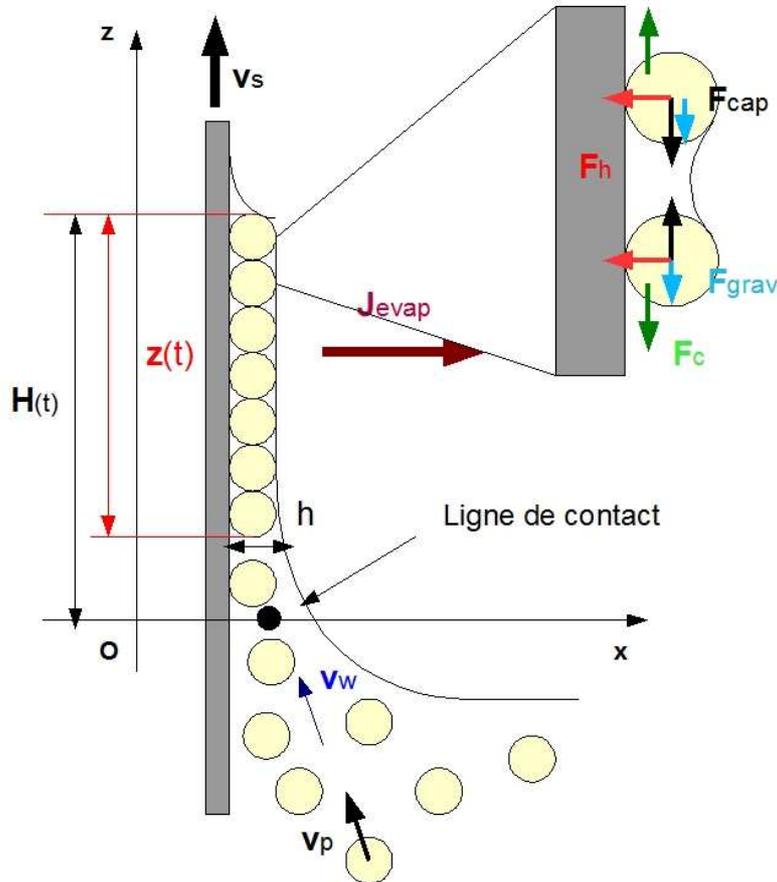


Figure 4. Schéma de la zone du ménisque et représentation des forces en présence.

Pour comprendre les mécanismes fondamentaux du dip-coating et de la procédure d'élaboration de monocouches de billes de silice, nous prendrons comme exemple une lame de verre traitée pour être hydrophile. Cette lame de verre ($1,5 \times 6 \text{ cm}^2$) ne comporte pas d'empreinte lithographiée à sa surface. On prend une suspension de billes de silice de diamètre d et de concentration C . La concentration de la suspension est exprimée en moles de silice par litre. Pour ordre de grandeur, une suspension de 1mL de billes de 600nm de diamètre avec une concentration de 2mol/L contient environ 5×10^{11} billes. Une solution de même volume et de même concentration de diamètre de 250nm contient environ 7×10^{12} billes. Ces suspensions sont placées sous l'axe de descente du substrat dans des godets en plastique d'une contenance de 30mL environ. On fixe la lame de verre sur la machine d'extraction et on la plonge dans la suspension sur une profondeur de 2 à 3cm. On laisse reposer pendant une trentaine de secondes pour limiter les turbulences de la suspension créées lors de l'entrée du substrat. Ensuite on enclenche la remontée du substrat avec une vitesse prédéterminée v_s . Un ménisque se forme alors sur le substrat, celui-ci est attaché au substrat au niveau du point d'interface air-substrat-liquide (ASL). Le film est progressivement étiré par la remontée du substrat sur une longueur L qui, comme nous le verrons dans la suite de ce chapitre, va dépendre de la vitesse d'extraction. On définit aussi la longueur capillaire^{6,7} L_c qui dépend de

la tension de surface σ_0 , de la densité du milieu ρ et de la constante d'accélération gravitationnelle g :

$$L_c = \sqrt{\frac{\sigma_0}{\rho g}}$$

Pour de l'eau pure cette longueur capillaire est de 2,7mm. Ce ménisque à une épaisseur h entre l'interface liquide-substrat et l'interface liquide-air. Cette hauteur va dépendre de la longueur critique, de la viscosité μ de la suspension et de la vitesse d'extraction v_s :

$$h = 0,944 \times L_c \times \left(\frac{\mu v_s}{\sigma_0}\right)^{3/2}$$

Cette hauteur calculée pour de l'eau pure et une vitesse d'extraction de 5mm/min est de 256nm. Cette hauteur et cette longueur restent constante au cours de l'extraction, le substrat défile donc à une vitesse v_s sous le ménisque qui, lui, reste statique par rapport au laboratoire : la hauteur totale extraite $H(t)$ (voir figure 4) reste constante durant un temps suffisamment long (4 min pour une extraction). Lors du processus, le ménisque en contact avec l'air va s'évaporer, un flux de vapeur d'eau \vec{J}_{evap} se met en place. Ce flux est proportionnel à la hauteur $H(t)$ et à l'épaisseur h du ménisque. Donc, en augmentant la vitesse, on augmente ces paramètres $H(t)$ et h et, par conséquent, le flux pénétrant sous le ménisque. Pour conserver l'équilibre des pressions dans la zone du ménisque⁸, un flux de matière s'établit entre la suspension et le ménisque. Ce flux de matière est composé du flux de molécules d'eau $\vec{J}_w = n_w V_w \vec{v}_w$ qui entraîne les billes de silice et crée ainsi un flux de billes $\vec{J}_p = n_p V_p \vec{v}_p$. Les vitesses moyennes par particules \vec{v}_w et \vec{v}_p (dans le référentiel du laboratoire) sont représentées sur la figure 4, n_w et n_p représentent respectivement les densités de particules de l'eau et des billes, V_w et V_p représentent respectivement les volumes accessibles pour chaque particule de l'eau et des billes de silice. On peut aussi écrire la relation suivante entre ces vitesses : $\vec{v}_p = \beta \vec{v}_w$ où β représente le coefficient de proportionnalité. Ce flux de particules est parallèle au substrat à partir de la ligne de contact, tel que montré sur le schéma de la figure 4. Les billes vont remonter le long du ménisque vers la zone de la triple interface (ASL) et se fixer en ce point⁹. Les billes se trouvant entre le ménisque et le substrat sont soumises à cinq forces principales que l'on classe par ordre d'intensité :

- les forces de capillarité dues au ménisque¹⁰. Comme présenté en insert sur le schéma de la figure 4, un ménisque se courbe entre les deux billes appliquant ainsi une force attractive entre elles. Cette force est inversement proportionnelle à la distance entre les billes. Elle a donc une portée élevée comparée aux forces électrostatiques.
- La répulsion électrostatique écrantée par le solvant polaire entre deux sphères chargées. La force induite décroît exponentiellement avec la distance entre les billes. Pour exemple les billes de 596 ± 54 nm ont un potentiel zêta de $\zeta = -60 \pm 8,4$ mV, son potentiel zêta est donné par : $V(r) = 2\pi\epsilon a \zeta^2 \exp(-\kappa r)$. Où a représente le diamètre des billes, ϵ la perméabilité du solvant et κ une fonction de la composition ionique du solvant.
- Les forces induites par les variations de densité de molécules d'eau sur les billes de silice et dont l'intensité varie en fonction de la température (augmentation de l'agitation moléculaire). Ces forces sont à l'origine du mouvement brownien de ces billes.

- Les forces de mouillage (liées à l'énergie de surface du substrat que l'on peut déterminer et modifier et celles des billes qu'on ne sait pas déterminer du fait de la courbure, des charges de surfaces, etc.) entre le substrat et les billes. Celles-ci sont dirigées perpendiculairement au plan du substrat. Leur intensité va dépendre du mouillage entre les billes et le substrat. Plus cette force sera intense plus la couverture du substrat sera importante⁸.
- L'attraction terrestre exercée par le champ de gravitation terrestre sur chaque bille. Celle-ci est d'intensité faible, négligeable, sur le laps de temps de l'extraction. Les billes de silice sont stabilisées dans de l'eau déminéralisée. Il faut plusieurs jours pour qu'une suspension sédimente au fond du godet (selon la taille des particules et leur potentiel zêta), montrant que les forces de viscosité sont plus importantes que l'attraction terrestre.

On a donc comme système modèle un ménisque d'épaisseur h de quelques centaines de nanomètres et de hauteur H statique entre le moment où celui-ci est formé et la fin de l'extraction. A la fin de l'extraction celui-ci s'évapore progressivement. Dans un premier temps dans ce système modèle on ne prendra pas la vitesse d'extraction en compte : le substrat est statique avec un ménisque statique de hauteur H . L'évaporation du ménisque que l'on considère comme constante induit un flux de particules \vec{J}_p entre le substrat et le ménisque. Les billes sont animées d'une vitesse \vec{v}_p dirigée vers le point d'encrage du ménisque : l'interface ASL. Ces particules sont animées d'un mouvement brownien et sont soumises aux forces détaillées plus haut. On peut donc considérer le système comme un système bidimensionnel de billes Browniennes en interactions attractives à longue portée (forces de capillarité) et répulsives à moyenne portée (interactions coulombiennes). Dans ce système modèle, on néglige les forces de gravitation et les forces de mouillage : elles sont perpendiculaires au plan du substrat. Les billes s'amassent progressivement au niveau de l'interface ASL, la densité des billes augmente et à partir d'un seuil de densité critique^{11,12}, il y a transition de phase et cristallisation du système de billes. A partir de ce germe (voir figure 5), le cristal croît progressivement sur une distance $\vec{z}(t)$ avec une vitesse $\frac{d\vec{z}(t)}{dt} = \vec{v}_c = -v_c \vec{e}_z$. La vitesse \vec{v}_c représente la vitesse de croissance. La croissance $\vec{z}(t)$ dépend du nombre de billes arrivant au niveau du front de croissance du cristal, c'est-à-dire du flux de particules \vec{J}_p . Plus le flux sera important plus la distance $\vec{z}(t)$ augmentera rapidement et inversement pour un flux moindre. La vitesse de croissance du cristal prend donc la forme suivante dans une première approximation :

$$-v_c \vec{e}_z = \frac{d\vec{z}(t)}{dt} \approx \vec{J}_p(y, z, t)$$

Cette vitesse de croissance dépendra aussi de variations de flux locales $\vec{J}_{p,loc}$ influencées par la proximité du front de croissance. En effet les billes de ce flux sont en interaction avec les particules du germe formant le front et suivant sa topologie le flux sera localement modifié. L'équation prend alors la forme suivante :

$$\frac{d\vec{z}(t)}{dt} \approx -\vec{v} \cdot \vec{J}_{p,loc}(y, z, t) + \vec{J}_p(y, z, t) + \eta(y, z, t)$$

Le terme $\eta(y, z, t)$ est là pour tenir compte des variations aléatoires dans le flux des billes, sa moyenne spatiale et temporelle est nulle : $\langle \eta(y, z, t) \rangle = 0$. On peut donc contrôler la

croissance du cristal en modifiant le flux $\vec{J}_p(y, z, t)$. Le terme $\vec{J}_{p,loc}$ influe plutôt sur la morphologie de la croissance en modifiant les endroits où les billes vont se fixer. On note que cette équation est identique aux modèles de croissances linéaires en épitaxie par jets moléculaires^{13,14} (Molecular Beam Epitaxy : MBE). Ici on se trouve dans un cas bidimensionnel où la surface de croissance est un front de diffusion.

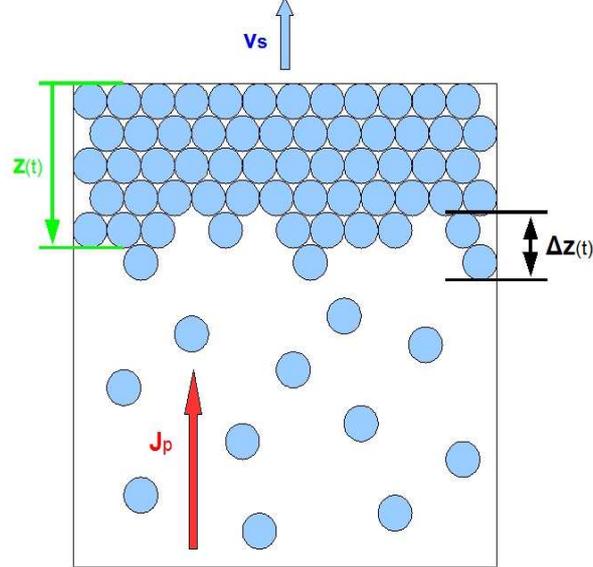


Figure 5. Schéma représentant la croissance du cristal.

On met maintenant le système modèle en mouvement : le substrat est maintenant animé d'une vitesse d'extraction $\vec{v}_s = v_s \vec{e}_z$ dirigée vers le haut comme indiqué sur la figure 5. On sépare alors le système en deux référentiels : le référentiel du laboratoire O , attaché à la ligne de contact et le référentiel du substrat O' . On considère la croissance du cristal pris dans le référentiel du substrat. Pour simplifier la compréhension, nous nous limitons à l'influence due au flux de particule macroscopique $\vec{J}_p(y, z, t)$ sur la croissance du dépôt. L'équation précédente devient donc alors :

$$\frac{d\vec{z}(y, z, t)}{dt'} \approx \vec{J}_{p'}(y, z, t)$$

$\frac{d\vec{z}(y, z, t)}{dt'}$ et $\vec{J}_{p'}$ représentent respectivement la vitesse de croissance du dépôt et le flux macroscopique dans le référentiel du substrat. Le flux macroscopique pris dans le référentiel du substrat est donné par l'équation $\vec{J}_{p'}(y, z, t) = n_p V_p \vec{v}_{p'}$ car la densité de particules et le volume accessible par particules ne dépendent pas de la vitesse d'extraction. Les particules sont animées d'une vitesse $v_{p'} = v_p - v_s$ dans ce référentiel. Dans le référentiel du laboratoire, cette équation devient alors (on projette les vecteurs sur l'axe Oz) :

$$\frac{dz(y, z, t)}{dt} + v_s \approx J_p(y, z, t) - n_p V_p v_s$$

Avec la composition des vitesses de croissance entre les deux référentiels suivantes :

$$\frac{dz(y, z, t)}{dt} = \frac{dz(y, z, t)}{dt'} - v_s$$

Dans cette équation nous voyons apparaître un nouveau terme $n_p V_p v_s$ qui correspond au flux relatif entre le référentiel en mouvement, le substrat, et le référentiel au repos, le laboratoire.

On nomme ce flux, le flux apparent : $\vec{J}_{ap} = n_p V_p \vec{v}_s$.

Pour étudier les dépôts après l'extraction, nous observons les substrats au microscope optique ou électronique. Nous nous plaçons alors de fait dans le référentiel du substrat. Ce que nous observons alors est une croissance gouvernée par l'équation suivante :

$$\frac{d\vec{z}(y, z, t)}{dt'} \approx \vec{J}_p(y, z, t) - \vec{J}_{ap}$$

En contrôlant la vitesse d'extraction, on contrôle le flux macroscopique apparent \vec{J}_{ap} et donc la croissance du cristal. Le flux $\vec{J}_p(y, z, t)$ est fixé par le flux d'évaporation du ménisque \vec{J}_{evap} . Il y a ici une analogie avec le contrôle du flux de particules arrivant à la surface d'un cristal en MBE.

Dimitrov⁸ *et al* arrivent à contrôler la croissance de monocouches hexagonales sur de grandes distances : ils contrôlent l'évaporation et donc le flux \vec{J}_p dans une enceinte contrôlable en température et en pression de vapeur saturante. Le cristal croît donc avec une vitesse v_c et ils ajustent la vitesse d'extraction de telle manière à obtenir une croissance homogène sur l'ensemble du cristal.

Dans notre cas, on ne peut contrôler le flux d'évaporation par une enceinte contrôlée. A température et hygrométrie ambiante constante, on contrôle donc la vitesse d'extraction du substrat pour modifier le flux apparent et ainsi la croissance du cristal. On peut aussi influencer sur le flux de particules en modifiant la concentration (n_p) de la suspension de départ.

V.I.2. Dépôts de billes sans empreinte

V.I.2.1. Dynamique de l'extraction

V.I.2.1.a. Calibration des vitesses

Dans un premier temps nous avons procédé à la calibration des vitesses du nouvel appareil d'extraction. Sur cette machine, la sélection des vitesses se fait à l'aide d'un premier sélecteur ayant 8 positions de 0 à 7 qui fixent grossièrement les vitesses d'extraction. Un potentiomètre permet de régler finement les vitesses intermédiaires au calibre allant de 0,1 à 0,9. Pour la calibration on place une petite caméra en face d'un substrat accroché au moteur et on fixe une règle graduée servant d'échelle de référence sur le bâti de l'appareil. On prend des photos toutes les 10s et on mesure la hauteur extraite entre chaque intervalle temporel en traitant les images par ImageJ. On trace un graphe hauteur/temps d'extraction, la dérivée donnant la vitesse d'extraction. Le moteur a toutefois tendance à ralentir en bout de course diminuant la vitesse d'extraction du substrat ce qui nous permet de situer l'intervalle d'extraction à vitesse constante. La figure 6 donne les vitesses d'extraction en fonction des calibres utilisés. On note

deux lois linéaires : du calibre 0,1 au calibre 6,1 et une autre plus accentuée entre 6,1 et 7,9. Ce graphe de référence nous permet de connaître avec une certaine précision la vitesse d'extraction que nous avons sélectionnée.

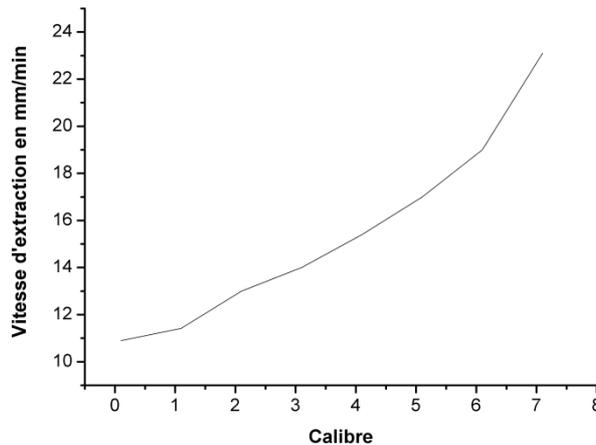


Figure 6. Evolution de la vitesse en fonction du calibre sélectionné.

V.I.2.1.b. Etude de la dynamique du ménisque

L'étude de la dynamique du ménisque lors de l'extraction permet de comprendre l'évolution de la densité des billes déposées sur le substrat. Bien comprendre la répartition des densités de billes est important pour pouvoir d'une part bien positionner les empreintes et d'autre part déterminer les vitesses d'extraction et les concentrations à utiliser pour une couverture optimale de nos empreintes. Pour étudier cette dynamique, la meilleure façon de procéder est de filmer à l'aide de la camera l'ensemble du processus d'extraction.

Une lame de verre est plongée dans une suspension de billes de silice de concentration $C=9\text{mol/L}$ et est extraite face à la caméra par le dip-coater. Pour cette expérience, nous avons délibérément utilisé une suspension peu mono disperse donnant beaucoup de diffusion pour améliorer le contraste entre la partie humide qui reste transparente et la partie sèche qui devient d'un blanc laiteux. On enclenche la caméra avant l'extraction et on effectue ces mesures pour cinq vitesses différentes : 10,9mm/min, 13mm/min, 15,4mm/min, 19mm/min, 25mm/min. Les conditions de température et d'hygrométrie sont identiques pour l'ensemble des expériences, on a donc les mêmes taux d'évaporation. On stoppe la caméra lorsque l'ensemble de la surface de la lame de verre est sèche. La figure 7 montre onze photographies extraites du film, pour une vitesse d'extraction de 19mm/min. La barre rouge de 50mm donne l'échelle de l'image. En haut, à gauche, on indique le temps d'extraction en secondes. La partie blanche en haut de chaque lame de verre est le dépôt sec. La couleur laiteuse montre que le dépôt n'est pas bien ordonné car dans le cas d'une organisation parfaite une iridescence due à la diffraction de la lumière apparaît. La partie translucide est la partie très fine du ménisque où se déplacent les billes en interaction. La partie liquide et laiteuse inférieure est la suspension de billes de silice.

La première observation est que le ménisque est étiré progressivement jusqu'à une hauteur $H(t)$ limite indiquée sur la photographie à 108s.

La deuxième observation est qu'entre la 83^{ème} et la 134^{ème} seconde, le ménisque garde une hauteur $H(t)$ quasiment constante.

La vitesse d'étirement du ménisque n'est pas tout à fait linéaire sur l'ensemble du processus. Ceci est dû au ralentissement de l'extraction à partir de la 157^{ème} seconde. A taux d'évaporation constant il est normal que le ménisque diminue pour une vitesse inférieure.

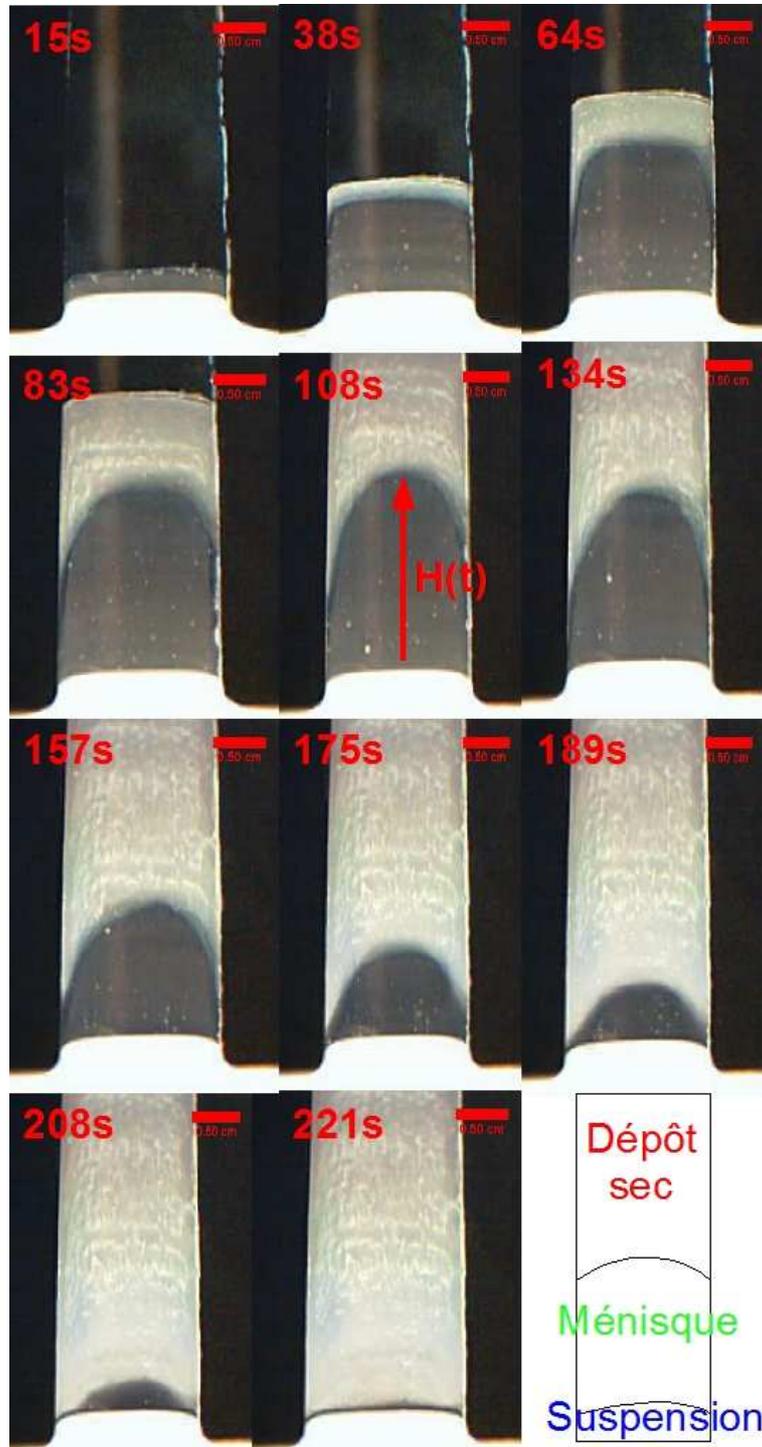


Figure 7. Echantillonnage d'images prises sur le film de l'extraction.

Entre la 175^{ème} et la 221^{ème} seconde, l'extraction est terminée et le ménisque poursuit sa progression vers la suspension.

On note pour toutes ces images que la ligne d'attache du ménisque sur la surface de verre, l'interface ASL, n'est pas droite mais courbe avec une hauteur $H(t)$ maximale au centre. On note ce phénomène pour toutes les extractions que nous avons effectuées. Le ménisque a moins de surface d'attache sur les bords de la lame qu'au centre de celle-ci, ce qui a pour conséquence de courber l'interface ASL.

Les hauteurs $H(t)$ constantes ont été mesurées pour les cinq vitesses d'extraction différentes et sont données dans le tableau 1.

Vitesse d'extraction en mm/min	Hauteur $H(t)$ limite en mm
10,9	65
13	100,33
15,4	116,7
19	144,7
25	160

Tableau 1

On observe un accroissement de la hauteur du ménisque par rapport à la vitesse d'extraction. Les hauteurs données plus haut sont les hauteurs stationnaires. Dans la réalité cette hauteur fluctue autour de cette valeur stationnaire. Cette variation de hauteur, donc de vitesse, va induire des variations locales dans le flux des billes et donc dans la croissance du cristal. La figure 8 donne la variation de $H(t)$ pour un substrat extrait à 19mm/min.

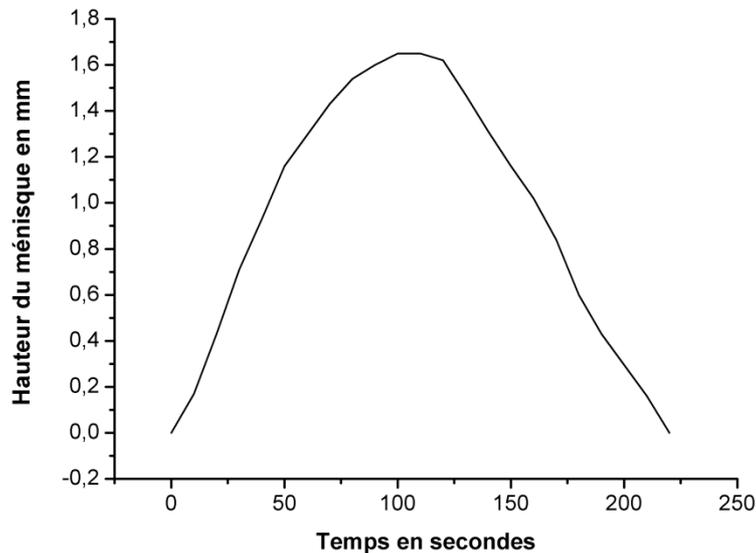


Figure 8. Hauteur du ménisque en fonction du temps d'extraction (échantillonnage toutes les dix secondes).

La hauteur du ménisque monte linéairement les 50 premières secondes, puis la courbe s'infléchit progressivement pour atteindre une hauteur maximale de 165mm pendant une cinquantaine de secondes. A la 125^{ème} seconde, la hauteur diminue linéairement jusqu'à disparaître complètement.

V.I.2.2. Observations statiques de dépôts de billes.

On utilise trois suspensions : Sto090704 de concentration $C=3\text{mol/L}$ de $500\pm 52\text{nm}$ de diamètre, Sto161105B d'une concentration de $C=6\text{mol/L}$ et de diamètre de $596\pm 54\text{nm}$ et Sto091105B de concentration $C=9\text{mol/L}$ et de $611\pm 60\text{nm}$ de diamètre. Pour étudier un éventuel effet dû à la nature et aux formes du substrat, nous avons déposé des billes sur des lames de verre et sur des substrats de silicium carrés d'environ $1\times 1\text{cm}^2$ et de $2,5\times 1\text{cm}^2$. On effectue des séries de trempages avec des vitesses échelonnées entre $10,9\text{mm/min}$, et 25mm/min . Les substrats de verre sont trempés dans la solution Sto090704 et Sto161105B, les substrats de silicium sont trempés dans la suspension Sto091105B.

La première observation en microscopie optique montre une répartition des billes non uniforme quel que soit le substrat. La figure 9 présente quelques échantillons après le dépôt. L'image du haut montre des lames de verre passées dans la suspension Sto090704 pour trois vitesses différentes : $10,9\text{mm/min}$, 19mm/min et 25mm/min . On y voit clairement apparaître trois zones, en partant du haut : une première zone A zébrée faisant alternée des bandes iridescentes et de couleur laiteuse (voir image du bas à droite), une deuxième zone B homogène de couleur laiteuse et la troisième zone C qui est la marque laissée par le ménisque lorsque l'on retire le substrat de la suspension après l'extraction. Cette dernière zone n'a pas d'intérêt pour comprendre la répartition de la densité des billes. Les autres photos montrent que ce phénomène est indépendant du type de substrat et de sa forme car on observe bien les mêmes zones quel que soit le substrat (verre ou silicium), sa forme (lame ou carré), la solution, la vitesse d'extraction.

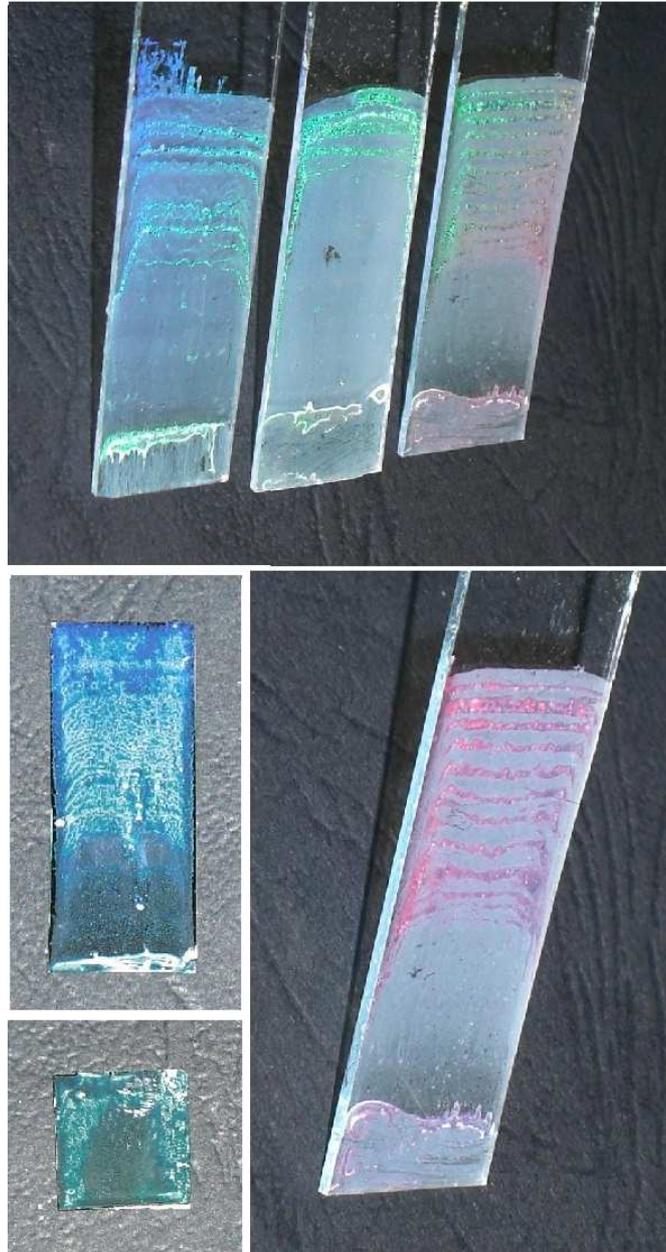


Figure 9. **En haut** : images de trois dépôts avec des vitesses différentes (de gauche à droite : 10,9mm/min, 19mm/min et 25mm/min). **En bas à droite** : agrandissement d'une des lames de verre, on note les deux zones A (zébrée) et zone B (partie homogène). **En bas à gauche** : images de dépôts effectués sur des substrats de silicium carrés et rectangulaires. Ici aussi nous notons la présence des deux zones.

Nous avons effectué d'autres essais pour étudier l'importance relative des deux zones en fonction de la vitesse. Le graphe de la figure 10 montre l'évolution des hauteurs pour chaque zone A et B en fonction de la vitesse d'extraction. La zone B est la plus grande pour une vitesse de 19mm/min. En dessous de cette valeur, les deux zones ont des hauteurs du même ordre et au-dessus de cette vitesse la zone A devient plus importante. La courbe somme des deux hauteurs reste constante à partir de 13mm/min. Ceci est lié à la faible linéarité de l'extraction aux petits calibres.

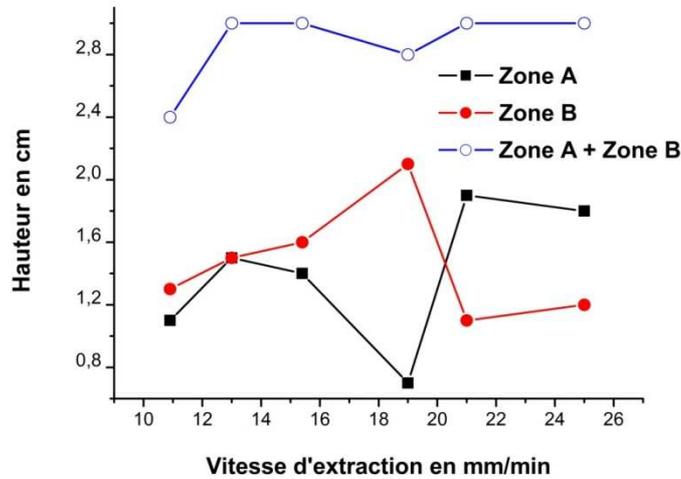


Figure 10. Evolution des zones A et B en fonction de la vitesse d'extraction.

Pour comprendre quels sont les phénomènes à la base des zébrures, nous observons les différents substrats au microscope optique. La figure 11 montre un agrandissement des deux zones. Les flèches rouges montrent le sens d'extraction du substrat. Pour la zone A on remarque l'alternance périodique entre les bandes iridescentes (parties claires) et laiteuses (parties opaques). Un agrandissement des parties claires (Zone A sur l'image 12) montre un arrangement hexagonal des billes comme le caractérise la FFT expliquant ainsi l'iridescence de celles-ci. Ces bandes font $500\mu\text{m}$ de largeur et se répètent tous les $1800\mu\text{m}$ sur l'ensemble de la zone A. Les paquets de billes bleutées (figure 12 en haut à gauche) ne sont autres que des doubles couches locales. On voit aussi sur la même image des joints de grains sombres parallèles au sens d'extraction. De plus, les quatre coefficients de Fourier de la FFT sont plus intenses selon cette direction. Ces joints de grains viennent des frontières entre les zones cristallines ayant des orientations différentes. Le fait que ces frontières suivent la direction d'extraction est en cohérence avec le modèle de croissance présenté en IV.I.1.3..

Les images tirées de la zone B (figure 11 et 12) montrent une distribution isotrope des billes. De plus la FFT (figure 12 en haut à droite) n'indique pas de cristallisation à l'échelle observée. Le traitement par ImageJ indique une dimension fractale de 1,81. Cette zone ressemble beaucoup dans sa structure à un dépôt d'une sous-couche en MBE¹³. La zone B présente une structure identique quel que soit le substrat. Observé à plus fort grandissement le dépôt est composé de petits agrégats de symétrie hexagonale. Si on augmente la concentration de la suspension, la taille de ces agrégats augmente jusqu'à se toucher en laissant des îlots vides de billes (îlots bleus dans la figure 12 en bas à droite).

La zone A se forme dans la première partie de l'extraction : en montée et en hauteur constante du ménisque. La zone B se forme en fin d'extraction lorsque le substrat est au repos par rapport à la suspension et par un séchage linéaire du ménisque. On découvre en zone B un mode de croissance différent de celui présenté en IV.I.1.3, qui est la croissance homogène par nucléation décrit au sous-chapitre suivant.

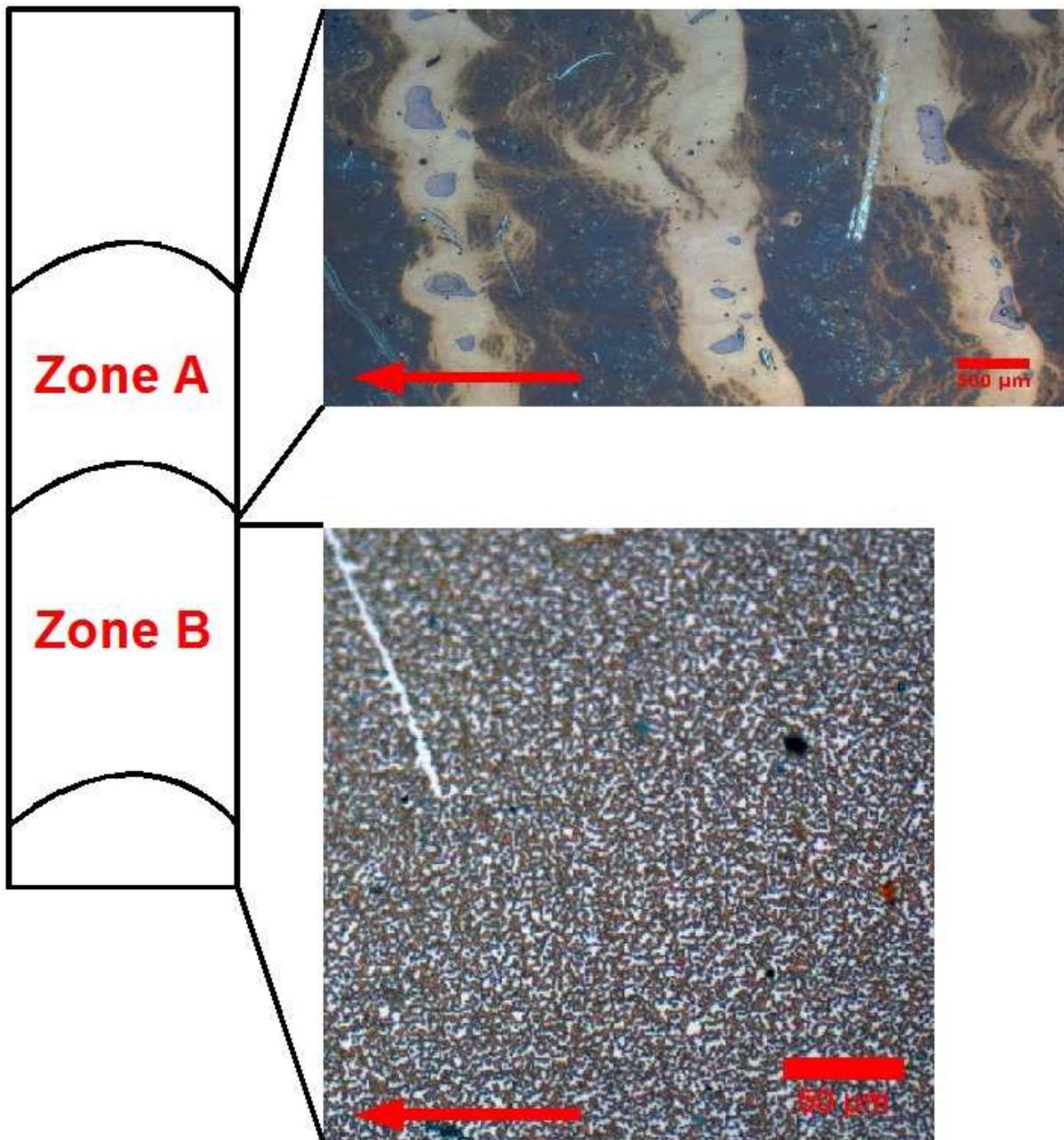
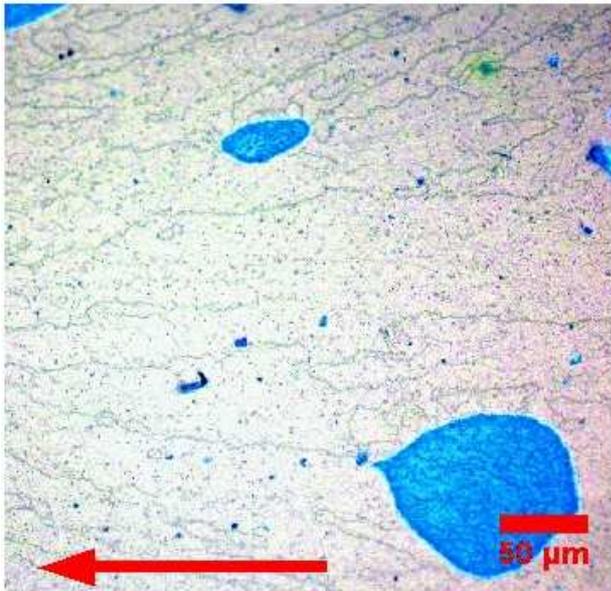


Figure 11. Schéma montrant les deux zones par rapport à une lame de verre. **En haut** : image de la zone A (échelle 500μm) montrant la structure en bande. **En bas** : image de la zone B montrant une structure homogène. Les flèches rouges indiquent le sens d'extraction.

Zone A



Zone B

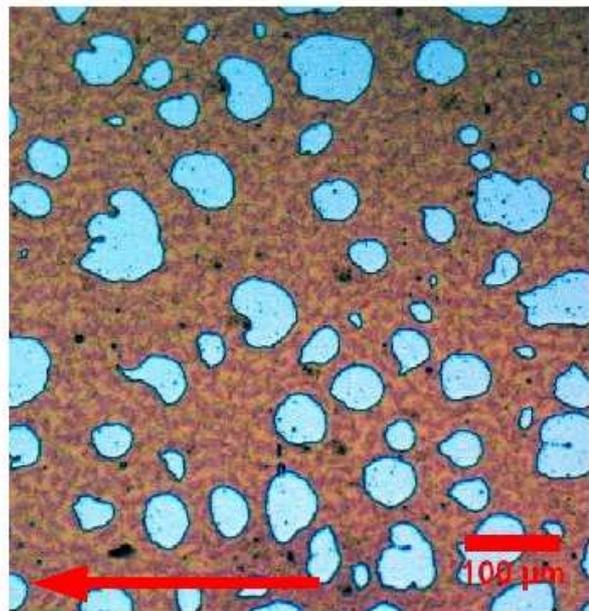
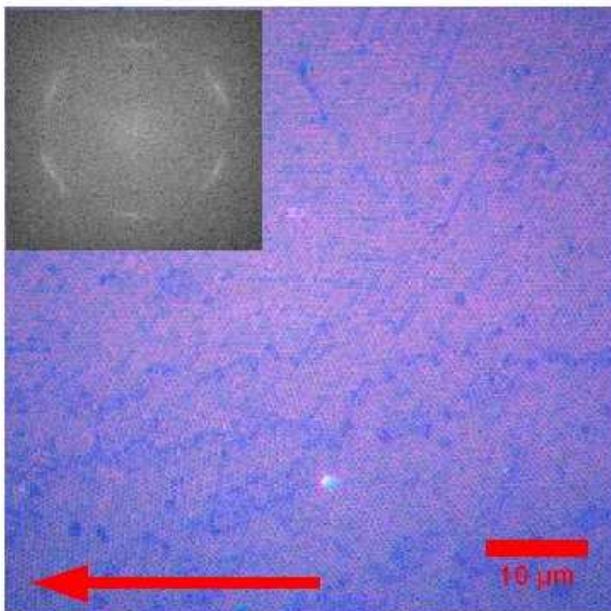
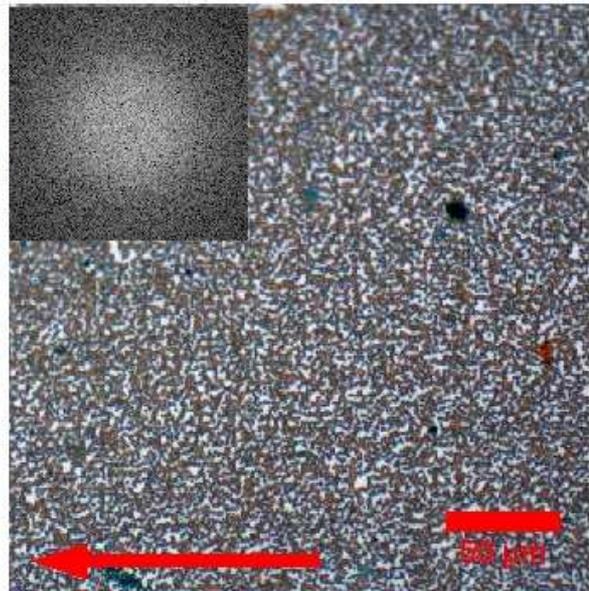


Figure 12. **Images de gauches** : agrandissement sur les zones claires des bandes de la zone A. Sur l'image du haut on note les joints de grains dirigés selon le sens d'extraction représenté par les flèches rouges. Les zones bleutées viennent des doubles couches locales de billes. **En bas** : nouvel agrandissement sur la monocouche avec en insert sa FFT montrant la structure hexagonale. **Images de droites** : en haut agrandissement de la zone B à faible densité avec sa FFT montrant une structure diffuse. **En bas** : agrandissement effectué sur un dépôt à plus haute densité.

Les zébrures de la zone A ne sont pas induites par des vibrations mécaniques de l'appareillage. Une expérience supplémentaire nous montre la vraie nature de ces zébrures. Pour tenter de minimiser ce que nous pensons être lié à des problèmes de vibrations mécaniques, nous plaçons le substrat entre deux lames de verre séparées de 2mm comme le montre le schéma de la figure 13. Les forces de capillarité font remonter le liquide à une hauteur L_c plus élevée. L'inertie et les propriétés viscoélastiques du film de liquide

emprisonné devraient amortir à la manière d'un ressort les vibrations mécaniques. Aucune amélioration n'a été observée.

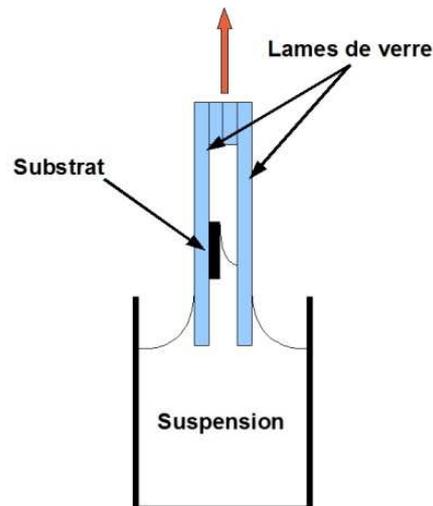


Figure 13. Montage servant à identifier la nature des zébrures.

Le problème vient de l'interaction entre le ménisque et le substrat lors de l'extraction. Ce phénomène s'appelle le slip-stick en anglais où glissé-collé en français et a déjà été observé sur des expériences d'évaporation de suspensions colloïdales¹⁵. On a également le même phénomène avec la mousse de bière sur les parois du verre. Le processus de slip-stick se déroule au niveau de la ligne de contact qui marque la frontière entre la suspension et le ménisque (voir figure 4). Il y a un équilibre au niveau de la ligne de contact entre la tension de surface du ménisque γ_m et la tension de surface de la suspension γ_s qui fait un angle θ par rapport à la direction d'extraction. Le flux de particule \vec{J}_p exerce une friction σ entraînant le film avec lui. Il y a donc compétition entre $\gamma_m + \sigma$ et γ_s . A l'équilibre on a $\gamma_m + \sigma = \gamma_s \cos \theta$. En fonction du flux de particule, on peut avoir rupture du film liquidien pour $\gamma_m + \sigma < \gamma_s \cos \theta$, et une bande de liquide reste isolée sur le substrat et comprime les billes emprisonnées en s'évaporant. Le film glisse ensuite jusqu'à ce que $\gamma_m + \sigma > \gamma_s \cos \theta$, le ménisque s'accroche alors de nouveau au substrat et ainsi de suite.

V.I.2.3. Conclusions.

Les observations dynamiques et statiques des substrats passés au dip-coating montrent que le processus de dépôt d'une suspension de billes de silice n'est pas linéaire. Nous avons montré qu'une extraction se déroulait en trois temps. Dans un premier temps le ménisque s'étire progressivement jusqu'à une hauteur critique qu'il va conserver jusqu'à l'arrêt ou le ralentissement de l'extraction. Cette hauteur critique dépend de la vitesse d'extraction, plus elle est élevée plus la hauteur du ménisque sera importante. Ensuite le ménisque sèche de manière homogène avec une décroissance linéaire de la hauteur.

Les observations statiques montrent la présence de deux modes de répartition des billes sur le substrat qui sont directement liés aux deux phases dynamiques lors de son extraction. Lors de la montée du substrat on a une formation d'un motif de densité de billes alterné de phases denses et moins denses dû aux effets de slip-stick. Les observations effectuées sur ces bandes

denses montrent une croissance cristalline dirigée selon la direction d'extraction. Ce mode de croissance est en accord avec le modèle de croissance d'un front de diffusion dépendant du flux de particules arrivant à sa proximité.

La partie homogène se crée lors de l'évaporation uniforme du ménisque. Les observations indiquent un processus de croissance homogène basé sur la formation d'îlots assemblés (germes de la cristallisation) attirant par capillarité les autres billes vers eux comme le schématise l'image de la figure 14. Les morphologies des couches observées sont semblables à celles observées dans d'autres expériences d'évaporation homogène de films liquidiens^{16,17}, ou encore de croissance de sous-couches en MBE¹³.

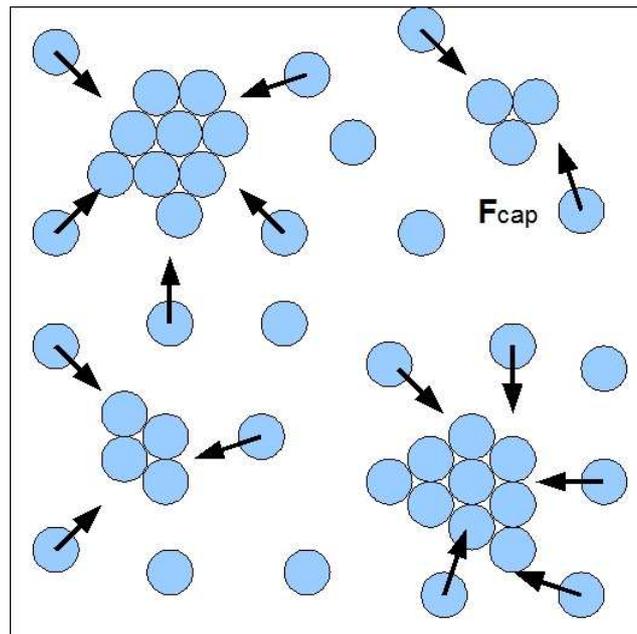


Figure 14. Croissance homogène par nucléation lors de la phase d'évaporation uniforme.

Notre but est de déposer un tapis de bille sur une empreinte quasi-cristalline dans les conditions de densité et d'interaction billes-empreinte optimales. Ceci nécessite donc que la croissance se déroule sur l'empreinte de manière homogène. Ceci exclut donc de placer nos empreintes dans la zone A où la croissance est dépendante du sens d'extraction. Dans la suite du travail, les empreintes seront placées systématiquement dans la zone de croissance homogène : la zone B.

V.II. Assemblage des billes sur les empreintes.

V.II.1. Taux de remplissage.

V.II.1.1. Taux de remplissage en fonction du traitement d'hydrophilisation du substrat.

Les premiers essais de dépôts de billes sur les empreintes RBnano montrent un taux de remplissage très faible. Différents traitements de surface ont été apportés pour modifier la mouillabilité des substrats lithographiés. R. Mafouana a étudié les effets des traitements chimiques sur la mouillabilité du substrat⁵ et conclu qu'il était nécessaire de traiter chimiquement le substrat pour augmenter le taux de remplissage. Deux traitements ont été menés après lavage à l'alcool, à l'eau distillée et séchage sous argon pour éliminer toutes traces. Le premier traitement consiste à placer les substrats avec empreintes dans une solution ammoniacale à pH 10 pendant une nuit. Le deuxième consiste à les traiter par une solution d'attaque $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$ (3 :3 :4, en volume) pendant une nuit. Nous avons revêtu la même empreinte d'une suspension de billes (Sto180204 de diamètre $383,2\pm 68,8\text{nm}$) à vitesse d'extraction identique, avec successivement les deux traitements, les échantillons étant nettoyés entre les dépôts. La figure 15 montre à droite l'empreinte (JFC57 paramètre 600nm) traitée par une solution à pH 10 et à gauche traitement par une solution d'attaque $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$.

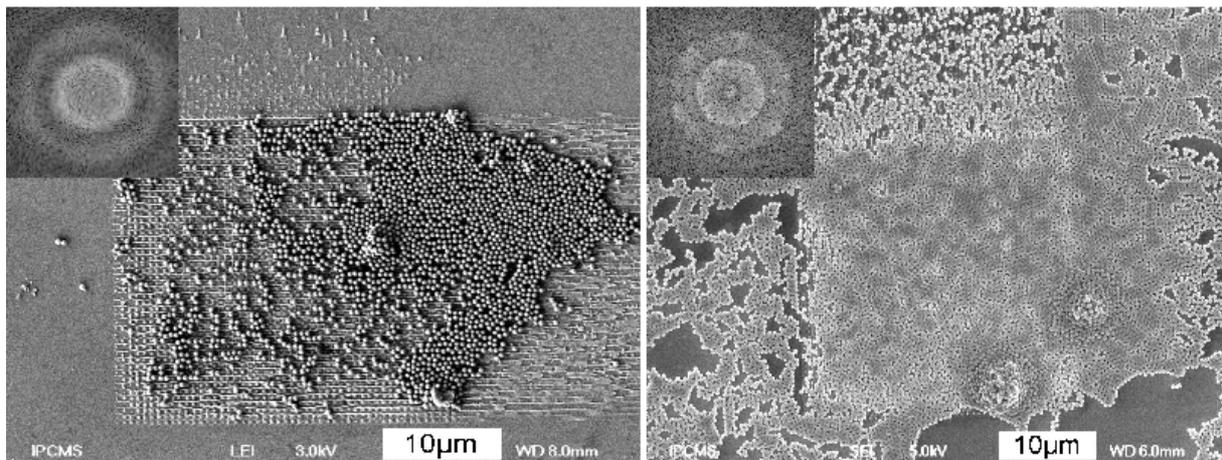


Figure 15. **A gauche** : empreinte avec traitement ammoniacale. **A droite** : empreinte traitée par une solution d'attaque. En insert leurs FFT.

On constate sur l'image de droite que le taux de remplissage est quasi nul sur la partie non lithographiée et faible sur l'empreinte. De plus la FFT montre que l'assemblage est désordonné. L'image de gauche fait apparaître une structure hexagonale diffuse montrant que

l'assemblage ne suit pas l'empreinte de symétrie carrée. Les empreintes attirent en moyenne plus de billes que le substrat nu du fait que l'oxyde formé a des propriétés hydrophiles plus importantes que le silicium. Une autre explication serait que les empreintes constituent un puits de potentiel. Ses reliefs empêchent les billes de partir avec le reflux du ménisque à la fin de l'extraction alors que le substrat seul laisse glisser les billes. Les mesures de taux de remplissage en fonction de la dose électronique (donc de la forme du marquage de l'empreinte, voir chapitre 4) montrent que l'on obtient les taux de remplissage les plus élevés pour des empreintes bien marquées. La figure 16 montre le taux de remplissages en billes (surface de l'ensemble des billes par rapport à la surface de l'empreinte) pour différentes doses électroniques. Les échantillons opjfc57a (en rouge) et opjfc57c (en noir) sont placés dans une solution ammoniacale (respectivement pH 10 et pH 12) pendant une nuit. L'échantillon opjfc57d (en vert) est lui placé dans une solution d'attaque $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$ (3 :3 :4)(en volume) pendant une heure⁵. Les suspensions de billes et les vitesses d'extractions sont identiques. On note que le traitement par la solution d'attaque permet d'obtenir des taux de remplissage de plus de 80%.

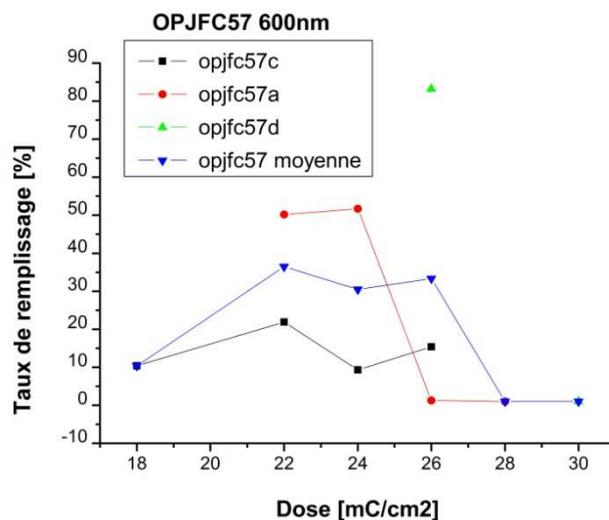


Figure 16. Taux de remplissage en fonction de la dose électronique servant à graver l'empreinte.

On note aussi en moyenne (en bleu) que les taux de remplissages sont plus élevés et ceci quel que soit le traitement effectué pour les doses où le relief est le mieux marqué (voir chapitre 4).

V.II.1.2. Taux de remplissage en fonction de la vitesse d'extraction.

L'autre paramètre important dans le taux de remplissage est la vitesse d'extraction du substrat par rapport à la suspension comme nous l'avons vu dans IV.I.1.3. En augmentant la vitesse d'extraction, on augmente la hauteur $H(t)$ du ménisque. Il en résulte donc une évaporation plus importante et par suite un accroissement du flux de particule venant de la suspension. Si

\vec{j}_e représente l'évaporation par unité de hauteur alors $\vec{J}_{evap} = H(t)\vec{j}_e$. Pour des conditions de température et de pression de vapeur saturante identiques, \vec{j}_e reste constant. Nous avons effectué une série de mesures du taux de remplissage sur l'empreinte jfc66 hydrophilisée pour différentes vitesses. Nous avons utilisé la même empreinte et la même suspension de billes : Sto161105B de concentration en silice de $C=9\text{mol/L}$ et de diamètre $d=596\pm 54\text{nm}$. Le tableau 2 suivant donne les différents échantillons avec les vitesses d'extractions.

Echantillon	Suspension	Concentration mol/L	Diamètre (nm)	Vitesse d'extraction (mm/min)	Nombre moyen de particules par empreinte
Opjfc66c	Sto161105B	9	596	3	545
Opjfc66d	Sto161105B	9	596	5,6	3330
Opjfc66e	Sto161105B	9	596	7,2	9430
Opjfc66f	Sto161105B	9	596	8,6	7766
Opjfc66g	Sto161105B	9	596	9,4	23194

Tableau 2.

On détermine le nombre de billes sur chaque empreinte puis le taux de remplissage par l'expression suivante :

(nombre de billes dans la zone de sélection) x (surface moyenne de la section d'une bille) / (surface totale de la zone sélectionnée).

Le résultat est présenté sur la figure 17 et 18 pour les assemblages correspondant.

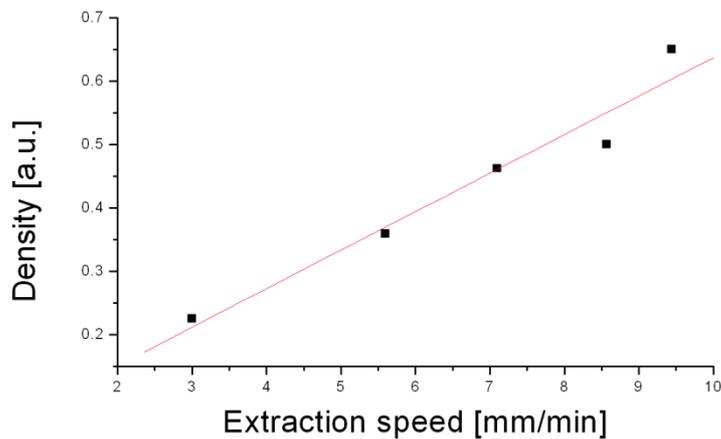


Figure 17. Densité de billes en fonction de la vitesse d'extraction.

On observe un accroissement linéaire de la densité en bon accord avec l'hypothèse de proportionnalité du flux d'évaporation avec la taille du ménisque.

V.II.2. Structures des assemblages sur les empreintes en fonction de la densité.

Pour comprendre l'évolution des structures des assemblages de billes déposés sur nos empreintes, nous avons traité les données des images MEB prises sur l'échantillon jfc66. Nous avons étudié l'évolution de la dimension fractale et des RDF en fonction de la densité de billes déposées sur nos empreintes (voir appendice B). Nous avons déterminé quel est le type de décroissance de l'enveloppe (l'ensemble des maximums) de la RDF : exponentielle ou en loi de puissance (voir chapitre 1 et chapitre 3).

La figure 18 montre l'évolution de la densité des billes en fonction de la vitesse d'extraction (du haut vers le bas et de gauche à droite). Sur l'image a), on note la formation de petits agrégats de billes suivant l'empreinte de symétrie carrée. Ces agrégats sont isolés et composés d'une dizaine de billes. Les agrégats grossissent de plus en plus avec la vitesse d'extraction, réduisant la taille des lacunes. Entre la première et la deuxième image (a et b), on note que les agrégats commencent à se connecter ce qui ressemble à une transition de percolation¹⁸. Sur la dernière image (e), on voit que les lacunes sont minoritaires et que les agrégats sont tous connectés entre eux. Un moyen de quantifier l'évolution des agrégats par rapport aux lacunes est la dimension fractale. Pour une surface complètement recouverte, sans lacunes et sans défauts, la dimension fractale est de 2. La figure 19 donne l'évolution de cette dimension en fonction de la densité des billes. On note un accroissement linéaire de celle-ci avec la vitesse d'extraction. A vitesse élevée on se rapproche progressivement de la dimension fractale 1,9 ce qui est en accord avec les régimes de percolation¹³.

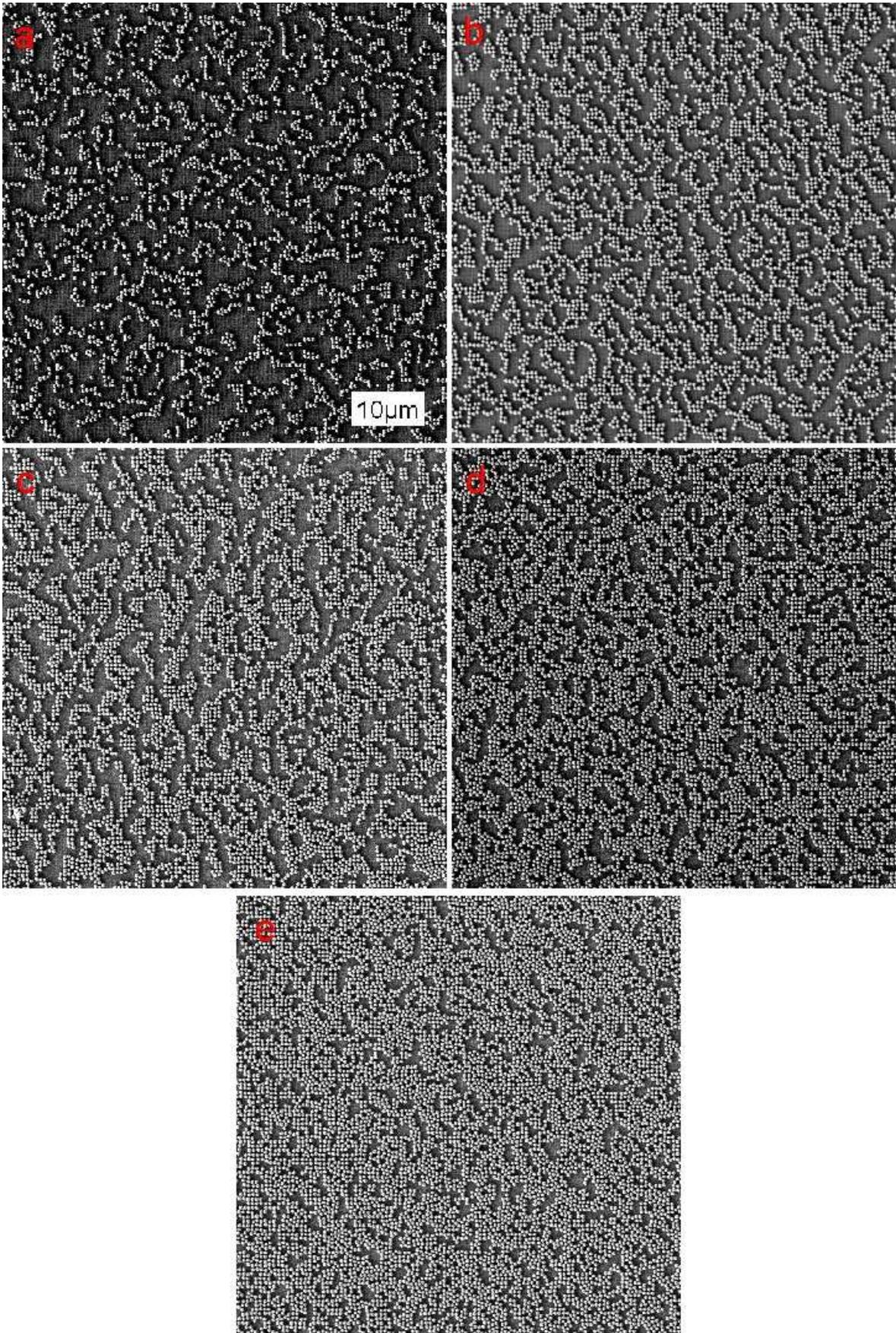


Figure 18. Du haut vers le bas et de gauche à droite : évolution croissante de la densité de billes en fonction de la vitesse d'extraction. La barre d'échelle est identique pour toutes les images.

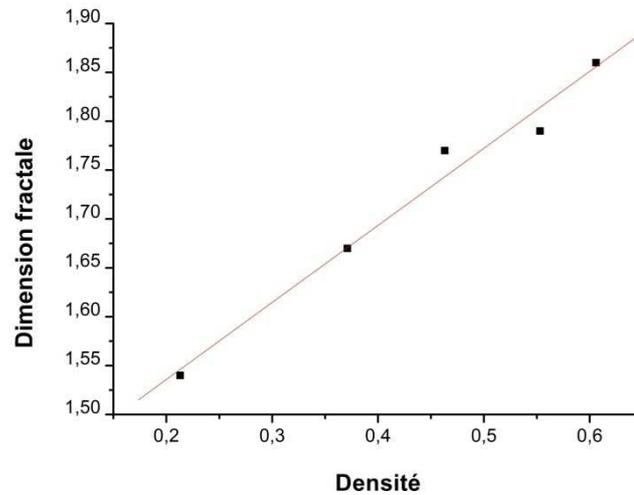


Figure 19. Evolution de la dimension fractale en fonction de la densité sur l'empreinte.

En parallèle nous avons calculé les RDF pour quantifier la cohérence des assemblages : d'un assemblage peu structuré, décroissance de l'enveloppe exponentielle à un assemblage bien structuré, décroissance en loi de puissance. Le tableau 3 donne la valeur des exposants en fonction de l'échantillon et de la densité des billes sur l'empreinte.

Echantillon	Densité	Type de décroissance
Opjfc66c	0,225±0,001	Exponentielle $\xi=0,3\pm0,1\mu\text{m}$
Opjfc66d	0,359±0,003	indéterminée
Opjfc66e	0,462±0,003	Puissance $\zeta=1,5\pm0,1$
Opjfc66f	0,498±0,004	Puissance $\zeta=1,29\pm0,1$
Opjfc66g	0,650±0,005	Puissance $\zeta=0,94\pm0,04$

Tableau 3.

Pour Opjfc66c (voir figure 20), la RDF suit clairement une décroissance exponentielle. Pour opjfc66d, il est difficile de trancher entre décroissance exponentielle et décroissance en loi de puissance. Pour opjfc66e, f et g les RDF montrent clairement des décroissances en loi de puissance (voir figure 20). Cependant les exposants pour opjfc66e et f ne sont pas en accord avec les théories de transition de phase à 2D car ils sont trop élevés. Selon D.R. Nelson et B.I. Halperin^{19,20}, la valeur maximale théorique pour un solide 2D de l'exposant ζ est de 1. Cependant il est possible d'avoir des exposants supérieurs à 1, même dans le cas de structures non solides et particulièrement dans le cas où un potentiel extérieur est présent. Il faut donc plutôt voir ces assemblages comme des structures amorphes mais influencées par le potentiel de l'empreinte^{21,22,23}, ordonnant les billes au sein des agrégats. Ceux-ci se distribuent de façon diffuse. Pour ce qui est de opjfc66g, l'exposant est inférieur à 1 ce qui tend à démontrer qu'à partir d'une densité de 0,65, on commence à voir apparaître une structure globalement bien ordonnée que l'on peut considérer comme un méta-cristal.

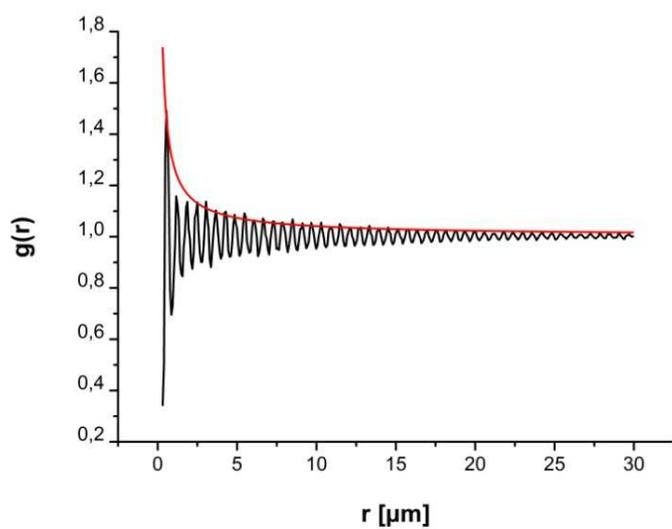
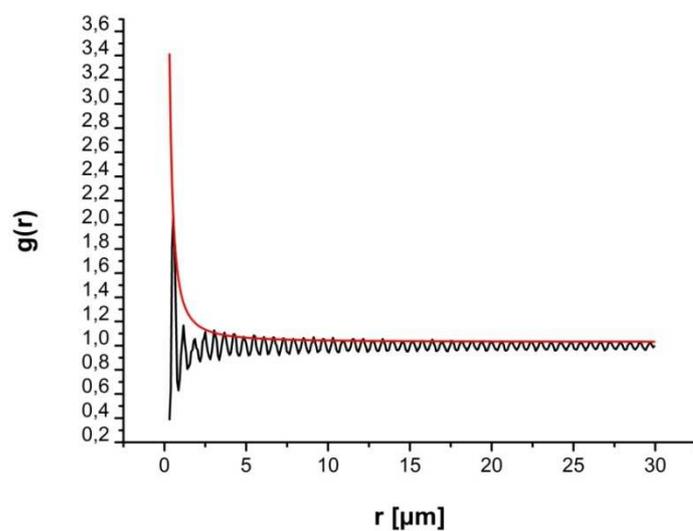
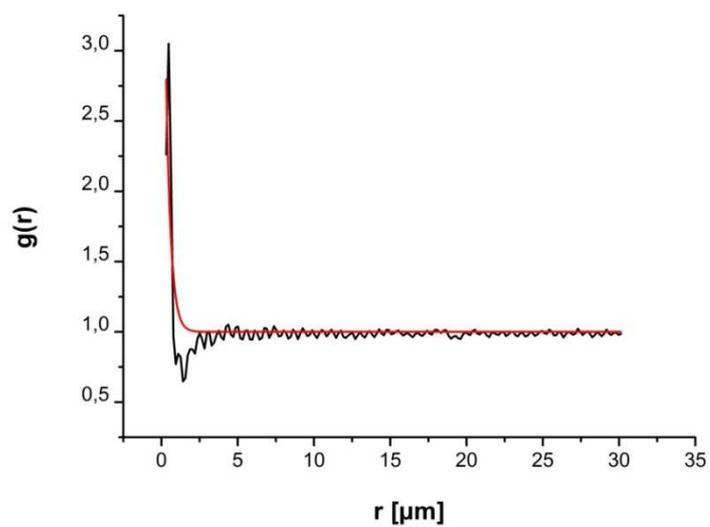


Figure 20. Evolution des fonctions de densité radiales en fonction de la densité. **De haut en bas** : 0,22 0,46 et 0,65.

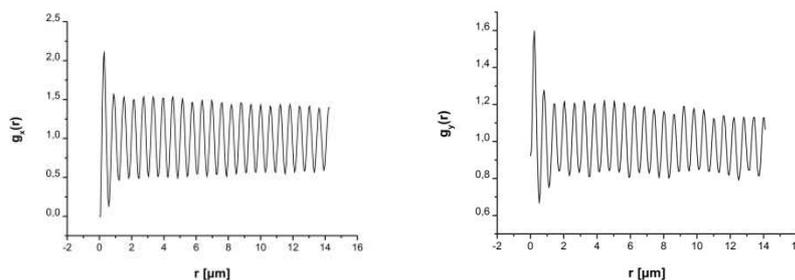
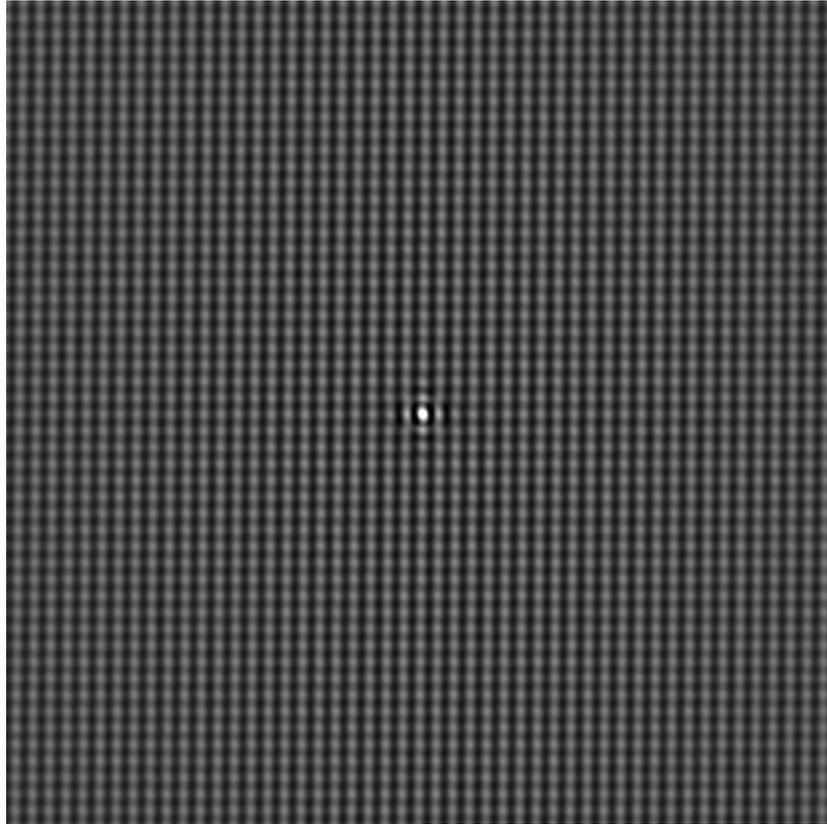


Figure 21. **A gauche** : image 2DAC montrant une structure isotrope. **En bas à droite** : coupe selon x de la 2DAC et **en bas à gauche**, coupe selon y. Elles montrent toutes les deux la même décroissance.

La fonction de corrélation à 2D (2DAC) de l'image 21 montre un profil d'intensité uniforme (les parties claires sont les parties d'intensité les plus élevées). les RDF selon les axes x et y sont très similaires Ceci tend à montrer que la croissance de nos monocouches sur les empreintes lithographiées est isotrope ce qui correspondrait à un mode de croissance homogène par nucléation soumis à un potentiel périodique externe comme l'illustre le schéma de la figure 22. Pour une croissance dépendant du sens d'extraction une anisotropie de la 2DAC^{13,14} apparaîtrait. Ces observations confirment les observations effectuées pour les dépôts sans empreintes.

Le scénario de formation des assemblages semble donc être le suivant :

- Pour une densité de billes donnée se trouvant sur l'empreinte on a diffusion des billes de site en site sur l'empreinte.
- Ces billes s'agrègent autour de germes selon un processus de nucléation homogène¹³, formant ainsi des agrégats de symétrie carrée de plus en plus grands. Ce processus

de plus en plus dure tant que le dépôt n'est pas complètement sec. Lorsque le solvant est retiré, le système reste figé : il n'y a plus de diffusion des billes et les forces de capillarité sont nulles.

- En augmentant la vitesse d'extraction, on augmente la densité de billes, les agrégats augmentent de taille jusqu'à se connecter. Pour une densité critique ρ_c il y a transition de percolation. La valeur théorique de cette densité critique¹⁸ pour un réseau carré à 2D est de : $\rho_c = 0,4655$.
- En augmentant encore la densité sur les empreintes, on atteint une densité de billes pour laquelle on peut considérer le système comme un méta-cristal. Par exemple ici à partir d'une densité en surface de bille de 0,46, les RDF ont un comportement de décroissance à quasi-longue portée indiquant que le système cristallise progressivement. A partir d'une densité de billes d'approximativement 0,65 nous pouvons commencer à parler d'assemblages cristallins car $\zeta < 1$.

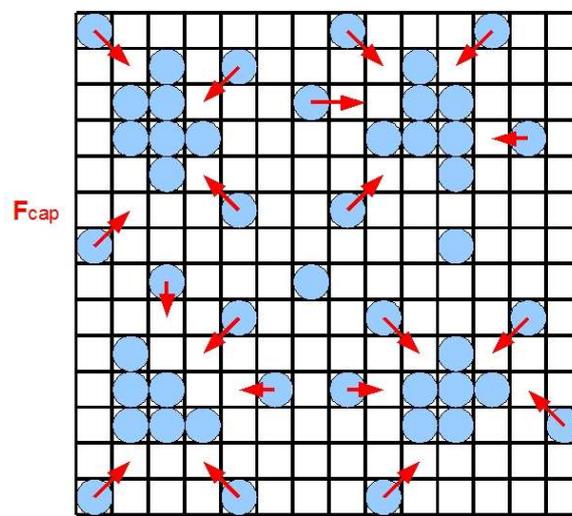


Figure 22. Schéma de croissance homogène par nucléation à partir d'agrégats de base.

La figure 19 nous montre que les billes suivent l'empreinte et s'assemblent de manière carrée. Cependant une observation plus approfondie nous indique à des densités élevées que certains agrégats ne suivent plus la symétrie de l'empreinte et s'assemblent de façon hexagonale. Il est donc important aussi de comprendre quelle est l'influence de l'empreinte sur les assemblages.

V.II.3. Effets de la qualité des empreintes sur les assemblages de billes.

Le passage du précurseur RBnano à l'HSQ permet d'augmenter la qualité de marquage en diminuant les effets de proximité et de culs-de-bouteilles.

V.II.3.1. Des empreintes RBnano aux empreintes HSQ.

Nous avons effectué des dépôts sur jfc42 (RBnano) avec une suspension Sto180204 de $450\pm 42\text{nm}$ de diamètre et de concentration $C=9\text{mol/L}$ puis sur jfc57 avec une suspension Sto240405 de $409\pm 40\text{nm}$ de diamètre et de même concentration. Les vitesses d'extraction sont respectivement de $11,2\text{mm/min}$ et de $11,5\text{mm/min}$. Le tableau 4 rassemble l'ensemble des données pour ces échantillons.

Echantillon	Doses électroniques (mC/cm^2)	Suspension	Vitesse d'extraction (mm/min)	Paramètre du réseau (en nm)	Densité surfacique	Décroissance de la rdf
Opjfc42a-18k-600	18	Sto180204 $450\pm 42\text{nm}$	11,2	600	0,57	Expo $\xi=0,22\mu\text{m}$
Opjfc42a-20k-800	20	idem	idem	800	0,54	Expo $\xi=0,22\mu\text{m}$
Opjfc42a-18k-1000	18	idem	idem	1000	0,80	Expo $\xi=0,47\mu\text{m}$
Opjfc42a-24k-800	24	idem	idem	800	0,50	Expo $\xi=0,29\mu\text{m}$
Opjfc57d-30k-800	30	Sto240405 $409\pm 40\text{nm}$	11,5	800	0,46	Expo $\xi=0,18\mu\text{m}$

Tableau 4.

Malgré des densités en billes $\geq 0,46$ les décroissances des RDF sont de type exponentielles avec des longueurs de corrélations de 190nm à 470nm (de l'ordre de grandeur des billes elles-mêmes). Ceci montre que les billes n'arrivent pas à suivre l'empreinte de symétrie carrée. Pourtant les 2DAC montrent une structure faiblement similaire aux empreintes sous jacentes (figure 24). Ceci ne peut être un artefact dû au traitement de l'image (voir appendice B) car nous veillons bien à ne récupérer que l'information provenant des billes et non de l'empreinte.

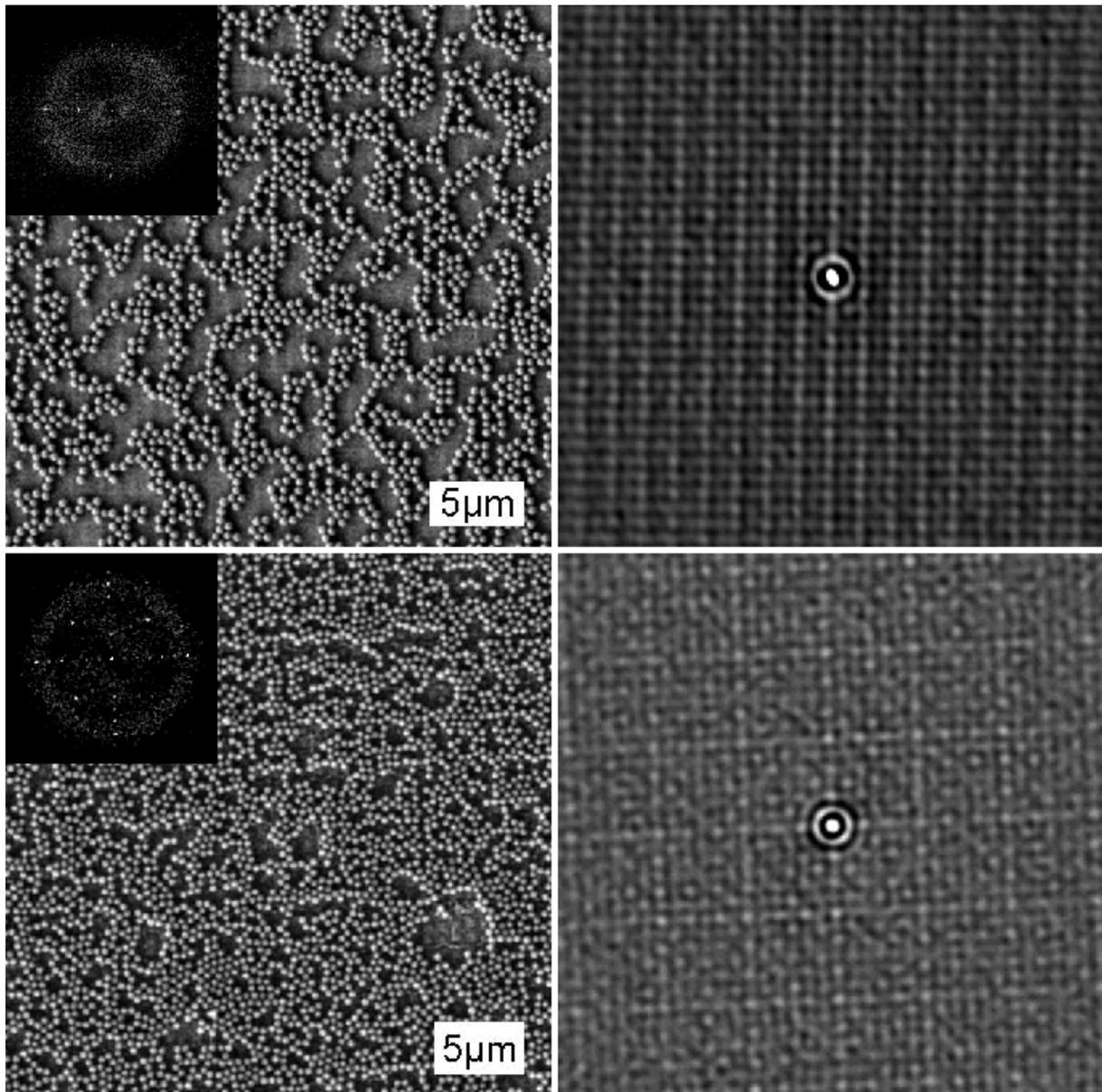


Figure 24. Images de dépôts effectués sur des empreintes RBnano et leurs 2DAC respectives montrant une faible organisation selon l’empreinte.

Pour une densité encore plus élevée 0,80, les billes ne suivent plus du tout l’empreinte et prennent localement une symétrie hexagonale comme le montre l’assemblage sur opjfc42a-18k-1000 de la figure 25 gauche. Les dépôts de billes effectués sur les empreintes RBnano semblent avoir en général des difficultés à suivre la symétrie de l’empreinte. Si l’on compare ces assemblages avec ceux effectués sur les empreintes en HSQ (jfc66), on note que pour des densités élevées, les RDF suivent des lois de puissances.

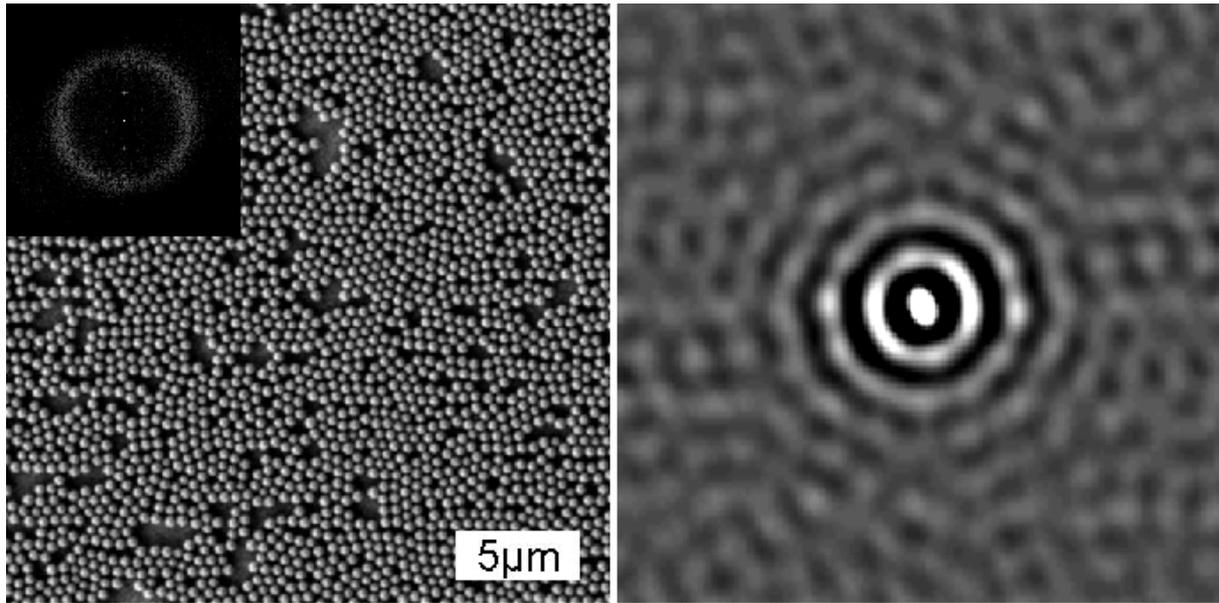


Figure 25. Image d'un dépôt sur une empreinte RBnano à plus grande densité. La 2DAC montre une structure amorphe.

Les raisons de l'amélioration de qualité de dépôt entre HSQ et précurseur RBnano peuvent provenir de quatre phénomènes :

- Les empreintes HSQ évoluent au cours du recuit vers la silice plus compatible que les oxydes RBnano d'un point de vue mouillage avec les billes de silice. Les effets de bords sont diminués sur HSQ car nous pouvons graver des réseaux plus grands qu'avec RBnano.
- Les empreintes effectuées en HSQ ont des reliefs plus accentués en moyenne.
- Enfin, l'effet qui semble importuner le plus les assemblages de billes est le cul-de-bouteille (voir chapitre 4).

Pour ce dernier effet il suffit de regarder l'image de gauche de la figure 26 pour voir clairement que le cul de bouteille surligné en rouge (cdb) pousse la bille vers l'extérieur de la case surlignée en vert. En l'absence des culs de bouteille les billes devraient se placer au fond de la case comme cela est observé pour HSQ (image de droite).

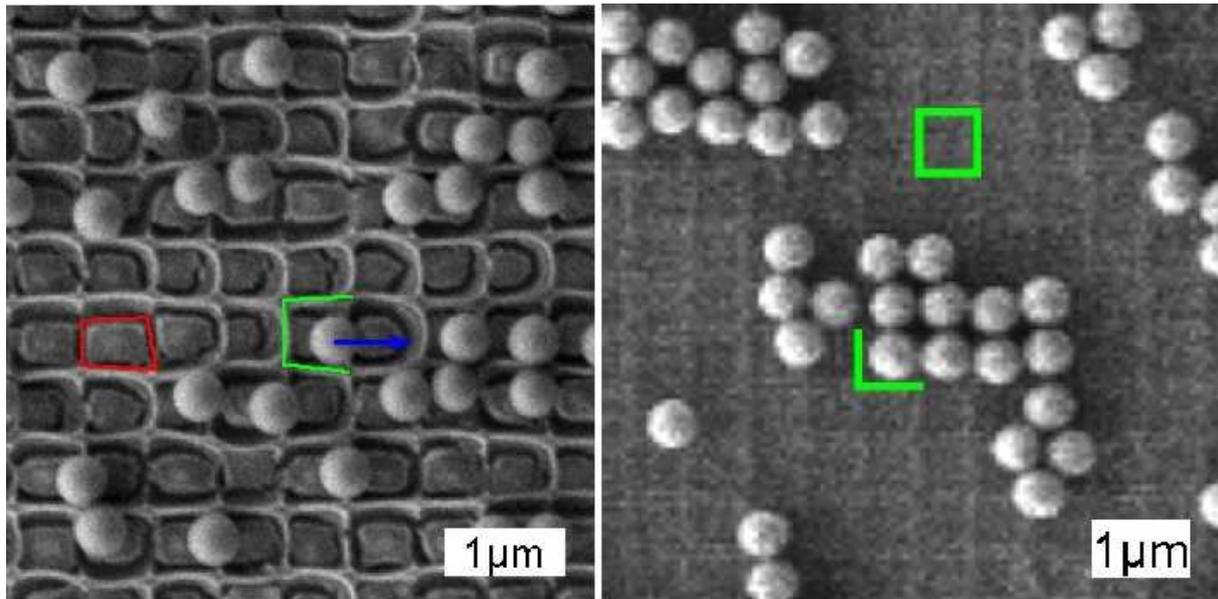


Figure 26. **A gauche** : agrandissement sur une empreinte RBnano montrant les culs de bouteille (en rouge). Les billes sont poussées sur les bords de la case (en vert). **A droite** : agrandissement sur une empreinte HSQ. Les billes restent ici au centre des cases (en vert).

Ces résultats confirment notre choix pour la lithographie directe avec un précurseur HSQ.

V.II.3.2. Influence du puits de potentiel de l'empreinte sur l'assemblage.

Echantillon	Suspension Diamètre (nm) Concentration (mol/L)	Vitesse extraction (mm/min)	P RP	H RH	Densité	N_{012}/N_{tot}	N_{34}/N_{tot}	N_{56}/N_{tot}	Décroissance de la rdf
Opjfc66g	Sto161105B 596±54 9mol/L	9,44	600 1,007	26,2 4%	0,65	0,11	0,61	0,28	Puissance $\zeta=0,94\pm0,04$
Opjfc74c	Sto221105 535±84 9mol/L	10,25	531 0,99	35 6,5%	0,71	0,08	0,68	0,24	Puissance $\zeta=0,58\pm0,02$
Opjfc75a- 24	Sto161105B 596±54 9mol/L	11,09	600 1,007	30,8 5,2%	0,76	0,1	0,72	0,18	Puissance $\zeta=0,64\pm0,02$
Opjfc75a- 34	idem	idem	idem	idem	0,86	0,02	0,47	0,51	Puissance $\zeta=0,74\pm0,03$
Opjfc76a	Sto161105B 245±27 3mol/L	7,79	530 2,16	35nm 14%	0,57	0,14	0,68	0,18	Double période :2 puissances $\zeta=1,19\pm0,14$ $\zeta=0,81\pm0,06$

Tableau 5. **P** : paramètre du réseau (en nm). **RP** : rapport paramètre du réseau/diamètre des billes. **H** : hauteur de l'empreinte entre le fond et les plots aux intersections des lignes (en nm). **RH** : rapport hauteur/diamètre des billes.

Le tableau 5 rassemble les données de différents dépôts de billes effectués sur différentes empreintes de symétrie carrée ayant des hauteurs relatives intersections des lignes (plots)/fond de l'empreinte distinctes. Pour étudier de manière approfondie les structures des dépôts et les symétries des agrégats, nous avons développé un petit programme en java sur ImageJ (voir appendice B) qui permet de dénombrer pour chaque bille du dépôt le nombre de billes proches voisines. Ceci permet de différencier les particules entourées de 6 billes (N_{56}) qui sont de symétrie hexagonales des billes entourées de 4 billes qui sont donc de symétries carrées (N_{34}). Les images en haut de la figure 27 montrent des billes colorées en niveaux de gris selon leurs nombres de 1^{ers} voisins pour les échantillons opjfc75a-34 (colonne a) et opjfc75a-24 (colonne b). Les images de la figure 27 montrent deux des 5 empreintes du tableau 5 desquelles on a extrait les billes en environnement lacunaire (N_{012} deuxième ligne), les billes en symétrie carrée (N_{34} troisième ligne) et les billes de symétrie hexagonale (N_{56} quatrième ligne). Ces images donnent une cartographie des variations locales de symétrie et complètent les images de FFT et 2DAC.

L'augmentation du pourcentage du nombre de billes en symétrie 4 suit l'accroissement du rapport entre taille des plots et diamètre des billes déposées. On passe de 4% à 5,2% et 6,5%. Ceci est confirmé par les décroissances des RDF dont les exposants ζ passent respectivement de $\zeta=0,94$ à environ $\zeta=0,6$ pour opjfc74c et opjfc75a-34. On se rapproche donc des valeurs théoriques pour un solide 2D parfait selon D.R. Nelson et B.I. Halperin^{19,20} : $\frac{1}{4} < \zeta < \frac{1}{3}$. On note aussi que l'on se rapproche progressivement des limites de densités surfaciques particules sphériques agencées sur un plan 2D avec une symétrie carrée : 0,80. Pour une symétrie hexagonale la limite de densité serait de 0,90.

La deuxième observation est qu'en dépassant la densité surfacique de 0,80, les billes ont à nouveau tendance à s'organiser de manière hexagonale comme l'illustre le passage entre opjfc75a-34 (en bas de la colonne a) et opjfc75a-24 (en bas de la colonne b). On passe de $N_{4,5}/N_{tot} = 0,72$ et $N_{6,7}/N_{tot} = 0,18$ à $N_{4,5}/N_{tot} = 0,47$ et $N_{6,7}/N_{tot} = 0,51$ pour opjfc75a-

24. Pour conclure, lorsque l'on augmente trop la densité de nos billes sur l'empreinte, les contraintes et la diminution du volume fractionnaire poussent le système vers une méta-organisation hexagonale, plus stable. Les meilleurs résultats aux regards de la densité, des exposants de décroissances et des taux relatifs de billes en symétrie 4 sont obtenus pour jfc75a-34 avec un contraste plot/fond de 5,2%.

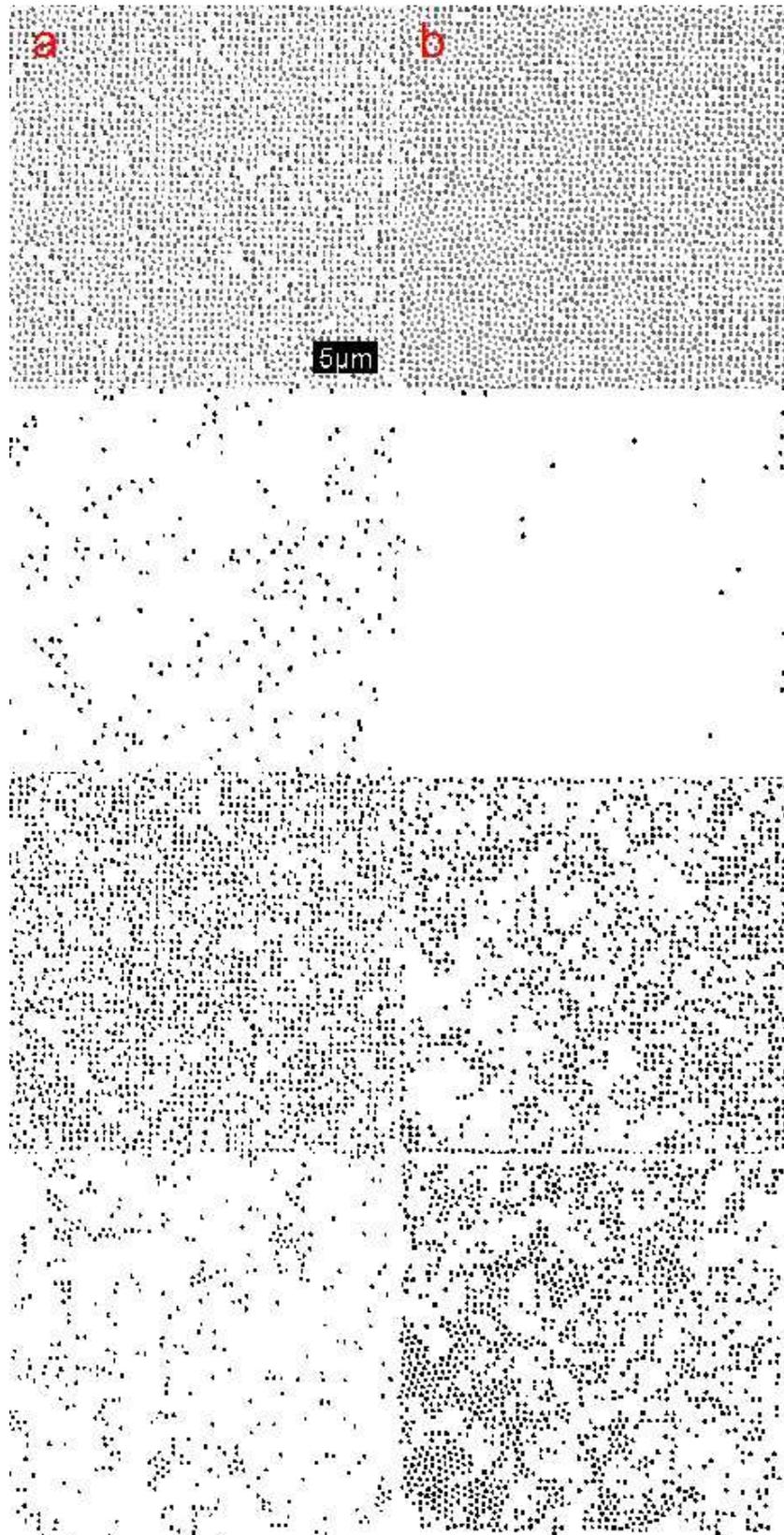


Figure 27. Images traitées par le programme de reconnaissance du nombre de proches voisins. **Colonne a** : échantillon opjfc75a-34. **Colonne b** : échantillon opjfc75a-24. **1^{ère} ligne** : image complète avec les niveaux de gris en fonction du nombre de proches voisins. **2^{ème} ligne** : environnement lacunaire. **3^{ème} ligne** : environnement carré. **4^{ème} ligne** : environnement hexagonal. L'échelle est identique pour toutes les images.

Des expériences ont été menées avec les mêmes types d'empreintes mais avec des billes de tailles différentes. Pour opjfc76a, nous avons déposé des billes de $245 \pm 27 \text{ nm}$ sur une empreinte dont le paramètre de maille est de 530 nm ce qui correspond à un rapport paramètre réseau/ taille des billes de 2,16. La figure 28 donne à gauche avec la FFT en insert, au milieu la 2DAC et enfin la RDF.

On note que les billes se placent par groupes de 4 dans chaque case de l'empreinte. Ce schéma se répète pour chaque case environnante avec parfois des défauts de remplissage avec seulement deux ou trois billes. Cependant l'assemblage est de bonne qualité avec un rapport $N_{3,4}/N_{5,6} = 3,77$. En observant la 2DAC et la RDF, on note l'apparition d'une double

période qui correspond respectivement pour les pics de plus haute intensité aux assemblages de quatre billes dans les cases et aux billes individuelles pour la plus faible intensité. Chacune des périodes (respectivement pour les billes et pour les cases) à son propre exposant de décroissance : $\zeta_1 = 1,19 \pm 0,14$ et $\zeta_2 = 0,81 \pm 0,06$. La décroissance plus rapide pour les billes dans les cases provient des défauts de remplissages diminuant la cohérence de la structure. La deuxième décroissance vient de la périodicité des cases remplies. Qu'elles soient remplies par une ou plusieurs billes, elles contribuent tout de même à l'intensité totale de la 2DAC. Une cohérence plus élevée est obtenue pour cette sur-structure imposée par l'empreinte. Nous verrons pour les pavages d'Archimède que cette superposition des deux périodes est importante. La bonne cohérence des assemblages est due à l'effet d'un rapport hauteur des lignes taille des billes accru de 14%. Les billes ressentent ainsi un potentiel périodique plus important.

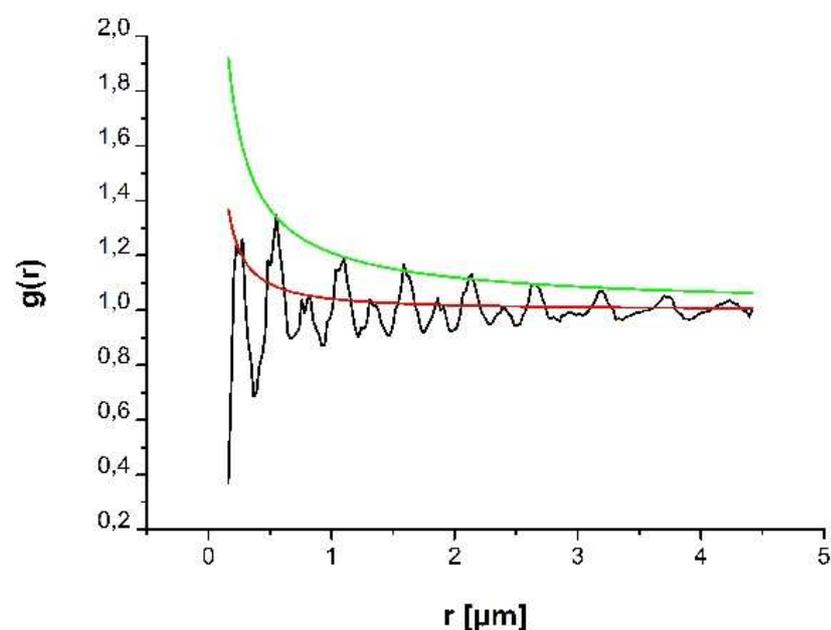
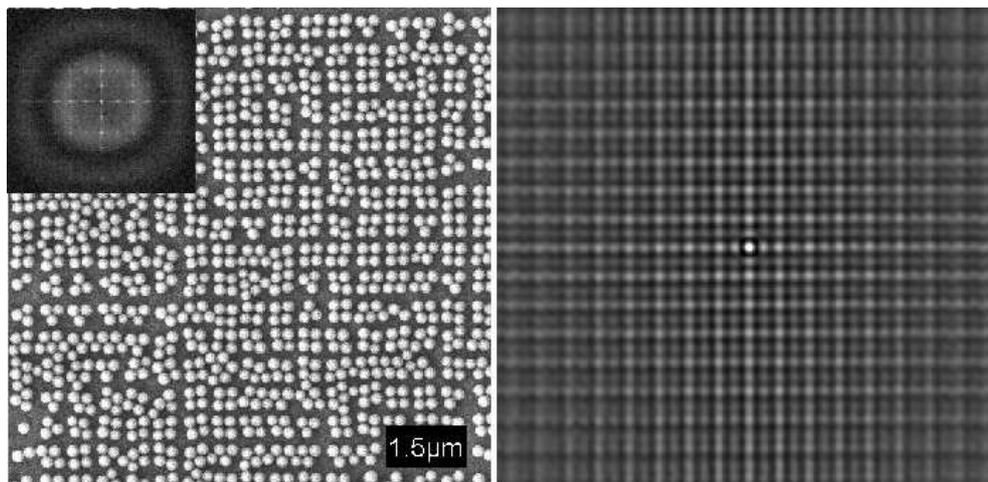


Figure 28. En haut à gauche : image d'un dépôt de billes de diamètre moitié du pas du réseau. Les FFT (en insert), 2DAC (en haut à droite) et la RDF (en bas) montrent la double périodicité de l'agencement.

Ces observations effectuées sur un panel de plusieurs empreintes et dépôts attestent du rôle fondamental de l'empreinte comme puits de potentiel périodique. Quelques résultats montrent des défauts de topologie singuliers. Sur la figure 29 on montre un dépôt effectué avec l'empreinte jfc76 et avec des billes de 245nm. On remarque que les billes se sont concentrées périodiquement toutes les 5 colonnes de cases. On note sur la FFT que plusieurs périodes apparaissent : celles liées aux billes dans les cases, celles liées à la périodicité des cases et celles dues à la variation périodique de densité toutes les 5 colonnes de cases. Les défauts de gravures observés au chapitre 4 (accumulations périodiques de charges) sur certaines empreintes montrant des lignes plus accentuées périodiquement. Les billes s'assemblent plus facilement à proximité de lignes plus accentuées qui attirent lors du séchage par les forces de capillarité la plupart des billes laissant des zones de moindre densité. La structure globale de l'assemblage est fortement liée à la topologie de l'empreinte sous-jacente.

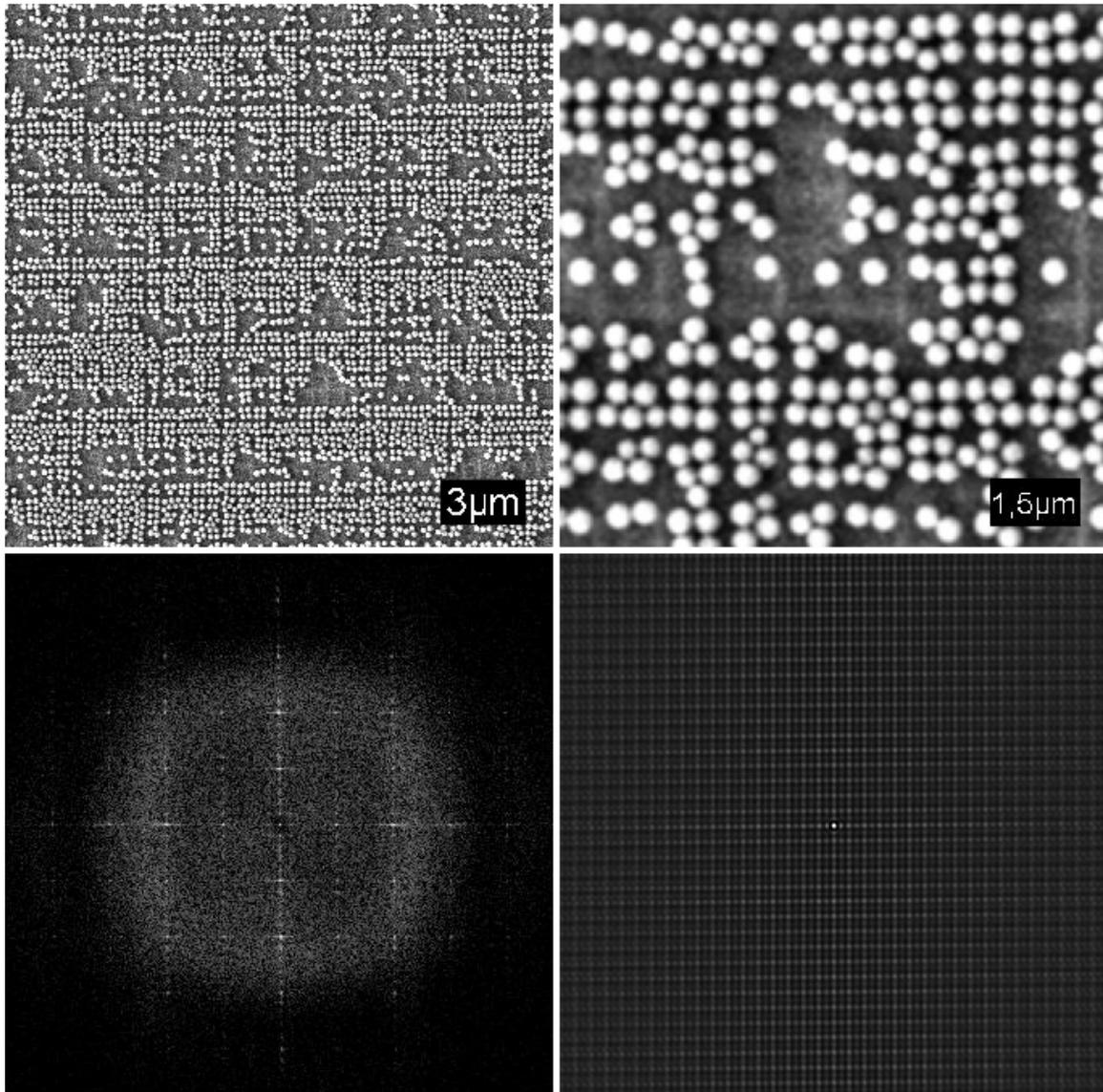


Figure 29. Image montrant l'accumulation des billes selon les lignes les plus élevées des empreintes. Les FFT et 2DAC montrent une accumulation toutes les cinq colonnes de cases.

V.II.3.3. Quelques curiosités.

Lors de nos expériences nous avons observé des effets intéressants sur les dépôts effectués sur nos empreintes. Nous avons par exemple expérimenté des dépôts de suspensions bimodales avec dans l'idée de déterminer les paramètres conduisant à une séparation de phase ou un d'un alliage. La figure 29 montre un dépôt d'une suspension mélangeant des billes de $245 \pm 27 \text{ nm}$ (Sto161105A 1 fois en volume) et des billes de $596 \pm 54 \text{ nm}$ (Sto161105B 3 fois en volume) avec une vitesse d'extraction de $26,3 \text{ mm/min}$. La suspension est placée dans un bain-marie pour stabiliser sa température à 35°C . Ces deux images illustrent parfaitement que ces deux types de méta-solides peuvent être obtenus.

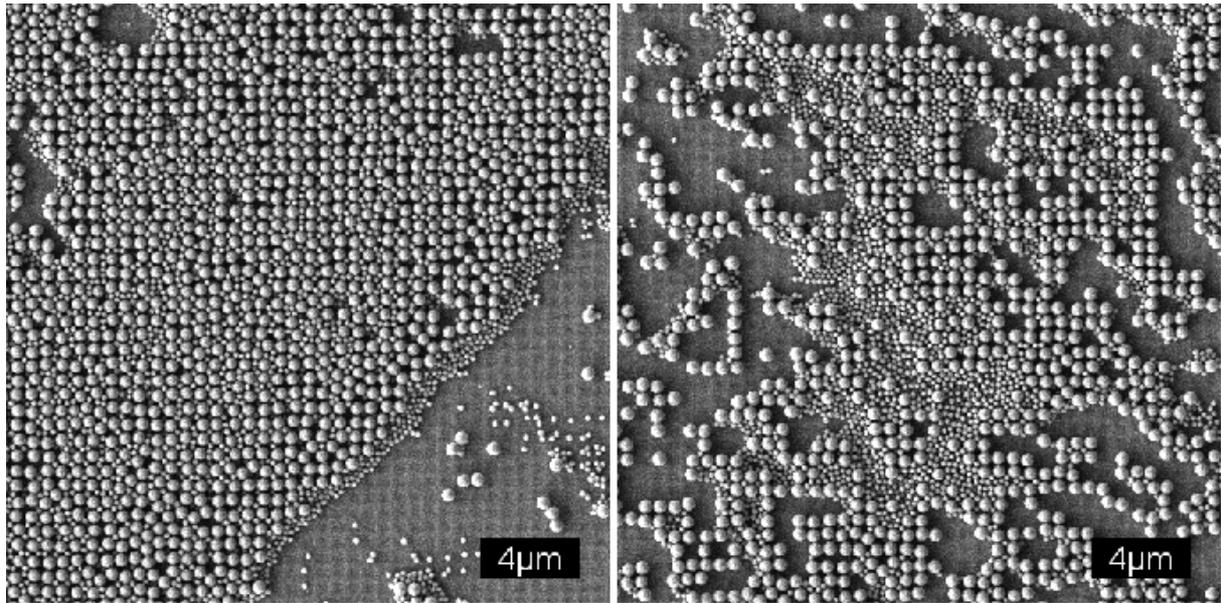


Figure 29. Dépôt d'un mélange bimodal de billes. **A gauche** : alliage. **A droite** : séparation des phases.

Sur l'image de gauche on voit bien les billes de 596 se placer sur les sites de l'empreinte (dans les cases) et les billes de 245nm se placer dans les interstices donnant un méta-cristal de symétrie cubique centrée. Cette structure n'est pas parfaite et montre de nombreux défauts bien que le rapport des tailles soit favorable. L'image de droite montre plutôt des phénomènes de ségrégation avec les grandes billes placées dans les cases et les petites billes rejetées à l'extérieur des amas. Ces assemblages avec des particules de tailles différentes semble une méthode prometteuse pour construire des méta-cristaux de symétrie exotique.

Par notre méthode il est aussi possible d'organiser des assemblages très ordonnés de manière non compacte et sur de grandes distances : sur une empreinte entière, c'est-à-dire sur environ $100 \times 100 \mu\text{m}^2$. La figure 30 montre à gauche une empreinte jfc76 (HSQ) revêtue d'un dépôt de billes de 245nm avec une vitesse de 11,53mm/min. On remarque sur l'agrandissement au centre de la figure 30 que les billes de manière préférentielle se sont placées seules dans chaque case. la FFT en insert et la 2DAC établie sur de très grandes distances (l'image est de $60 \times 50 \mu\text{m}^2$) montrent une structure bien ordonnée.

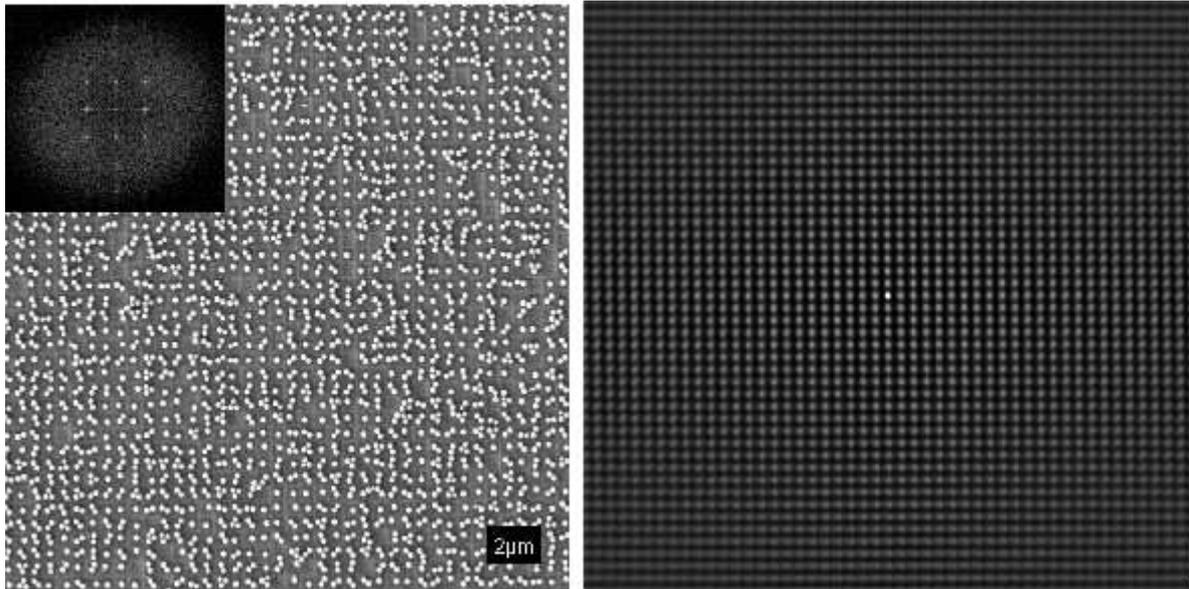


Figure 30. Dépôt uniforme de billes de 245nm sur une empreinte de pas 530nm.

En faisant varier le flux et donc la densité de billes sur une telle empreinte, on peut modifier le nombre de billes par case. L'image 31 montre une empreinte en structure de nid d'abeille originellement prévue pour assembler des pavages d'Archimède sur laquelle nous avons déposé des billes de 245nm. Le paramètre de maille de l'empreinte jfc74 est de 690nm et la vitesse d'extraction de 11,53mm/min. La taille des agrégats diminue graduellement de droite à gauche dû à une variation locale de densité. On passe donc de la colonne de gauche avec 5 billes à la colonne de droite avec 2 et 3 billes, ces empreintes étant conçues pour accueillir 7 billes par case. De tel résultats ont été obtenus par Yadong Yin *et al*²⁴ avec des empreintes faites dans du PMMA avec des trous de la taille des billes elles-mêmes. Avec notre technique il est possible d'obtenir des résultats identiques pour un rapport hauteur de la case-taille de la bille d'à peine 10%.

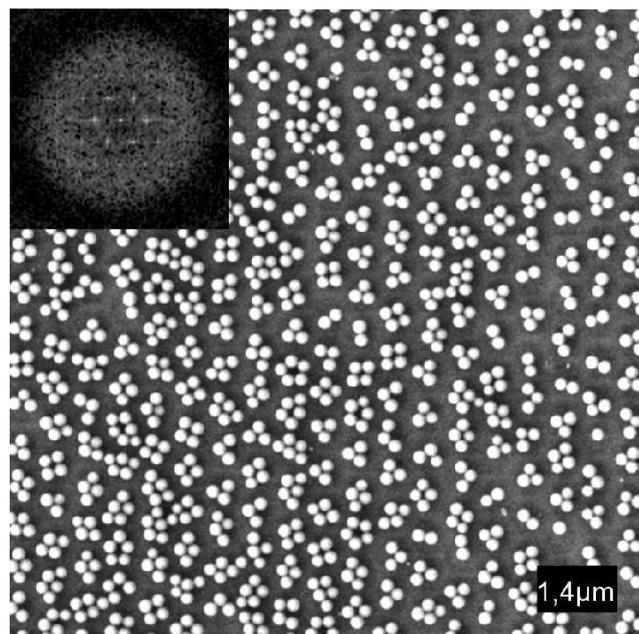


Figure 31. Empreinte alvéolaire recouverte par une densité croissante de billes de droite à gauche.

V.II.3.4. Conclusions.

Nous avons donc dans un premier temps étudié le mode de croissance de nos monocouches déposées sur une empreinte préalablement lithographiée. Nous avons observé que les assemblages lors de leur croissance homogène par nucléation à partir de sites fixes suivent sous certaines conditions la symétrie imposée par le potentiel créé par l'empreinte. Nous avons montré que les billes sur l'empreinte se structurent progressivement en augmentant la densité de celle-ci, que la qualité des assemblages était directement corrélée à la qualité et la topologie de nos empreintes. L'analogie évoquée avec les phénomènes déjà observés et modélisés pour les croissances de cristaux par MBE nous ouvre un champ de possibilités d'assemblages de particules submicroniques en faisant évoluer simplement leurs morphologies en fonction de l'empreinte et le flux de particules sous le ménisque. Il va de soi que la nature du solvant de la suspension est aussi capital dans les forces de capillarité et donc des assemblages finaux. En n'étudiant pour l'instant que les assemblages effectués sur des réseaux carrés, nous avons vu qu'il était possible d'obtenir en modifiant les rapports entre les diamètres des billes et les caractéristiques du réseau et en modifiant les vitesses d'extraction d'obtenir des structures étonnantes. Toujours en analogie avec la MBE, nous avons aussi effectué des essais en température pour augmenter la longueur de diffusion (qui dépend du coefficient de diffusion $D \propto kT/\nu$ où ν représente la viscosité du solvant et T la température) de nos billes sur l'empreinte et ainsi augmenter la probabilité pour qu'une bille trouve un environnement plus stable (avec plus de liaisons avec des proches voisins) sur un agrégat¹³. Notre but est de changer de régime de croissance et éviter les amas de type percolation fractales avec des lacunes distribuées aléatoirement. Nous voulions obtenir des îlots de billes plus lisses. Malheureusement nous contrôlions mal l'atmosphère environnante et la vapeur d'eau venant de la suspension se condensait sur le substrat après extraction, redéposant ainsi un film liquidien détruisant le dépôt. Le seul effet notoire est que pour une vitesse équivalente, nous déposons plus de billes car en augmentant la température nous augmentons la vitesse d'évaporation du ménisque et par conséquent nous avons un flux de billes plus élevé remontant le long du substrat. Nous restons toutefois convaincu qu'en contrôlant la concentration en vapeur saturante et la température du solvant, il est possible d'obtenir des assemblages intéressants. Toujours en analogies avec la MBE nous contrôlerions le flux de particules, et la longueur de diffusion des billes sur nos substrats. Ceci reste à creuser...

Cette méthode n'est pas exempt de défauts qui modifient voire détruisent nos assemblages. Ces défauts sont principalement des variations de densités induites par deux effets :

- Le premier effet est la variation locale de densité due à des ruptures locales du ménisque comme l'effet slip-stick qui apparaissent lors du séchage de la zone B. Ils induisent des micros bandes de densités de billes plus élevées. Ces effets pourraient être contrecarrés soit par un meilleur contrôle de l'évaporation (enceinte contrôlée) ou par un meilleur traitement de surface du substrat.
- Le deuxième, est la présence d'agrégats ou bien de poussières (voir des bactéries !) de tailles importantes dans nos suspensions de billes. Ces agrégats modifient la courbure du ménisque et donc les forces de capillarité attirant dans leur environnement une densité de billes plus élevée. Il arrive aussi que la surélévation des empreintes due aux effets de proximité (voir chapitre 4) modifie localement le ménisque et concentre ainsi plus de billes dans son environnement.

V.II.4. Les assemblages quasi-cristallins.

Dans cette partie nous allons présenter l'évolution des assemblages effectués par la méthode que nous avons présentée dans les deux parties précédentes. Nous verrons que la qualité de ces assemblages est encore dépendante de la qualité de gravure de nos empreintes mais aussi qu'elle va dépendre de la géométrie de cette empreinte : les assemblages sont de meilleures qualités avec les empreintes de type Moiré que de type géodésique. En fin de partie nous tenterons d'apporter une explication.

V.II.4.1. Influence de la qualité de la gravure.

Ici aussi le passage entre le précurseur RBnano et le précurseur HSQ pour la lithographie de nos patterns va fortement influencer nos assemblages. Le tableau 6 résume les informations sur deux échantillons représentatifs effectués l'un sur l'empreinte OPPEN01 et l'autre sur JFC67. On donne les caractéristiques principales des empreintes : dimensions hauteurs moyennes des reliefs. On donne ensuite les informations sur les conditions d'extractions : suspensions utilisées et vitesses d'extractions. De plus, nous donnons les différentes informations sur la qualité des assemblages : présence de l'ordre 5 et 10 et les types de décroissances des RDF.

Echantillon	Précurseur	Géométrie	H	SD RH	Vitesse d'extraction en (mm/min)	Densité surfactive	Symétrie de l'assemblage	Décroissance de la RDF
Oppen01a	RBnano	géodésique	23	Sto180405 450±42 6mol/L 5,1%	11,5	0,47	Pas de symétrie 5 ou 10	exponentielle
Opjfc67c	HSQ	géodésique	22	Sto161105B 596±54 9mol/L 3,7%	3,5	0,59	Symétrie 5 et 10	Exponentielle t=0,30±0,02µm 0,5 billes

Tableau 6. **H** : hauteur fond de l'empreinte et les plots aux intersections entre les lignes (en nm). **SD** : nom de la suspension et diamètre des billes (en nm). **RH** : rapport entre la hauteur des lignes et le diamètre des billes.

L'image 32 montre des images MEB des échantillons Oppen01a et Opjfc67c respectivement en haut et en bas. On note clairement l'apparition de pics de Bragg d'ordre 5 et 10 dans le cas de l'assemblage effectué sur l'empreinte jfc67. Les 2DAC montrent une structure très uniforme, sans structure apparente dans le cas de l'empreinte penrose01 et avec une symétrie de type Penrose dans le cas de jfc67. On a donc apparition d'une structure quasi-cristalline entre les deux échantillons. La raison pour laquelle nous n'avons pu obtenir de structure quasi-cristalline dans le cas de l'empreinte penrose01 est probablement due à l'effet cul de bouteille dans le cas des précurseurs CoFe_2O_4 RBnano. La matière résiduelle inter-paroi empêche les billes de se placer dans les endroits assignés bien que ces deux empreintes aient des hauteurs moyennes de ligne (paroi) du même ordre de grandeur. On note également que le rapport hauteur ligne/ taille des billes est même plutôt avantageux dans le premier cas (penrose01). Une deuxième raison à l'organisation des particules sur la seconde empreinte viendrait du fait qu'elles aient été générées avec un nombre d'itérations plus grand, on passe de 8 itérations pour Oppen01 à 11 itérations pour jfc67. Nous rappelons que chaque itération

multiplie les dimensions par ϕ , le nombre d'or, donc nous avons une extension latérale 4,2 fois supérieure, mais un paramètre de réseau identique (600nm), limitant ainsi les effets de bords dont nous avons parlé dans en II.3.4.

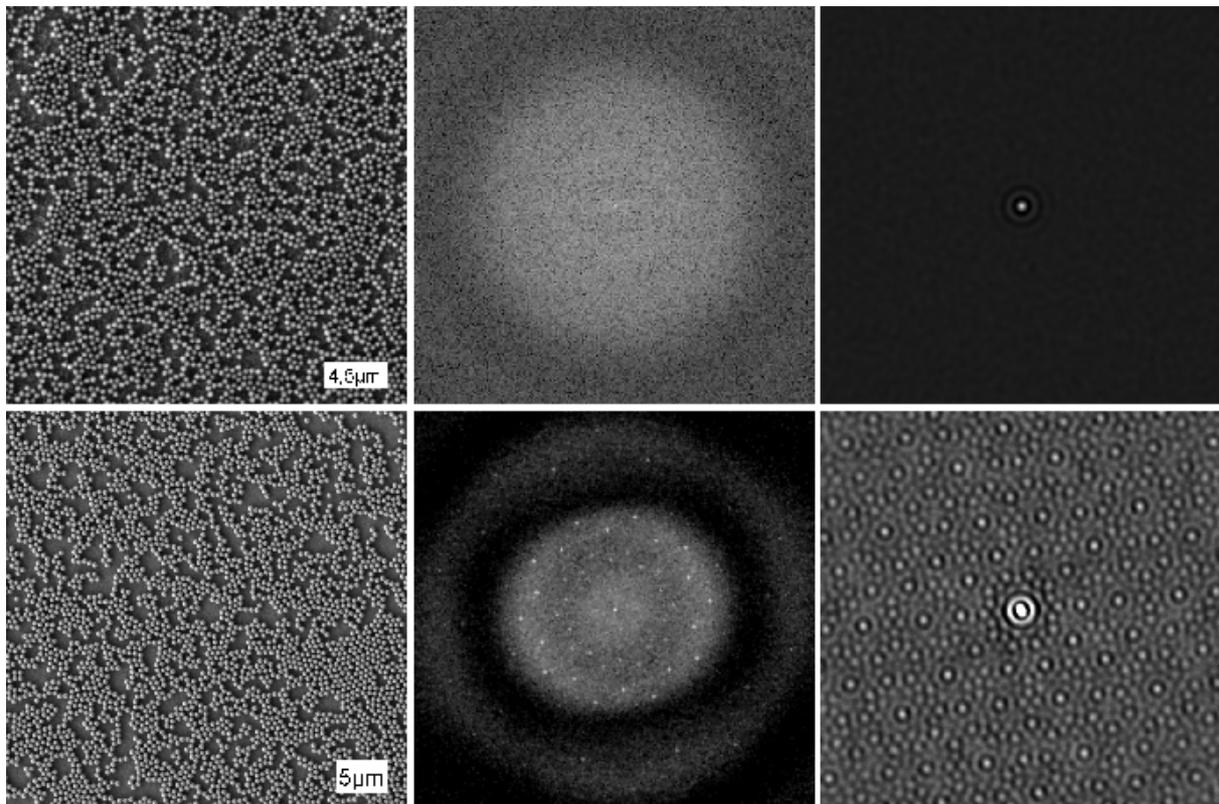


Figure 32. **En haut** : à gauche (échelle 4,5 μ m), image MEB de l'échantillon Oppen01. Au milieu, image de la FFT calculée sur la même image ne montrant pas de symétrie quasicristalline, tout comme la RDF à droite. **En bas** : à gauche (échelle 5 μ m), image MEB de l'échantillon jfc67. La FFT (au milieu) montre la symétrie d'ordres 5 et 10. Nous observons les mêmes symétries sur la RDF à droite.

Ces observations viennent encore confirmer les observations précédemment faites sur les réseaux carrés montrant clairement le lien entre la qualité de gravure et celle de l'assemblage. Même si les hauteurs des lignes par rapport à la taille des billes est primordiale, les défauts de gravures tels que les résidus en culs de bouteille ou bien les craquelures (voir chapitre 4) sont autant d'éléments venant frustrer et perturber l'assemblage de nos billes.

V.II.4.2. Influence de la géométrie de l'empreinte.

Dans le chapitre 1 et le chapitre 4 nous avons présenté deux manières de produire des empreintes quasi-périodiques pour y assembler des suspensions de billes mono-disperses : les empreintes de géodésiques d'un pavage de Penrose et les empreintes de cinq réseaux de lignes tournés de 36° l'un par rapport à l'autre dit multi-grilles qui, par une analogie avec l'effet Moiré optique, créent des structures ayant les mêmes propriétés géométriques aux pavages de Penrose.

Les empreintes de l'échantillon jfc76 de type Penrose ont été effectuées selon un procédé multi-grille. Le tableau 7 donne l'ensemble des informations concernant l'empreinte et l'organisation du dépôt effectué avec des billes de 245nm.

Echantillon	Géométrie	Hauteur moyenne plots-fond	Suspension Concentration (mol/L) Diamètre des billes	Vitesse d'extraction (mm/min)	Densité	Symétrie	Décroissance de la RDF
Opjfc76a	Multi-grille	23	Sto161105A 3mol/L 245±54nm 9,4%	7,8	0,53	10 et 5	Exponentielle t=3,7±0,2µm χ ² =0,001 15 billes Puissance η=0,53±0,05 χ ² =0,005
Penpointit6	Penrose 6 Itération		27pixels		0,38	10 et 5	Exponentielle t=186±12pixels χ ² =0,002 7billes Puissance η=0,73±0,44 χ ² =0,002

Tableau 7.

L'image MEB du bas de la figure 32, ne permet pas de mettre en évidence aisément la structure quasi-cristalline. Seule la FFT et la 2DAC nous révèlent la présence d'une telle structure.

Ce n'est pas le cas pour le dépôt effectué sur l'empreinte jfc76 (figure 33 en haut à gauche). Nous avons surligné en noir les différentes structures penta-symétriques apparaissant indifférentes à l'œil nu. Nous voyons apparaître des structures polygonales quasi circulaires qui entourent au centre, des petits groupes de trois billes. Ces structures sont représentées par des cercles noirs de 1,2µm de diamètre. On remarque que ces mêmes structures sont assemblées en pentagones de deux sortes : un petit de côté 1,1µm et un grand de côté 1,7µm comme le montre les pentagones noirs tracés sur la figure 33 en haut à gauche. Le rapport entre les côtés des grands et petits pentagones nous donne un nombre proche du nombre d'or $\phi=1,618$, ce qui est une particularité des pavages de Penrose comme nous l'avons montré dans le premier chapitre de ce mémoire²⁵. La FFT montre clairement une symétrie d'ordre 10. On note que la première série de pics de Bragg correspondant aux vecteurs \vec{P}_n de la pseudo-ZB vient de l'agencement des polygones puisque $|P_n| = 2\pi/[0,6\mu m]$ (diamètre polygones/2).

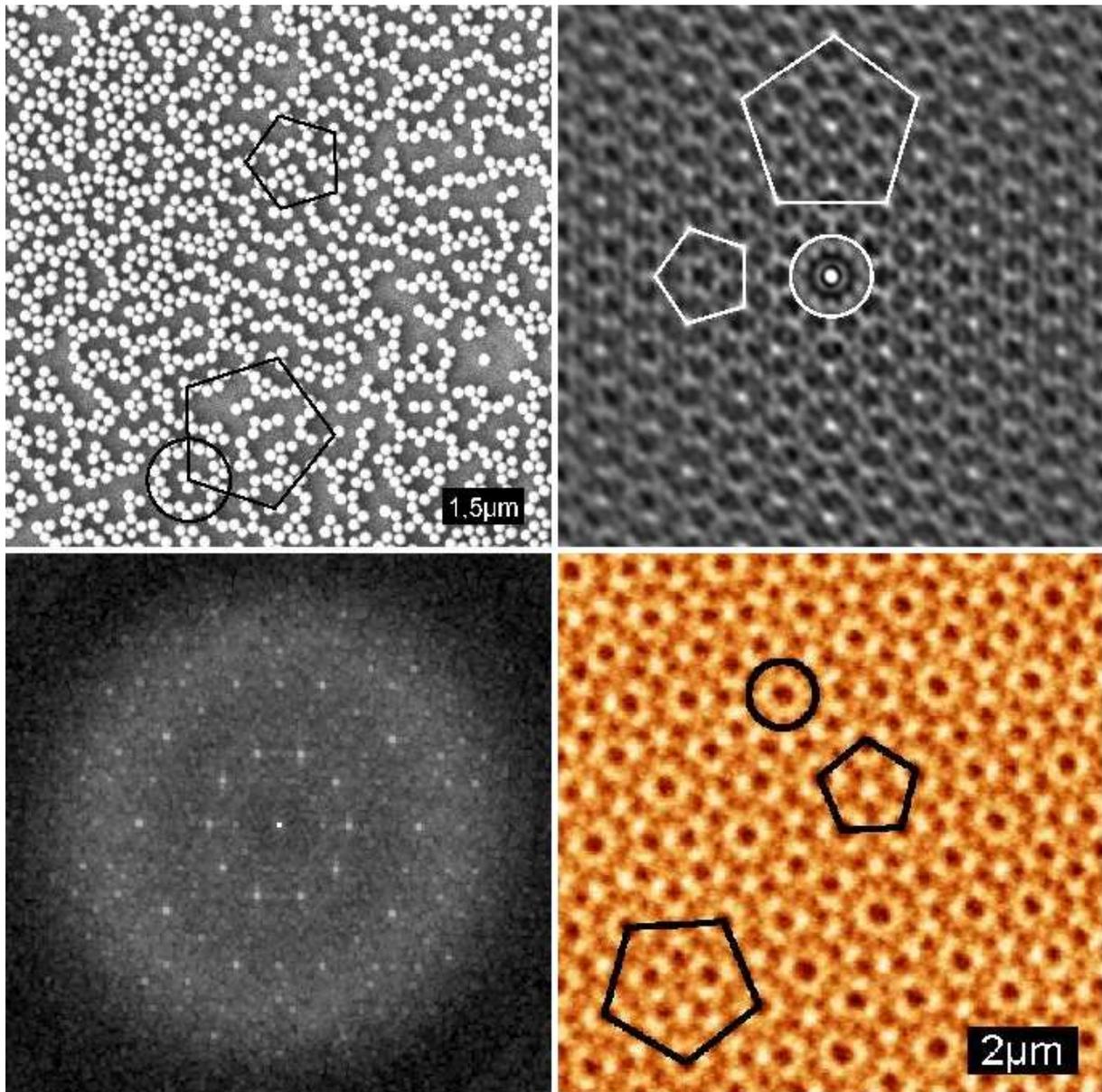


Figure 33. **En haut** : image MEB d'un assemblage de bille de silice de 245nm sur une empreinte constituée du croisement à 36° de cinq réseaux de lignes (jfc76). **A droite**, Image de la 2DAC montrant une bonne cohésion de structure avec les structures penta-symétriques surlignées en blanc (dimensions identiques à l'image MEB). **En bas** : **A gauche**, image FFT confirmant la présence de la symétrie 5 et 10. **A droite**, image AFM de l'empreinte où nous avons reporté les structures penta-symétriques.

Lorsque l'on observe la 2DAC (en haut à droite figure 33) nous voyons au centre de celle-ci la structure polygonale surlignée en blanc. Les petits et grands pentagones aussi apparaissent comme le montrent les pentagones blancs. Les images MEB et 2DAC ont les mêmes échelles ce qui nous permet de bien apprécier la correspondance entre les structures.

L'image AFM (en bas à droite figure 33) montre l'empreinte sans les billes. Les parties claires sont les parties les plus élevées et les parties sombres les plus basses en hauteur. Nous avons souligné en noir un bassin circulaire dans lequel les billes vont se placer pour former les polygones que nous observons sur les clichés MEB. Au centre du cercle nous observons un puits plus profond. C'est dans ce puits que viennent se placer les petits groupes de trois billes que nous avons observés sur les clichés MEB. Lorsque l'on relie ces puits entre eux nous remarquons que l'on peut former les deux types de pentagones mentionnés plus haut.

Les dimensions des pentagones sont de $1,1\mu\text{m}$ et de $1,7\mu\text{m}$ comme pour le dépôt de billes. Ceci confirme la tendance qu'ont les billes à suivre l'empreinte.

La figure 34 montre deux RDF. Celle du haut (figure 34) montre la RDF du dépôt effectué sur l'empreinte jfc76, la deuxième montre la RDF théorique calculée à partir du pavage du chapitre 1. Le tableau 7 donne les exposants des modélisations (ajustements) que nous avons effectués sur ces RDF. Nous notons qu'il est difficile dans le cas de la RDF théorique de trancher entre une décroissance de type exponentielle (courbes vertes sur la figure 34) et en loi de puissance (courbes rouges sur la figure 34) car les deux χ^2 (cette fonction mesure la corrélation entre l'ajustement et la valeur expérimentale, plus la valeur de cette fonction est basse, plus les deux courbes coïncident) sont identiques. Le χ^2 est ici plus avantageux pour la décroissance exponentielle avec une longueur de corrélation de $3,7\mu\text{m}$ ce qui correspond à 15 billes de diamètre 245nm ou encore à 3 diamètres de polygones si l'on prend cette structure comme étant l'élément de base de la structure quasi-cristalline. Nous rappelons que la longueur de corrélation dans le cas du dépôt effectué sur l'empreinte jfc67 (Penrose géodésique) n'est que de $0,3\mu\text{m}$ ce qui ne correspond qu'à la moitié du diamètre d'une bille. Nous obtenons donc une meilleure structuration avec l'empreinte jfc76 (multi-grille) au point que les structures sont reconnaissables à l'œil nu.

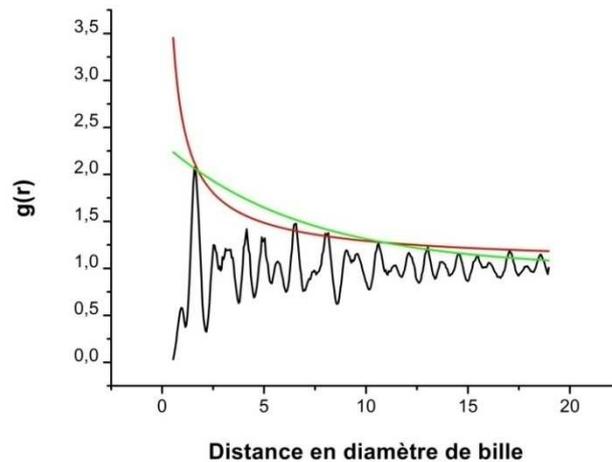
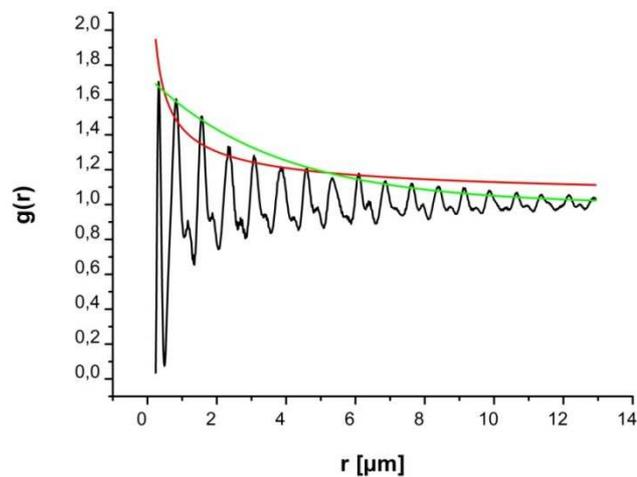


Figure 34. **En haut** : RDF calculée sur l'image de la 2DAC de la figure 33. En vert ajustement exponentiel et en rouge ajustement en loi de puissance. **En bas** : Image de la RDF calculée sur un pavage théorique d'itération 6 avec le même code de couleur pour les ajustements.

Une explication à l'augmentation de la cohérence de la structure peut venir du rapport entre la distance interligne de l'empreinte et le diamètre des billes qui augmente entre les deux cas (on passe d'un réseau de pas 600nm avec des billes de 596nm pour jfc67 à un pas de réseau identique mais avec des billes de 245nm dans le cas de jfc76). Cependant entre Penrose géodésique et multi-grille, on observe un changement dans la topologie de la structure. Cette observation peut être quantifiée en calculant le nombre de proches voisins sur les deux dépôts. Les figures 35 et 36 montrent respectivement des images traitées par notre programme de reconnaissance de proches voisins pour les échantillons jfc67 et jfc76 (Penrose géodésique et multi-grille). L'image en haut à gauche (figure 35) donne l'image de départ avec au centre la FFT et à droite la 2DAC. De haut en bas les images avec les ségrégations en fonction des proches voisins avec ici également leur FFT et leur 2DAC respectives. La seconde rangée de la figure 35 représente les billes entourées de 0, 1, 2, et 3 voisins ($N_{0,3}$ dans le tableau 8) ; la troisième rangée donne les billes entourées de 4 et 5 billes ($N_{4,5}$) et enfin la dernière rangée les billes entourées par 6 billes et plus (N_6).

On remarque tout de suite que la FFT et la 2DAC entre l'image de départ et les images de la troisième rangée ne représentant que les billes entourées de 4 et 5 voisins sont identiques. Les FFT et 2DAC de l'image (rangée 2) avec 1 à 3 voisins donne aussi une structure quasi-cristalline mais d'intensité plus faible. La FFT montre les coefficients des vecteurs \vec{P}_n (dont l'amplitude correspond au pas du réseau c'est-à-dire de 600nm) mais aussi des vecteurs plus proches du centre indiquant ainsi que ces billes se structurent plutôt à plus grande distance (de l'ordre du μm , nous rappelons que les distances sont inversées entre l'espace réciproque et l'espace réel), moins de proche en proche comme c'est le cas pour les billes ayant 4 et 5 proches voisins (de l'ordre de 600nm). Les FFT et 2DAC avec plus de 6 proches voisins (quatrième rangée) montrent une structure amorphe indiquant que ces billes ont tendance à ne pas suivre l'empreinte. Leur contribution dans la FFT totale et la 2DAC totale tient donc plus du bruit. Ici ce sont donc essentiellement les billes ayant 4 à 5 proches voisins qui contribuent à la structure totale du dépôt. Lorsque l'on regarde le schéma de la figure 37a simulant un dépôt sur Penrose géodésique on voit que la bille centrale est entourée de 5 billes. Les autres billes sont entourées de 2, 3 et 4 billes en moyenne. Il n'y a pas de billes entourées de 6 billes voisines.

Echantillon	$N_{0,3}$	$N_{4,5}$	N_6
Opjfc67c	0,34	0,54	0,12

Tableau 8. Proportions de particules ayant respectivement de 0 à 3 voisines, de 4 à 5 voisines, plus de 5 voisines.

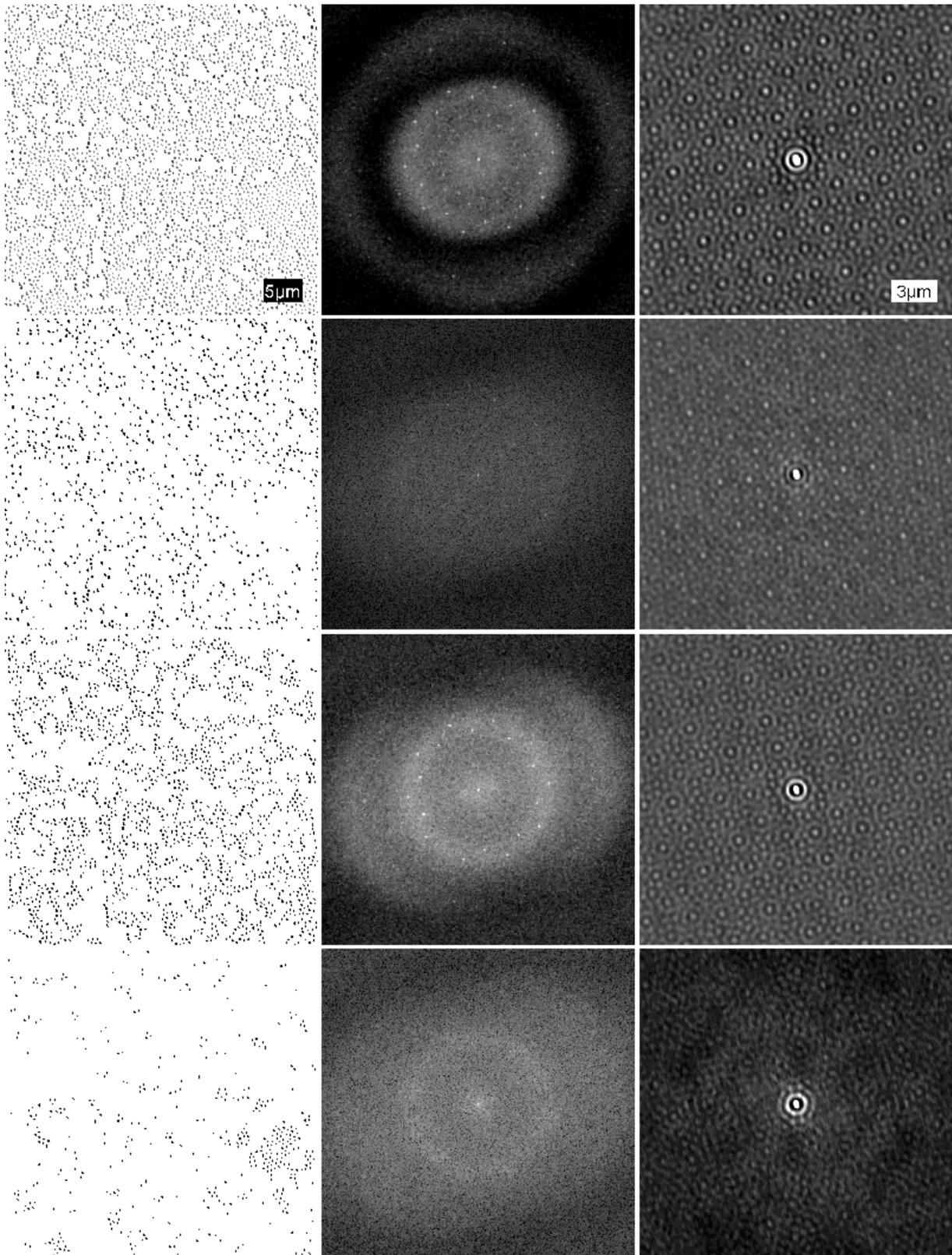


Figure 35. **Les colonnes gauches, milieu et droite** représentent respectivement : à gauche, l'image MEB d'un dépôt sur Penrose géodésique seuillée, au milieu la FFT et à droite la 2DAC.
 Les lignes 1, 2, 3, 4 sont respectivement : **1)** l'image seuillée initiale, **2)** la sélection des particules ayant de 0 à 3 voisines **3)** la sélection des particules ayant de 4 à 5 voisines **4)** la sélection des particules ayant de 6 à plus de 6 voisines. L'échelle de la colonne de gauche est de 5µm et de 3µm pour celle de droite.

La seconde rangée de la figure 36 montre la sélection de billes entourées de 0 à 1 bille ($N_{0,1}$ sur le tableau 9) ; la troisième rangée la sélection de billes entourées de 2 et 3 billes et enfin la dernière rangée représente la sélection de billes entourées de plus de 3 billes. Ici ce sont les billes entourées de 2 ou 3 billes qui contribuent principalement aux FFT et 2DAC totales. Les billes ayant plus de 3 voisines sont disposées de façon amorphe sur l'ensemble de l'empreinte comme le montre la FFT (Figure 36 rangé 4 à droite). Les billes entourées de 0 et 1 bille suivent faiblement l'empreinte avec une disposition aléatoire et un pas de sur-réseaux plus élevé donnant une contribution à plus longue distance (520nm). Ici les vecteurs \vec{P}_n correspondent à la distance entre billes proches voisines c'est-à-dire de 245nm. Le tableau montre que les billes entourées de 2 ou 3 billes sont majoritaires : 74%. Une simulation du schéma de disposition de billes de 245nm suivant des puits circulaires d'une empreinte présentant des cavités similaires à celles illustrées par la figure 33 (multi-grille), montre que les particules forment des trains de billes, chacune d'entre elles entourées de 2 proches voisines (figure 37). Nous avons donc dans ce cas 74% des billes qui suivent le profil de l'empreinte et le nombre de défaut est plus faible que dans le cas de l'empreinte Penrose géodésique opjfc67c.

Echantillon	$N_{0,1}/N_{tot}$	$N_{2,3}/N_{tot}$	N_4/N_{tot}
Opjfc76a	0,1	0,74	0,16

Tableau 9

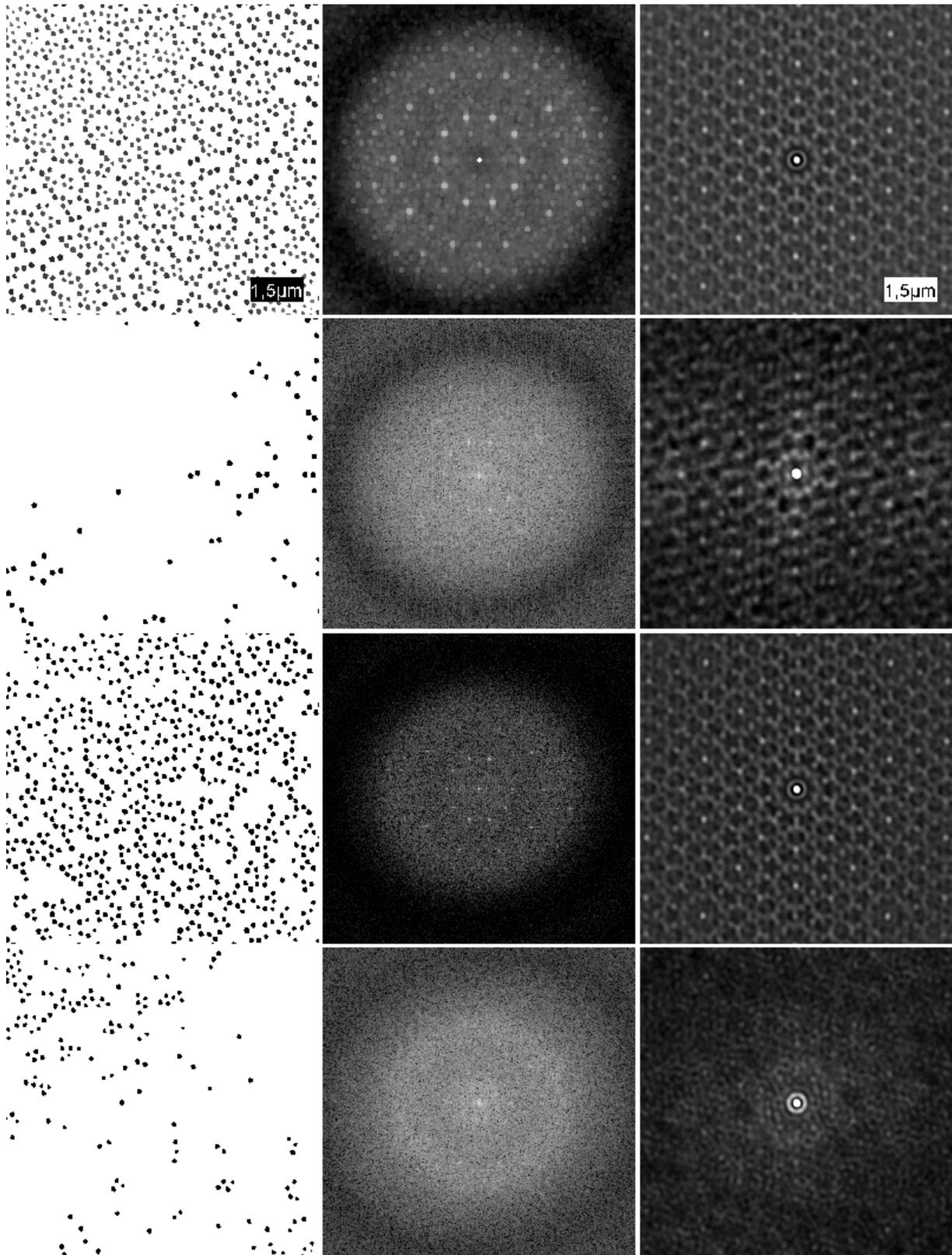


Figure 36. **Les colonnes gauches, milieu et droite** représentent respectivement : à gauche, l'image MEB d'un dépôt sur Penrose géodésique seuillée, au milieu la FFT et à droite la 2DAC.
 Les rangées 1, 2, 3, 4 sont respectivement : **1)** l'image seuillée initiale, **2)** la sélection des particules ayant de 0 à 1 voisine **3)** la sélection des particules ayant de 2 à 3 voisines **4)** la sélection des particules ayant de 4 à plus de 4 voisines. Les échelles des colonnes de gauche et de droite sont de 1,5 μ m.

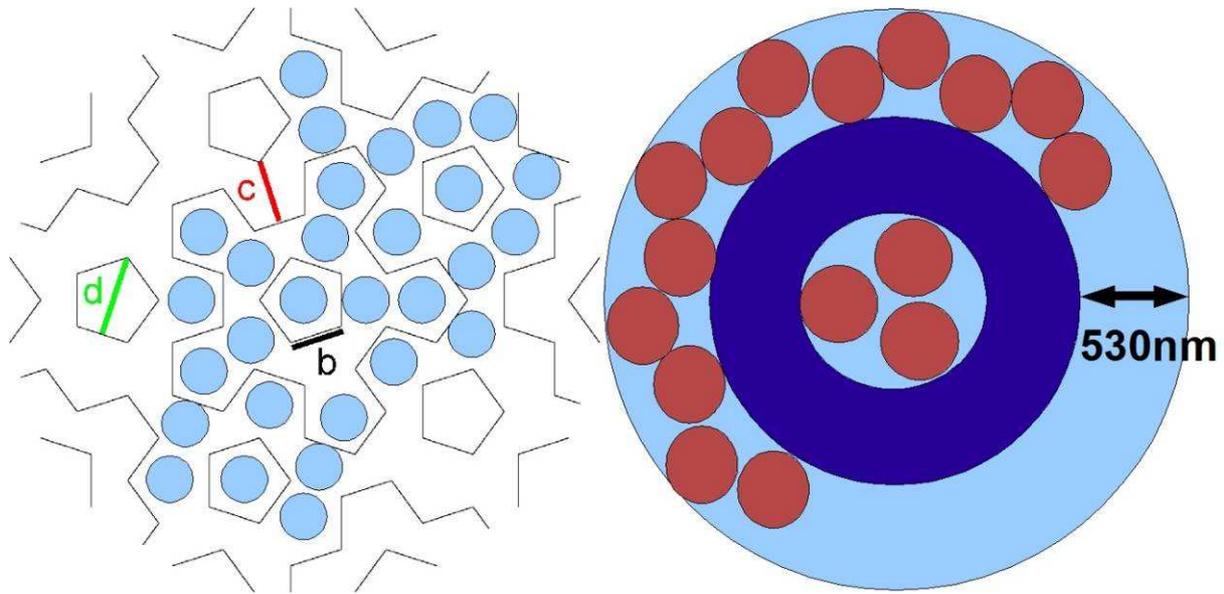


Figure 37. Modélisation de l'organisation possible de particules suivant : **à gauche**, le modèle Penrose géodésique (b, c et d représentent les différentes distances entre les murs). **A droite** le modèle multi-grille. Les parties claires montrent le creux du potentiel et la partie foncée le haut du potentiel (voir empreinte correspondante au chapitre 3 et figure 33).

V.II.4.3. Conclusions.

L'assemblage dirigé de particules suivant une empreinte de symétrie pentagonale apparaît comme un succès de l'échelle locale jusqu'à l'échelle macroscopique comme en témoignent les RDF de l'image 34. En comparant les pourcentages des billes contribuant le plus à la symétrie du dépôt complet on note que les billes s'assemblent préférentiellement suivant l'empreinte multi-grille. La complexité du tracé géodésique de Penrose contribue certainement à créer des surépaisseurs et des défauts dans les parois qui amènent à des défauts de positionnement des particules. On peut penser que ces défauts au delà de la gêne topographique, constituent également des rugosités à l'énergie de surface variable. L'hydrophobicité variant localement il n'est pas à exclure que par le jeu des attractions et répulsions l'ordre soit difficile à imposer. Il serait intéressant d'effectuer des simulations sur les deux types d'empreintes pour voir l'effet de la géométrie sur les assemblages.

Le marquage de l'empreinte multi-grille est facile à réaliser par lithographie électronique et génère donc moins d'irrégularités ou du moins des irrégularités se plaçant toujours aux mêmes endroits. L'organisation des particules est de ce fait beaucoup plus régulière.

Compte tenu de ces résultats, nous avons donc définitivement opté pour les empreintes multi-grille marquées sur un substrat de verre revêtu d'oxyde d'indium et d'étain (verre ITO) et optimiser nos dépôts pour étudier la diffraction optique en transmission comme nous allons le voir dans le dernier chapitre.

V.II.4.4. Les pavages d'Archimède.

Les quelques essais effectués sur des empreintes de symétrie de pavages d'Archimède se sont révélés intéressants comme le montrent les images MEB de la figure 38 (colonne 1). Ces images montrent un dépôt de billes de 245nm sur l'empreinte jfc74 (voir les données sur le tableau 10 et le chapitre 4 pour les données sur les empreintes). La première observation est que la FFT (figure 38, Ligne I, colonne 2) présente une structure analogue à celle du pavage d'Archimède théorique décrite au chapitre 1. Les pics sont les plus intenses pour les 4^{ème}s spots proches voisins du spot central (soulignés par deux cercles noirs ligne I, colonne 2). Ceci est caractéristique des pavages d'Archimède²⁶. La cohérence de la structure est du même ordre de grandeur que le pavage généré par ordinateur Archimit4 chapitre 1 puisque les deux RDF ont le même comportement à longue distance : décroissance en loi de puissance $\zeta=0,68\pm0,03$. Sur la 2DAC (ligne I, colonne 3) (I.I, c.3), on note clairement la présence des polygones à 12 côtés surlignés en noir.

Echantillon	Paramètre b (nm)	H RH	SCD	Vitesse d'extraction (mm/min)	Densité	Décroissance de la rdf
Opjfc74b	690	17 7%	Sto161105A (3mol/L) 245±24	11,53	0,79	Puissance $\eta=0,68\pm0,03$
Archimit4					0,85	Puissance $\eta=0,68\pm0,03$

Tableau 10. **H** : hauteur entre le fond de l'empreinte et les lignes (nm). **RH** : rapport hauteur des lignes et diamètre des billes. **SCD** : nom de la suspension, concentration (mol/L) et diamètre des billes (nm).

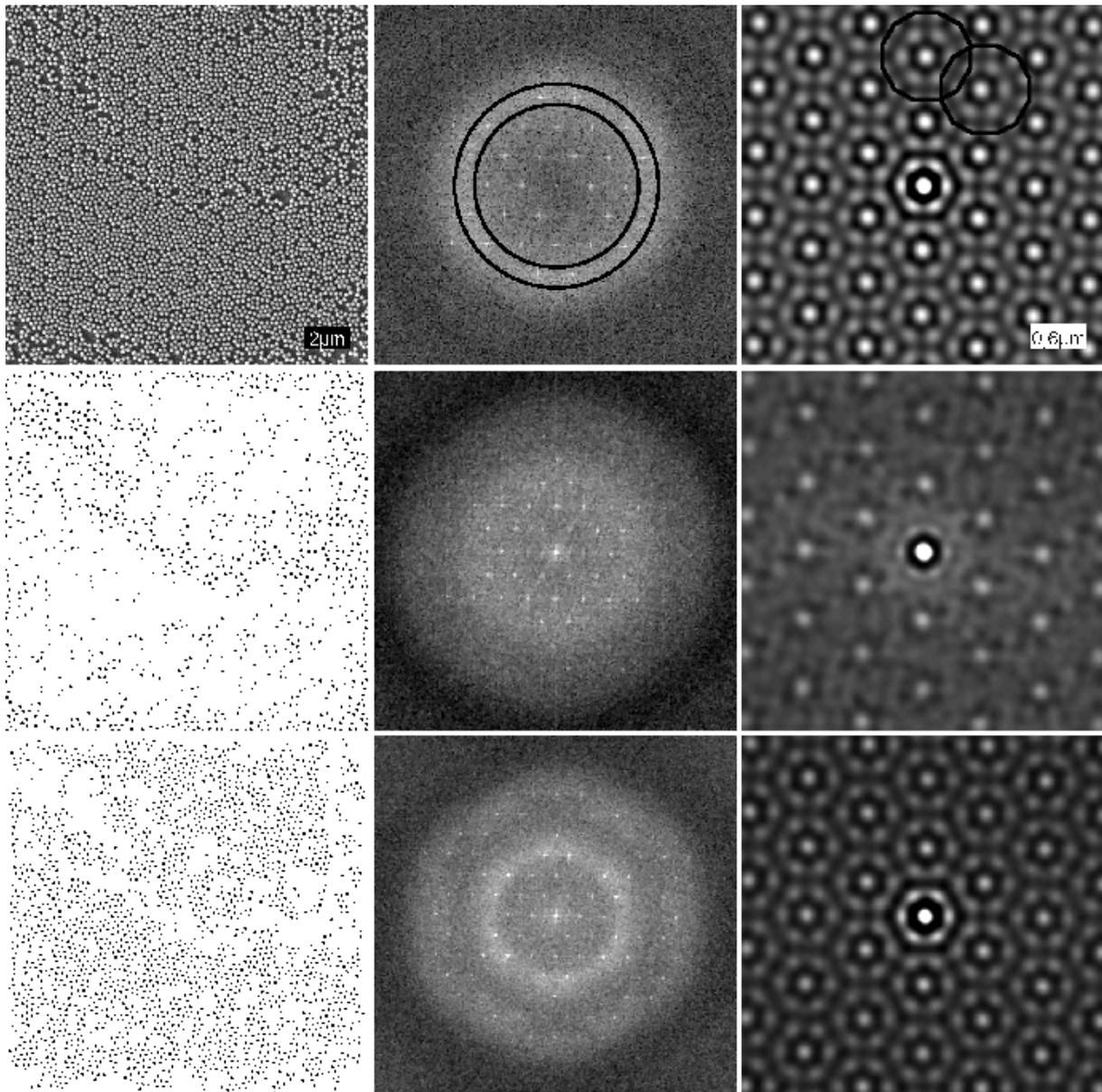


Figure 38. Dépôt de billes de 245nm de diamètre sur une empreinte alvéolaire de pas de 690nm. **2^{ème} et 3^{ème} colonnes** : La FFT et la 2DAC (l'échelle est de 0,6µm) indiquent que la symétrie Archimédienne de l'assemblage est portée par les billes avant de 5 à 6 proches voisins.

Lorsqu'on observe le schéma d'un pavage d'Archimède de référence généré par ordinateur (figure 39), on note que les billes ont deux types d'environnement différents : des billes entourées de 5 billes (environnement pentagonale-bille rouge) et des billes entourées de 6 billes (environnement hexagonale-bille bleue). Lorsqu'on applique notre programme de reconnaissance de proches voisins sur l'image des dépôts de la figure 38 (I.I, c.1). Le dépôt est composé de 31% de billes entourées de 0 à 4 billes (I.II, c.1) et de 67% de billes entourées de 5 à 6 billes (I.III, c.1). En regardant les 2DAC correspondant au deux types d'environnements de proches voisins, on a confirmation que ce sont bien les billes entourées de 5 à 6 proches voisins qui apportent la plus forte contribution et que ce sont celles qui donnent une structure archimédienne au dépôt. Cette observation nous montre que les billes sont pour les deux tiers d'entre elles arrangées par groupes de 7 billes dans la structure alvéolée périodique comme le schématise la figure 39. Les autres billes sont organisées avec

un nombre de proches voisins aléatoire tout en suivant la structure périodique des alvéoles : leur 2DAC présente une structure hexagonale avec un pas de réseau de 690nm qui n'est autre que le paramètre b de la structure en nid d'abeille (voir chapitre 2). Cependant ces billes ne sont pas arrangées par 7 par alvéoles et le caractère aléatoire du remplissage (image de droite sur la figure 39 ou encore la figure 31) de ces alvéoles ne donne pas la contribution à courte portée dans la 2DAC : nous avons une structure amorphe à l'échelle des alvéoles qui devient périodique à plus grande échelle lorsqu'on doit prendre en compte la périodicité des alvéoles elles-mêmes.

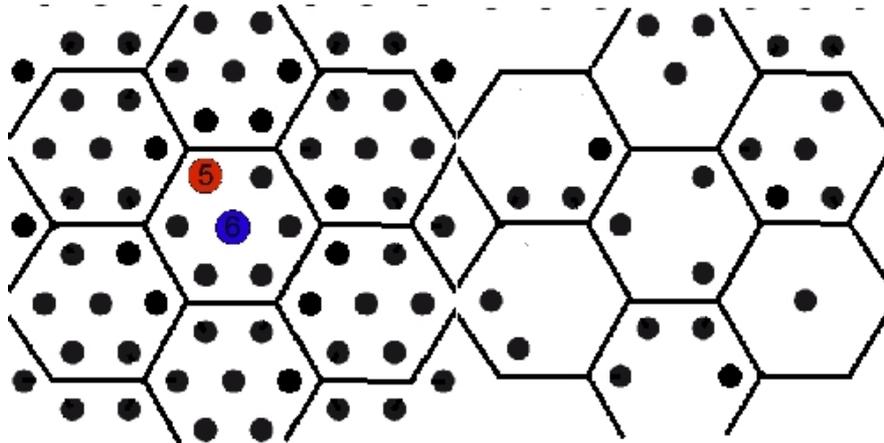


Figure 39. **A gauche** : nombre de proches voisins en fonction du positionnement des billes. **A droite** : schéma de remplissage aléatoire des cases de l'empreinte alvéolaire.

Les essais effectués avec des tailles de billes plus élevées se sont révélés beaucoup moins avantageux, les billes avaient tendance à haute densité (de l'ordre de 0,80) à s'assembler plutôt de manière hexagonale. Le rapport hauteur des lignes-diamètre des billes est pourtant du même ordre 7,4% dans le cas de billes de 596 ± 54 nm sur une empreinte jfc75 avec des lignes de 44nm de haut. L'une des explications est que la densité de la structure d'Archimède (0,85) est proche de celle de la densité d'un hexagonal parfait (0,90) et il se pourrait que les billes cherchent préférentiellement à s'arranger avec une symétrie hexagonale plus stable lorsque le volume fractionnaire diminue comme nous l'avons observé sur les réseaux de symétrie carrée dans le paragraphe II.3.2. Cependant nous ne pouvons trancher sur ce phénomène mais la plupart des essais furent infructueux. Il pourrait s'avérer utile d'étudier par des simulations la formation de structure en fonction du rapport hauteur des lignes-diamètre des billes (l'intensité du potentiel perçu par les billes) et aussi en fonction de la symétrie dudit potentiel avec différentes densités pour pouvoir trancher.

-
- ¹ J.W. Krozel, A.N. Palazoglu and R.L. Powell, *Chemical Engineering Science* **55**, 3639 (2000).
- ² A.F. Michels, T. Menegotto and F. Horowitz, *App. Opt.* **43**(4), 820 (2004).
- ³ N.D. Denkov, O. Velez, P.A. Kralchevsky et al, *Langmuir* **8**, 3183 (1992).
- ⁴ A.S. Dimitrov and K. Nagayama, *Langmuir* **12**, 1303 (1996).
- ⁵ R.R. Mafouana, Elaboration des matériaux à bande interdite photonique, *thèse de l'Université Louis Pasteur de Strasbourg, France* (2006).
- ⁶ N. Twari and J.M. Davis, *Phys. Of Fluids* **18**, 022102 (2006).
- ⁷ L.D. Landau and B.V.G. Levitch, *Acta Physicochim. URSS* **17**, 42 (1942).
- ⁸ A.S. Dimitrov and K. Nagayama, *Langmuir* **12**, 1303 (1996).
- ⁹ E. Adachi, A.S. Dimitrov, K. Nagayama, *Langmuir* **11**, 1057 (1995).
- ¹⁰ P.A. Kralchevski and N.D. Denkov, *Current Opinion in Colloid & Interface Sci.* **6**, 383 (2001).
- ¹¹ C.A. Murray and D.H. Van Winkle, *Phys. Rev. Lett.* **58**(12), 1200 (1987).
- ¹² A.H. Marcus and S.A. Rice, *Phys. Rev E* **55**(1), 637 (1997).
- ¹³ A.L. Barabasi, H.E. Stanley, *Fractal Concepts In Surface Growth*, Cambridge University Press, Cambridge (1995).
- ¹⁴ Z. Zhang, M.G. Lagally, *Morphological Organization In Epitaxial Growth And Removal*, World Scientific Publishing, Singapore (1998).
- ¹⁵ L.K. Teh, N.K. Tan, C.C. Wong, S. Li, *Appl. Phys. A* **81**, 1399 (2005).
- ¹⁶ E. Rabani, D.R. Riechman, P.L. Geissler and L.E. Brus, *Nature* **426**, 271 (2003).
- ¹⁷ T.P. Bigioni, X.M. Lin, T.T. Nguyen, E.I. Corwin, T.A. Witten and H.M. Jeager, *Nature Mater.* **5**, 265 (2006).
- ¹⁸ M. Laguës, A. Lesne, *Invariances d'échelle: des changements d'états à la turbulence*, Editions Belin, France (2003).
- ¹⁹ B.I. Halperin and D.R. Nelson, *Phys. Rev. Lett.* **41**, 121 (1978)
- ²⁰ D.R. Nelson and B.I. Halperin, *Phys. Rev. B* **19**, 2457 (1979).
- ²¹ Q.-H. Wei, C. Bechinger, D. Rudhardt and P. Leiderer, *Phys. Rev. Lett.* **81** (12), 2606 (1998).
- ²² E. Frey, D.R. Nelson and L. Radzihovsky, *Phys. Rev. Lett.* **83** (15), 2977 (1999).
- ²³ L. Radzihovsky, E. Frey and D.R. Nelson, *Phys. Rev. E* **63**, 031503 (2001).
- ²⁴ Yadong Yin, Yu Lu, Byron Gates and Younan Xia, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 8718 (2001).
- ²⁵ C. Janot, *Quasicrystals A Primer*, Oxford University Press (1994).
- ²⁶ A. David, T. Fujii et al. *Appl. Phys. Lett.* **88** (2006) 073510.

CHAPITRE VI

Propriétés optiques

VI.1. Introduction.

Dans le chapitre précédent, nous avons présenté une méthode pour diriger l'assemblage de billes par trempage d'une empreinte marquée sur un substrat. Nous avons étudié les effets de cette empreinte sur l'assemblage des billes et nous avons prouvé qu'il est possible de contrôler la symétrie des assemblages. Nous avons vu aussi que la qualité et la géométrie de l'empreinte influent beaucoup sur le résultat final.

Après avoir calibré et étudié le processus de croissance de monocouches par trempage sur des empreintes préalablement lithographiées, il est naturel d'étudier les propriétés de diffraction en transmission de ces couches quasi-cristallines au sein de L'IPCMS car les propriétés optiques des nano-objets est un des axes de recherche principal de l'institut. L'étude des diagrammes de diffraction apporte des informations sur la structure des monocouches obtenues et sur leurs propriétés optiques.

Au cours de ce travail j'ai pu collaborer avec Sylvain LECLER du laboratoire des systèmes photoniques, LSP, à l'ENSPS qui a beaucoup travaillé sur la modélisation numérique de l'interaction d'une onde lumineuse monochromatique avec un objet diélectrique de taille comparable à la longueur d'onde de l'onde incidente. L'originalité de son approche est l'utilisation d'un algorithme de calcul de la matrice de transfert de champ électrique entre l'onde incidente et l'onde diffusée par le milieu diélectrique qui lui a permis de mettre en évidence un effet de concentration de l'intensité du champ électromagnétique dans l'environnement de l'objet diélectrique¹. Cet effet est connu dans la littérature sous le nom de « jet photonique ».

Dans le cadre de cette collaboration, nous avons étudié la répartition du champ électromagnétique diffusé par un ensemble de billes assemblées selon une symétrie quasi-cristalline. Le but étant de modéliser les propriétés en transmission dans le plan pour prédire une éventuelle bande interdite. Ces travaux de simulation furent effectués par Jean Lionel GUIGNOT.

L'arrivée à l'IPCMS, en fin de deuxième trimestre 2007, d'un nouveau dispositif de lithographie électronique (ZEISS Gemini à effet de champ) nous a permis de préparer des empreintes de dimensions plus importantes $500 \times 500 \mu\text{m}^2$, facilitant ainsi les mesures optiques et améliorant leur qualité.

Nous présenterons dans ce dernier chapitre le montage optique utilisé pour effectuer les mesures de diffractions.

Les monocouches étudiées étant composées d'une empreinte sur laquelle est posée une assemblée de billes, il a fallu étudier dans un premier temps les propriétés de diffraction des empreintes elles-mêmes afin d'identifier les contributions de chaque élément.

Ce chapitre se termine par la présentation des résultats obtenus par JL Guignot et S. Lecler. Et par la comparaison de leurs résultats avec nos résultats expérimentaux

VI.2. Montage optique.

Les empreintes sont gravées sur un substrat de verre conducteur ITO (Indium Tin Oxide) de façon à pouvoir évacuer les charges lors de la lithographie et limiter les effets de proximité. Nous disposons de deux diodes laser : une émettant à 532nm, dans le vert et l'autre à 405nm,

dans le bleu-violet. La longueur d'onde de la source impose le choix de la taille des billes à déposer et donc celle des paramètres géométriques de l'empreinte. Nous ne présenterons dans ce dernier chapitre que les mesures effectuées sur des empreintes gravées en HSQ avec une géométrie de type multigrille (voir chapitre 3 et 4) qui ont présenté les qualités d'assemblage les meilleures.

Le montage représenté sur la figure 1 est simple : une source monochromatique est focalisée sur l'échantillon avec une lentille convergente. Le faisceau diffracté est récupéré sur un écran placé, pour une simple raison d'encombrement expérimental, à 102,8mm de la surface portant les billes de l'échantillon. L'écran de la lumière diffractée est composé d'une plaque de verre sur laquelle est collée une feuille de papier à grain très fin afin d'obtenir une image des taches de diffraction la plus homogène possible. Ce papier est recouvert d'une huile faiblement visqueuse pour augmenter la transparence du dispositif. L'image de diffraction est captée par un appareil photo numérique placé directement à l'arrière de l'écran. Les photos sont toutes prises en mode manuel avec un temps de pose et un diaphragme fixés. Un porte-filtre est placé devant l'objectif de l'appareil pour pouvoir prendre des séries de clichés des diagrammes de diffraction à différentes intensités et ainsi augmenter la dynamique de nos mesures d'intensité. Il est nécessaire que le faisceau incident soit le plus fin possible pour n'éclairer que l'empreinte. En effet, il n'est pas souhaitable d'obtenir une composante de diffraction des billes qui ne se trouvent pas placée sur l'empreinte car elles s'assemblent préférentiellement de manière hexagonale. Avec le nouveaux MEB nous avons pu graver des empreintes de $500 \times 500 \mu\text{m}^2$ comme l'empreinte jfc88. Dans tous les cas la surface éclairée comporte suffisamment de billes (de l'ordre de 50 000 billes de 596nm sur une empreinte de $500 \times 500 \mu\text{m}^2$ avec un taux de remplissage de 50%) pour obtenir un bon rendement de diffraction.

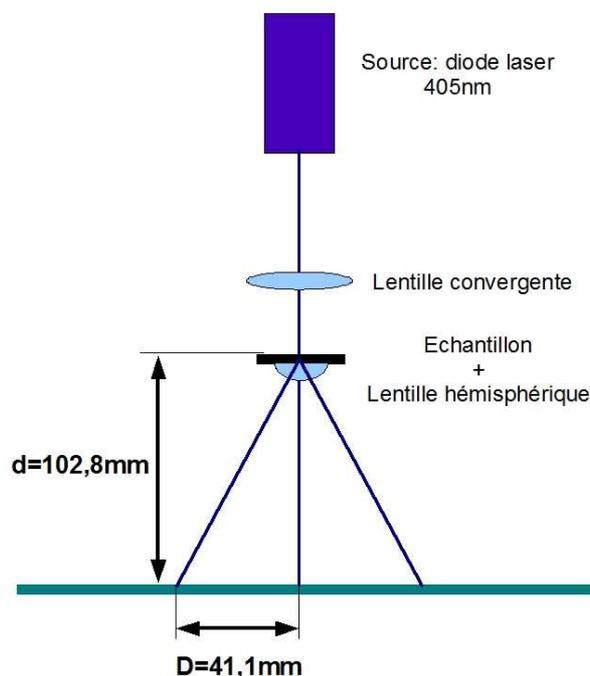


Figure 1. Schéma présentant le montage ayant servi aux expériences de diffraction

Nos mesures ayant été effectuées avec des billes de diamètre $596 \pm 54 \text{nm}$ légèrement supérieur à la longueur d'onde de 532nm de la diode laser d'éclairage, nous avons observé une

réflexion totale dans le substrat d'une partie de la lumière diffractée (voir aussi la figure 2).
Aucun faisceau diffracté n'atteint l'écran.

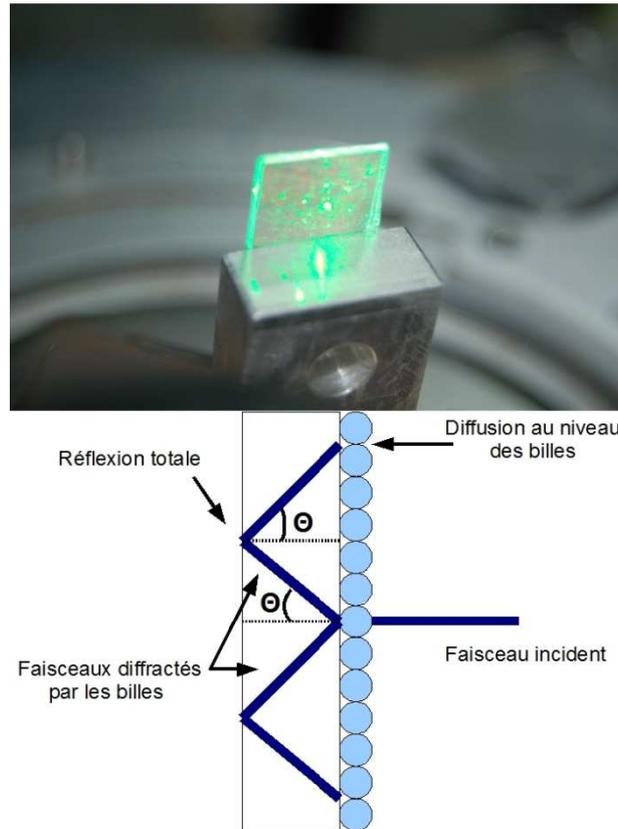


Figure 2. **En haut** : photo montrant une diffraction de symétrie 6 par un dépôt de billes sur une lame de verre. Les six spots diffractés qui apparaissent viennent de la diffusion de la lumière verte sur le tapis de billes. **En bas** : schéma expliquant les réflexions totales dues à l'épaisseur de la lame de verre.

Nous avons contourné ce problème en collant une lentille hémisphérique (voir figure 1), au baume du Canada d'indice proche de celui du verre, sur la face opposée au dépôt de bille. Comme le montre le schéma de la figure 3, les rayons diffractés atteignent la face de sortie de la lentille sous un angle bien inférieur à l'angle de réflexion totale. Pour réduire l'angle de diffraction nous avons préférentiellement utilisé la diode laser de 405nm.

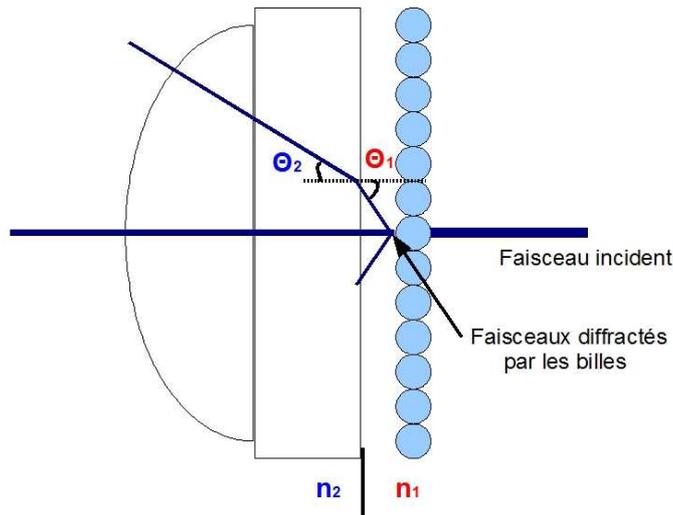


Figure 3. Schéma représentant une diffraction avec une lentille hémisphérique placée à l'arrière de l'échantillon.

Pour calibrer spatialement les clichés pris avec l'appareil photo, l'écran est remplacé en début d'expérience par un papier millimétrique. Cette calibration nous permet ensuite une mesure quantitative de la distance entre les pics de diffraction et le pic central. Pour un temps de pose et un diaphragme donnés une série de clichés des taches de diffraction sur l'écran est enregistrée en faisant varier la valeur du filtre atténuateur placé sur le trajet optique. Cette procédure nous permet de relever le profil en intensité des taches de diffraction.

VI.3. Diffraction optique.

VI.3.1. Diffraction optique sur empreinte, sans billes.

Nous rappelons que l'indice de réfraction du verre pour une longueur d'onde dans le bleu-violet est de $n_2=1,52$, $n_1=1$ étant l'indice de réfraction de l'air. On place l'échantillon sur un porte objet réglable en x et en y (z étant perpendiculaire au plan de l'échantillon et dirigé vers l'écran se trouvant à l'arrière), on choisit une zone où se trouve une empreinte puis on règle la focalisation du faisceau pour obtenir l'image la plus nette possible sur l'écran. L'image à gauche de la figure 4 représente un cliché enregistré avec l'empreinte jfc88 avant trempage avec un diaphragme très fermé pour augmenter la profondeur de champ de l'appareil photo et un temps de pose de 15 secondes pour obtenir la meilleure résolution des taches. Cette photo a été prise avec un filtre de densité optique $A_\lambda=0,6$ où $A_\lambda = \log_{10}(I_0/I)$ qui ne laisse passer que 25% de l'intensité de départ. L'image de droite montre le facteur de structure $S(k_x)$ (voir chapitre 1 équation 2.14 et appendice H) de l'image selon la direction dans l'espace réciproque que nous avons désignée comme k_x et qui est indiquée sur le cliché de diffraction à gauche par un trait rouge.

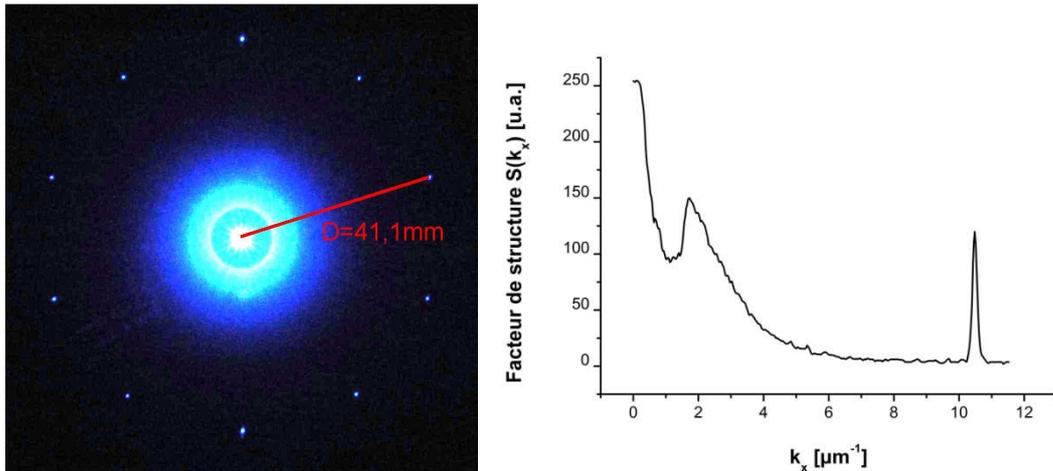


Figure 4. **A gauche** : diagramme de diffraction de l’empreinte jfc88 sans les billes. **A droite** : facteur de structure selon le profil surligné en rouge sur l’image de gauche.

La première observation est que l’image du faisceau central est saturée. Ce spot central est entouré de 10 pics bien marqués et relativement intenses. Le profil de ces pics montre une structure fine et bien piquée, c’est-à-dire avec une largeur à mi-hauteur faible. Ces dix pics sont séparés par un angle de 36° . Le halo central provient de la diffusion Rayleigh sur les défauts nanométriques de l’empreinte.

Lorsque nous observons sur la figure 5 la FFT calculée sur l’image de l’empreinte, nous voyons apparaître une structure quasi-cristalline avec de nombreux coefficients de Fourier. Sa structure est identique ,aux diffractions en rayons X effectués sur des alliages métalliques².

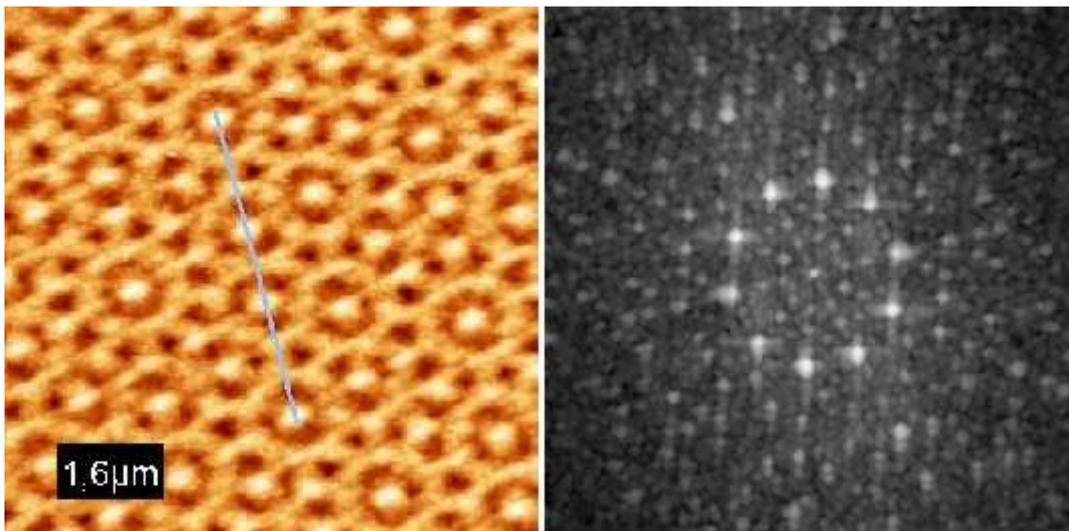


Figure 5. **A gauche** : image AFM de l’empreinte jfc88. **A droite** : FFT de l’empreinte montrant clairement une structure quasi-cristalline de symétrie de rotation d’ordre 10.

Or, nous n’observons dans le cas de la diffraction optique que dix pics. Ces dix pics correspondent à la superposition linéaire de cinq réseaux périodiques de lignes de pas a (voir calcul en appendice H). La différence entre l’image de la diffraction optique et la FFT calculée sur l’empreinte vient du fait que la FFT est effectuée sur un ensemble continu de

valeur du nombre d'onde $|\vec{k}|$ donc toutes les structures et sous structures de l'empreinte sont prises en compte alors que dans le cas de la diffraction optique, les éléments de dimension inférieure à la demi-longueur d'onde n'interviennent pas ou alors sous forme de diffusion Rayleigh.

Pour vérifier cette affirmation nous avons calculé théoriquement la distance D que l'on observerait si on effectuait des mesures de diffraction sur un seul réseau de lignes infinies de pas a (appendice H). Nos calculs donnent une distance théorique de 40,7mm pour le premier ordre de diffraction, ce qui est en accord avec notre mesure expérimentale de 41,1mm.

Ces observations nous permettent d'affirmer que notre empreinte éclairée avec une source monochromatique de longueur d'onde $\lambda=405\text{nm}$ apparaît comme la superposition de cinq réseaux périodiques tournés de 36° les uns par rapport aux autres. Comme nous pouvons relier ces pics à une structure réelle en l'occurrence le pas du réseau, nous nous servons donc dans la suite de ce chapitre de ces pics pour construire les vecteurs de base dans l'espace réciproque, les vecteurs \vec{P}_n que nous avons introduits au chapitre 1.

VI.3.2. Diffraction optique sur empreinte avec dépôt de billes.

Nous utilisons dans un deuxième temps la même empreinte jfc88 sur laquelle nous avons déposé des billes de silice de $596\pm 54\text{nm}$ (suspension Sto161105A de concentration $C=4,5\text{mol/L}$, vitesse d'extraction de $13,4\text{mm/min}$) que nous plaçons sur le même dispositif que précédemment. Les clichés sont pris avec un temps de pose de 15 secondes et un diaphragme fermé au maximum comme pour le cliché de la figure 4.

Nous présentons sur la figure 7 un cliché complet avec la partie centrale surexposée. Les clichés que nous avons analysés ont été obtenus en plaçant un puits de lumière sur le faisceau central pour en limiter la diffusion. La figure 7 montre un diagramme de diffraction effectué sur opjfc88a, un filtre de densité optique $A_\lambda=0,2$ (63% de l'intensité initiale passe) a été intercalé entre l'écran et l'objectif de l'appareil.

La première observation est que le nombre de coefficients (pics de diffraction) a augmenté, en plus des coefficients communs à l'empreinte et que nous avons désignés comme vecteurs de base nous voyons apparaître les familles de pics suivants (voir figure 8) :

Couleur du cercle	Distance mesurée sur l'écran (mm)	Amplitude du vecteur réciproque $ \vec{k}_x $ (μm^{-1})	Taille de la structure diffractant dans espace réel (nm)	Vecteurs du réseau réciproque correspondant
vert	14,5	3,32	1892	(002-20)
bleu	24	5,61	1120	(001-10)
cyan	41,1	10,47	600	(10000) base \vec{P}_n .
rouge	50,7	13,48	466	(0010-1)
blanc	79,8	36,53	172	(1100-1)

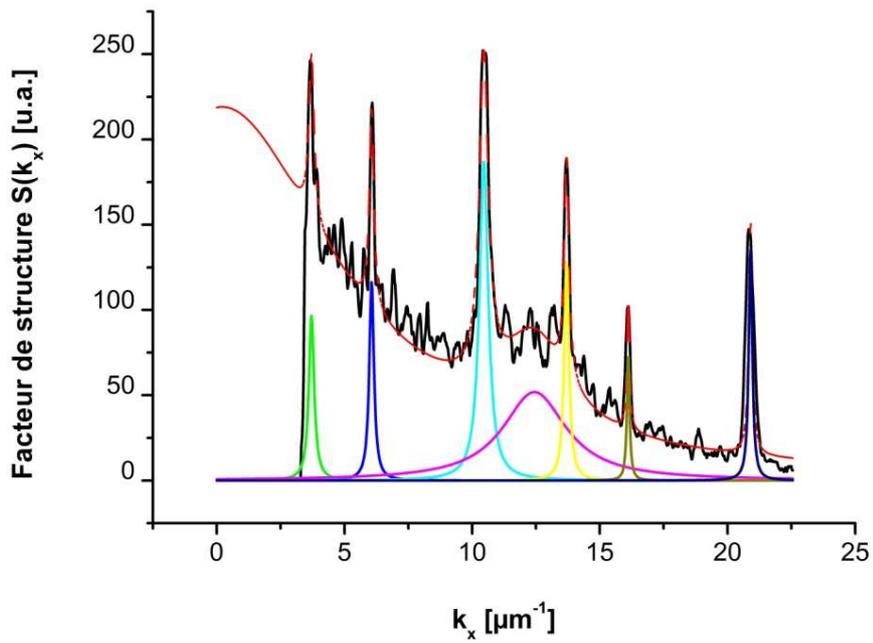
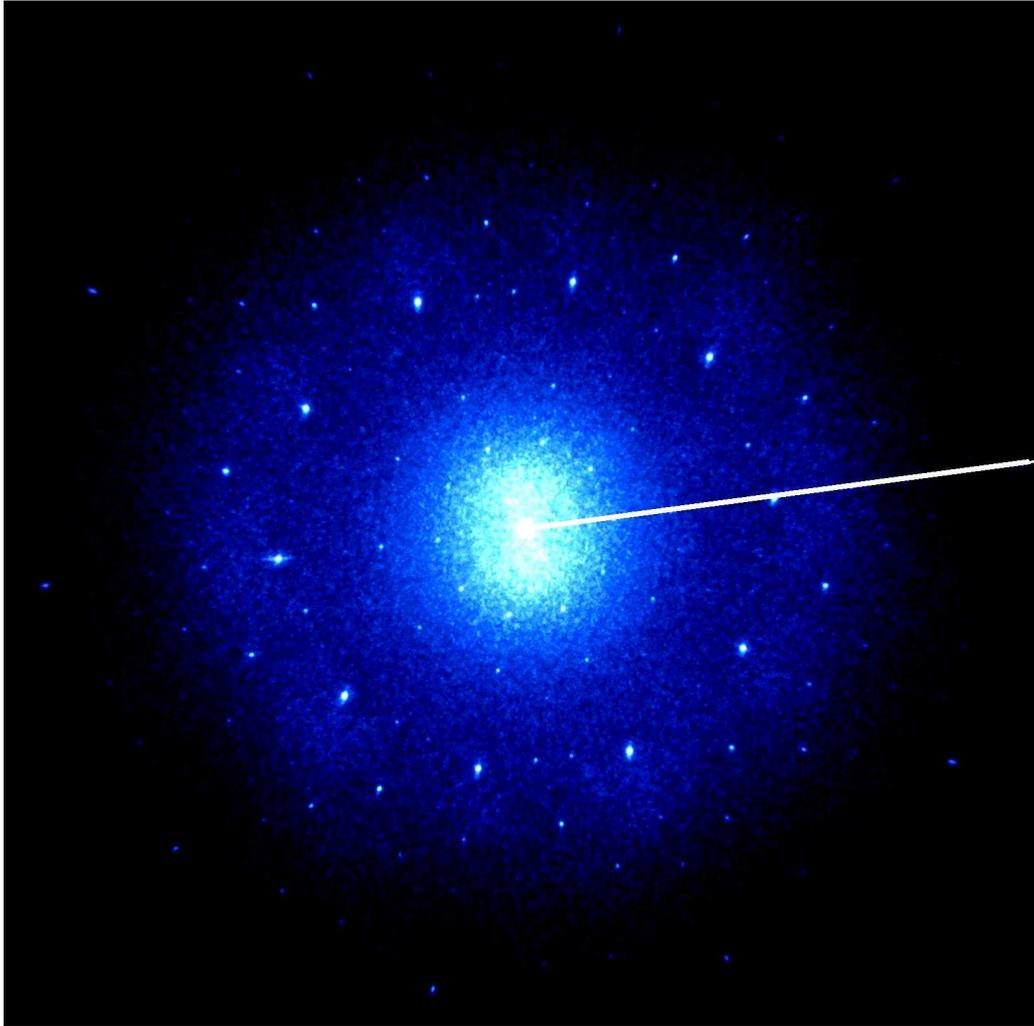


Figure 7. **En haut** : diagramme de diffraction de l'échantillon opjc88a avec des billes de 596nm. **En bas** : facteur de structure du diagramme de diffraction. Le pic bleu clair correspond aux coefficients de coordonnées \vec{P}_n .

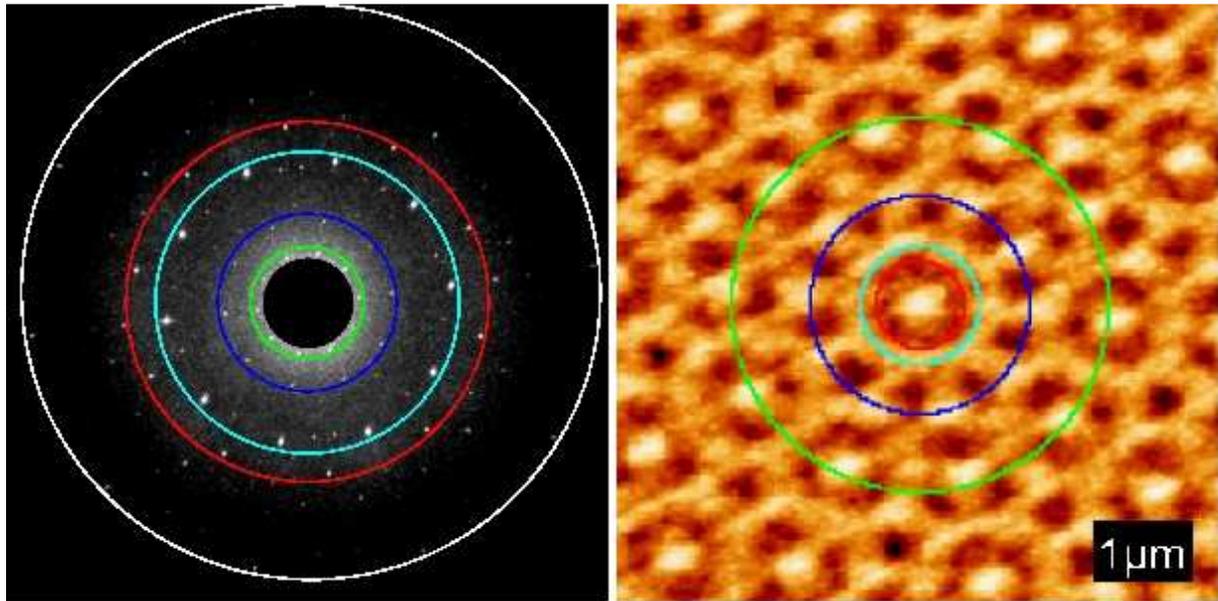


Figure 8. **A gauche** : image de diffraction montrant les différentes familles de pics diffractés. **A droite** : nous voyons l’empreinte avec les structures correspondant aux familles de pics diffractés. Le code de couleur est le même que pour le tableau I.

Certains de ces pics apparaissent entre les pics de diffractions de base \vec{P}_n , indiquant que l’image de diffraction n’est plus la simple superposition de 5 réseaux de lignes 1D mais que nous avons bien une structure diffractant à 2D. Nous voyons aussi que les différentes familles de pics correspondent à des structures différentes sur l’empreinte (image de droite sur la figure 8) où nous supposons que sont placées les billes. La symétrie globale de la figure de diffraction est semblable aux diffractions en rayons X effectués sur des alliages métalliques icosaédraux selon l’axe de symétrie cinq^{2,3} (figure 1 chapitre 1).

Cependant, il semblerait que pour des angles de diffraction plus importants nous ayons une aberration sphérique due à la lentille hémisphérique placée à l’arrière de l’échantillon. En effet, en comparant nos mesures avec des clichés de diffractions électroniques effectués sur des alliages de métaux et des clichés théoriques, nous avons remarqué un étirement de la distance entre la famille de pics blancs et de pics cyan. Nous mesurons sur l’écran $D_{blanc} = 2D_{cyan}$ or dans la littérature cette distance est de $D_{blanc} = \tau D_{cyan}$ où $\tau=1,618^3$. Ces variations sont peu élevées au centre de l’image et s’accroissent sur les bords. Les premiers pics ne sont donc presque pas modifiés par cette variation, nous ne prendrons donc plus en compte la dernière famille de pics (famille de pics blancs). L’épaisseur de la lame de verre décale la lentille hémisphérique vers l’écran, les rayons fortement diffractés n’arrivent donc pas perpendiculairement à la surface de la lentille et sont donc déviés. Pour éviter tout effet de déformation dû à la lentille, il est nécessaire que le point où le faisceau frappe la surface de l’échantillon soit le centre de la sphère formée par une lentille sphérique complète.

Les pics de diffraction de la famille des \vec{P}_n sont communs entre les diagrammes effectués sans et avec les billes. Nous avons effectué des mesures d’intensité de ces pics en fonction de l’atténuation obtenue par une série de filtres placés devant l’objectif de l’appareil photo. Si les billes déposées sur l’empreinte suivent le pas du réseau, on devrait observer une intensité plus importante dans ces directions puisque les billes sont des structures diélectriques plus importantes que les lignes de l’empreinte. L’intensité des pics va dépendre aussi du nombre de billes diffractant la lumière comme N^2 (appendice H). De plus la structure de ce pic doit

changer selon qu'il y ait ou non des billes : en effet selon la forme et la symétrie des éléments diffractants, le facteur de forme du pic est modifié. La figure de diffraction de la figure 7 est la superposition de la diffraction de l'empreinte et des billes. Nous avons vu au chapitre 3 que les lignes formant nos empreintes sont de profil gaussien et au chapitre 4 que les assemblages de billes bien ordonnés avaient une RDF qui décroissait selon une loi en puissance. Il est possible de montrer que le facteur de forme d'un pic de diffraction d'une structure au profil gaussien donne un pic de forme gaussienne et que la diffraction d'un assemblage de billes ordonnées donne des pics de forme lorentzienne⁴ (voir calculs appendice H).

Donc si la structure diffractant la lumière est composée essentiellement par les billes bien ordonnées, nous devrions voir premièrement une augmentation de l'intensité relative des pics indexés par les vecteurs \vec{P}_n avec le dépôt de billes et deuxièmement une modification de la forme du pic de diffraction, il devrait passer d'une forme gaussienne à une forme lorentzienne.

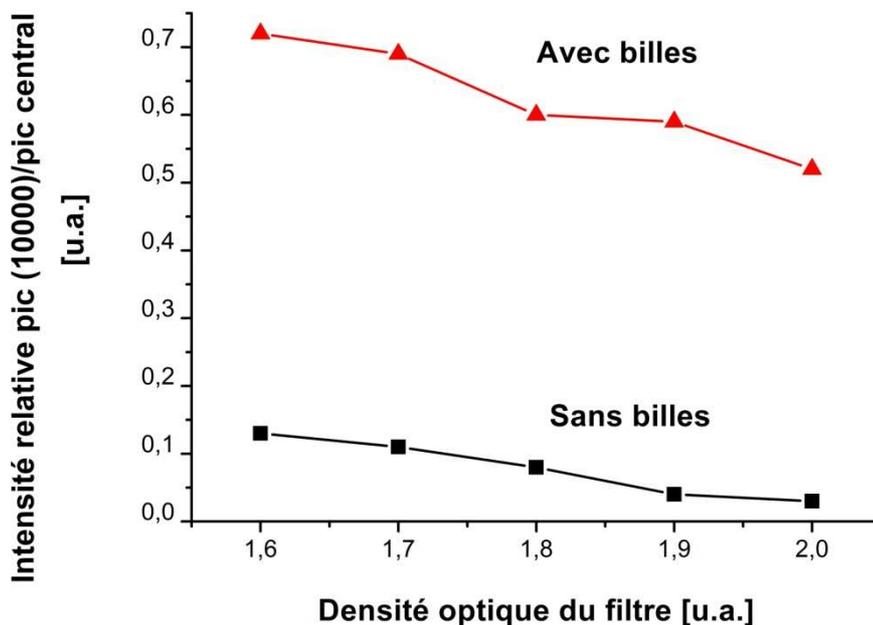


Figure 9. Variation relative de l'intensité du pic indexé (10000) par rapport aux filtres atténuateurs.

La figure 9 montre la variation relative de l'intensité du pic indexé par le vecteur (10000) en fonction de l'atténuation des filtres, avec et sans les billes (intensité pic (10000)/ intensité du pic central). Les intensités décroissent linéairement avec la puissance absorbée par les filtres dans les deux cas. On note un accroissement important de l'intensité du pic (10000) en présence des billes. La partie haute de la figure 10 montre le profil en intensité du pic (10000) avec dépôt de billes. Nous avons comparé les ajustements avec des fonctions gaussiennes et lorentziennes, pour le pic (10000) et pour différents filtre atténuateurs ($A_\lambda=0,2 ; 0,3 ; 0,5 ; 0,6 ; 0,7 ; 0,8$ et $1,3$) pour pouvoir trancher entre les deux ajustements car ces deux types de courbes sont difficiles à différencier. Notre critère de sélection est le χ^2 . Cette fonction donne la fluctuation moyenne entre les données expérimentale et l'ajustement effectué par notre logiciel. Cette fonction est minimum lorsque l'ajustement correspond bien aux données expérimentales. Les valeurs des χ^2 pour les ajustements gaussiens et lorentziens en fonction de la densité optique des filtres sont données dans le tableau suivant :

Densité (pourcentage transmise)	optique intensité	χ^2 ajustement lorentzien	χ^2 ajustement gaussien	Rapport ajustement gaussien/ajustement lorentzien (%)
0,2 (63%)		123	92	75
0,3 (50%)		107	100	93
0,5 (31%)		102	68	66
0,6 (25%)		94	58	61
0,7 (20%)		59	51	86
0,8 (16%)		80	33	40
1,3 (5%)		49	7	14

On remarque que les ajustements gaussiens ont de meilleurs χ^2 cependant pour certaines atténuations (20% et 50%), la différence entre les deux est minime. De plus lorsque nous regardons à nouveau les deux pics (10000) ajustés (en haut de la figure 10), nous voyons que l'ajustement lorentzien suit bien la base du pic de diffraction mais qu'il dévie de ce pic à son sommet. Nous observons l'effet inverse dans le cas de l'ajustement gaussien : l'ajustement suit bien le sommet du pic mais il diverge à sa base. Ce comportement est observable pour toutes les valeurs du filtre d'atténuation. Comment interpréter ces observations ?

Nous nous trouvons ici dans le cas d'un dépôt de billes sur une empreinte dont la figure de diffraction donne (voir bas de la figure 10) des pics de structure gaussienne. Sur le bas de la figure 10 nous présentons un ajustement gaussien et un ajustement lorentzien du pic (10000) de la figure 5 pour pouvoir faire la comparaison. Nous remarquons que l'ajustement lorentzien (en bas à droite) ne convient pas du tout à la forme du pic, que se soit à sa base ou au sommet. L'ajustement gaussien correspond le mieux ($\chi^2=5$ pour la fonction gaussienne et $\chi^2=13$ pour la fonction lorentzienne). Nous pouvons donc supposer que les pics observés sont la superposition linéaire de pics gaussiens provenant de l'empreinte et de pics lorentziens provenant du dépôt de billes. De plus, il faut aussi prendre en compte la taille et la nature des grains de papier nous servant d'écran. Il est tout à fait possible qu'une partie de la forme du pic soit modifiée par la distribution en taille des grains et qu'il en résulte une forme plus gaussienne pour la partie supérieure du pic.

Quoi qu'il en soit nous observons tout de même un changement de forme du profil d'intensité du pic (10000) et une variation de l'intensité totale selon qu'un dépôt de billes se trouve ou non sur l'empreinte. Ces variations ne peuvent être attribuées qu'à la présence du dépôt de billes de silice ordonné selon les potentiels (les sillons se trouvant entre chaque ligne) créés par les cinq réseaux de l'empreinte. La structure émergeant de ces assemblages est une structure quasi-cristalline à 2D.

Les billes se structurent sur l'empreinte sur plusieurs échelles comme le montre la correspondance entre le diagramme de diffraction et l'image AFM de l'empreinte de la figure 8. Les billes s'assemblent à une échelle de l'ordre du pas du réseau jusqu'à des structures plus grandes comme le montre les deux cercles verts sur les deux images.⁵ L'image de gauche de la figure 7 présente toutefois encore beaucoup de bruit au centre de l'image et autour des pics de référence (partie bleutée diffuse entre les pics de diffraction) qui peut provenir de la diffusion Rayleigh sur les aspérités de nos billes de silice et de l'empreinte (voir plus haut), en effet ceux-ci ne sont pas complètement lisses.

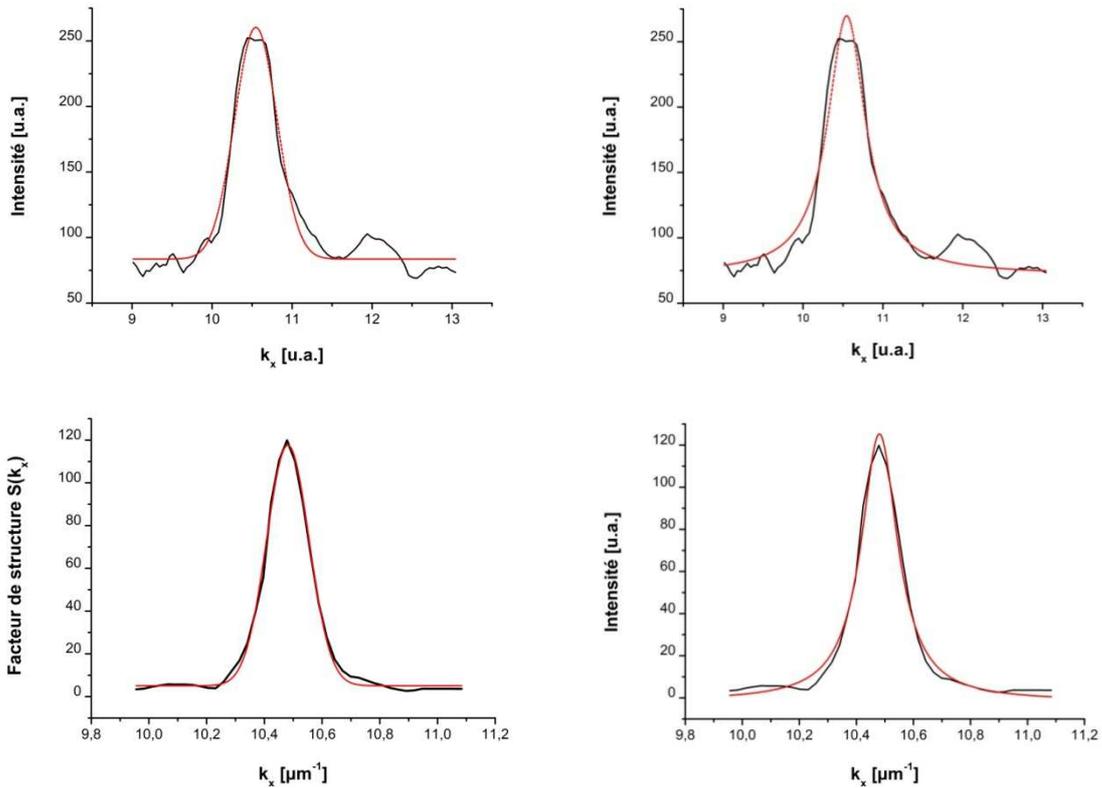


Figure 10. **En haut** : ajustements gaussien (à gauche) et ajustement lorentzien (à droite) du pic (10000) dans le cas avec dépôt de billes. **En bas** : ajustement gaussien (à droite) et lorentzien (à gauche) du pic (10000) dans le cas sans billes.

On peut maintenant se poser la question de départ : est-ce qu'une telle structure possède une bande interdite photonique complète dans le plan des billes ?

Les mesures de diffraction en transmission ne peuvent évidemment pas répondre directement à cette question et il est nécessaire pour y répondre d'étudier la propagation d'une onde électromagnétique dans le plan des couches de billes ce qui n'a pas été possible au cours de notre travail. Pour apporter cependant quelques éléments de réponse à cette question nous pouvons comparer ces mesures en transmission avec les simulations effectuées par J.L. Guignot sous la direction de S. Lecler par l'algorithme de la T-matrice.

L'avantage de cet algorithme est qu'il permet d'effectuer des calculs avec des ondes vectorielles contrairement aux autres méthodes de type FDTD⁶ (Finite Difference Time Domain, technique où l'on discrétise l'espace et le temps pour pouvoir résoudre les équations de Maxwell). Un autre avantage est que cet algorithme ne dépend pas directement de la géométrie de la structure diélectrique et il est possible de calculer le profil du champ électromagnétique à trois dimensions donc de déterminer à la fois les propriétés du champ électromagnétique dans le plan et perpendiculairement à celui-ci. Ceci nous permettra donc dans cette dernière partie de relier les deux propriétés et de les comparer avec nos mesures en transmission perpendiculairement au plan.

VI.4. Existence d'une BIP complète.

VI.4.1. Principe et propriétés de l'algorithme de la matrice T.

L'algorithme de la matrice T est basé sur la théorie de Lorentz-Mie. Cette théorie donne une solution analytique aux équations de Maxwell pour des particules sphériques dont la taille est du même ordre de grandeur que la longueur d'onde λ de la lumière incidente.

On peut transformer l'équation de Maxwell gouvernant la propagation du champ électrique 1.3 du chapitre 2 sous la forme de l'équation de Helmholtz suivante :

$$\Delta \vec{E} + k^2 n^2 \vec{E} = 0$$

Les solutions de cette équation peuvent être projetées sur une base de fonctions $\Psi_n(r, \theta, \varphi)$ exprimées en coordonnées sphériques^{7,8}. Le champ total en dehors d'une particule de diamètre de l'ordre de la longueur d'onde λ est la superposition du champ incident \vec{E}^i et du champ diffusé par la particule. \vec{E}^s , \vec{E}^w étant le champ à l'intérieur de la particule. Ces différents champs peuvent se décomposer sur la base des harmoniques sphériques avec les composantes respectives a_n^i , a_n^s et a_n^w :

$$E^\alpha = \sum_n a_n^\alpha \text{Re}[\Psi_n]$$

Avec $\alpha = i, w$

$$E^s = \sum_n a_n^s \Psi_n$$

Grâce à la linéarité des équations de Maxwell, il existe une relation linéaire reliant le champ incident au champ diffusé. La matrice T (T pour transfert) relie les coefficients de l'onde incidente avec les coefficients de l'onde diffusée :

$$a_n^s = T a_n^i$$

Pour une simple sphère diffusant la lumière incidente, la matrice T est diagonale car dans ce cas les harmoniques sphériques sur lesquelles nous projetons le champ sont les modes propres du problème.

L'algorithme de la matrice T est une extension de la théorie de Mie à un ensemble de particules. Le champ électromagnétique est décomposé sur une base de fonctions adaptées à la géométrie du système diffusant. La matrice T est donc une matrice qui relie les composantes de décomposition de l'onde incidente sur cette base aux composantes de l'onde diffusée. Cette méthode est utilisée afin d'étudier le couplage électromagnétique entre particules.

Le choix de la méthode de la matrice T s'est fait selon les critères suivants :

- Cette approche permet une modélisation de la diffusion multiple (interaction entre les billes). Nous rappelons ici que l'origine des BIPs dans les quasi-cristaux photoniques est due aux diffusions multiples du champ électromagnétique à longue et courte portée.
- Cet algorithme est rapide,
- Il peut être adapté à de multiples configurations et géométries
- Il est capable de modéliser de gros agrégats ($ka=100$ avec a le rayon de l'agrégat, $a \gg 20\lambda$) ainsi que de nombreuses particules (jusqu'à une centaine),
- On obtient une solution analytique peu sensible aux erreurs numériques.

Mais, comme tous les algorithmes, l'algorithme de la matrice T a ses inconvénients :

- Complexité théorique et difficulté à la coder
- La solution analytique des équations de Maxwell nécessite une base de fonctions de décomposition infinie. Pour permettre le calcul on n'utilisera qu'un nombre fini de fonctions, il faut donc vérifier la convergence.
- Des erreurs numériques peuvent apparaître lors du calcul d'inversion de la matrice.
- les résultats calculés sont difficiles à valider. La validation peut se faire en comparant avec la mesure ou avec d'autres méthodes de simulations.
- ne permet pas de calculer le champ électromagnétique à l'intérieur de l'agrégat ou dans le champ proche

Il existe déjà des programmes informatiques permettant le calcul de la matrice T. Les programmes utilisés lors du stage de J.L. Guignot sont ceux de Mishchenko (codés en Fortran) ainsi que les scripts Matlab écrits durant la thèse de Sylvain Lecler. Ces deux programmes utilisent deux bases différentes pour le calcul de la T-matrice.

VI.4.2. Résultats de la simulation.

Après avoir validé le code de l'algorithme sur des cas limites comme la diffusion Rayleigh sur des billes de diamètre de $0,1\lambda$ puis sur des cas bien connus comme la diffusion de Mie sur une et deux sphères proches l'une de l'autre (sphères de $0,5\lambda$ séparées de λ), les simulations sur des agrégats de géométrie de type Penrose ont pu commencer.

Elles ont d'abord porté sur la simulation des figures de diffraction pour pouvoir les comparer avec nos mesures. Les mêmes structures ont été ensuite utilisées pour étudier la propagation d'une onde dans le plan des billes et ainsi voir si les spectres en transmission montrent une diminution de la transmission à travers l'échantillon pour une gamme donnée de fréquence pouvant être le signe de la présence d'une BIP (voir chapitre 2).

Comme présenté dans le chapitre 2, nous avons parlé de la dépendance des caractéristiques physiques, comme les BIP, des quasi-cristaux en fonction de leurs tailles. Donc des simulations sur un nombre croissant d'éléments diffusants ont été effectuées.

VI.4.2.a. Simulation des figures de diffraction.

Ces simulations ont été effectuées avec les mêmes caractéristiques que nos mesures optiques pour pouvoir les comparer.

Les agrégats sont simulés par des pavages de Penrose du chapitre 1 sur lesquels ont été placés des billes de silice. Ces billes sont placées sur les vertex des pavages de Penrose d'itération 2,5 et 7 composés de respectivement 16, 72 et 476 sphères. Les sphères ont un diamètre de 591 nm et un indice de réfraction $n=1,495$. La source de lumière est une source monochromatique de longueur d'onde $\lambda=405\text{nm}$ comme notre diode laser. L'agrégat quasicristallin est placé dans le plan xOy et l'onde arrive en incidence normale selon l'axe z . La polarisation est linéaire et $\vec{E}_i = \vec{E}_x$.

Les résultats des simulations sont présentés sur la figure 11.

La première observation est que le nombre de pics de diffraction augmente avec le nombre d'itérations ce qui est tout à fait cohérent avec les calculs des FFT de la figure 15 du chapitre 1 et les observations du chapitre 2. En augmentant la taille d'une structure fractale ou auto-similaire, on augmente le nombre de sous-structures et on fait apparaître de nouvelles structures et par conséquent de nouveaux coefficients de Fourier.

La deuxième observation est que malgré le peu de sphères pour l'étape 2 de l'itération, on voit déjà apparaître 3 familles de coefficients. Ces coefficients sont communs aux trois étapes leurs intensités se renforcent avec le nombre d'itérations. On prend la première famille de points pour construire la base des vecteurs \vec{P}_n comme sur la figure 17⁹ du chapitre 1. Les deux autres familles en partant du centre ont alors les coordonnées suivantes : (0010-1) et (01100).

Enfin lorsque l'on compare les figures de diffraction obtenue par simulation (figure 11) et les figures de diffraction de nos mesures sur de vrais tapis de billes (figure 7 et 8), on note une grande similitude. Un grand nombre de points sont identiques et cette similitude augmente avec le nombre d'itérations. On remarque que les deux premières familles de coefficients en partant du centre sont identiques.

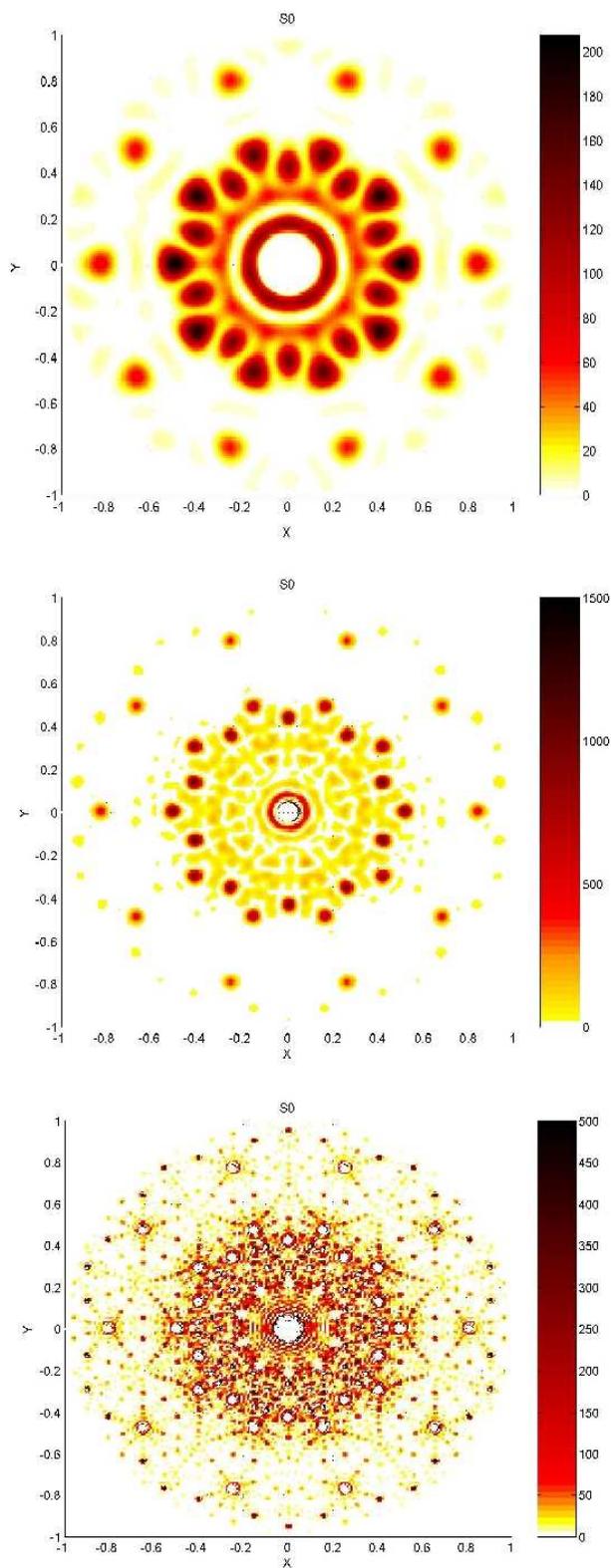


Figure 11. Diffractions perpendiculaires au plan des billes obtenues par simulation pour des pavages de Penrose composés de 16, 72 et 476 billes.

VI.4.2.b. Propagation dans le plan des billes.

Pour prouver la présence d'une BIP dans une telle structure, il faut étudier la propagation d'une onde électromagnétique dans le plan des billes. Les pavages utilisés ont des caractéristiques identiques, seule leur taille est réduite pour éviter des temps de calculs trop élevés. Dans les cas présentés ci-dessous, le faisceau du laser est parallèle au plan xOy . Pour étudier les propriétés d'isotropie de l'agrégat, le quasi-cristal est tourné d'un angle α par rapport à son centre, l'orientation du faisceau restant fixe. Cette rotation dans le plan a été originellement utilisée pour montrer la présence d'une BIP complète, c'est-à-dire une BIP dans toutes les directions. Pour des raisons de simplicité, les interactions entre le champ diffusé par les billes et le substrat n'ont pas été prises en compte, tout se passe comme si les billes « flottaient » dans l'air. Par contre les pertes de rayonnement dû à la diffusion des billes hors du plan sont directement prises en compte dans l'algorithme puisqu'il permet de calculer la distribution du champ rayonné à trois dimensions.

C'est en étudiant les propriétés de propagation en fonction de l'angle α que l'algorithme utilisé a montré ses faiblesses. Les intensités du champ transmises en fonction de l'angle α ne reflètent pas la symétrie de rotation du pavage comme cela devrait être le cas.

La figure 12 représente l'intensité du faisceau en sortie d'un pavage composé de 31 sphères en fonction de l'angle de rotation dans le plan. Ce que nous pouvons observer se sont deux séries de trois grands pics ayants des intensités identiques et deux séries de deux pics aux intensités plus faibles. Or pour une structure de symétrie 10, les intensités transmises devraient être identiques tous les $\pi/5$ rad.

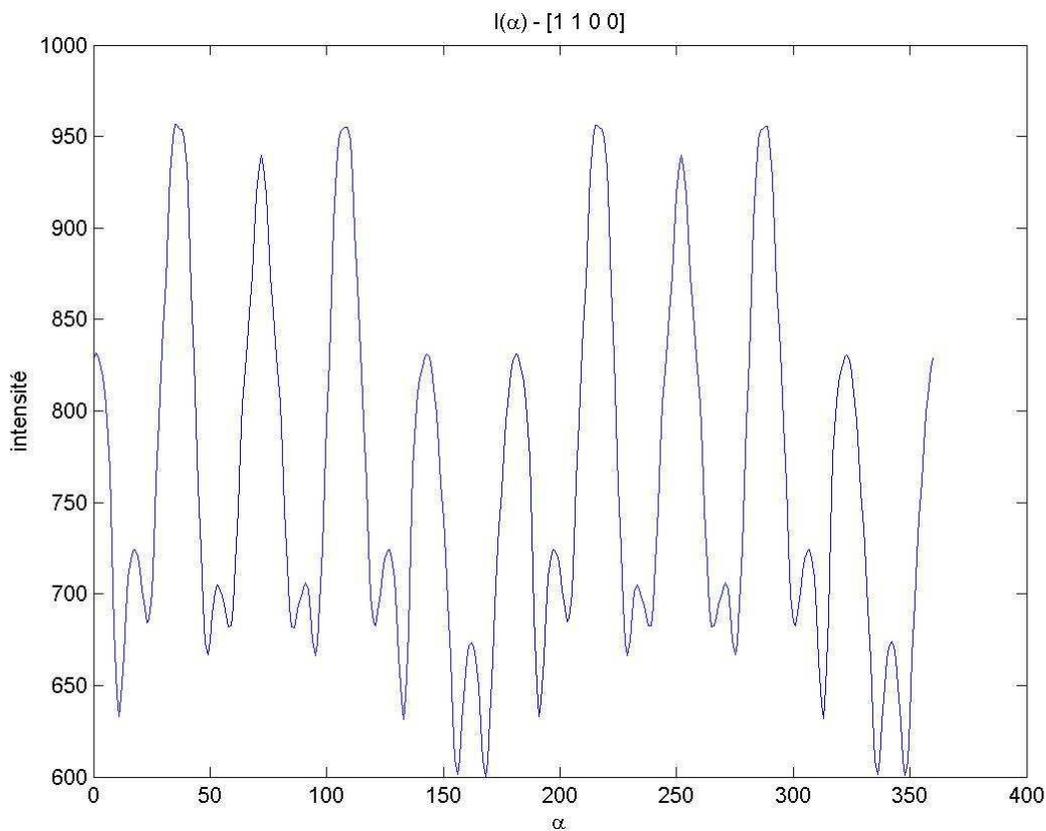


Figure 12. Variation de l'intensité lumineuse transmise à travers un pavage de Penrose composé de 31 billes en fonction de l'angle d'incidence du faisceau de lumière.

Les simulations effectuées par J.L. Guignot sur des pavages de tailles différentes ont montré que l'isotropie augmentait avec le nombre d'itération mais que les incohérences restaient toujours présentes. Les causes de ces incohérences restent inconnues pour l'instant. Les tests effectués sur le programme indiquent une divergence de l'algorithme avec les variations sur les positions des sphères. Ceci reste à être confirmé et corrigé. Quoiqu'il en soit les propriétés de transmission à angle constant ont été mises hors de causes.

J.L. Guignot a donc simulé la transmission en fonction de la longueur d'onde à travers l'agrégat à angle fixe pour une structure composée de 31 billes avec un angle $\alpha=18^\circ$. La longueur d'onde varie de 160 à 1160nm. La figure 13 montre la variation de l'intensité transmise en fonction de la longueur d'onde. On note deux comportements différents :

- Une divergence de l'intensité de 160nm à 350nm. Cette divergence est attribuée à une divergence de l'algorithme pour les petites longueurs d'onde : en faisant baisser la longueur d'onde, l'agrégat paraît alors plus grand et on dépasse la limite de stabilité de l'algorithme ($ka=100$).
- Une partie stable entre 350nm et 1160nm. On remarque dans ce domaine de longueur d'onde l'apparition de trois résonances pour 420nm, 550nm et 800nm. Entre ces trois pics se trouvent deux déplétions de l'intensité, pour 450nm et 620nm.

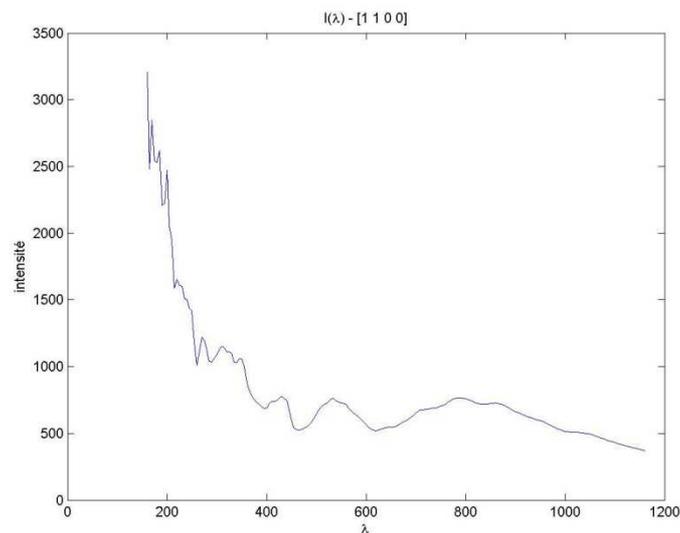


Figure 13. Variation de l'intensité transmise à travers un pavage de Penrose composé de 31 billes, en fonction de la longueur d'onde de la source de lumière.

Pour mieux observer cette dernière partie, on agrandit la partie comprise entre 350nm et 1160nm et on convertit les longueurs d'ondes en fréquence pour accentuer les pics. La figure 13 montre de nouveau ces deux zones de déplétion de l'intensité. Cette double déplétion dans l'intensité transmise a aussi été observée dans d'autres simulations comme le montre la figure 6¹⁰ du chapitre 2. Il y a donc des maxima et des minima de transmissions pour certaines gammes de fréquences donc la possibilité d'avoir une BIP puisque les deux caractéristiques sont directement reliées. La particularité de cette simulation est d'avoir été effectuée sur des sphères et non des cylindres infinis comme il est couramment fait dans la littérature pour éviter la diffusion de modes électromagnétiques hors du plan du quasi-cristal 2D. L'originalité de cette approche permet de prendre en compte les effets de diffusion hors du plan des billes et de montrer que nous obtenons tout de même une atténuation dans l'intensité de la transmission pour une certaine gamme de fréquence.

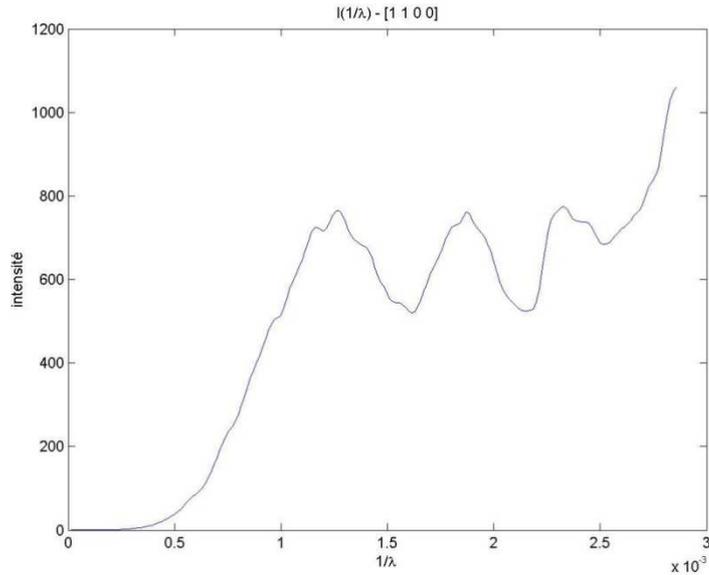


Figure 14. Variation de l'intensité transmise à travers un pavage de Penrose composé de 31 billes, en fonction de la fréquence de l'onde électromagnétique.

VI.5. Conclusions.

Dans ce chapitre nous avons présenté les résultats de nos mesures optiques effectuées sur nos empreintes avec et sans le dépôt des billes. La comparaison entre les figures de diffraction de l'empreinte seule et de l'empreinte avec les billes a révélé que le dépôt avait bien suivi l'empreinte comme nous le souhaitions. Malgré un taux de désordre encore important, les diagrammes de diffraction de nos dépôts montrent une structure quasi-cristalline cohérente comme l'indique la distribution et la forme des pics de diffraction.

La grande similitude entre les diagrammes de diffraction obtenus par mesure expérimentale et par simulation nous prouve encore une fois que nos billes se sont bien placées sur les sites de l'empreinte et que malgré un désordre inhérent à notre technique de dépôt, nous étions bien en présence d'une structure quasi-cristalline.

Les simulations de transmission d'une onde électromagnétique selon le plan de nos billes ont montré clairement une baisse de l'intensité transmise pour une certaine gamme de fréquences. Ces résultats doivent être néanmoins pris avec précaution car l'algorithme utilisé par J.L. Guignot et S. Lecler a montré des incohérences lors de l'étude de la transmission en fonction de l'angle de propagation. La seule et unique façon de démontrer la présence d'une BIP et de montrer si celle-ci est complète ou non, reste de mesurer la propagation d'une onde électromagnétique dans le plan de nos dépôts.

Ces résultats sont très encourageants pour la suite et permettent de définir une série d'expériences à effectuer pour mesurer l'effet d'une BIP dans nos tapis de billes. Nous présenterons une de ces expériences dans la conclusion générale qui suit.

-
- ¹ S. Lecler, Etude de la diffusion de la lumière par des particules sub-microniques. Thèse, LSP-ULP-Strasbourg, 2005.
- ² D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias, J.W. Cahn. *Phys. Rev. Lett.* **53**, 1951 (1984).
- ³ C. Janot. *Quasicrystals A Primer. Oxford University Press Inc., (New York) 1994.*
- ⁴ L. Radzihovsky, E. Frei and D.R. Nelson, *Phys. Rev. E* **63**, 031503 (2001).⁴
- ⁵ C.A. Murray and D.H. Van Winkle, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 1200 (1987).
- ⁶ Kane Yee, *IEEE Transactions on Antennas and Propagation* **14**, 302 (1966).
- ⁷ M.I. Mishchenko, J.W. Hovenier, L.D. Travis, *Light scattering by non spherical particles: theory, measurement and application.* Academic Press, San Diego (2000).
- ⁸ S. Lecler, Étude de la diffusion de la lumière par des particules sub-microniques. Thèse, LSP-ULP-Strasbourg, 2005.
- ⁹ M. A. Kaliteevski, S. Brand, R. A. Abram. *J. Phys.: Condens. Matter* **16** (2004) 1269-1278.
- ¹⁰ A. Della Villa, S. Enoch, G. Tayeb, V. Pierro, V. Galdi and F. Capolino, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 183903 (2005).

Conclusions et perspectives

La construction de cristaux photoniques par les techniques d'auto-assemblages se heurte à deux problèmes majeurs : anisotropie des structures modulant la propagation des ondes et rapport d'indice entre matière et vide inadapté car <2 .

L'objectif de ma thèse était d'élaborer des cristaux photoniques bidimensionnels par assemblage dirigé d'une monocouche de billes de silice adoptant une symétrie quasi-cristalline la plus isotrope possible. Le but ultime étant d'obtenir des cristaux photoniques à bandes interdites complètes : pour une gamme de fréquence donnée, il n'y a pas de propagation de la lumière possible et ce quelle que soit la direction et l'intensité du vecteur d'onde. Usant des moyens à disposition à l'IPCMS nous avons procédé par étapes successives au cours desquelles nous avons validé les procédés sur des modèles de symétries carrées et construit et mesuré les échantillons finaux de symétrie cinq. La première étape consiste à marquer un substrat d'empreintes, puis d'y déposer au cours de la deuxième étape des particules sphériques de silice, et enfin d'étudier les propriétés optiques de ces objets. Ce travail s'inscrit pleinement dans les champs thématiques de l'IPCMS en particulier en mettant en œuvre les techniques de lithographie électronique employées couramment pour la fabrication de nanostructures magnétiques et les techniques propres à l'optique non-linéaire. C'est la disponibilité de ces moyens à l'Institut qui m'ont permis de façonner ma thèse tout au long de ces trois années. Le manuscrit s'inscrit en trois grands chapitres expérimentaux : la lithographie électronique, l'assemblage par la technique du dip-coating et l'optique pour la diffraction. Ces chapitres sont accompagnés de parties introductives et bibliographiques sur l'état de l'art.

Après avoir introduit les principales caractéristiques des quasi-cristaux dans le premier chapitre et montré la richesse géométrique de ces structures, nous avons présenté dans une deuxième partie la notion de BIP et surtout de BIP complète. Nous montrons qu'il est très difficile d'obtenir des matériaux à BIP complète faciles à produire et ayant des caractéristiques physiques intéressantes comme la largeur de la BIP. Ces difficultés viennent principalement de deux facteurs : les matériaux utilisés pour élaborer ces matériaux et la géométrie des structures communément utilisées. Avec des matériaux à fort indice (GaAs) de réfraction on peut obtenir des BIP complètes avec des géométries usuelles mais alors il faut utiliser des techniques d'élaboration lourdes comme l'érosion chimique, le FIB. Avec des matériaux à faible indice de réfraction comme la silice il est possible d'élaborer de grandes structures photoniques par des méthodes d'auto-assemblage qui demandent moins de moyens mais le coût à payer est que le contraste d'indice est trop faible pour obtenir une BIP complète. Nous présentons dans ce chapitre les propriétés photoniques de nouvelles structures géométriques aux symétries apparemment improbables : les quasi-cristaux. Nous montrons que la perte de la symétrie de translation n'empêche pas la formation d'une BIP et qu'au contraire, la grande symétrie de rotation de ces structures peut permettre d'obtenir des BIP complètes malgré un faible contraste d'indice de réfraction entre les matériaux constituant.

Cette constatation nous amène donc dans un chapitre intermédiaire à présenter une méthode utilisant l'approche Top-Down par la lithographie électronique pour marquer des empreintes et l'approche Bottom-Up par le dip-coating pour diriger nos assemblages de billes. Nous y apportons les justifications à notre démarche en montrant qu'il est nécessaire d'imposer une géométrie de départ pour y faire croître des assemblages de billes avec une symétrie autre que la symétrie hexagonale. Cette géométrie est énergétiquement la plus stable. Il est donc utile de disposer d'un potentiel externe possédant la symétrie voulue pour modifier cet équilibre naturel et ainsi de guider l'assemblage des billes.

Après avoir présenté notre démarche, nous montrons les résultats de nos travaux pour obtenir les empreintes optimales par la lithographie directe. Nous y présentons les principaux aspects de la lithographie électronique : du fonctionnement du microscope à balayage électronique aux interactions des électrons avec le précurseur. Nous en dégagons les principaux paramètres que nous avons utilisés pour optimiser la qualité de nos empreintes : la dose électronique et l'épaisseur du précurseur sur le substrat. Nous présentons les différentes géométries lithographiées : les réseaux carrés comme structure d'essai, les pavages de Penrose avec géodésiques et multi-grilles et les alvéoles pour faire des pavages d'Archimède. Nous étudions deux types de précurseurs différents le précurseur pour la lithographie directe sans masque développé par RBnano et le HSQ de Dow Corning Inc. Le précurseur HSQ donnant les meilleurs résultats nous l'avons ensuite employé tout au long de ma thèse. Avec l'arrivée d'un nouveau dispositif de lithographie nous avons pu élargir la taille des empreintes et produire des empreintes de symétrie cinq dites de Penrose de $500 \times 500 \mu\text{m}^2$ facilement exploitables pour les mesures optiques.

Cette maîtrise des techniques de lithographie nous a permis la production d'empreintes d'essais de symétrie carrée avec lesquelles nous avons pu étudier les mécanismes d'auto-assemblage et d'assemblage dirigé. Nous montrons premièrement que quelle que soit les dispositifs d'extraction, deux zones de croissance sont observées avec des dynamiques distinctes. Une première zone où la croissance dépend du sens d'extraction du substrat et une deuxième zone de croissance homogène. Nous montrons la dépendance linéaire de la densité de bille sur le substrat en fonction de la vitesse d'extraction.

Nous étudions ensuite les dépôts de billes sur les empreintes et montrons en faisant l'analogie avec la croissance de monocouches atomiques en épitaxie par jet moléculaire, que la croissance des dépôts suivait un processus de croissance homogène par nucléation à partir de germes se fixant sur l'empreinte au cours du processus. Nous montrons que la qualité des dépôts est directement liée à la qualité de gravure des empreintes (hauteurs, effets de proximité comme les culs de bouteille). Et que la cohérence de ces assemblages est fonction des caractéristiques morphologiques.

Nous montrons que cette technique permet d'obtenir des dépôts présentant des symétries quasi-cristallines de bonne qualité. Nous présentons l'évolution de nos monocouches quasi-cristallines en fonction des caractéristiques géométriques de l'empreinte. Nous voyons que les structures ayant la meilleure cohésion s'assemblent sur les empreintes de type multigrilles. Cependant, nous soulignons les limites de notre méthode. En effet, ne pouvant contrôler l'évaporation du film liquidien nous montrons que des variations importantes dans la distribution des billes étaient inhérentes au procédé d'extraction. Ces variations entachent la qualité de nos assemblages.

Le dernier chapitre vient clore cette thèse par des mesures de diffractions optiques prouvant qu'il est possible d'obtenir de larges assemblages de billes de silice avec une symétrie d'ordre 10 et 5 comme les pavages de Penrose. Ces mesures mettent en évidence la contribution décisive des agencements de billes imprimant au faisceau lumineux test une structure diffractive analogue à celle des alliages quasi-cristallins. Nous terminons ce chapitre par une discussion sur la possibilité pour une telle structure d'avoir des BIP en comparant nos figures de diffraction avec celles obtenues par simulations informatiques. Ces simulations donnent une construction tridimensionnelle des propriétés de transmission d'une onde électromagnétique et nous permettent de relier les observations en incidence normale que nous savons réaliser avec les propriétés en incidence plane qui est l'étape future de ce travail. Les simulations montrent la présence de deux extinctions dans les intensités transmises en fonction de la fréquence de l'onde incidente. Ces observations sont encourageantes et nous

laissent supposer la présence de BIPs autour de ces fréquences. Il reste néanmoins indispensable de valider des simulations par des mesures de propagation dans le plan des billes.

Devant l'impossibilité de procéder directement à de telles mesures à l'IPCMS nous proposons ici une méthode simple qui a déjà été utilisée dans la littérature¹ pour prouver la présence d'une BIP dans nos tapis de billes quasi-cristallins. Cette méthode déjà employée sur des monocouches hexagonales, est une technique de DFG (driven feedback gain) consistant à étudier dynamiquement le gain des cavités formées par les billes.

Pour fabriquer une cavité résonnante, disons pour simplifier, un laser, il est nécessaire de réunir les trois conditions suivantes :

- Un matériau où l'on puisse réaliser une inversion de population.
- Un matériau ayant un gain suffisant de telle manière qu'un photon émis par émission spontanée par un atome ou une molécule puisse stimuler à son tour l'émission de plusieurs autres photons et ainsi de suite pour obtenir une onde cohérente et intense.
- Une rétroaction souvent assurée par une cavité qui fonctionne à la manière d'une cavité Fabry-Perrot. L'émission des photons se fait selon les modes de cette cavité.

Nous avons vu au premier chapitre que l'ouverture des bandes photoniques est due aux ondes stationnaires qui apparaissent dans le matériau pour des valeurs du vecteur d'onde de l'onde incidente proches du bord de la zone de Brillouin (ZB), pour lesquelles la dispersion est nulle. C'est cette particularité d'avoir des ondes stationnaires en bordure de bande interdite qui a poussé un bon nombre de personnes à développer des lasers avec des cristaux photoniques^{2,3,4}. Le principe : on dépose sur un cristal photonique un matériau luminescent dont la particularité est de pouvoir émettre de la lumière par émission stimulée comme les colorants (Rhodamine...). On choisit un colorant absorbant la lumière dans une gamme de fréquence en dehors des BIPs et qui réémet près de la BIP. On pompe optiquement le colorant avec un laser approprié. On s'attend donc qu'il y ait un effet laser si le cristal possède une BIP qui assurera la rétroaction. Les modes lasers s'échappant du cristal 2D perpendiculairement au plan du cristal (la BIP interdit à ces modes de se déplacer dans le plan du cristal, ils s'échappent donc perpendiculairement au plan du cristal), devraient refléter la symétrie du cristal photonique comme le montre l'expérience de M. Notomi *et al*¹.

¹ M. Notomi, H. Suzuki, T. Tamamura and K. Edagawa, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 123906 (2004).

² J.D. Joannopoulos, P.R. Villeneuve and S. Fan, *Nature* **386**, 143 (1997).

³ S. Noda *et al*, *Science* **293**, 1123 (2001).

⁴ M. Notomi, H. Suzuki, T. Tamamura and K. Edagawa, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 1325 (2001).

Appendices

Appendice A

Génération des pavages avec Mathematica

A.1. Introduction.

Nous donnons ici les programmes utilisés sur Mathematica¹ pour générer les pavages de Penrose, d'Archimède et les pavages hexagonaux. Ces programmes utilisent tous la même structure : on itère un ensemble de règles sur un ensemble d'éléments (triangles, voir chapitre 1). L'opérateur d'inflation (Deflate) génère à chaque itération les nouveaux éléments du pavage à partir d'éléments de départ (voir aussi chapitre 1). Le programme trace ensuite ces éléments suivant le nombre d'itérations et selon une structure que nous désignons par le nom de sun (soleil en anglais) qui est composé par les éléments de base disposées en cercles et liés par leurs sommets (voir chapitre 1).

A.2. Programmes.

A.2.1. Définition des constantes.

Penrose :

```
C1=N[GoldenRatio-1]  
C2=N[2-GoldenRatio]
```

Archimède et pavages hexagonaux:

```
C0=N[Sqrt[3]/(1+Sqrt[3])]  
C1=N[1/2]  
C2=N[1-C0]
```

A.2.2. Opérateur d'inflation.

Penrose:

```
Deflate[c[x_, y_, z_]]=With[{d=(C1 z+C2 y)}, {c[z, x, d], o[y, d, x]}]
```

```

Deflate[o[x_, y_, z_]] = With[{d=(C1 x+C2 z), e=(C1 y+C2 z)}, {o[z, e, d], o[y, d, x],
c[y, d, e]}]
Deflate[o[x_, y_, z_]] = With[{d=(C2 x+C1 z), e=(C1 y+C2 x)}, {p[z, d, y], p[d, e, x],
c[y, d, e]}]

```

Archimède et pavages hexagonaux:

```

Deflate[a[x_, y_, z_]] = With[{i=C1 (x + y), j=C1 (x + z), k=C1 (y + z)}, {a[i, j, x], a[z,
j, k], a[i, y, k], a[k, j, i]}]

```

Commun:

```

Deflate[x_List] = Apply[Join, Deflate /@ x]
Deflate[x_, n_] = Nest[Defalte, x, n]

```

A.2.3. Définition des éléments de départ et du « soleil ».

Penrose :

```

AcuteTriangle = c[{0, 0}, {GoldenRatio Cos[72 Degree], GoldenRatio Sin[72
Degree]}, {1, 0}]
ObtuseTriangle = o[{1, 0}, {C1 Cos[36 Degree], C1 Sin[36 Degree]}, {0, 0}]

```

```

Sun = Module[{i},
Flatten[Table[{c[{Cos[72 i Degree], Sin[72 i Degree]}, {0, 0}, {Cos[(36 + 72 i)
Degree], Sin[(36 + 72 i) Degree]}], c[{Cos[72 i Degree], Sin[72 i Degree]}, {0, 0},
{Cos[(-36 + 72 i) Degree], Sin[(-36 + 72 i) Degree]}]}], {i, 0, 4}]
//N]

```

Archimède et pavages hexagonaux:

```

AcuteTriangle = a[{0, 0}, {Cos[60 Degree], Sin[60 Degree]}, {1, 0}]

```

```

Sun = Module[{i},
Flatten[Table[{a[{Cos[60 i Degree], Sin[60 i Degree]}, {0, 0}, {Cos[(60 + 60 i)
Degree], Sin[(60 + 60 i) Degree]}], a[{Cos[60 i Degree], Sin[60 i Degree]}, {0, 0},
{Cos[(-60 + 60 i) Degree], Sin[(-60 + 60 i) Degree]}]}], {i, 0, 4}]
//N]

```

A.2.4. Affichage des pavages.

Penrose:

```

LineGraph1[t_] = Show[Graphics[t /. {c[x_, y_, z_] := cgraph[x, y, z], p[x_, y_, z_] :=
pgraph[x, y, z], o[x_, y_, z_] := ograph[x, y, z]}], AspectRatio -> Automatic]
pgraph[x_, y_, z_] = Line[{x, y, z}]

```

```
ograph[x_, y_, z_] = Line[{x, y, z}]  
cgraph[x_, y_, z_] = Line[{x, y, z}]
```

Pavages hexagonaux :

```
LineGraph1[t_] = Show[Graphics[t /. {a[x_, y_, z_] := agraph[x, y, z]}] AspectRatio -  
> Automatic]  
agraph[x_, y_, z_] = Line[{x, y, z}]
```

Archimède :

```
LineGraph1[t_] = Show[Graphics[t /. {a[x_, y_, z_] := agraph[x, y, z]}] AspectRatio -  
> Automatic]  
agraph[x_, y_, z_] = With[{f = C2 y + C0 x, g = C0 z + C2 y}, {Point[f], Point[g],  
Point[y]}]
```

¹ Wolfram Research, Inc., Mathematica, Version 5.0, Champaign, IL, 2003.

Appendice B

Analyse d'image

B.1. Introduction.

Nous utilisons le logiciel Image J pour traiter les images prises en microscopie optique et électronique. Ce logiciel a été originellement développé pour traiter l'imagerie médicale. Nous avons décidé de traiter nos données avec ce logiciel car celui-ci est gratuit et un grand nombre de routines dites plug-ins sont accessibles sur internet. Ces plug-ins permettent d'étendre les fonctions d'ImageJ.

B.2. Traitement des images.

B.2.1. Seuillage des images et densité.

Les images prises en microscopie sont en format Bitmap ou JPEG couleur. Les images sont transformées en images niveau de gris 8bits (256 niveaux de gris). On augmente le contraste entre les parties claires et les parties sombres. La figure 1 à gauche montre une image MEB en 8-bits 512x512 pixels prise sur un assemblage de billes de silice de $596 \pm 54 \text{ nm}$ sur une empreinte de symétrie carrée. Le haut des billes est soumis à un éclairage plus élevé du faisceau électronique et donc par conséquent apparaît plus clair sur l'image. Le substrat étant moins exposé au faisceau apparaît de façon plus sombre. Pour séparer les billes du substrat nous ne sélectionnons que les zones les plus claires de l'image à l'aide de la fonction de seuillage d'ImageJ (Threshold). L'image qui en résulte est une image binaire en noir et blanc comme le montre l'image à droite de la figure 1. Les billes apparaissent au premier plan en noir sur fond blanc. L'empreinte a été totalement effacée de l'image.

La fonction d'analyse des particules (Analyse particles) permet de compter le nombre de points noirs sur l'image. Cette image comporte 2388 billes sur une surface totale de $30 \times 30 \mu\text{m}^2$. La projection des billes sur le plan est un disque de diamètre 596 nm et d'aire $0,27 \mu\text{m}^2$. La densité de billes est donnée par :

$$(\text{surface pour chaque bille}) \times (\text{nombre de billes}) / (\text{Surface de l'image}).$$

La densité de bille pour cette image est donc de 0,71

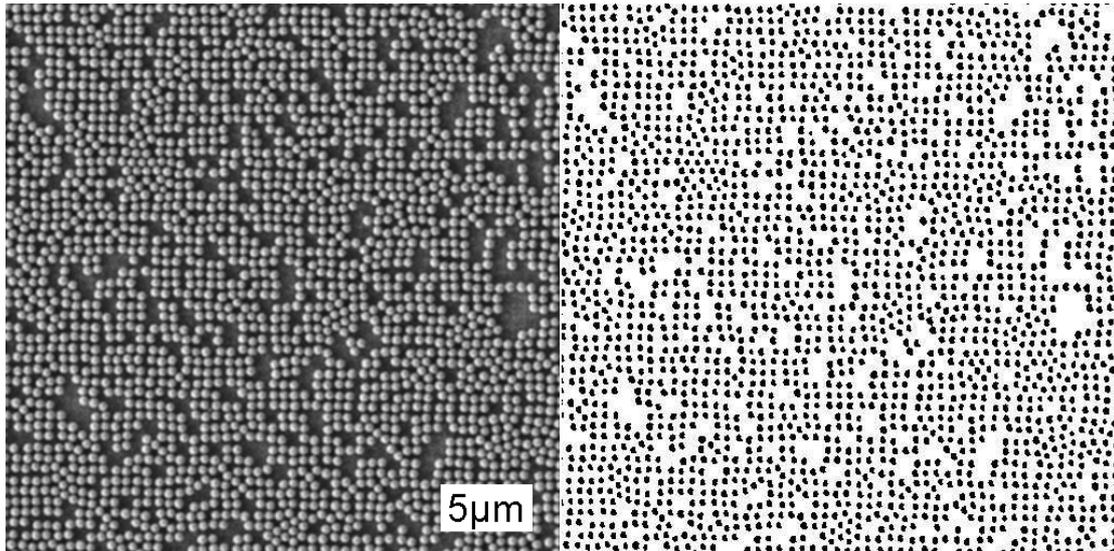


Figure1. **A gauche** : image MEB d'un assemblage de billes sur une empreinte de symétrie carrée. **A droite** : image seuillée.

B.2.2. Dimension fractale.

La fonction « Fractal box count » permet de déterminer la dimension fractale de l'assemblage. Le logiciel compte le nombre de billes dans des « boîtes » de taille $2^n \times 2^n$ pixels allant de 2×2 pixels à 512×512 pixels. Le logiciel trace un graphe du logarithme du nombre de billes en fonction du logarithme de l'aire des boîtes. La pente de la courbe donne la dimension fractale. La relation suivante donne la dimension fractale :

$$d_f = - \frac{\log (N/\text{boîtes})}{\log (\text{aire des boîtes})}$$

La dimension fractale pour la figure 1 est de 1,83. Pour nos tapis de billes, la dimension fractale s'échelonne de 1 à 2 en fonction du taux de remplissage, du nombre de lacunes et de la taille des agrégats. Cette dimension s'approche de 2, c'est-à-dire de la dimension du plan, pour une surface parfaitement remplie.

B.2.3. La transformée de Fourier rapide (FFT).

Les images sont pixélisées et donc par conséquent Image J calcule une transformation de Fourier discrète à partir d'une transformation de Hartley.

Soit a_n une fonction 1D réelle discrète représentant l'image pixélisée. La transformation de Fourier est donnée par la formule suivante :

$$a_k = F[a_n] = \sum_{n=0}^{N-1} a_n e^{-ink/N}$$

La fonction a_k est complexe et N le nombre de pixels. Calculer directement une fonction complexe est difficile, l'algorithme passe d'abord par une transformation réelle, la transformation de Hartley défini par :

$$H[a_n] = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{n=0}^{N-1} a_n \left[\cos\left(\frac{kn}{N}\right) - \sin\left(\frac{kn}{N}\right) \right]$$

Cette transformée est reliée à la transformée de Fourier par la relation suivante :

$$H[a_n] = \text{Re}F[a_n] - \text{Im}F[a_n]$$

On peut démontrer que l'on passe d'une transformée à l'autre en utilisant une matrice de passage \mathbf{T} :

$$F = \mathbf{T}^{-1} \mathbf{H} \mathbf{T}$$

Avec :

$$\mathbf{T} = \begin{bmatrix} 1 + i & 1 - i \\ 1 - i & 1 + i \end{bmatrix}$$

La figure 2 montre la FFT calculée à partir de la figure 1. L'image est donnée en coordonnées polaires et les unités sont en degrés pour les angles et en pixels/cycles pour le rayon. Elle nous donne en une seule image toute l'information sur la symétrie de l'assemblage. Ici nous avons une symétrie carrée.

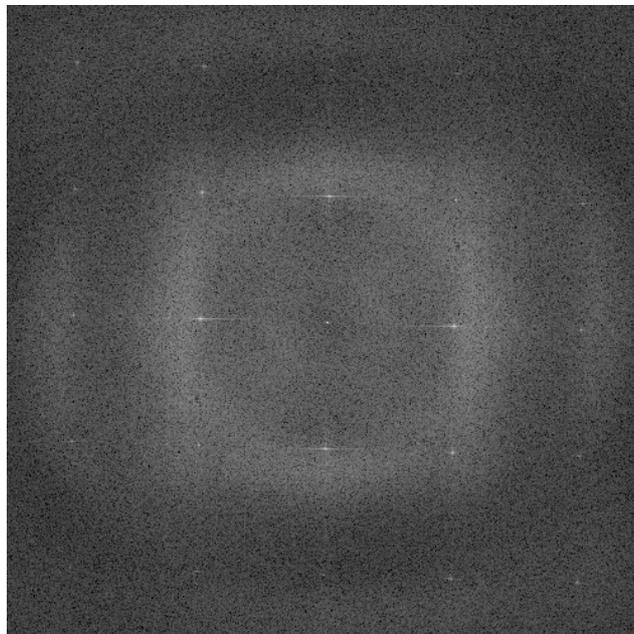


Figure 2. Image FFT calculée à partir de l'image gauche de la figure 1

B.2.4. L'auto-corrélation et la fonction de distribution radiale (RDF).

Pour une fonction discrète a_n 1D, l'auto-corrélation est définie par la relation suivante :

$$AC(j) = \sum_{n=0}^{N-1} (a_n - \langle a_n \rangle)(a_{n-j} - \langle a_n \rangle)$$

Où $\langle a_n \rangle$ représente la valeur moyenne de la quantité a_n et N le nombre de pixels. La fonction $(a_n - \langle a_n \rangle)$ représente la variation de a_n par rapport à la valeur moyenne des valeurs de gris 8 bits de l'image. La fonction précédente n'est autre que la convolution de la quantité $(a_n - \langle a_n \rangle)$ par elle-même. Image J calcule cette convolution en utilisant le théorème de Wiener-Khintchin qui dit que le produit de la transformée de Fourier $F[a_n]$ par son conjugué $F^*[a_n]$ est égale à la transformation de Fourier de la convolution $F[AC]$:

$$F[a_n] \cdot F^*[a_n] = F[AC]$$

Image J donne une image dans l'espace des configurations de la même dimension que l'image de base et avec les mêmes unités (pixels, nm...). La figure 3 montre une 2DAC calculée à partir de l'image de gauche de la figure 1.

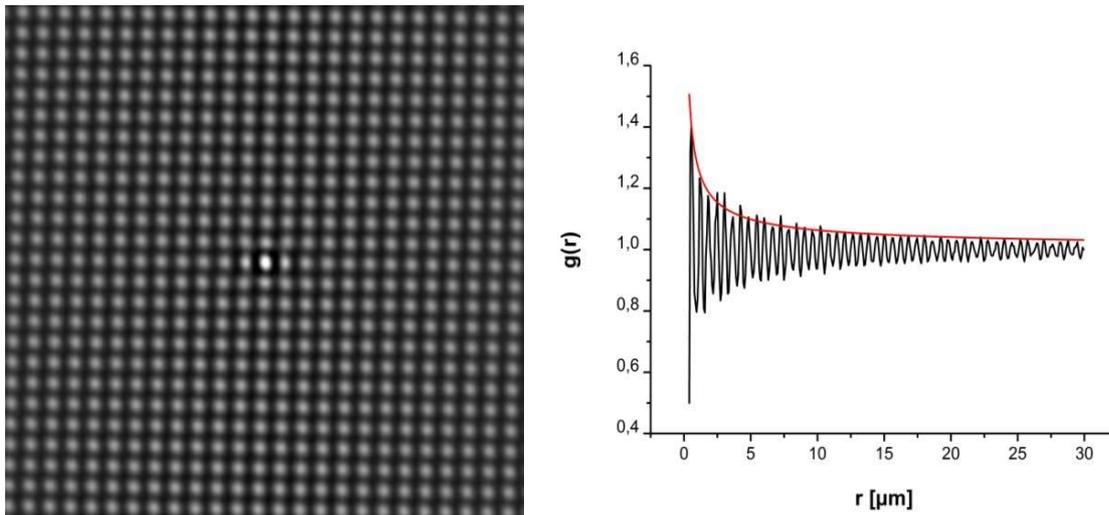


Figure 3. **A gauche** : Image d'une 2DAC calculée à partir de la figure 1. **A droite** : RDF correspondante.

La fonction de distribution radiale est calculée en utilisant un plugin téléchargé sur le site d'ImageJ (<http://rsb.info.nih.gov/ij/>). On définit une zone de sélection circulaire de rayon R centrée sur le centre de la 2DAC qui est désigné comme l'origine O. Le plugin effectue une sommation normalisée des valeurs des niveaux de gris des pixels se trouvant sur le périmètre d'un cercle de rayon r et de centre O. Le logiciel effectue alors la même opération pour r variant de 0 à R. On obtient un profil radial en fonction du rayon comme la courbe à droite de

la figure 3. Les ajustements de ces fonctions sont effectués à l'aide du logiciel Origin. Les fonctions d'ajustements utilisées sont :

- pour les décroissances en loi de puissance :

$$g(r) = g_0 + A|r - r_0|^\zeta$$

Où g_0 est un paramètre ajustant la courbe selon les ordonnées. On fixe cette fonction à 1 car pour r tendant vers l'infini, $g(r)$ doit tendre vers 1 (voir chapitre 1 et 3). r_0 donne le point d'origine de la courbe nous le fixons à 0. A donne l'amplitude de la courbe et ζ l'exposant définissant la décroissance de la courbe.

- pour les décroissances exponentielles :

$$g(r) = g_0 + Ae^{-r/\xi}$$

Les paramètres g_0 , A définissent respectivement l'ordonnée à longue distance et l'amplitude de la courbe. Le paramètre ξ donne la longueur de corrélation, c'est à dire la distance de relaxation de la structure.

B.2.5. Le programme de reconnaissance du nombre de proches voisins.

Ce programme a été développé pour déterminer le nombre de proches voisins pour chacune des billes de l'assemblage.

Dans un premier temps, le programme détermine la position des billes (X , Y en pixels) et les rentrent dans un tableau (Result). Puis pour chaque entrée du tableau, le programme crée une zone de sélection de diamètre d centrée en (X , Y) et compte le nombre de billes dans cette zone et entre les informations dans une deuxième partie du tableau. La difficulté est de trouver une bonne valeur du paramètre d . Un paramètre d trop grand comptabilisera les billes secondes proches voisines, un paramètre trop petit et toutes les billes proches voisines ne seront pas présent en compte. De plus il est nécessaire de prendre en compte la variation naturelle des diamètres des billes. Pour prendre en compte tous ces paramètres, nous avons déterminé sur des exemples d'assemblages générés par Mathematica et réels que la meilleure façon de procéder est de prendre la distance entre le centre de la 2DAC et les proches voisins à la mi-hauteur (externe) du pic pour prendre en compte les variations statistiques comme le montre le cercle de la figure 3. Le tableau donne alors la position de chaque bille, le nombre de proches voisins et les coordonnées de ces proches voisins. Enfin le programme donne en sortie une image où les billes sont coloriées en niveau de gris. La valeur de gris est donnée par :

$$(Nombre\ de\ proches\ voisins) \times 20$$

Par exemple une bille entourée de 5 billes aura un niveau de gris de 100.

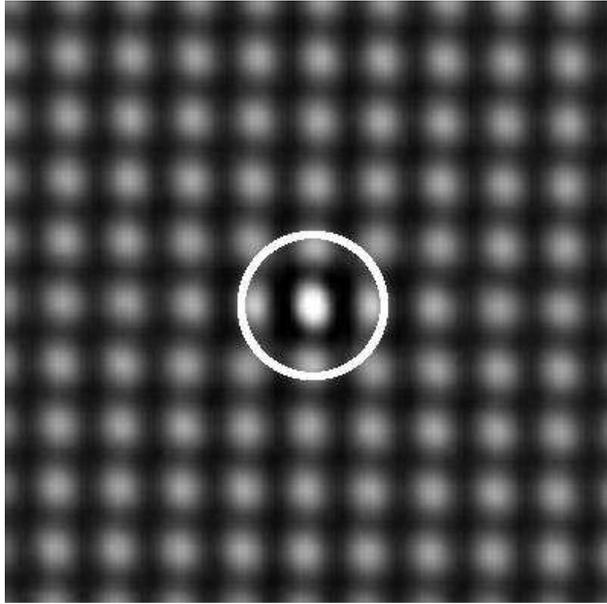


Figure 3. Agrandissement de la 2DAC de la figure 2. Le cercle blanc centré sur le pic central de l'image coupe les premiers voisins à mi-hauteur.

La figure 4 en haut à gauche donne l'image de la figure 1 colorisée par notre programme. Nous utilisons ensuite le système de seuillage pour séparer les billes en environnement lacunaire (en haut à droite), les billes de symétrie carré (en bas à gauche) et de symétrie hexagonales (en bas à droite).

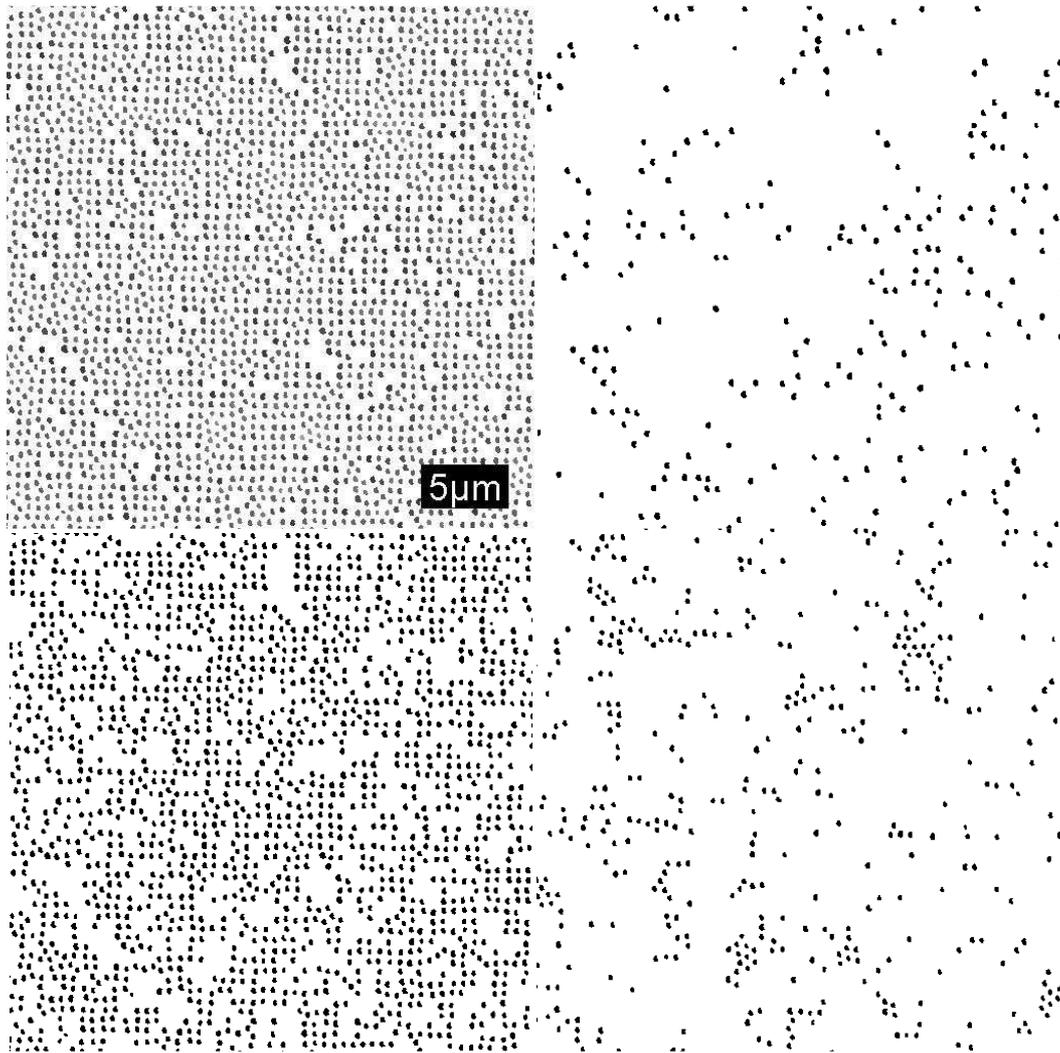


Figure 4. **En haut à gauche** : image en niveaux de gris. **En haut à droite** : Billes en environnement lacunaire. **En bas à gauche** : agrégats de symétrie carrée. **En bas à droite** : agrégats de symétrie hexagonale.

```

n=getTitle();
run("Duplicate...", "title=copy");
run("Tile");
selectWindow(n)
//// erosion
run("Set Measurements...", "area mean centroid");
run("Analyze Particles...", "display clear record");
setForegroundColor(0, 0, 0);
setBackground(255, 255, 255);
object=nResults;
for (i=0; i<object; i++) {
  x = getResult('XStart', i);
  y = getResult('YStart', i);
}

```

Collecte les coordonnées des billes

Cette boucle remplace les billes par des pixels noirs sur une nouvelle image.

```

doWand(x, y);
run("Clear");
x = getResult('X', i);
y = getResult('Y', i);
drawLine(x, y, x, y);
}
run("Select None");

nom=getTitle();
for (i=0; i<object; i++) { Cette boucle compte le nombre de proches voisins de chaque bille.
  x = getResult('X', i);
  y = getResult('Y', i);
  d = 54; Définit le diamètre de la zone de sélection.
  makeOval((x-d/2),(y-d/2),d,d); Construit la zone de sélection pour chaque bille.
  getRawStatistics(n,m,min,max,std,hist);
  setResult("Score"+d, i ,hist[0]);
  run("Analyze Particles...", "display record");
  for (j=0; j<hist[0]; j++){
    setResult("voisinage",(nResults-hist[0]+j),i+1); Inscrit les données des proches voisins
 dans un tableau.
  }
  selectWindow("copy");
  doWand(x, y);
  setColor(hist[0]*20); Colorie les billes en niveaux de gris en fonction du nombre de proches
 voisins.
  fill();
  selectWindow(nom);
}
updateResults();

```

Appendice C

Microscopie Électronique à Balayage (MEB)

C.1. Caractérisation par microscopie à balayage.

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 réémission 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 rétrodiffusés 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.

C.1.1. 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 50eV. 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.

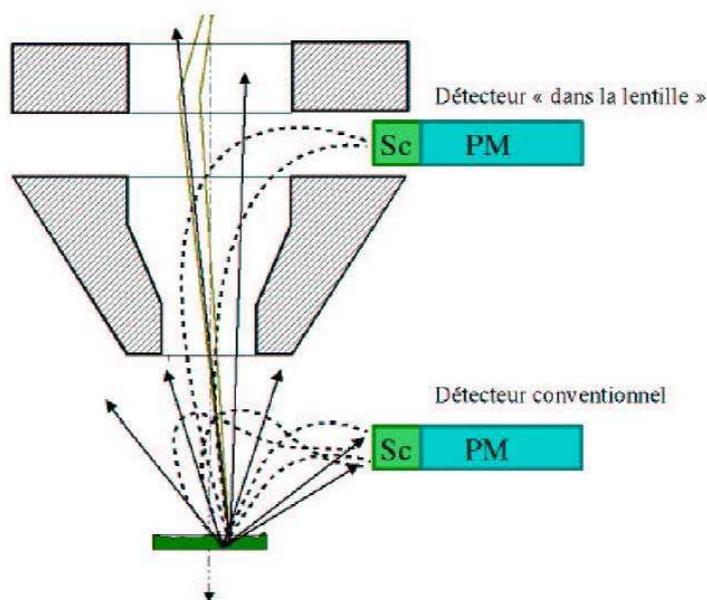


Figure 1. Schéma illustrant les détecteurs du MEB, les électrons secondaire (----) et les électrons rétrodiffusés (—).

C.1.2. Les électrons rétrodiffusés.

Les électrons rétrodiffusés 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 diffusés dans toutes les directions avec une faible perte d'énergie.

Du fait de leur forte énergie, les électrons rétrodiffusés 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 rétrodiffusés croît avec le numéro atomique des atomes constitutifs de la cible.

C.1.3. Les Rayons 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.

C.2. Dispositif de lithographie électronique.

Les dispositifs de lithographie électroniques sont constitués en générale de façon identique (voir figure 2) : après le canon à électrons et avant la partie optique du microscope, est placé un extincteur de faisceau (BB, Beam Blanker en anglais) commandé par ordinateur. Ce dispositif est composé de deux plaques disposées de part et d'autre de l'axe optique de la colonne. Selon le motif à marquer, le BB laisse passer ou bien coupe le faisceau d'électrons en appliquant une tension entre les deux plaques métalliques déflectrices. Le faisceau est alors dévié de l'axe optique de la colonne et ne touche plus l'échantillon.

Le logiciel Raith Lithography contrôle le BB et les déflecteurs placés à la fin de la colonne du microscope. Ce logiciel pilote ces deux éléments afin de marquer le précurseur selon le motif choisit. Les fichiers avec les motifs à graver sont soit préparés à l'avance par Mathematica et convertis en format eps (ou tout autre format vectoriel pour limiter les effets de pixellisation) ou sont directement générés dans l'interface graphique du logiciel. Le type de marquage, single pixel line ou bien par spot (voir chapitre 3), les paramètres de lithographie (doses électroniques, tension d'accélération du faisceau, courant à la surface de l'échantillon, et surface de chaque spot) sont entrés dans une interface de contrôle du MEB.

Les deux MEB utilisés se différencient par le mode production des électrons. L'ancien *Jeol* 840 utilisait une cathode en tungstène chauffée. Les fluctuations en énergie sont de l'ordre de l'eV. Le faisceau est coupé après chaque utilisation ce qui augmente les effets de variations dans la densité en électron du faisceau.

Le nouveau MEB Zeiss SUPRA40 équipé d'une colonne GEMINI utilise une cathode à effet de champ pour produire le flux d'électrons. Cette technologie donne un faisceau plus stable en énergie : les fluctuations en énergie sont ici de l'ordre de 0,1eV seulement. De plus la cathode est active en permanence ce qui permet d'obtenir un faisceau dont les fluctuations en densité d'électrons sont minimisées.

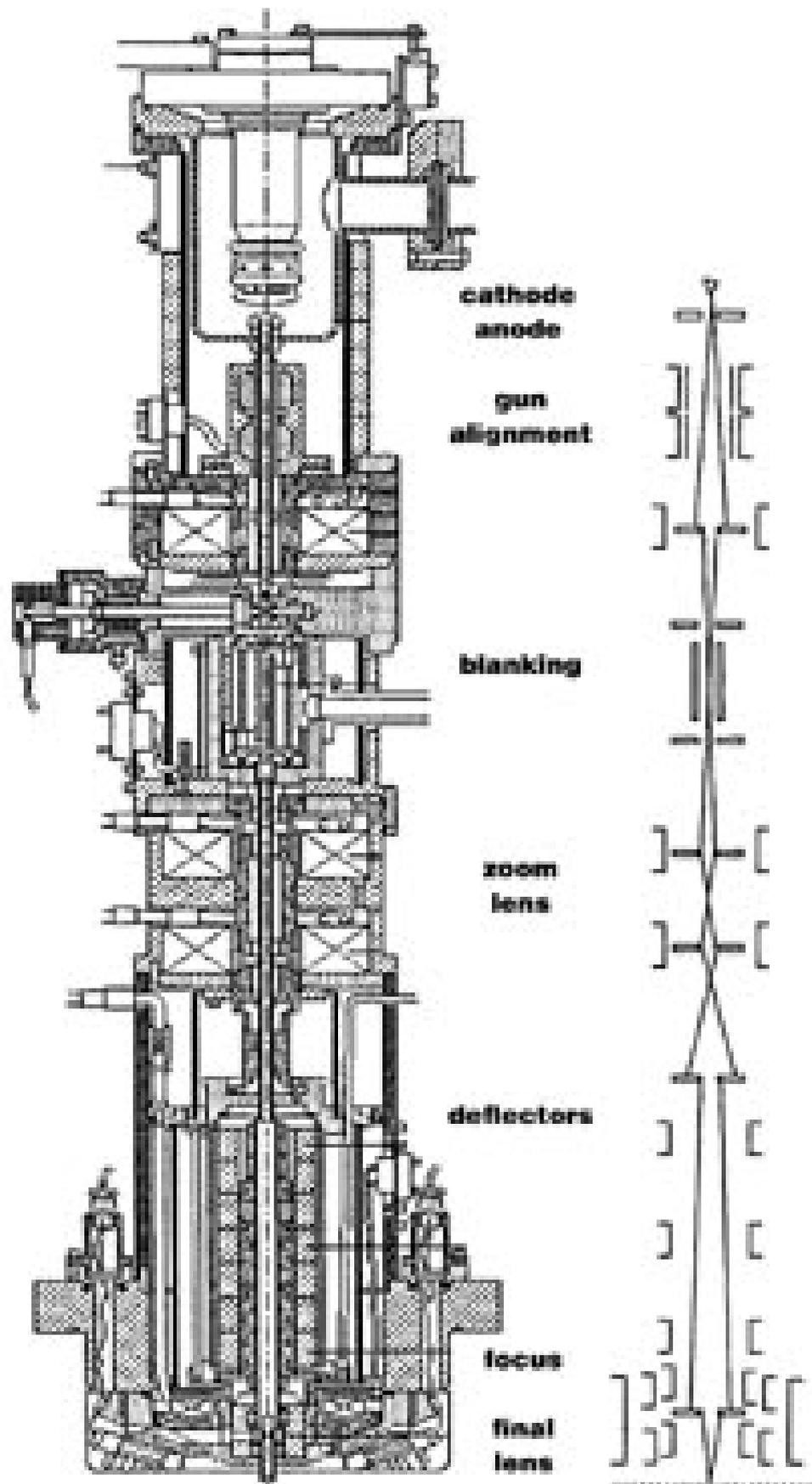


Figure 2. Schéma d'une colonne de microscope à balayage utilisé pour la lithographie électronique.

Appendice D

Préparation des billes de silice

Nous avons utilisé la méthode de production de billes de silice par procédé sol-gel développée au sein du GMI à l'IPCMS et par Rodrigue MAFOUNA¹.

En s'inspirant du procédé *Stöber*², 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 varient au cours des préparations.

Les préparations se déroulent de la manière suivante. Dans la première étape, les réactifs sont 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 sont 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.

Les solvants sont ensuite évaporés et les billes sont dispersées dans de l'eau ultra pure.

Nous avons modifié les concentrations en *TEOS* et la température pour influencer sur le diamètre des billes comme le montre la figure 1¹.

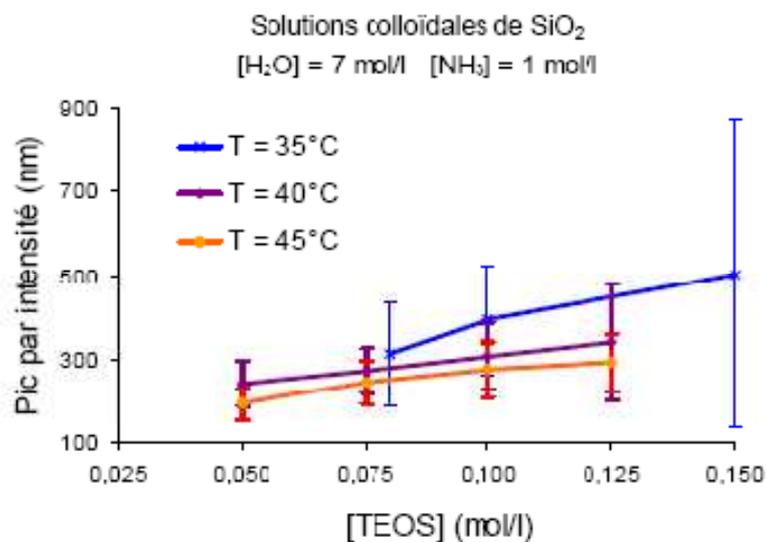


Figure 1. Taille des billes de silice en fonction de la concentration en TEOS et de la température.

Les suspensions de billes sont ensuite caractérisées par spectroscopie à corrélations de photons (Zetasizer Nano ZS de Malvern qui) nous donne la distribution en taille et le potentiel zêta (voir appendice E).

Le tableau ci-dessous donne la taille moyenne des billes et les largeurs à mi-hauteur (LMH) des distributions pour les principales suspensions utilisées.

Suspension	Diamètre moyen (nm)	LMH (nm)	Potentiel zêta (mV)	LMH (mV)
Sto221105	535	108	-59	18
Sto161105B	596	108	-60	17
Sto161105A	245	58	-53	21

¹ R.R. Mafouana, Elaboration des matériaux à bande interdite photonique, *thèse de L'Université Louis Pasteur de Strasbourg, France* (2006).

² W. Stöber, A Fink et E Bohn. *J. Colloid. Interface Sci.* **26**, 62 (1968).

Appendice E

Granulométrie et zétamétrie

E.1. Granulométrie.

Les solutions colloïdales de silice obtenues ont été caractérisées par Spectroscopie à Corrélation de Photon. Pour cela nous avons utilisé un granulomètre *Zetasizer Nano ZS* 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 120° 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 120° 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.

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r_H}$$

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. 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.

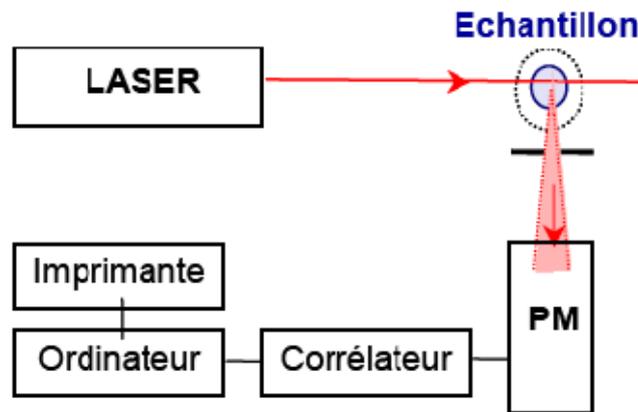


Figure 1. Schéma du principe du granulomètre.

E.2. 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. 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 :

$$\vec{V} = \frac{\epsilon \zeta}{\eta} \vec{E}$$

Avec : \vec{V} , la vitesse de la particule
 ϵ , la permittivité du liquide
 ζ , 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.

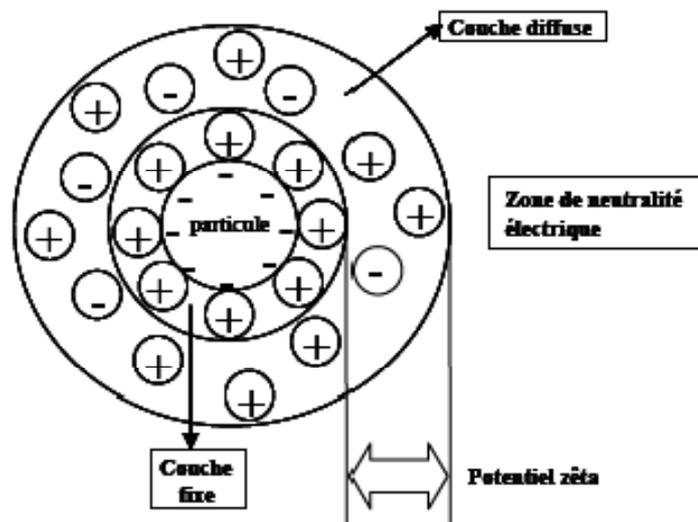


Figure 2. Représentation de la double couche électrique autour d'une bille de silice.

Appendice F

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).

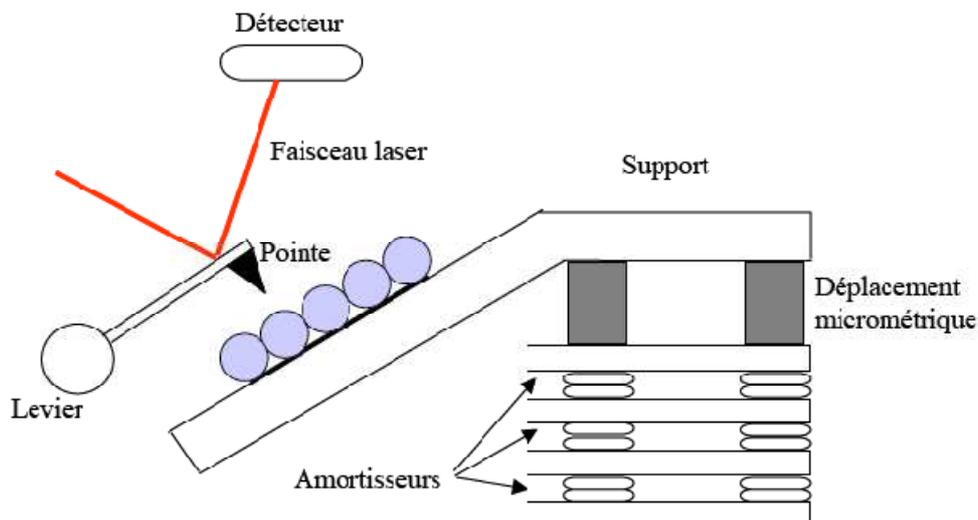


Figure 1. Schéma du principe du microscope à force atomique.

Appendice G

Calculs optiques

G.1. Calcul du schéma de diffraction d'un réseau de lignes.

Nous avons montré dans le chapitre 1 que l'intensité totale $\langle |F(k_x)|^2 \rangle$ récupérée sur l'écran dépend du nombre d'éléments diffusants N (nombre d'atome en diffraction X , nombre de billes, de lignes de l'empreinte) comme N^2 . La position et la forme des pics dépendent respectivement du facteur de structure et du facteur de forme. L'équation 2.20 du chapitre 1 donne la relation entre ces trois quantités :

$$\langle |F(k_x)|^2 \rangle = N^2 \langle |S(k_x)|^2 \rangle$$

Où $S(k_x)$ est le facteur de structure lui-même donné par :

$$S(k_x) = \sum_{n=1}^N f_n e^{ik_n x_n}$$

f_n le facteur de structure ne dépend du facteur de forme que si l'échantillon (cristal pour les rayons X , structures diélectriques dans notre cas) est composé de plusieurs éléments diffusants différents comme des atomes différents pour la diffraction X ou des billes de constantes diélectriques différentes dans le cas de la diffraction optique. Lorsque tous les éléments diffusants sont identiques, on peut sortir le facteur de forme de la somme car il ne varie pas en fonction de la particule N :

$$S(k_x) = f \sum_{n=1}^N e^{ik_n x_n}$$

Comme nous l'avons mentionné plus haut, la figure de diffraction donne une représentation de l'espace réciproque de la structure diffractée. Comme il a été présenté dans le chapitre 1, les distances sont inversées par rapport à l'espace réel : à une grande distance dans l'espace réciproque, correspondra une distance courte dans l'espace réel et inversement.

Prenons comme exemple un réseau de lignes lithographiées considérées comme infinies comparées à la longueur d'onde. Ces lignes ont un profil gaussien comme nous l'avons montré au chapitre 3. Le profil du réseau peut être décrit comme la superposition de N fonctions gaussiennes situées tous les $x_n = na$, où a est le pas du réseau et n est un entier : $n=1,2,\dots$:

$$\varepsilon(x) \propto \sum_{n=1}^N e^{-\frac{(x-x_n)^2}{\sigma}}$$

Où N représente le nombre de lignes d'un réseau, σ la largeur à mi hauteur de la ligne. En reprenant l'équation 2.20 du chapitre 2 qui donne l'intensité globale diffractée par le réseau et que l'on remplace les fonctions $\varepsilon(x)$ par l'expression ci-dessus, nous obtenons :

$$\langle |F(k_x)|^2 \rangle \propto \left\langle \iint_{-\infty}^{+\infty} dx dx' \sum_{n=1}^N e^{-\frac{(x-x_n)^2}{\sigma}} \sum_{m=1}^N e^{-\frac{(x-x_m)^2}{\sigma}} e^{ik_x(x-x')} \right\rangle$$

En effectuant les changements de variables $X = x - x_n$ et $X' = x - x_m$ et en identifiant le facteur de forme comme étant de la forme suivante :

$$f(k) = \int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-\frac{x^2}{\sigma}} e^{ikx}$$

On obtient finalement la fonction suivante :

$$\langle |F(k_x)|^2 \rangle \propto \left\langle \left| e^{-\frac{k_x^2}{\sigma}} \right|^2 \sum_{n=1}^N \sum_{m=1}^N e^{ik_x(x_n - x_m)} \right\rangle$$

Le facteur de forme va donner la forme des pics (donc gaussiens dans notre cas) et du facteur de structure qui donne la position des pics dans l'espace réciproque. Nous identifions le facteur de structure au carré suivant :

$$\langle |S(k_x)|^2 \rangle = \left\langle \sum_{n=1}^N \sum_{m=1}^N e^{ik_x(x_n - x_m)} \right\rangle$$

Avec le facteur de structure suivant (voir chapitre 1 et plus haut) :

$$S(k_x) = \sum_{n=1}^N e^{ik_x x_n}$$

Ici le facteur de structure ne dépend pas du facteur de forme car il est identique pour chaque ligne. Les lignes ont toutes le même profil gaussien et on peut donc sortir le facteur de forme de la sommation comme il a été présenté plus haut. Cette fonction sera maximale pour les valeurs de k_x suivantes :

$$k_x x_n = 2\pi l$$

Où l est un entier

Nous obtenons donc des diffractions pour les vecteurs d'ondes suivants:

$$k_x = \frac{2\pi}{a} l$$

Où l donne l'ordre de diffraction du réseau. Ceci démontre donc qu'un réseau de lignes ayant un profil gaussien donne une figure de diffraction composée de pics de diffractions tous les $k_x = 2\pi l/a$ avec une forme gaussienne.

G.2. Comparaison entre modèle et mesures expérimentales.

Nous avons déjà montré que le pic diffracté sur la figure 5 est de type gaussien. Maintenant on pose comme hypothèse que ce pic correspond au pic diffracté par un réseau de lignes espacées par une distance $a=600nm$ ($k_x = 10,47\mu m^{-1}$).

Nous cherchons à montrer que la distance entre le pic central et les pics secondaires que nous mesurons expérimentalement vient bien de notre empreinte. On considère l'empreinte comme un réseau de diffraction placé devant une lame de verre sur laquelle nous avons collé une lentille hémisphérique. Pour simplifier l'explication, nous ne prendrons qu'une seule série de ligne périodique. Le faisceau de la diode laser ($\lambda=405nm$) arrive perpendiculairement à la surface du réseau, nous sommes dans l'air d'indice de réfraction $n_1=1$ (voir figure 3 chapitre 6). Ce faisceau se diffracte sur le réseau de pas $a=600nm$. En se plaçant dans l'espace réciproque (voir schéma figure 6), on trouve que les premiers modes ($l=\pm 1$) diffractés par le réseau font un angle $\theta_1 = \pm 34^\circ$. Ces rayons diffractés arrivent au niveau de l'interface air-verre ($n_2=1,52$). Selon la loi de Snell-Descartes ils sont alors déviés. Le nouvel angle de diffraction est alors $\theta_2 = \sin^{-1}\left(\frac{n_1}{n_2}\sin\theta_1\right) = 21,6^\circ$. Pour notre modèle, nous supposons que ces rayons traversent ensuite perpendiculairement la surface de la lentille hémisphérique, ils ne sont pas déviés et arrivent enfin sur la surface de l'écran placé à une distance de 102,8mm. Lorsque l'on calcule la distance D théorique (voir figure 3 chapitre 6) entre le rayon central, qui n'a pas été dévié, et le premier mode diffracté arrivant sur l'écran, on trouve une distance $D = d \tan \theta_2 = 40,7mm$.

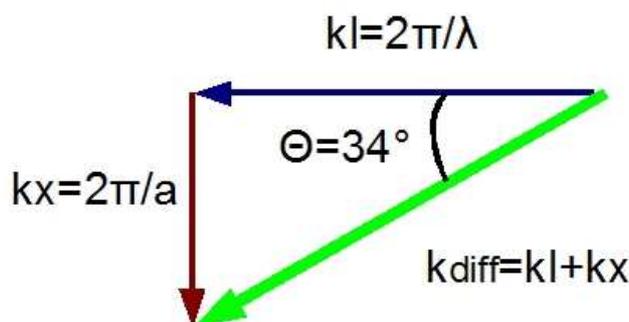


Figure 6. Schéma dans l'espace réciproque. En bleu le vecteur d'onde de la diode laser. En marron, vecteur du réseau réciproque du réseau. En vert faisceau diffracté correspondant.

La distance que nous mesurons expérimentalement est de 41,1mm comme indiqué sur la figure 4. Notre modèle est donc bien vérifié par l'expérience et la modélisation globale s'obtient par la simple superposition des images de diffractions de cinq réseaux 1D tournés de 36° . Aucun autre pic n'est visible dans nos spectres expérimentaux ce qui montre que

l’empreinte ne présente pas de structure quasi-cristalline pour une onde de lumière de longueur d’onde $\lambda=405\text{nm}$.

G.3. Calcul du facteur de structure pour un assemblage de billes ordonnées.

Après un dépôt de billes la structure diélectrique diffractant la lumière est le dépôt de bille lui-même. Au chapitre 4 nous avons vu que les fonctions d’auto-corrélation ont un comportement à longue distance en loi de puissance pour une structure de billes bien ordonnée et un comportement exponentiel pour une structure moins bien ordonnée. La structure du pic va dépendre de toutes ces informations. En effet si on prend l’équation 2.23a :

$$\mathbf{F}^{-1} \left[|F(\vec{G})|^2 \right] = |\varepsilon_s|^2 C_{\vec{G}}(\vec{r}) = |\varepsilon_s|^2 \langle \rho_{\vec{G}}(0) * \rho_{\vec{G}}(\vec{r}) \rangle$$

Et que l’on prend par exemple une fonction d’auto-corrélation 2D avec un comportement en loi de puissance à longue distanceⁱ :

$$C_{\vec{G}}(\vec{r}) = \langle \rho_{\vec{G}}(0) * \rho_{\vec{G}}(\vec{r}) \rangle = \frac{1}{|r|^\zeta}$$

La transformée de Fourier d’une telle fonction donne une fonction Lorentzienne :

$$\mathbf{F} \left[\frac{1}{|r|^\zeta} \right] = f(k_x) = \frac{1}{|k_x - G_x|^{2-\zeta}}$$

Où G_x est le vecteur du réseau réciproque pour lequel nous obtenons des pics de diffractions. Donc si la structure diffractant la lumière est composée par les billes bien ordonnées, nous devrions une modification de la forme de l’ensemble des pics de diffraction, ils devraient passer d’une forme gaussienne à une forme lorentzienne.

ⁱ L. Radzihovsky, E. Frei and D.R. Nelson, *Phys. Rev. E* **63**, 031503 (2001).