



Discipline : Physique

ELABORATION DE SURFACES POLYMERES ORIENTEES ET NANOSTRUCTUREES POUR L'ORIENTATION DE MATERIAUX MOLECULAIRES CONJUGUES

Thèse de doctorat présentée par

Christelle Vergnat

Thèse soutenue le 4 Mars 2010 devant le jury composé de :

Pr. G. Reiter	Président du jury
DR. D. Djurado	Rapporteur
DR. D. Ivanov	Rapporteur
Dr. M. Brinkmann	Directeur de thèse
Pr. J.F. Legrand	Directeur de thèse

Sommaire

Introduction générale..... 6

Chapitre 1. Etat de l'art..... 10

1.	Intérêt de l'orientation des systèmes organiques sur des substrats orientés.....	14
1.1.	Les transistors à effet de champ.....	14
1.2.	L'optique non-linéaire.....	18
1.3.	Les filtres polarisants.....	20
2.	Les substrats polymères orientés et nanostructurés.....	22
2.1.	Les méthodes de préparation de surfaces polymères orientées et nanostructurées.....	22
2.2.	Les polymères semi-cristallins.....	31
3.	Structure et mécanisme de croissance des matériaux moléculaires conjugués sur différents substrats.....	46
3.1.	Le polymorphisme.....	47
3.2.	Mécanisme de nucléation et de croissance.....	50
3.3.	Influence des paramètres de dépôt sur les films minces.....	56
3.4.	Croissance orientée de films minces de matériaux π -conjugués :épitaxie et grapho-épitaxie.....	59
3.5.	Quelques exemples de croissance de matériaux conjugués sur des surfaces orientées.....	66

Chapitre 2. Etude des films orientés et nanostructurés de polycarbonate de bisphénol A..... 80

1.	Cristallisation des films de polycarbonate de bisphénol A en présence de vapeur d'acétone.....	82
1.1.	Description du procédé de préparation des films orientés de PC.....	82
1.2.	Phénoménologie.....	83
1.3.	Nucléation hétérogène par brossage.....	86

Sommaire

1.4.	Plastification et cristallisation des films de PC en présence d'acétone.....	88
1.5.	Effet de la température sur la cinétique de cristallisation des films de PC.....	98
2.	Structure cristalline des films orientés et nanostructurés de PC	104
2.1.	Structure du polycarbonate de bisphénol A.....	104
2.2.	Structure des films orientés et nanostructurés de PC.....	113
2.3.	Propagation de la cristallisation dans les films de PC	121
3.	Conclusion.....	127

Chapitre 3. Influence de la température du substrat sur le polymorphisme et l'orientation de la phthalocyanine de zinc sur un substrat de PC orienté et nanostructuré 134

1.	Morphologie des films de ZnPc	138
2.	Impact de la température du substrat sur la structure : apparition du polymorphisme	140
2.1.	Mise en évidence du polymorphisme par spectroscopie optique.....	141
2.2.	Mise en évidence du polymorphisme par diffraction des rayons X.....	143
2.3.	Mise en évidence du polymorphisme par microscopie électronique	147
3.	Impact de la température du substrat sur l'orientation dans le plan des nanocristaux de ZnPc.....	163
3.1.	Orientation dans le plan de la forme α ($T_s < 115^\circ\text{C}$).....	163
3.2.	Mise en évidence de l'ordre dans le plan par HR-TEM pour $T_s > 100^\circ\text{C}$	166
3.3.	Impact de l'orientation dans le plan des domaines et du polymorphisme sur l'anisotropie de l'absorption optique	170
4.	Mécanisme d'orientation des nanocristaux de ZnPc sur un substrat de PC orienté et nanostructuré	173
4.1.	Orientation de la population majoritaire de domaines cristallins.....	174
4.2.	Orientation de la population minoritaire des domaines cristallins.....	180
5.	Description générale de la croissance des nanocristaux sur le PC : anisotropie de diffusion	184
6.	Conclusion.....	189

Chapitre 4. Aspects cinétique et thermodynamique de la croissance de ZnPc sur substrat de PC 196

1.	Croissance des films de ZnPc au cours des premières étapes de dépôt.....	200
1.1.	Evolution de la morphologie des films en fonction de l'épaisseur	200
1.2.	Etude de la morphologie des films de ZnPc par TEM.....	203
1.3.	Evolution de l'orientation dans le plan des films de ZnPc par spectroscopie optique en fonction de l'épaisseur	206
1.4.	Mécanisme responsable de l'orientation dans le plan des domaines de ZnPc	208
2.	Etude comparative de la croissance de ZnPc sur substrat amorphe et semi-cristallin de PC.....	209
2.1.	Effet de Ts sur la croissance de ZnPc sur substrat amorphe de PC	210
2.2.	Comparaison de la croissance sur substrat amorphe et semi-cristallin de PC	213
3.	Rôle de la vitesse d'évaporation sur la croissance orientée de ZnPc	217
3.1.	Phénoménologie.....	217
3.2.	Mise en évidence de la coalescence par AFM.....	221
4.	Description générale du mécanisme de croissance des nanocristaux de ZnPc ...	224
5.	Conclusion.....	228

Chapitre 5. Efficacité et généralité du pouvoir orientant des substrats orientés et nanostructurés de PC 232

1.	Etude comparative de l'orientation de molécules de ZnPc et de ttb-ZnPc sur un substrat de PC orienté et nanostructuré	234
1.1.	Effet de Ts sur la morphologie des films de ttb-ZnPc et de ZnPc	237
1.2.	Effet de Ts sur l'orientation dans le plan des films de ttb-ZnPc et de ZnPc.....	240
1.3.	Etude comparative du degré d'ordre dans les films de ttb-ZnPc et de ZnPc	245
2.	Comparaison de la capacité d'orientation de différents substrats de PC et de PTFE	246
2.1.	Mise en évidence de la capacité d'orientation des molécules de ttb-ZnPc sur des substrats de PC et de PTFE.....	247
2.2.	Evolution du degré d'orientation dans le plan des films de ttb-ZnPc en fonction de TS pour les substrats de PC et de PTFE	248

Sommaire

3.	Conclusion générale de la capacité d'orientation des substrats de PC et de PTFE	250
Conclusion		254
Annexe: Techniques expérimentales		260
1.	Préparation des substrats de Polycarbonate et de Polytétrafluoroéthylène	262
1.1.	Elaboration des films de polycarbonate de Bisphénol A	262
1.2.	Elaboration des substrats de PTFE	269
2.	Préparation des films minces de phtalocyanine de zinc par évaporation sous vide	270
3.	Techniques de caractérisation des substrats de PC et des films minces de ZnPc	271
3.1.	Mesures de biréfringence par microscopie optique	271
3.2.	Diffraction de rayons X en mode « $\theta, 2\theta$ »	275
3.3.	Réflectivité et diffraction des rayons X en incidence rasante à l' ESRF	275
3.4.	Microscopie électronique à transmission	280
3.5.	Microscopie à force atomique	280
3.6.	Spectroscopie d'absorption UV-visible	281

Introduction générale

Les systèmes moléculaires et macromoléculaires conjugués, de par leur propriétés électroniques et optiques uniques, sont largement présents dans un nombre croissant de dispositifs électroniques tels les diodes organiques électroluminescentes (OLED) [1-3], les transistors à effet de champ (OFET) [4] et plus récemment les cellules solaires organiques [5, 6]. Certains dispositifs tels les OLEDs sont déjà intégrés dans des produits commercialisés (affichage OLED, etc...) alors que d'autres se situent encore en phase de développement. Pour l'ensemble de ces dispositifs, la maîtrise et la compréhension des aspects de structure, d'orientation et de nanostructuration sont essentiels afin d'optimiser les performances de ces systèmes. Il existe donc un champ d'études fondamentales vaste portant sur ces aspects. Dans le cadre de cette thèse, nous avons abordé l'orientation en films minces de deux semi-conducteurs moléculaires : la phtalocyanine de zinc et la phtalocyanine substituée de tétra-ter-butyl de zinc, déposées sur des substrats polymères orientés et nanostructurés de polycarbonate de bisphénol A (PC).

Dans le premier chapitre, nous présenterons l'état de l'art sur l'orientation des systèmes organiques sur des substrats orientés. Nous montrerons quelques exemples de composants électroniques à base de systèmes organiques déposés sur des substrats orientés. Ensuite nous présenterons les différentes techniques de préparation de substrats polymères orientés et nanostructurés ainsi que les matériaux organiques couramment utilisés en électronique organique. Nous décrirons également les différents mécanismes mis en jeu lors de la croissance par épitaxie de ces matériaux organiques sur des substrats orientés et nanostructurés.

Le deuxième chapitre est consacré à l'étude des surfaces orientées et nanostructurées de polycarbonate de bisphénol A préparées par la méthode développée par Brinkmann et Wittmann [7]. Nous étudierons la cristallisation des films de PC en présence de vapeur

Introduction générale

d'acétone ainsi que la cinétique de cristallisation en fonction du temps d'exposition aux vapeurs d'acétone et de la température à laquelle l'étape de cristallisation est effectuée. La structure cristalline du PC sera également étudiée afin de décrire la microstructure des films de PC orientés et nanostructurés. L'ensemble de ces études nous permettra de comprendre le mécanisme de cristallisation des films de PC en présence de vapeur.

Dans le troisième chapitre nous étudierons l'influence de la température du substrat de PC orienté et nanostructuré sur le polymorphisme et l'orientation dans le plan du film de la phtalocyanine de zinc. Nous décrirons ensuite les mécanismes d'orientation des domaines cristallins de ZnPc sur les substrats de PC en termes d'épitaxie et de défauts de structure de type macle. Puis de façon plus générale, nous décrirons la croissance des nanocristaux de ZnPc sur le PC en termes de diffusion anisotrope.

Le quatrième chapitre concerne l'étude des aspects cinétique et thermodynamique de la croissance orientée de la phtalocyanine de zinc sur un substrat orienté et nanostructuré de PC dès les premières étapes de la croissance. Nous étudierons également l'impact de la nature semi-cristalline du substrat de PC sur la morphologie et le polymorphisme des films de ZnPc ainsi que sur les mécanismes de croissance des nanocristaux de ZnPc.

Enfin, le dernier chapitre portera sur l'efficacité du pouvoir orientant des substrats de PC pour une phtalocyanine substituée : la phtalocyanine de tetra-tertio-butyl de zinc. Le pouvoir orientant des substrats de PC sera également comparé à celui du substrat de poly(tétrafluoroéthylène) couramment utilisé pour l'orientation de molécules organiques.

Références

1. Friend, R.H., et al., *Electroluminescence in conjugated polymers*. Nature, 1999. 397(6715): p. 121-128.
2. Bernius, M.T., et al., *Progress with Light-Emitting Polymers*. Advanced Materials, 2000. 12(23): p. 1737-1750.
3. Lee, J.-H., et al., *High contrast ratio organic light-emitting devices based on CuPC as electron transport material*. Synthetic Metals, 2004. 144(3): p. 279-283.
4. Dimitrakopoulos, C.D. and P.R.L. Malenfant, *Organic thin film transistors for large area electronics*. Advanced Materials, 2002. 14(2): p. 99-+.
5. Kippelen, B. and J.L. Bredas, *Organic photovoltaics*. Energy & Environmental Science, 2009. 2(3): p. 251-261.
6. Bredas, J.L., et al., *Molecular Understanding of Organic Solar Cells: The Challenges*. Accounts of Chemical Research, 2009. 42(11): p. 1691-1699.
7. Brinkmann, M., et al., *Oriented and nanostructured polycarbonate substrates for the orientation of conjugated molecular materials and gold nanoparticles*. Macromolecules, 2007. 40(26): p. 9420-9426.

Chapitre 1. *Etat de l'art*

Dans la première partie de ce chapitre bibliographique nous montrerons quelques exemples de composants électroniques à base de systèmes organiques déposés sur des substrats orientés. Dans une seconde partie, les différentes techniques de préparation de substrats polymères orientés et nanostructurés seront décrites. La dernière partie de ce chapitre se concentrera sur les matériaux organiques couramment utilisés en électronique et nous décrirons également les différents mécanismes mis en jeu lors de la croissance par épitaxie de ces matériaux organiques sur des substrats orientés et nanostructurés.

Sommaire

1. Intérêt de l'orientation des systèmes organiques sur des substrats orientés.....	14
1.1. Les transistors à effet de champ	14
1.2. L'optique non-linéaire	18
1.3. Les filtres polarisants.....	20
2. Les substrats polymères orientés et nanostructurés	22
2.1. Les méthodes de préparation de surfaces polymères orientées et nanostructurées	22
2.1.1. Les surfaces polymères nanostructurées	22
2.1.2. Les surfaces polymères orientées	24
2.1.3. Les surfaces polymères orientées et nanostructurées	27
2.2. Les polymères semi-cristallins	31
2.2.1. Structure et morphologie des polymères semi-cristallins.....	32
2.2.2. La cristallisation des polymères semi-cristallins.....	38
2.2.3. Le polycarbonate de bisphenol A.....	41
3. Structure et mécanisme de croissance des matériaux moléculaires conjugués sur différents substrats	46
3.1. Le polymorphisme.....	47
3.2. Mécanisme de nucléation et de croissance	50
3.2.1. Description du dépôt des molécules organiques par condensation d'une vapeur sur une surface	50
3.2.2. Nucléation homogène et nucléation hétérogène.....	52
3.2.3. Les mécanismes de croissance	52
3.2.4. Modèle de nucléation-croissance de J. Venables	53
3.3. Influence des paramètres de dépôt sur les films minces	56

Chapitre 1 : Etat de l'art

3.3.1.	Influence de la vitesse de dépôt.....	57
3.3.2.	Influence de la température du substrat.....	58
3.4.	Croissance orientée de films minces de matériaux π -conjugués :épitaxie et grapho-épitaxie.	59
3.4.1.	Croissance épitaxiale de films organiques	59
3.4.2.	Croissance grapho-épitaxiale	62
3.5.	Quelques exemples de croissance de matériaux conjugués sur des surfaces orientées.....	66
3.5.1.	Exemple 1 : Croissance de pentacène sur un substrat organique orienté de PTFE	66
3.5.2.	Croissance de molécules de sexiphényle sur un substrat orienté de TiO ₂ ; rôle de l'anisotropie d'interaction dans le cristal et de l'anisotropie de diffusion	69

1. *Intérêt de l'orientation des systèmes organiques sur des substrats orientés*

L'électronique organique s'est développée de façon importante depuis ces dernières années grâce à l'utilisation d'oligomères et de polymères π -conjugués. En effet, ces matériaux combinent les propriétés électriques des semi-conducteurs et les propriétés des plastiques : faible coût, synthèse chimique variée, facilité de mise en œuvre et flexibilité. Ainsi, de nombreuses applications technologiques à base de semi-conducteurs organiques ont été développées tels que les circuits électroniques, les écrans couleurs, les guides d'ondes optiques, les détecteurs,... Les propriétés de transport de charges dans les matériaux conjugués dépendent fortement de l'empaquetage des chaînes et de leur degré d'orientation à l'état solide, ainsi que de la densité d'impuretés et des défauts de structure [1-3]. Ainsi, dans cette première partie, nous illustrerons l'intérêt de préparer des systèmes organiques sur des substrats orientés pour la fabrication de transistors à effet de champ, de filtres polarisants ou encore pour la préparation de dispositifs aux propriétés optiques non-linéaires.

1.1. *Les transistors à effet de champ*

Les transistors à effet de champ, à base de polymères conjugués ou d'oligomères sont envisagés depuis quelques années comme une alternative viable au traditionnel transistor constitué d'un film mince à base de matériaux inorganiques [3]. A cause de la mobilité relativement faible des porteurs de charges dans les semi-conducteurs organiques, les transistors organiques ne peuvent que difficilement rivaliser avec les performances des transistors à effet de champ utilisant des semi-conducteurs monocristallins inorganiques, tel que le silicium (Si), le germanium (Ge) et l'arséniure de gallium (GaAs) qui ont des mobilités de porteurs de charges au moins trois fois plus grandes que celles des composants organiques. Cependant, la facilité de mise en œuvre des transistors organiques ainsi que leurs performances déjà démontrées suggèrent qu'ils peuvent être des candidats compétitifs pour la fabrication de circuits électroniques à faible coût.

Dans la Figure 1-1 est représentée l'évolution des mobilités des porteurs de charge pour les composants organiques les plus utilisés [2]. On observe une augmentation importante dans les valeurs des mobilités qui vient non seulement de la synthèse de nouvelles molécules, mais également des améliorations dans les procédés utilisés pour la fabrication des transistors organiques : les paramètres de dépôt des films organiques sont optimisés afin d'obtenir des caractéristiques structurales et morphologiques intéressantes permettant d'augmenter les performances de transistors, comme nous le verrons au cours de ce chapitre.

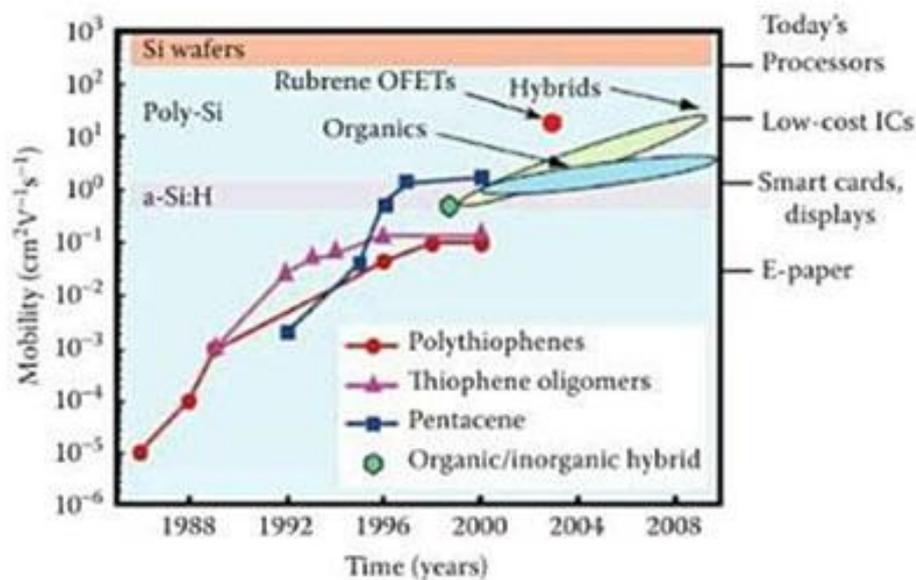


Figure 1-1 : Evolution de la mobilité des porteurs de charge dans un OFET pour les semi-conducteurs organiques les plus utilisés. En référence est représentée la mobilité des électrons pour un transistor à base de silicium amorphe hydrogéné [4].

Le transport de charge intermoléculaire dans les cristaux organiques se produit grâce au recouvrement des orbitales π des molécules voisines. Ainsi, le degré d'orientation dans la direction de « π -stacking » des molécules et le degré d'ordre des molécules les unes par rapport aux autres au sein des nanodomains sont des paramètres déterminants pour optimiser le transport des charges. De même, la direction du « π -stacking » par rapport à la surface est essentielle : par exemple, dans les OFETs, il est nécessaire de préparer des films dans lesquels les molécules sont debout afin de permettre le transport des charges de la source vers le drain,

comme représenté sur la Figure 1-2. Par contre, dans les diodes électroluminescentes organiques (OLED), l'injection de charge doit être perpendiculaire au film, des molécules couchées sur le substrat seront donc nécessaires afin de favoriser le transport des charges perpendiculairement au substrat.

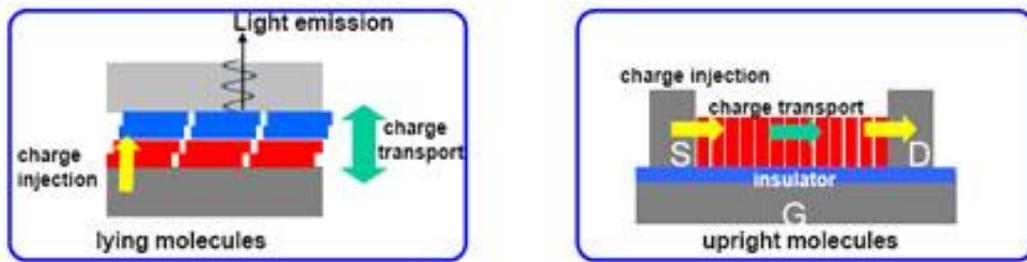


Figure 1-2 : Schéma de la géométrie moléculaire utilisée dans les OLED et OFET [5].

Les films organiques semi-conducteurs sont généralement déposés par évaporation sur différents types de substrats. La température du substrat, ainsi que la vitesse de dépôt sont des paramètres essentiels qui peuvent influencer de façon significative la morphologie des films minces et donc les caractéristiques de transport. La pureté du matériel organique est également importante, et avec la propreté du substrat, elles peuvent déterminer en grande partie la qualité du transistor à effet de champ. Les impuretés peuvent affecter la mobilité des porteurs de charges. Il est nécessaire que les molécules soient fortement orientées afin d'obtenir des mobilités de porteur de charges importantes. Nous allons illustrer ce fait dans le cas d'un film de pentacène amorphe [2, 6, 7] : préparé par évaporation des molécules sur un substrat maintenu à une température de -196°C , on obtient un film « isolant », comme le montre la valeur de la mobilité des porteurs de charge, égale à $10^{-9} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ (Figure 1-3a). Dans ce cas le recouvrement des orbitales moléculaires des molécules est très limité à cause du désordre dans le film. Quand le substrat est maintenu à température ambiante pendant le dépôt, le film obtenu est fortement orienté et la mobilité est de $0,6 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ (Figure 1-3b). La mobilité est bien plus élevée car l'ordre dans les domaines cristallins de pentacène favorise les recouvrements des orbitales moléculaires et donc améliore le transport des charges.

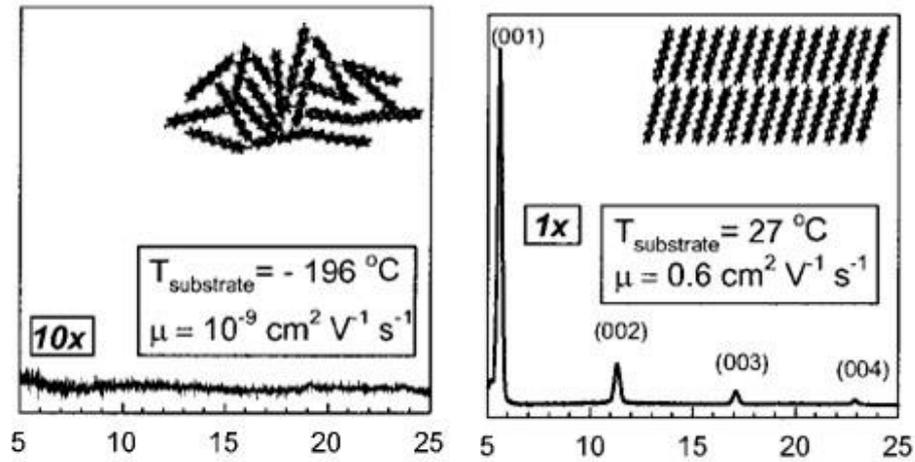


Figure 1-3 : Diffractogrammes de RX et représentation schématique de l'ordre structural pour des films de pentacène déposés sur un substrat à $T_s = -196^\circ\text{C}$ (à gauche) et $T_s = 27^\circ\text{C}$ (à droite). La mobilité des porteurs de charges dans les films de pentacène est également indiquée [2].

D'autres matériaux tels que les phtalocyanines [8, 9], les séxiphényles ou les séxithiophènes [10, 11] sont également utilisés pour la réalisation de dispositifs électroniques. Dans les films polycristallins, les joints de grains entre les domaines monocristallins et les autres défauts structuraux empêchent de pouvoir améliorer encore le transport des porteurs de charges car les joints de grains interrompent le recouvrement périodique des molécules voisines. Ainsi, des systèmes à base de monocristaux organiques comme, par exemple, le rubrène [3, 12] sont généralement préférés.

En général, les monocristaux organiques sont préparés par transport physique de vapeur. Les monocristaux obtenus ont une forme allongée (aiguilles ou plaquettes). La forme du cristal est contrôlée par l'anisotropie des interactions intermoléculaires : pour de nombreux matériaux, le grand axe des cristaux correspond à la direction des fortes interactions et donc à celle du recouvrement des orbitales π entre les molécules successives. La Figure 1-4 représente la mobilité des charges, dans un dispositif à base d'un monocristal de rubrène selon différentes directions d'orientation dans le plan (ab) du monocristal. Le transport des charges, fortement anisotrope dans le plan (ab) de la surface, reflète l'anisotropie qui correspond à l'empaquetage moléculaire dans le monocristal de rubrène ; en effet la plus haute mobilité est

mesurée suivant l'axe b. Cet axe est attribué aux interactions de π -stacking, ce type d'interaction résulte en un couplage électronique très important.

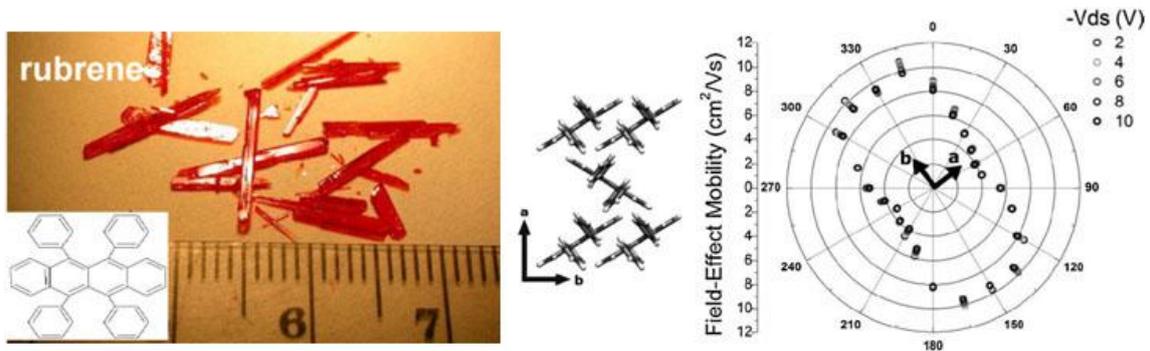


Figure 1-4 : (à gauche) Cristaux de rubrène préparés par la technique de transport physique de vapeur. (à droite) Mobilité des porteurs de charge dans un monocristal de rubrène en fonction de l'orientation angulaire dans le plan (ab) du monocristal de rubrène [3].

Les mobilités mesurées à température ambiante pour plusieurs transistors à effet de champ sont importantes : pour le tétracène, la mobilité μ vaut $0,4 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, pour le pentacène $\mu \approx 0,5 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ et pour le rubrène $\mu \approx 15 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$.

1.2. L'optique non-linéaire

Les phénomènes d'optique non-linéaire du second ordre sont à l'origine de nombreuses applications, comme la génération de secondes harmoniques utilisée pour fabriquer des sources lumineuses émettant dans le bleu, utiles pour le stockage optique d'informations. Les matériaux présentant des propriétés optiques non-linéaires ont un rôle essentiel dans l'opto-électronique moderne, mais également en tant qu'élément de circuit électronique dans l'électronique conventionnelle. Les matériaux moléculaires sont à nouveau une alternative économiquement très prometteuse par rapport aux matériaux semi-conducteurs, en raison de leur facilité de préparation et de mise en forme [13, 14]. De nombreux cristaux organiques,

composés de molécules fortement polaires et qui forment une structure non centrosymétrique, présentent des propriétés optiques non-linéaire supérieures aux systèmes inorganiques déjà existants. Ils permettent la génération de seconde harmonique (SHG pour « second harmonic generation »), c'est-à-dire l'émission d'une lumière de fréquence 2ω quand le solide est soumis à une illumination de fréquence ω .

Quand une onde électromagnétique traverse la matière, le champ électrique \vec{E} oscillant de l'onde électromagnétique polarise le matériel et induit un dipôle électrique oscillant dans le milieu. Au premier ordre, le dipôle induit par unité de volume (la polarisation \vec{P}), est linéairement proportionnel au champ \vec{E} appliqué :

$$P \approx \varepsilon_0 \chi_1 E \quad \text{équation 1}$$

où ε_0 est une constante et χ_1 est la susceptibilité électrique linéaire.

Les effets non-linéaires résultent de la contribution des ordres supérieurs de E

$$P = \varepsilon_0 [\chi_1 E + \chi_2 E^2 + \chi_3 E^3 + \dots] \quad \text{équation 2}$$

Les termes de puissance impaire de cette expression dans laquelle, pour des raisons de simplification, les propriétés directionnelles des deux vecteurs sont ignorées, contribuent à la polarisation de tout le matériel. La valeur des coefficients d'ordre supérieur χ_2, χ_4, \dots sont limités par les conditions de symétrie. Les coefficients pairs sont non nuls seulement pour les groupes d'espace non-centrosymétriques. Dans les solides amorphes, les liquides, les gaz et dans les solides dans lesquels les molécules sont reliées par un centre de symétrie, les termes pairs sont toujours nuls.

Les molécules organiques dans les cristaux moléculaires, dans lesquels les molécules préservent leur individualité, sont liées entre elles par de faibles forces intermoléculaires. Les propriétés du cristal sont alors la somme des propriétés moléculaires ; les paramètres analogues à la susceptibilité de l'équation 2 sont la polarisabilité linéaire (α) et l'hyperpolarisabilité (β, γ, \dots). Le moment dipolaire induit par le champ est $\delta\mu = \alpha E + \beta E^2 + \gamma E^3 + \dots$. La première hyperpolarisabilité (β) donne naissance à l'effet non-linéaire de second ordre, particulièrement dans la génération de seconde harmonique. Comme pour les cristaux, les effets de second ordre moléculaire dépendent de l'absence d'un centre de

symétrie et β est non nul uniquement pour les molécules. Typiquement, les molécules organiques présentant des propriétés non-linéaires sont généralement constituées de groupements donneurs et accepteurs d'électrons liés par un système conjugué d'électrons π . Les plus utilisées sont : 2-méthyle-4-nitroaniline (MNA), N-(4-nitrophényle)-1-prolinole (NPP), 2-(N,N-diméthylamino)-5-nitroacétanilide (DAN), 4-N,N-diméthylamino-4'-N'méthyle-stilbazoliumtosylate (DAST).

Pour obtenir des propriétés optiques non-linéaires, il faut que les molécules dans le cristal forment une structure non-centrosymétrique et l'effet sera d'autant plus important que l'hyperpolarisabilité sera élevée. Sherwood [13] a montré qu'une molécule de 4-nitroaniline présente une hyperpolarisabilité moléculaire élevée, ce qui permet d'obtenir une valeur élevée de χ_2 . Cette petite molécule cristallise pour former une structure centrosymétrique et $\chi_2 = 0$. L'ajout d'un cycle aromatique pour former la molécule MNA, génère un empilement des molécules en une structure non-centrosymétrique avec un χ_2 important et de bonnes propriétés non-linéaires. Plusieurs techniques ont été développées pour préparer des films minces organiques présentant des propriétés d'optique non linéaire appropriées pour l'électronique et la microélectronique, comme l'épitaxie par jets moléculaires organiques et les méthodes d'auto-assemblage. Damman et Zyss [14, 15] ont aussi préparé par croissance épitaxiale à partir de la phase vapeur des films minces orientés de MNA, NPP et DAN sur des substrats orientés de PTFE [16].

1.3. Les filtres polarisants

Les polymères orientés et nanostructurés permettent de fabriquer des filtres polarisants multicolores et pixélisés utilisés par exemple dans les écrans couleur. Les matériaux qui agissent comme filtres colorants et polarisants ont été décrits il y a déjà plus de cent ans [17]. Longtemps oubliés, ils suscitent un grand intérêt depuis quelques années. Ces matériaux sont généralement constitués de fibres composites orientées ou encore des films consistant en une matrice polymère (polyéthylène, alcool polyvinylique) contenant des nanoparticules de métal (or, argent ou tellure) disposées selon une direction privilégiée [18]. Les systèmes ainsi décrits affichent une couleur transmise qui dépend de l'angle entre la direction de polarisation de la

lumière incidente et la direction d'orientation de la surface des particules métalliques. La couleur observée dépend du métal utilisé (argent, or ou cuivre) et de la taille des particules métalliques dans le nanocomposite. Ces dernières peuvent être préparées par dépôt de vapeur métallique sur un substrat orienté de PTFE. On observe alors des bandes métalliques, composées d'îlots d'argent ou d'or dont le rayon est d'environ 20 à 40 nm, orientées parallèlement aux fibres de PTFE. Quand on examine la lumière transmise à travers ces films (Figure 1-5), les échantillons recouverts d'argent apparaissent bleus lorsque la direction de polarisation de la lumière incidente est orientée parallèlement aux bandes métalliques et rouges pour l'orientation perpendiculaire. Lorsque les échantillons sont recouverts d'or, ils apparaissent jaunes lorsque la direction de polarisation de la lumière incidente est orientée parallèlement aux bandes métalliques et verts pour la direction perpendiculaire. Par dépôts successifs d'argent et d'or à travers deux masques décalés l'un par rapport à l'autre, on peut ainsi préparer des structures pixélisées qui permettent de transmettre deux couples de couleur (bleu-rouge pour l'argent et jaune-orange pour l'or).

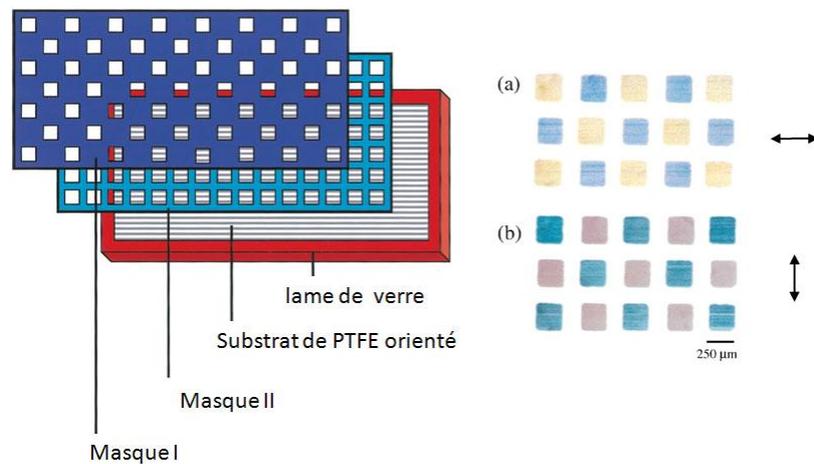


Figure 1-5 : image optique polarisée d'un filtre polarisant coloré basé sur des particules d'or et d'argent orientées sur un substrat de PTFE [18].

On peut également préparer des films polarisants à partir de films polymères contenant des molécules colorantes dichroïques [19-21]. Des polymères semi-cristallins, comme par exemple l'alcool polyvinylique et les polyoléfines, sont orientés par étirement mécanique à

des températures légèrement inférieures à la température de fusion du polymère. Les chromophores dichroïques sont introduits dans le film polymère orienté soit par modification chimique du polymère, soit par incorporation de colorants dichroïques dans le film avant ou après étirement. Lors de ce procédé, les chromophores adoptent l'orientation du polymère et le film ainsi obtenu présente les propriétés désirées pour un film polarisant : c'est-à-dire que l'absorption de la lumière dépend de la direction de polarisation de la lumière incidente.

2. Les substrats polymères orientés et nanostructurés

Les substrats polymères présentent de nombreux avantages par rapport aux substrats inorganiques classiques : ils sont flexibles, transparents, faciles à mettre en œuvre et de faible coût. Ils peuvent également servir de couche diélectrique dans les transistors à effet de champ.

Nous présenterons ci-dessous certaines méthodes de préparation de substrats polymères qui peuvent être orientés et/ou nanostructurés. Une de ces méthodes se base sur l'utilisation de polymères semi-cristallins, qui ont la propriété de cristalliser en formant une structure périodique et nanostructurée de zones lamellaires et de zones amorphes. Nous avons étudié ces polymères aux propriétés intéressantes et tout particulièrement le polycarbonate de Bisphénol A qui a été utilisé au cours de ce travail de thèse.

2.1. Les méthodes de préparation de surfaces polymères orientées et nanostructurées

2.1.1. Les surfaces polymères nanostructurées

La nanostructuration de surfaces polymères permet de contrôler des propriétés physiques et physico-chimiques de surfaces aussi diverses que les propriétés optiques d'antireflet, l'adhésion ou encore les propriétés de mouillabilité et d'écoulement au voisinage d'une surface [22]. Nous allons présenter les principales méthodes de préparation de surfaces polymères nanostructurées.

Traditionnellement, les surfaces structurées à l'échelle nanométrique sont préparées par des méthodes de lithographie classique (photolithographie, lithographie par faisceau d'électrons ou d'ions, lithographie par moulage, nano-impression ...). Ces méthodes sont précises et bien contrôlées et permettent d'obtenir des motifs d'une taille supérieure à 100 nm. Ces techniques, bien que très intéressantes, nécessitent généralement des équipements coûteux et/ ou de longs temps d'écriture. Elles sont donc réservées aux petites surfaces.

Des microstructures à l'échelle micrométrique peuvent être créées par estampillage [23] : un film polymère est chauffé au-dessus de sa température de transition vitreuse et un moule est appuyé sur le polymère avec une pression suffisante. Après un temps d'estampillage suffisant, le polymère est refroidi par trempe en dessous de sa température de transition vitreuse puis le moule est séparé du film estampillé. Ce procédé peut être appliqué à de nombreux polymères comme, par exemple, le polyéthylène, le poly(éthylène téréphtalate), ou encore le polytétrafluorène-co-héxafluorène.... L'estampillage est facile à mettre en œuvre mais nécessite pour de nombreux polymères de hautes températures et peut donc entraîner leur détérioration. Le procédé d'estampillage peut également être réalisé à température ambiante, le polymère étant déformé dans son état solide ; cette technique permet ainsi d'éviter le processus de refroidissement du film polymère. Pour ce procédé à température ambiante, une haute ductilité du polymère est nécessaire, comme par exemple pour le poly(tétrafluoroéthylène) ou le polypropylène, ce qui permet d'appliquer de fortes contraintes lors du procédé.

D'autres méthodes, qui font appel aux copolymères à bloc (BCPs), permettent d'obtenir de grandes surfaces présentant une structure périodique régulière avec une périodicité comprise entre 10 et 50 nm [24, 25]. Les blocs de copolymères consistent en des macromolécules chimiquement distinctes liées par des liaisons covalentes afin de former une chaîne unique. A cause de leur répulsion mutuelle, les blocs dissimilaires tendent à se séparer en domaines différents dont la forme, la taille et la distance sont déterminées par la quantité relative des composants du bloc et leurs masses moléculaires respectives. Le contrôle du motif des microdomaines peut être obtenu en employant un champ électrique, un gradient de température ou encore des substrats structurés. Par exemple, Bodycomb [26] utilise un gradient de température pour produire une structure lamellaire alignée verticalement avec un

excellent ordre à grande distance dans un copolymère de polystyrène-bloc-polyisoprène. Amundson et al. ont orienté le copolymère polystyrène-poly(méthyl-méthacrylate) grâce à un champ électrique [27]. De Rosa et al. [28], ont présenté un procédé rapide qui conduit à la formation d'un film mince périodique dans lequel les domaines cylindriques sont alignés verticalement : ce procédé induit une solidification rapide des copolymères à bloc semi-cristallin à partir d'un solvant cristallisable. La plupart des polymères utilisés sont dans l'état amorphe et les films préparés à partir de ces copolymères ne sont en général pas capables d'induire l'orientation à l'échelle moléculaire dans les couches minces déposées sur leur surface.

2.1.2. Les surfaces polymères orientées

Préparer des surfaces polymères orientées permet d'atteindre une orientation à l'échelle moléculaire, comme par exemple pour les cristaux liquides. A partir de ces substrats, on peut induire une croissance, par épitaxie de type 1d ou 2d de matériaux moléculaires déposés sur ces surfaces, comme l'ont montré Toney et Russell [29] ou encore Smith et Wittmann [16]. Trois techniques principales permettent d'obtenir des surfaces polymères orientées. Ces procédés présentent de nombreux avantages. Ce sont des procédés rapides et peu coûteux, permettant de préparer des surfaces de dimensions importantes de l'ordre de plusieurs cm^2 , ces procédés s'effectuent à température ambiante et permettent de contrôler la rugosité du film.

Une première méthode consiste à induire une orientation à l'échelle moléculaire ou mésoscopique par irradiation sous UV-polarisés de polymères cristaux liquides. Schadt et al. [30] ont décrit une technique d'alignement par photo-illumination de cristaux liquides à base de polyvinylcinamates (PVCi). L'exposition à une lumière UV linéairement polarisée conduit à la réticulation des chaînes préférentiellement le long de la direction de polarisation. Les films de PVCi présentent un intérêt limité pour l'industrie car ils ont une faible stabilité thermique. Aussi Jin et al [31] ont utilisé des polymères à base de maléimide qui ont une température de transition vitreuse au-dessus de 200°C et une grande stabilité thermique. L'utilisation de polyimide a également été rapportée dans la littérature par Chou [32] ou

encore Gibbons [33] qui utilise un copolymère à base de polyimide et de colorant diazodiamine. L'avantage de ces méthodes est de pouvoir contrôler la rugosité de surface, d'éviter les rayures dans le film qui peuvent être créés lors de l'opération de frottement. Cependant cette méthode peut modifier la nature chimique de la surface polymère par l'irradiation U.V. et cela de manière non contrôlée.

Selon une seconde méthode, décrite par Wittmann et Smith [16], des films orientés de poly(tétrafluoroéthylène) (PTFE) sont fabriqués par une technique de transfert par friction d'un barreau de PTFE sur une surface plane (silice, verre ITO, plaquette de silicium). La méthode est simple : un barreau de PTFE solide glisse sur une surface lisse à vitesse et température contrôlées, en appliquant une pression, comme illustré dans la Figure 2-1. On obtient ainsi un film mince de PTFE fortement orienté (Figure 2-1). L'épaisseur des films obtenus peut varier entre 2 et 100 nm en fonction de la pression, de la température et de la vitesse de glissement. L'observation de la surface de PTFE par microscopie à force atomique (AFM pour atomic force microscopy), fait apparaître une succession de fibres de largeur de quelques centaines de nm et de hauteur inférieure à 50 nm et séparées par des régions plus ou moins étendues d'un film très mince (quelques nm) de PTFE. L'axe des chaînes des macromolécules de PTFE est orienté parallèlement à la direction de friction. Le film présente également une structure cristalline ultra-orientée sur de très grandes distances (quelques cm^2). Ces substrats de PTFE permettent d'orienter un grand nombre de matériaux : petites molécules, cristaux liquides, polymères, ou polymères conjugués déposés par évaporation, en solution ou à l'état fondu. Toutefois, cette méthode présente des inconvénients majeurs : son manque de reproductibilité, dû au contrôle difficile du taux de couverture qui conduit parfois à des films discontinus, ainsi qu'une forte rugosité des films, les fibrilles de PTFE pouvant atteindre 50 nm d'épaisseur. Ces désavantages rendent difficile l'utilisation des substrats de PTFE comme couche isolante diélectrique dans les OFET.

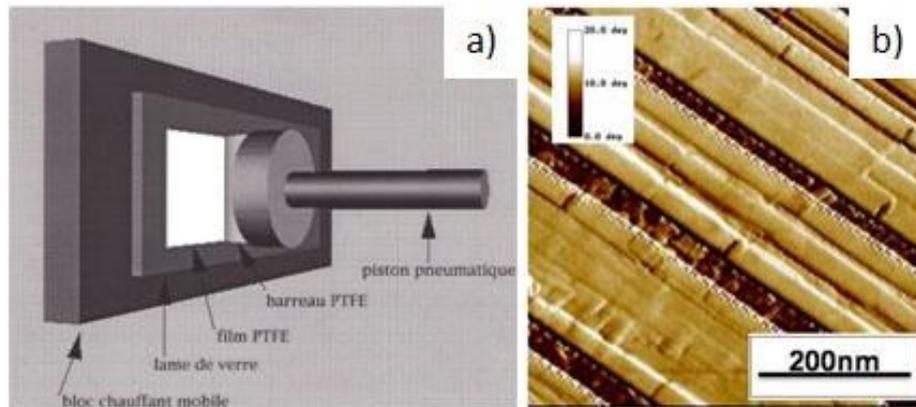


Figure 2-1 : (a) Schéma de principe de la technique de transfert par friction d'un film de PTFE (b) image AFM en topographie d'un film de PTFE orienté ($1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$) [34].

La troisième méthode est principalement utilisée dans le domaine de l'affichage à cristaux liquides : des couches de polyimides à fort pouvoir orientant sont obtenues par un procédé de brossage de surface [34]. Cette méthode consiste à faire passer un rouleau rotatif muni d'un tissu microfibre ou de velours sur une surface polyimide (Figure 2-2a).

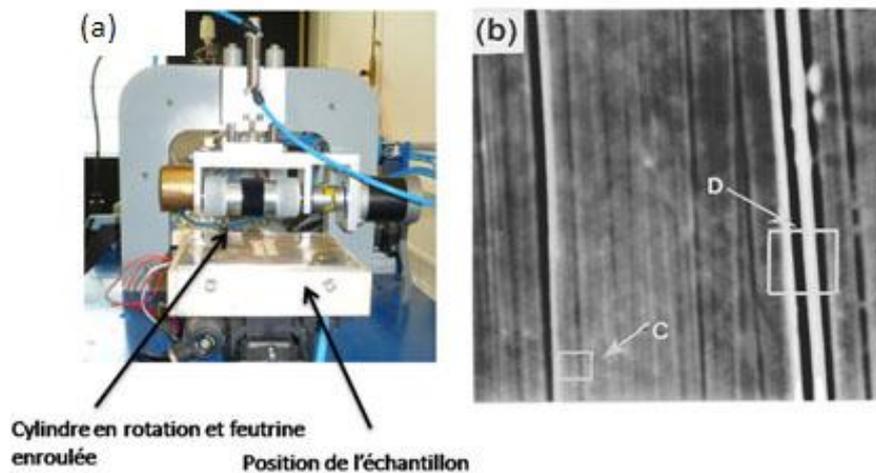


Figure 2-2 : (a) Schéma de principe de la machine de frottement (b) Image SEM d'une surface de polyimide brossée montrant des sillons plus ou moins profonds ($3\mu\text{m} \times 3\mu\text{m}$ et échelle de gris : 15 nm) [34].

Toney et al.[29], on montré à partir de l'étude d'un film de polyimide que le brossage induit une orientation des chaînes de polymères en extrême surface dans la direction de brossage (sur une épaisseur d'environ 5 nm) ainsi qu'une structuration à l'échelle mésoscopique de la surface (formation de sillons plus ou moins profonds alignés dans la direction de brossage). Ces films de polyimide brossés sont largement utilisés dans l'industrie pour l'alignement des cristaux liquides [34]: les chaînes alignées de polymères en extrême surface servent de guide pour l'alignement des cristaux liquides. Cette méthode, bien que très simple à mettre en œuvre, présente un inconvénient majeur : les substrats de polymère ainsi préparés présentent une rugosité élevée qui est souvent inadaptée à l'élaboration de dispositifs de type transistors à effet de champ.

2.1.3. Les surfaces polymères orientées et nanostructurées

Il existe deux techniques rapides et simples permettant la préparation de surfaces orientées et nanostructurées. L'une de ces techniques se base sur l'étirement de film polymère, comme le polyéthylène, qui produit une cristallisation orientée [35]. L'autre technique utilise des polymères semi-cristallins orientés par frottement, qui ont la propriété de cristalliser sous vapeur de solvant en formant une structure périodique et nanostructurée de zones lamellaires et de zones amorphes. Cette méthode, mise en place par Wittmann et Brinkmann [6], sera la méthode utilisée et approfondie au cours de mon travail de thèse. Les polymères semi-cristallins seront présentés dans le paragraphe 2.2.

La première méthode mise au point par Petermann et Gohil [36], consiste à orienter un film de polyéthylène (PE) fondu par étirement à chaud puis cristallisation en cours d'étirement, comme décrit dans la Figure 2-3. Une solution de PE chauffée est répartie sur un substrat de verre pré-chauffé afin de donner un film d'une épaisseur de $0,5 - 1 \mu\text{m}$. Après évaporation du solvant, le film mince surfondu est ensuite rapidement étiré. De très longues microstructures lamellaires, fortement orientées, sont ainsi obtenues durant l'étirement et la cristallisation ultérieure.

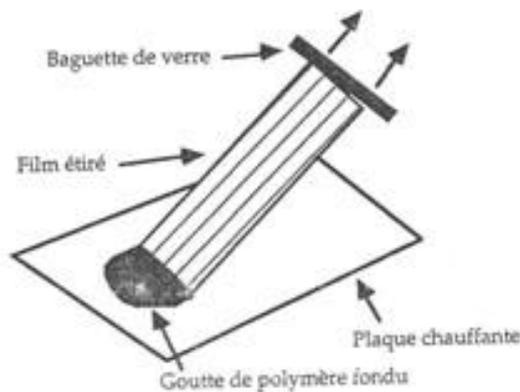


Figure 2-3 : Schéma de principe de la méthode de Petermann et Gohil [36].

Les inconvénients de cette méthode sont d'une part la difficulté de produire des films orientés sur un substrat quelconque, et d'autre part l'impossibilité de contrôler précisément l'épaisseur des films, ce qui est indispensable si l'on cherche par exemple à utiliser le substrat polymère comme isolant de grille dans un OFET.

Pour remédier à l'ensemble de ces inconvénients, Brinkmann et Wittmann [6] ont proposé une nouvelle méthode permettant de préparer un substrat dont la surface est constituée par un film de polymère, à la fois orienté et nanostructuré, tout en contrôlant la rugosité de cette surface. En outre, cette technique, qui comporte trois étapes principales décrites dans la Figure 2-4a, permet d'obtenir des substrats dont l'orientation et la structure demeurent stables pendant plusieurs heures, même à des températures élevées de l'ordre de 200°C. Cette méthode présente également l'avantage d'être simple à mettre en œuvre puisque la préparation du substrat peut être réalisée à température ambiante. Elle est reproductible, donc bien adaptée à une mise en œuvre à l'échelle industrielle.

Etape 1 : un film polymère est déposé dans son état amorphe sur un support chimiquement inerte (lame de verre, plaquette de silicium, électrodes d'ITO, surface métallique, ...). Le dépôt peut être réalisé à la tournette (spin-coating), à l'aide d'une balayette, par extrusion du film polymère.

Etape 2 : La surface du polymère à l'état amorphe est ensuite brossée. Cette étape permet d'orienter en extrême surface les macromolécules du polymère dans une même direction.

Etape 3 : La surface de polymère brossée est exposée à une vapeur de solvant afin d'induire une cristallisation partielle du polymère, qui entraîne une nanostructuration de surface et modifie aussi la rugosité de la surface résultant de l'étape de brossage. Cette méthode permet ainsi d'obtenir une surface présentant une structure périodique comprenant une alternance de lamelles cristallines et de zones amorphes, ainsi que l'illustre la figure d'AFM en topographie ci-dessous. La périodicité caractéristique associée à une séquence lamelle cristalline/zone amorphe est comprise entre 5 et 100 nm.

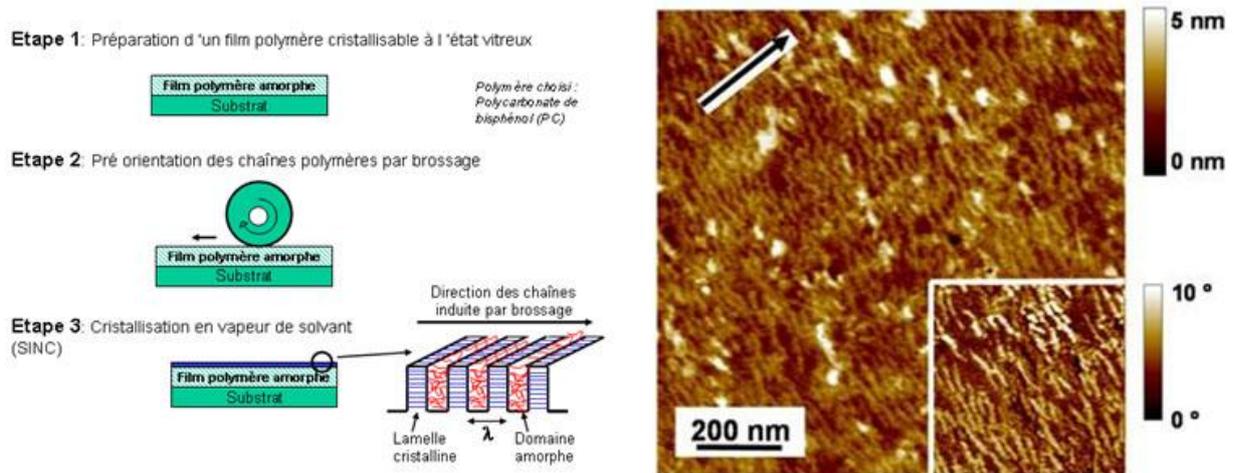


Figure 2-4 : (à gauche) Schéma de principe de la méthode de Brinkmann et Wittmann. (à droite) Topographie et image de phase (coin droit inférieur) d'une surface de polycarbonate orientée et nanostructurée. La flèche indique la direction de brossage du film de PC [6].

La principale contrainte liée à cette méthode est que le film polymère doit pouvoir être formé sous sa forme amorphe. Nous utiliserons ainsi, dans la suite, le polycarbonate de bisphénol A (PC), polymère semi-cristallin qui répond à ce critère mais d'autres polymères tels que le polyéthylène téréphtalate (PET), le polyétheréthercétone (PEEK) auraient également pu être utilisés.

Chapitre 1 : Etat de l'art

	Technique utilisée	Périodicité de la nanostructuration	Avantages	Inconvénients
Surfaces nanostructurées	Lithographie	>100 nm	- précise - bien contrôlée	- réservée à de petites surfaces - coûteuse
	Estampillage	μm	-facile à mettre en œuvre	- nécessite des températures élevées : détérioration des surfaces polymères
	Copolymères à bloc	10 à 50 nm	-facile à mettre en œuvre	- surfaces amorphes : ne permettent pas d'induire l'orientation à l'échelle moléculaire de couches minces
Surfaces orientées	Irradiation sous UV-polarisée		-contrôle de la rugosité	- modification de la nature chimique de la surface polymère par l'irradiation U.V.
	Transfert par friction	100 nm	-grandes surfaces orientées (cm^2) -permet d'orienter de nombreux matériaux	- manque de reproductibilité - films discontinus - forte rugosité
	Brossage de surface		-simple à mettre en œuvre -grandes surfaces orientées	rugosité élevée

Surfaces orientées et nanostructurées	Etirement à chaud et cristallisation de films polymères	100 nm	-méthode simple à mettre en œuvre	- difficulté de produire des films orientés sur des substrats quelconques - contrôle de l'épaisseur des films difficile
	Brossage et cristallisation	5 à 100 nm	-simple -reproductible -à température ambiante - grandes surfaces orientées et nanostructurées	- seuls les polymères existant sous forme amorphe et cristalline peuvent être utilisés

Tableau 1 : Récapitulatif des principales techniques utilisées pour préparer des surfaces orientées et/ou nanostructurées.

2.2. Les polymères semi-cristallins

La technique utilisée au cours de mon travail, développée par Wittmann et Smith [16], se base sur l'utilisation de polymères semi-cristallins. Les propriétés structurelles et morphologiques de ces polymères, ainsi que les différentes techniques permettant d'induire leur cristallisation seront présentées dans cette partie.

La cristallisation en masse des polymères est très différente de celles des molécules de faible masse moléculaire. Leur taux de cristallinité n'atteint jamais 100%, c'est pourquoi on les appelle « polymères semi-cristallins ». La capacité à cristalliser des polymères dépend en particulier de la flexibilité des chaînes. Une chaîne de polymère très flexible telle que le polyéthylène cristallise très facilement alors qu'une chaîne ou macromolécule rigide et longue comme le polycarbonate (PC) est plus difficile à cristalliser.

La cristallisation d'un polymère entraîne la création, à différentes échelles, de trois niveaux d'organisation :

- la structure cristalline (à l'échelle de quelques dixièmes de nanomètres jusqu'à ≈ 2 nm) qui décrit la conformation des chaînes et leur empilement dans la maille élémentaire ;
- la structure lamellaire, qui résulte du repliement des chaînes qui cristallisent et qui est une caractéristique propre aux polymères (échelle de dimensions : 5 à 50 nm) ;
- la structure multilamellaire qui résulte de l'assemblage des lamelles dans les éléments plus complexes : sphérolites et fibrilles qui définissent la morphologie (échelle de dimensions : de quelques μm à quelques mm).

2.2.1. Structure et morphologie des polymères semi-cristallins

2.2.1.1. La structure cristalline

Les polymères dont la constitution chimique est irrégulière (polymères atactiques) ne peuvent pas cristalliser : ils ne peuvent exister qu'à l'état fondu, surfondu (caoutchoutique) ou vitreux (dans cet ordre, en descendant l'échelle des températures).

Seuls les polymères dont la configuration de la chaîne est parfaitement régulière sont susceptibles de cristalliser, comme les polymères linéaires tels que le polyéthylène (PE), les polyamides, le poly(éthylène téréphtalate) (PET) ou encore le polycarbonate (PC).

Les chaînes stéréorégulières (isotactiques ou syndiotactiques) peuvent également cristalliser. On peut prendre comme exemple le polystyrène (PS) qui possède un groupement latéral phényle. Lorsque tous les groupes latéraux sont situés du même côté du plan contenant le squelette de la chaîne, la configuration est dite isotactique. S'ils sont situés alternativement d'un côté ou de l'autre de ce plan, la configuration est dite syndiotactique et s'ils sont situés aléatoirement de part et d'autre du plan, elle est dite atactique.

De façon générale, tous les défauts dans la structure chimique de la chaîne sont défavorables à la cristallisation. Ces défauts limitent, voire empêchent la cristallisation ou affectent la perfection des cristaux.

La conformation de chaîne est gouvernée par les interactions à courte distance entre atomes voisins non liés. Pour un grand nombre de polymères, une telle conformation peut être décrite par une hélice entièrement définie par les angles de rotation interne autour des liaisons covalentes. Citons à titre d'exemple l'hélice 2_1 (2 unités répétitives pour 1 tour complet d'hélice) du polyéthylène (PE), qui correspond en fait à une conformation en zigzag planaire, l'hélice 3_1 du polypropylène isotactique (PPi) et l'hélice 15_7 du polytétrafluoréthylène (PTFE).

Finalement, la description de la structure cristalline n'est complète que lorsque l'arrangement des chaînes dans la maille élémentaire est parfaitement défini. Dans les polymères cristallisés, l'axe des chaînes constitue une direction cristallographique privilégiée dans laquelle les motifs élémentaires sont reliés par des liaisons covalentes, par convention, il s'agit généralement de l'axe cristallographique *c* de la maille élémentaire. L'empaquetage latéral des chaînes, dont l'axe est parallèle, est par contre régi par les mêmes forces que dans les cristaux simples (forces de Van der Waals, électrostatiques, liaisons hydrogène, interaction dipôle-dipôle ...) et les distances réticulaires sont comparables (0,5 à 2 nm).

2.2.1.2. Structure lamellaire

A plus grande échelle, l'originalité structurale des polymères semi-cristallins réside dans leur capacité à former des lamelles cristallines à chaînes repliées à la surface. Par cristallisation à partir de solutions diluées ou dans certains cas à partir du polymère très peu surfondu, il est en effet possible de faire croître des monocristaux de formes simples dont le rapport d'aspect (quelques μm de dimensions latérales pour environ 10 nm d'épaisseur) est proche de celui d'une feuille de papier. La diffraction des électrons a permis de montrer que l'axe des chaînes est en général perpendiculaire au plan des lamelles. La longueur des chaînes de polymères étant très nettement supérieure à l'épaisseur des lamelles, il faut admettre que les chaînes sont repliées.

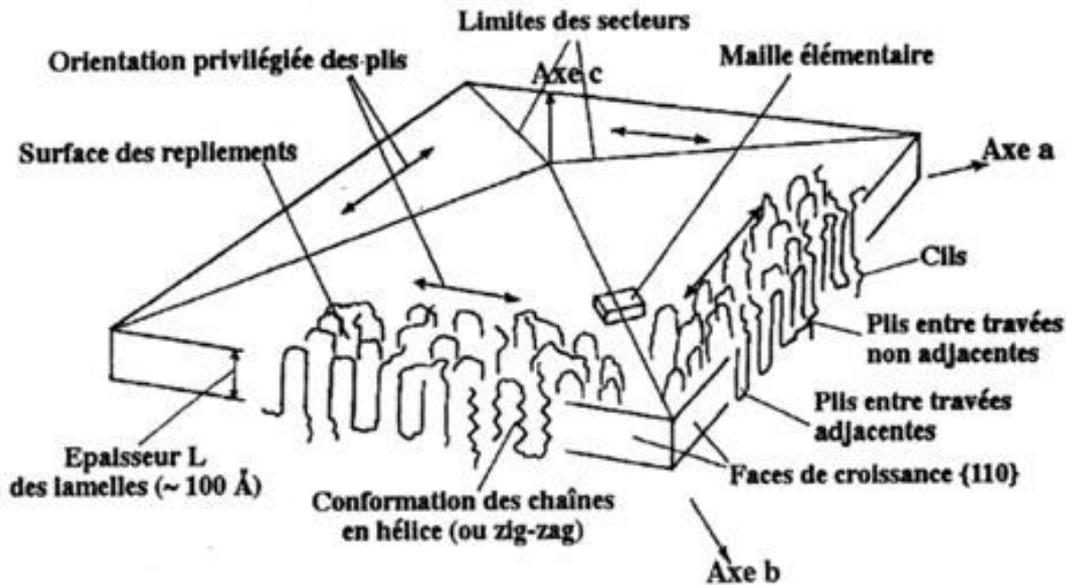


Figure 2-5 : Représentation schématique d'une structure lamellaire à chaînes repliées de polyéthylène [37].

Les bouts de chaînes et les boucles ou plis situés sur les faces opposées de la lamelle forment des zones plus ou moins désordonnées. Ces zones ne peuvent pas faire partie du réseau cristallin et par conséquent entraînent un abaissement du taux de cristallinité des polymères, d'où la notion de polymère semi-cristallin. Pour exemple, le taux de cristallinité caractéristique d'un polyéthylène haute densité (i.e. très linéaire) est compris entre 90% (pour une cristallisation effectuée sous très haute pression) et 70% [37] alors que celui du polycarbonate est de 20% en moyenne.

L'épaisseur (L) des lamelles cristallines dépend très peu de la masse moléculaire, mais fortement des conditions de cristallisation, particulièrement du degré de surfusion, $\Delta T = T_f - T_c$ (T_f et T_c étant respectivement les températures de fusion et de cristallisation). En solution comme en masse. L peut prendre des valeurs importantes lorsque, par exemple, le polymère est cristallisé sous haute pression (par exemple $L \approx 300$ nm pour le PE cristallisé à 5 kbar et $T_c = 180 - 220^\circ\text{C}$). L'épaisseur des lamelles n'est pas immuable : un échantillon recuit à $T_c < T < T_f$ se modifie : l'épaisseur des lamelles augmente jusqu'à prendre la valeur

d'équilibre L caractéristique de T : ces phénomènes de recuit supposent une certaine mobilité (longitudinale) des chaînes dans la structure cristalline.

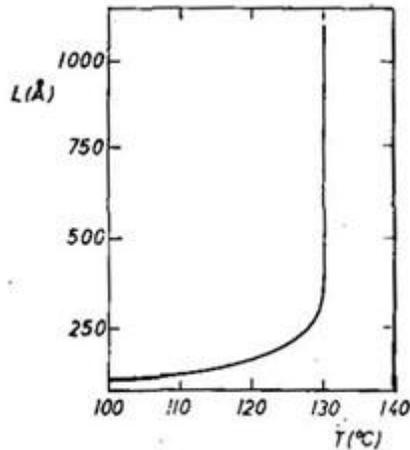


Figure 2-6 : Variation de l'épaisseur des lamelles en fonction de la température de cristallisation T_c [37].

2.2.1.3. Structures multilamellaires

Suivant les conditions de cristallisation, des organisations plus complexes correspondant le plus souvent à des structures multilamellaires peuvent être observées. Dans le cas de la cristallisation en masse d'un polymère, on observe souvent la formation de sphérolites. Ces sphérolites sont formés de lamelles ou de rubans lamellaires. Ils présentent des dimensions allant de quelques microns au centimètre. Ils résultent d'une croissance radiale des lamelles cristallines qui se multiplient par dislocations vis et branchements divers. Les sphérolites, malgré leur géométrie simple, ont une structure composite : en effet, les lamelles sont séparées par une matrice de matériau amorphe également présente dans les zones intersphérolitiques.

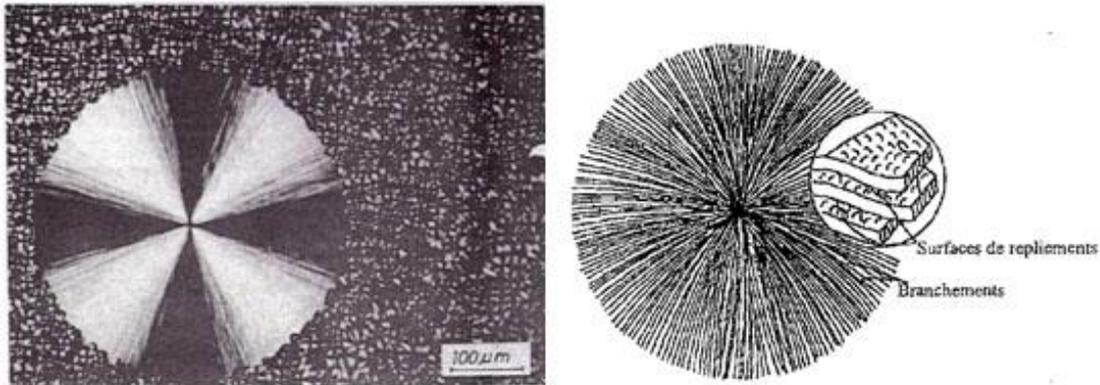


Figure 2-7 : (à gauche) Sphérolite de poly(éthylène)oxide. (à droite) orientation radiale des lamelles dans un sphérolite [37].

Les lamelles radiales qui composent le sphérolite ont une épaisseur de l'ordre de la dizaine de nanomètres, et sont formées de chaînes repliées généralement orientées perpendiculairement à la lamelle, c'est-à-dire suivant une tangente à la surface du sphérolite. La direction cristallographique radiale correspond à la direction de croissance la plus rapide.

Notons cependant que les structures complexes telles que les sphérolites ne se forment qu'en l'absence de contraintes. On peut former des structures orientées par cristallisation sous contrainte mécanique (cisaillement, élongation) [38, 39], qui va induire l'extension et l'orientation des certaines chaînes dans le polymère fondu. Les structures ainsi formées sont appelées « shish-kebab » (Figure 2-8-2). Les shish-kebabs comportent un filament central (le shish) qui sert de germe pour la cristallisation normale en chaînes repliées de lamelles formant les kebabs. Sous l'application d'une contrainte mécanique, la perturbation externe discrimine les chaînes de polymères en fonction de leur temps de relaxation : les longues chaînes de polymères, déformées par la contrainte mécanique, prennent plus de temps à se relaxer vers l'état non-déformé, alors que les courtes chaînes reviennent à l'état initial presque instantanément. La Figure 2-8-1a représente le polymère fondu avant la déformation : toutes les chaînes sont « enchevêtrées ». La Figure 2-8-1b montre la structure fondue immédiatement après déformation, dans laquelle les longues chaînes étirées et orientées sont formées et dont une partie des segments cristallise et forme un assemblage linéaire de

« germes » primaires (ou shish). La Figure 2-8-1c représente la formation des structures lamellaires cristallines de chaînes repliées (kebabs) sur le germe primaire (shish).

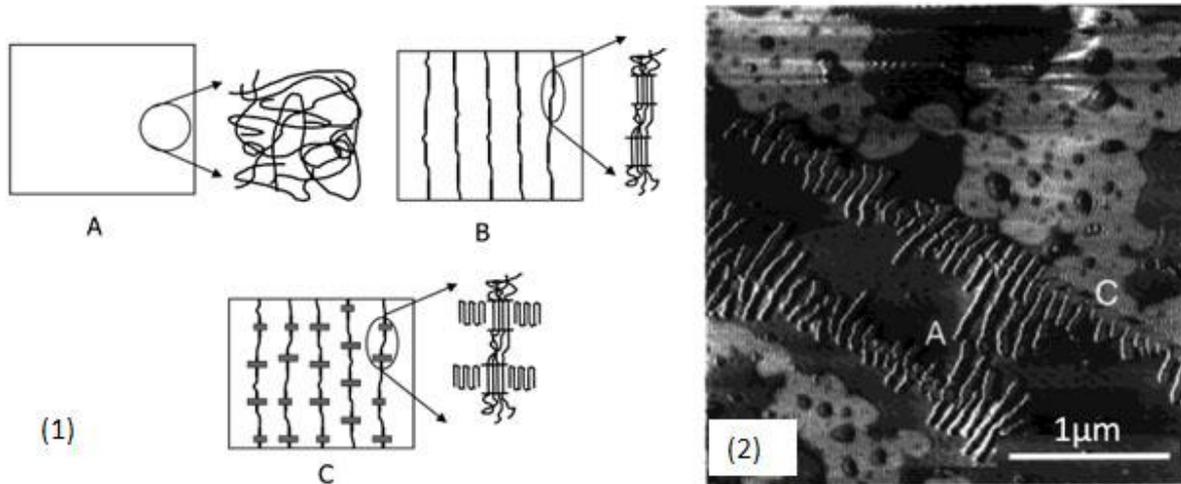


Figure 2-8 : (1) Représentation schématique de la structure induite par contrainte mécanique à différentes étapes : (A) avant cisaillement (B) formation de la structure précurseur contenant un nucléus linéaire (shish) (C) formation de la morphologie shish-kebab par formation de nucléation secondaire à partir du nucléus primaire [39] (2) Image AFM de phase montrant une structure shish-kebab de polyéthylène.

Une autre méthode permettant d'induire la cristallisation orientée de polymères est la technique utilisée par Brinkmann et al. [6] pour orienter le polycarbonate (PC) ou Coppé pour orienter le polyéthylènetéréphtalate (PET) [40]. Les films de polymère dans leur état amorphe sont préparés puis frottés par un tissu. Le brossage du film de polymère induit une contrainte de cisaillement conduisant à l'alignement du polymère en extrême surface dans la direction du brossage. L'alignement des chaînes durant le brossage du film favorise la formation de germes. Ainsi, lors de la cristallisation induite par recuit thermique ou par exposition à des solvants, les chaînes polymères non orientées par le brossage se réorganisent et cristallisent à partir du shish, en formant des kebabs.

2.2.2. La cristallisation des polymères semi-cristallins

Les polymères peuvent être classés en trois catégories en ce qui concerne leur capacité à cristalliser

- les polymères tels que le polyéthylène (PE) qui cristallisent spontanément et sont difficiles à obtenir dans la forme amorphe ;
- les polymères dont la forme cristalline ou amorphe dépend des conditions expérimentales : recuit ou trempe rapide;
- les polymères tels que le polycarbonate de bisphénol A (PC) qui ont des difficultés à cristalliser et se trouvent normalement sous forme amorphe

La facilité des polymères à cristalliser dépend principalement de la flexibilité des chaînes. Une chaîne de polymère très flexible tel le PE cristallise très facilement alors qu'une chaîne rigide comme le PC est difficile à cristalliser. Notons en outre que la cristallisation dans les polymères peut être induite et contrôlée par ajout d'agents nucléants ou plastifiants, par recuit thermique, sous pression ou encore par exposition en présence de vapeurs de solvants.

2.2.2.1. La cristallisation des polymères par recuit thermique

Pour certains polymères, particulièrement le PC, la cristallisation par recuit thermique ne permet pas d'obtenir des polymères cristallisés de bonne qualité. Par exemple, à 190°C, un jour est nécessaire pour voir apparaître les premières sphérolites de PC et il faudra plus d'une semaine pour obtenir un matériau cristallin présentant une structure sphérolitique bien développée [41].

Dans ce chapitre, l'étude cinétique se limitera au cas de la cristallisation sphérolitique en masse. La forme et la taille des sphérolites dépendent essentiellement des conditions de cristallisation. La croissance sphérolitique et d'une façon générale la cristallisation des polymères est le résultat de deux phénomènes bien distincts:

- la germination qui correspond à la formation de germes stables dits actifs au sein de la phase liquide, germes à partir desquels les cristaux vont pouvoir croître ;

Chapitre 1 : Etat de l'art

- la croissance qui correspond à la fixation de nouvelles chaînes sur le cristal en cours de formation.

De plus, l'étude de l'évolution globale de la cristallinité au cours du temps se montre en deux modes de « croissance » de cinétiques différentes :

- une cristallisation primaire, de cinétique rapide, correspondant au développement des sphérolites lors de la cristallisation en masse
- une cristallisation secondaire, plus lente, correspondant uniquement à un perfectionnement de la structure cristalline.

Lors d'une cristallisation isotherme, la cinétique de la cristallisation primaire est généralement décrite par l'équation d'Avrami [42]

$$\tau_c = 1 - e^{-Kt^n}$$

τ_c représente la fraction cristalline au temps t . n , l'exposant d'Avrami, est en principe un entier qui dépend de la nature de la germination (germes préexistants ou germination sporadique) et de la dimensionnalité de la croissance (1, 2 ou 3). Dans le cas d'une croissance sphérolitique à partir de germes préexistants, n est égal à 3. K est la constante de vitesse qui dépend de la géométrie de la croissance et du type de germination. Dans le cas de germes préexistants et d'une croissance tridimensionnelle ($n=3$), K s'exprime par :

$$K = \frac{4\pi}{3} NG^3$$

avec G , la vitesse de croissance linéaire et N , le nombre de germes par unité de volume.

La cristallisation secondaire peut être approximée par une loi du type :

$$X_t = b \cdot \log(t)$$

qui se traduit par une faible augmentation de la cristallisation, qui se propage sur des temps très longs.

2.2.2.2. La cristallisation des polymères semi-cristallins en présence de solvant

Pour de nombreux polymères, dont le PC, la cristallisation par recuit thermique ne permet pas d'obtenir des taux de cristallinité importants et souvent la qualité des échantillons cristallisés est incomplète [41]. Ainsi, il semble naturel de se tourner vers une autre méthode qui utilise le gonflement partiel du polymère par un solvant pour induire la cristallisation. Dans ce cas, de petites quantités de solvant permettent d'augmenter la mobilité des segments de polymères et ainsi facilitent la cristallisation.

Le gonflement partiel des chaînes de polymère peut être effectué par immersion dans un solvant dans lequel elles sont presque insolubles. Cette méthode, bien que d'une grande simplicité, doit cependant être utilisée avec précaution, particulièrement pour les polymères fractions de bas poids moléculaire, qui peuvent être dissout par le solvant. Cet effet a été observé pour la cristallisation de PC initiée par immersion dans l'acétone et dans l'acétate d'éthyle [43].

L'autre technique pour induire le gonflement partiel des polymères est l'exposition de l'échantillon à une vapeur de solvant. Ce procédé est utilisé pour induire la cristallisation du polycarbonate (PC) [44, 45]. Il est également utilisé pour le polyéthylène téréphtalate (PET) [46, 47], ou encore pour le polyétheréthercétone (PEEK) [48]. La seule contrainte est que le liquide doit avoir une pression de vapeur suffisante à la température de cristallisation. Cette méthode évite le risque d'une dissolution partielle de l'échantillon. Le mécanisme de la cristallisation induite par solvant implique deux processus consécutifs : la diffusion du solvant de bas poids moléculaire à l'intérieur de l'échantillon suivie par la cristallisation du polymère. Dans les polymères semi-cristallins, le processus de cristallisation se déroule derrière le front de pénétration qui se déplace à l'intérieur du polymère. Il existe une séparation entre les fronts de diffusion et de cristallisation. La largeur de la zone de séparation dépend du liquide de gonflement utilisé et de la température à laquelle le procédé est réalisé. La séparation entre les fronts de diffusion et de cristallisation provient d'un temps d'incubation de la cristallisation, qui est relative à l'augmentation de la quantité des conformations trans-trans des chaînes du polymère, qui s'effectue avant que la cristallisation ne commence.

2.2.3. Le polycarbonate de bisphénol A

Le polycarbonate de bisphénol A est un polymère issu de la polycondensation du bisphénol A et d'un carbonate ou du phosgène. On obtient un PC à l'état amorphe avec une température de transition vitreuse (T_g) de 150°C. La température de fusion du PC cristallisé (T_f) est de 240°C.

Le polycarbonate de bisphénol A (PC) est un polymère semi-cristallin thermoplastique qui présente des propriétés intéressantes : il est largement utilisé dans les domaines de la construction, de l'automobile et pour de nombreux produits de consommation. Il est thermiquement et chimiquement stable. En raison de sa faible cristallinité, il peut être transparent et solide. Il possède également d'excellentes propriétés d'isolant ce qui le rend intéressant pour la fabrication de dispositifs transistors à effet de champ. Le PC peut être obtenu aussi bien dans l'état amorphe que dans l'état cristallisé. C'est tout particulièrement la combinaison de ces propriétés qui nous sera utile pour la préparation des substrats polymères orientés et nanostructurés.

2.2.3.1. Le polycarbonate de bisphénol A : structure chimique et synthèse

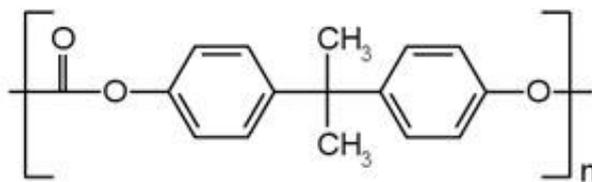


Figure 2-9 : Structure chimique du polycarbonate de bisphénol A (PC) [49].

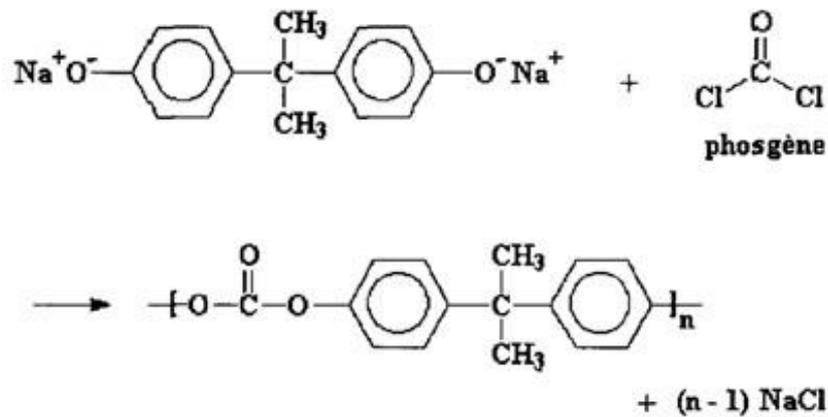


Figure 2-10 : Schéma de la réaction de polycondensation du polycarbonate de bisphénol A.

	Polycarbonate de Bisphénol A
Température de transition vitreuse	150 °C
Température de cristallisation	240°C
Densité	1.196 kg/m ³
Indice de réfraction	1.58
Permittivité à 1MHz	2.568. 10 ⁻¹¹ F/m
Constante diélectrique à 1 MHz	2.9

Tableau 2 : Caractéristiques du polycarbonate de bisphénol A.

2.2.3.2. La structure cristalline du polycarbonate de bisphenol A

La première structure cristalline du PC a été déterminée par Prietzschk [50] à partir de fibres orientées de PC exposées au chlorure de méthylène. Le polycarbonate a une maille de symétrie orthorhombique dont les paramètres sont $a = 11,9 \text{ \AA}$, $b = 10,1 \text{ \AA}$, $c = 21,5 \text{ \AA}$. Quatre chaînes sont empaquetées dans la maille élémentaire, parallèlement à l'axe c. La

maille cristalline de la structure de PC définie par Prietzschk est représentée dans la Figure 2-11

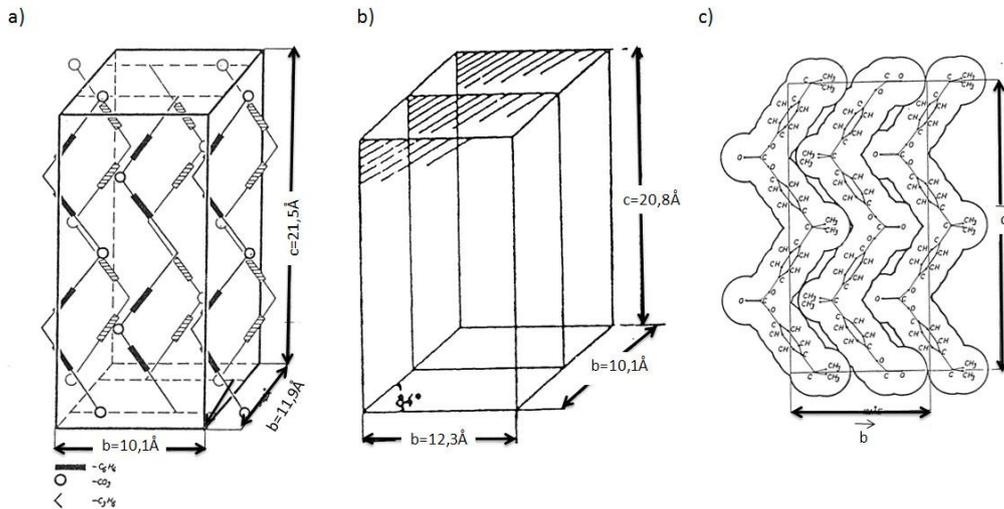


Figure 2-11 : Maille cristalline du PC définie par Prietzschk et conformation des chaînes de PC dans le plan (ac).

Quelques années plus tard, Bonart [51] a proposé une nouvelle structure qui repose principalement sur l'analyse de clichés de fibres. Cette méthode n'a pas permis de déterminer exactement le contenu de la maille (notamment les positions atomiques), mais la structure proposée est une maille monoclinique dont les paramètres sont : $a= 12,3 \text{ \AA}$, $b = 10,1 \text{ \AA}$, $c = 20,8 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 84^\circ$ et contient quatre chaînes par maille. La conformation de la chaîne dans la maille est très proche d'un zig-zag, les points d'inflexion

correspondant aux groupements carbonate $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-O-C-O-} \end{array}$ et $\text{C}(\text{CH}_3)$. Notons que le plan du zig-zag est sensiblement parallèle au plan (ac).

Les caractéristiques de la structure du polycarbonate de bisphénol A définis par Prietzschk et Bonart sont récapitulées dans le Tableau 3.

Chapitre 1 : Etat de l'art

	Structure définie par Prietzschk	Structure définie par Bonart
Paramètre de maille a (Å)	11,9	12,3
b (Å)	10,1	10,1
c (Å)	21,5	20,8
$\gamma(^{\circ})$	90	84
Groupe d'espace	D ₂ 2, D ₂ 3	C _s ²
Volume de la maille (Å ³)	2584	2570
Nombre de chaînes par maille	4	4
Densité cristalline ρ_c	1,3	1.315
Densité cristalline ρ_a	1,2	1.196

Tableau 3: Caractéristiques de la structure du polycarbonate de bisphénol A définie par Prietzschk [50] et Bonart [51].

A ce jour, il n'existe pas de modèle structural très précis pour le polycarbonate. Cependant, au cours du chapitre 2, nous montrerons que la structure définie par Bonart est la plus proche de celle déterminée au cours nos études menées sur des monocristaux de PC obtenus par épitaxie sur des sels de 4-Bromobenzoate de potassium.

Afin d'induire la cristallisation du PC, on peut utiliser plusieurs procédés expliqués plus tôt, tels que le recuit thermique ou l'exposition du PC à des vapeurs de solvant. Le recuit thermique requiert plusieurs jours à 190°C pour voir apparaître les premiers cristallites et il faut plus d'une semaine pour obtenir un matériel cristallin présentant un taux de cristallinité d'environ 20%. La méthode la plus connue et la plus efficace est la cristallisation par

Chapitre 1 : Etat de l'art

exposition à de certains solvants ou à leurs vapeurs. Heiss [52] a étudié une centaine de solvants différents qu'il a classés en différentes catégories :

- classe 1 : le solvant dissout les formes cristallines et amorphes du PC ;
- classe 2 : le solvant dissout la forme amorphe mais n'induit pas la cristallisation du PC ;
- classe 3 : le solvant convertit la phase amorphe en phase cristalline ;
- classe 4 : le solvant n'a pas d'effet visible en 24h.

Afin de préparer les films de polycarbonate par la technique de Brinkmann et al. [6], nous utiliserons les solvants de la classe 3. L'acétone est particulièrement efficace, comme l'ont montré Turska et Janeczek [53] : il permet d'obtenir un taux de cristallinité de 20%. L'acétone provoque une baisse de la température de transition vitreuse T_g du PC et agit comme un agent plastifiant pour le film de PC amorphe [44, 54]. Les cinétiques de cristallisation du polycarbonate sont contrôlées par le solvant utilisé [54]. Turska et Janeczek [53] ont montré par des expériences de calorimétrie que la cristallisation induite par l'acétone s'effectue rapidement et se termine après 3-4 minutes. Avec le tétrachlorure de carbone, le processus de pénétration nécessite plusieurs heures mais la cristallinité atteint un maximum ($\approx 17\%$) en 2 à 5 minutes.

La cristallisation du PC se traduit par différentes modifications physiques :

- la forme amorphe est claire et transparente alors que la forme cristalline est opaque et blanche.
- une autre indication générale montrant que le PC est dans son état cristallin est l'apparition de microstructures sphérolitiques, observables par microscopie optique. Un changement dans la microstructure se produit au cours du recuit thermique au-dessus de la transition vitreuse T_g du PC. Des sphérolites de 12,5 nm sont observés par microscopie électronique. En général, les mêmes microstructures sont observées pour des films minces préparés à partir de solution, exposés en présence des vapeurs de solvants ou préparés à partir de l'état fondu.

- la présence de la cristallinité peut bien sûr être observée par diffraction de rayons X. Dans la Figure 2-12, on observe les spectres de diffraction d'un échantillon de PC mis en œuvre par moulage par injection (spectre a). Cet échantillon, au départ clair et transparent, est trempé pendant 24h dans de l'acétone puis séché. Il devient blanc et opaque. La large bande caractéristique du matériel amorphe est convertie en une série de bandes plus étroites après le traitement par l'acétone (Figure 2-12, spectre b).

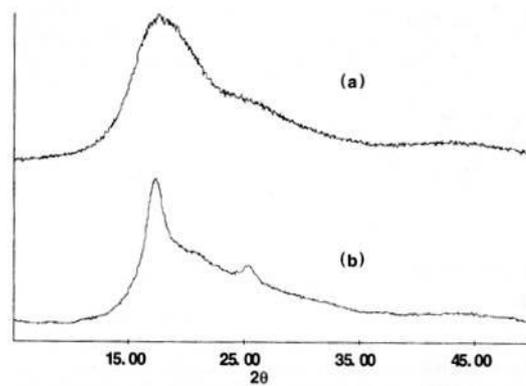


Figure 2-12 : Spectres de diffraction de RX d'un barreau de PC dans son état amorphe (a) et dans l'état cristallisé après 24h d'exposition à l'acétone (b) [49].

3. Structure et mécanisme de croissance des matériaux moléculaires conjugués sur différents substrats

Comme nous l'avons déjà montré avec l'exemple des OFETs (partie 1.1) le caractère amorphe ou cristallin des films organiques ainsi que la structure et la morphologie des cristaux sont des paramètres cruciaux qui déterminent les propriétés de transport de charges dans les composants électroniques. Afin de pouvoir maîtriser au mieux la croissance orientée de ces matériaux moléculaires sur différents types de substrats (amorphes/orientés, organiques/inorganiques, ...) il est essentiel de comprendre les mécanismes physiques mis en jeu lors de la croissance. Dans cette partie, nous présenterons les matériaux moléculaires les plus utilisés et leurs propriétés physiques. Nous décrirons ensuite les principes de base de la

nucléation et de la croissance des films organiques cristallisés ainsi que l'influence des différents paramètres contrôlant la croissance de ces films. Nous verrons qu'il existe différents types d'épitaxies lors de la croissance de matériaux moléculaires conjugués sur des substrats orientés nanostructurés et que les mécanismes d'épitaxie mis en jeu dépendent de considérations énergétiques.

3.1. Le polymorphisme

Les cristaux moléculaires peuvent former différentes structures cristallines. Ce phénomène, courant, est appelé polymorphisme. Dans la plupart des cas, les polymorphes présentent des structures cristallines voisines. Plusieurs matériaux moléculaires conjugués possédant un ou plusieurs polymorphes, sont présentés dans le tableau ci-dessous :

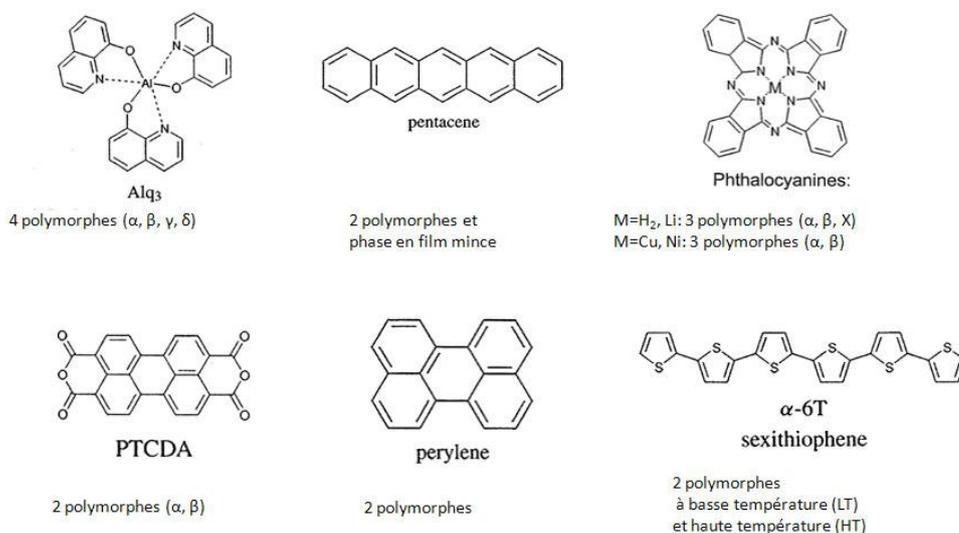


Figure 3-1 : Exemples de matériaux moléculaires possédant plusieurs polymorphes.

Lors de ce travail, nous avons utilisé les phthalocyanines, molécules qui constituent une classe de matériaux moléculaires π -conjugués très utilisés dans l'industrie des colorants ainsi qu'en micro- et optoélectronique pour la fabrication de dispositifs tels que les diodes

électroluminescentes, et les transistors à effet de champ. Ces composants, très stables chimiquement et thermiquement, présentent des propriétés semi-conductrices intéressantes. En général, il existe au moins trois polymorphes bien caractérisés dans l'état solide. Le polymorphe α peut être obtenu par précipitation dans une solution d'acide sulfurique [55] ou par évaporation sur un substrat maintenu à faible température. Le polymorphe β est formé par évaporation du polymorphe α sur un substrat maintenu à haute température ou par traitement thermique du film préparé sous forme α [56]. L'exposition à certains solvants peut également provoquer la transformation de la phase α vers la phase β [55]. Le polymorphe χ est obtenu après un broyage prolongé.

Concernant les phtalocyanines de zinc, seul le polymorphe β a été complètement décrit. Le polymorphe α de la phtalocyanine de zinc est souvent comparé au polymorphe α de la phtalocyanine de platine [57, 58]. Les molécules de phtalocyanines forment des empilements colonnaires selon l'axe b. La principale différence entre la forme cristalline α et la forme β est l'angle entre la normale des macrocycles et l'axe d'empilement (axe b de la maille), cet angle est de 25° pour le polymorphe α et d'environ 45° pour le polymorphe β . Cependant, pour les deux formes, l'espacement inter-plan entre les cycles et la densité calculée de la maille élémentaire sont presque égales. La distance intermoléculaire dans une colonne est de $3,4 \text{ \AA}$. Les caractéristiques de la structure α de la phtalocyanine de platine et de la structure β de la phtalocyanine de zinc sont récapitulées dans le Tableau 4.

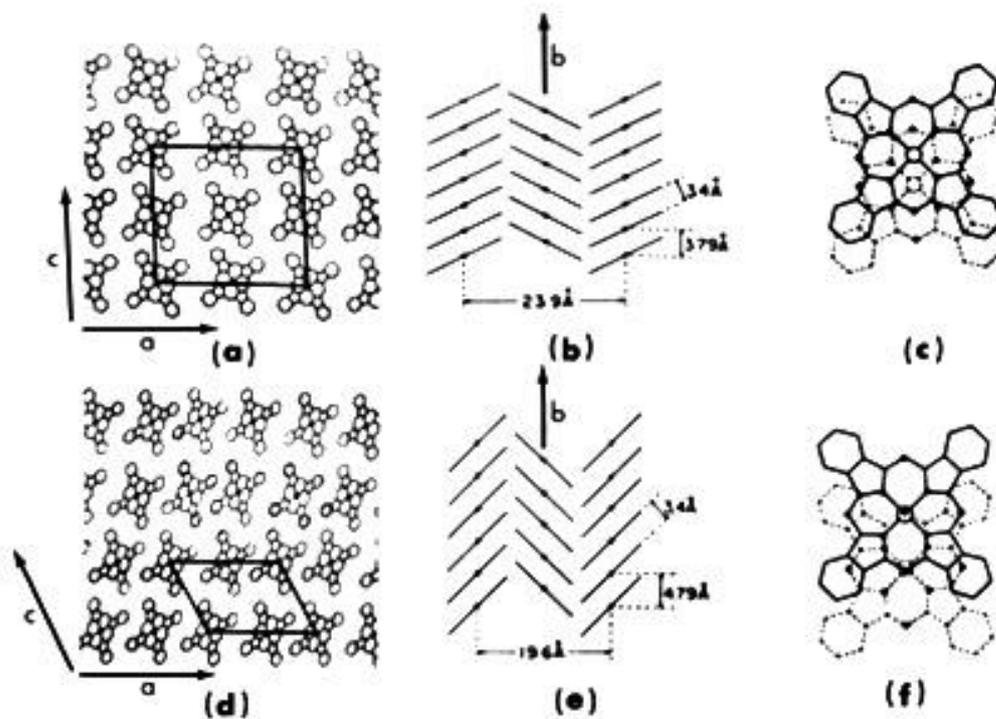


Figure 3-2 : Arrangement moléculaire du cristal de phtalocyanine de platine dans la forme α (a-c) et du cristal de phtalocyanine de zinc dans la forme β . (a) et (d) : projection dans le plan (010); (b) et (e) : projection selon les plans (100) et (001); (c) et (f) : superpositions des molécules décalées le long de l'axe **b**[59].

	Forme α monoclinique C2/c de la PtPc	Forme β monoclinique P2 ₁ /a de ZnPc
a (Å)	26,29	19,6
b (Å)	3,81	4,79
c (Å)	23,92	14,55
β (°)	94,6	120,48

Tableau 4 : Caractéristiques de la structure α de la phtalocyanine de platine et de la structure β de la phtalocyanine de zinc.

La structure des films de phtalocyanines dépend fortement des conditions d'évaporation. On peut préparer des films aussi bien dans l'état amorphe que dans l'état cristallin. Les films amorphes sont préparés par évaporation sous vide (10^{-6} Torr) sur des substrats refroidis à l'azote liquide. Ces films sont stables à température ambiante mais ils cristallisent sous la forme α lors d'un recuit à une température comprise entre 60°C et 140°C . De plus, ils transitent de la phase α vers la phase β à 210°C [60]. Les films de phtalocyanines dans la phase α sont composés de grains de taille voisine de 10 nm de diamètre alors que les films dans la phase β sont constitués de grandes aiguilles [60]. Pour une forme cristalline particulière, la taille des cristallites et l'orientation dans les films minces peuvent être contrôlées par la nature du substrat et les conditions de dépôt lors de l'évaporation.

3.2. Mécanisme de nucléation et de croissance

Un paramètre important pour les applications électroniques est la taille et la forme des domaines cristallins. On préfère généralement de grands domaines monocristallins. En effet, les joints de grains perturbent également le réseau et interrompent le recouvrement des molécules voisines, ce qui influence considérablement le transport des charges [2]. Afin de contrôler au mieux les paramètres (taille et forme) des mono-domaines, nous allons dans un premier temps présenter les différents mécanismes de croissance et de nucléation. Lors de ce travail, les films organiques ont été préparés par évaporation sous vide. Par ce procédé, nous pouvons contrôler trois paramètres importants : la nature du substrat, la vitesse d'évaporation (τ) et la température du substrat (T_s). Nous étudierons ensuite l'influence de ces paramètres sur la nature de ces films organiques.

3.2.1. Description du dépôt des molécules organiques par condensation d'une vapeur sur une surface

Lors d'une évaporation sous vide, les molécules organiques sont évaporées d'un creuset thermique puis se déposent sur une surface solide appelée substrat. La croissance n'est

pas un phénomène d'équilibre. C'est le résultat d'une compétition entre différents processus physiques :

- la condensation de la vapeur en surface ;
- la diffusion moléculaire en surface ;
- la désorption ;
- la nucléation d'îlots suite à la rencontre des molécules.

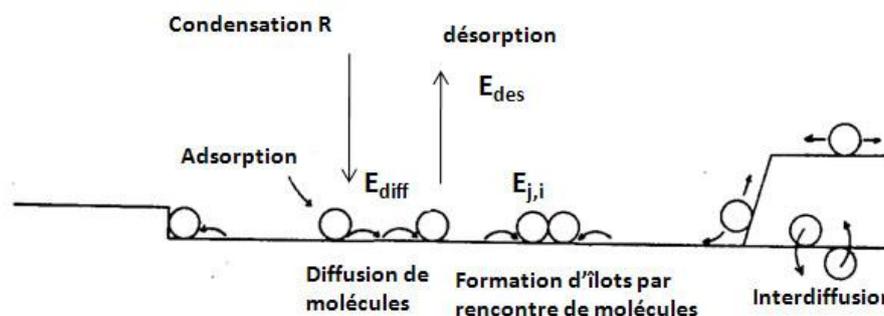


Figure 3-3 : Illustration des processus physiques impliqués dans la nucléation et la croissance d'une surface.

Le comportement des molécules est conditionné par l'énergie d'interaction avec le substrat $E_{mol-sub}$ et les interactions inter-moléculaires $E_{mol-mol}$. Dans un premier temps, les molécules incidentes viennent frapper le substrat. Si ces « admolécules » sont faiblement liées avec le substrat, elles diffusent sur la surface. Dans un second temps, ces admolécules participent à la croissance de la couche en s'accrochant à un îlot de molécules existantes ou en contribuant à la création d'un nouvel îlot (par exemple à la suite de collisions entre molécules diffusantes). Les molécules incidentes peuvent également être désorbées par évaporation. Ensuite, lors du régime d'agrégation, la densité des îlots et leur taille devient suffisamment importante pour que chaque molécule incidente se pose soit à proximité, soit sur le dessus d'un îlot déjà existant. Ici, les admolécules s'agrègent seulement dans des îlots déjà existants, permettant ainsi l'extension des îlots. La densité de nucléation des îlots devient alors presque

constante. Finalement, les îlots en croissance commencent à coalescer et éventuellement, la croissance d'une seconde couche commence.

3.2.2. Nucléation homogène et nucléation hétérogène

La nucléation est le phénomène qui consiste à former des domaines cristallins par un processus de condensation des molécules sur le substrat. L'agrégation peut être affectée par un grand nombre de facteurs : la diminution de la température du substrat, l'augmentation de la pression ou la présence d'impuretés. Il existe deux types de nucléation possibles : la nucléation homogène et la nucléation hétérogène.

La nucléation homogène implique la formation spontanée d'un noyau, suivie d'une croissance progressive due à l'ajout de molécules sur ce noyau initial. Les molécules sont constamment en mouvement et entrent en collision. Elles peuvent ainsi former des îlots, ces îlots doivent atteindre une taille critique afin de devenir stables.

La nucléation hétérogène se produit lorsque les molécules profitent de la présence d'une surface préexistante pour nucléer. Il existe plusieurs types de nucléation hétérogène : l'épitaxie, la croissance au niveau de bordures de grains ou d'imperfections du substrat ou encore la croissance autour d'une impureté.

3.2.3. Les mécanismes de croissance

Il existe trois mécanismes différents de croissance :

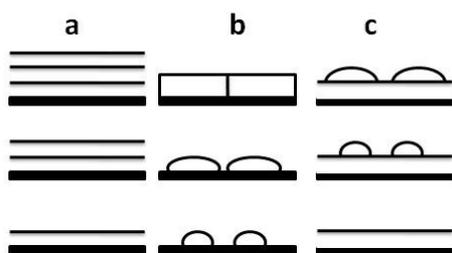


Figure 3-4 : Mécanismes de croissance dans les systèmes organiques (a) croissance couche par couche (b) croissance par îlots (c) croissance mixte.

- *Croissance par couches successives (ou de "Frank -van der Merve") :*

L'interaction entre les molécules et le substrat est plus forte que l'interaction entre les molécules ($E_{mol-mol} < E_{mol-sub}$) : les premiers atomes forment une monocouche complète sur le substrat, une nouvelle couche ne se forme que lorsque la couche précédente est complète. L'interaction $E_{mol-sub}$ décroît de façon monotone à mesure que les couches s'empilent ;

- *Croissance par îlots (ou de "Volmer – Weber") :*

Les interactions entre molécules qui se condensent sont plus fortes que celles qui existent avec le substrat ($E_{mol-mol} > E_{mol-sub}$). Dans ce cas, le matériau déposé ne mouille pas le substrat, la croissance se fait par formation d'îlots dès la première monocouche. C'est, par exemple, le cas lors de la croissance de molécules de tris-(8-hydroxyquinoline) d'aluminium (III) (Alq_3) déposées sur des substrats de silicium [61] ;

- *La croissance mixte (ou de "Stranski – Krastanov") :*

Après avoir formé la première monocouche (ou quelques monocouches), la croissance d'une couche supérieure devient défavorable, et des îlots se forment alors sur cette couche « intermédiaire ». Ce mode de croissance peut apparaître lorsqu'un facteur perturbe la décroissance monotone, caractéristique de la croissance par couches successives, de $E_{mol-sub}$. Ces facteurs peuvent être : les paramètres du réseau ou la symétrie de la couche intermédiaire ou encore l'orientation moléculaire dans cette couche qui rendent impossible la croissance par couche. Il en résulte une énergie libre de l'interface dépôt-couche intermédiaire élevée qui favorise la formation d'îlots sur la couche intermédiaire. Le dépôt de molécules de pentacène sur un film de SiO_2 [62] fournit un exemple de ce type de croissance.

3.2.4. Modèle de nucléation-croissance de J. Venables

Dans ce paragraphe, nous présenterons les principales idées de la théorie atomistique de nucléation et de croissance développée par Venables [63]. Son approche consiste à écrire les équations cinétiques qui régissent l'évolution des populations de clusters à n particules (atomes, molécules), afin d'établir les expressions donnant la densité d'îlots stables n_x (ceux

dont la population augmente au cours du temps) en fonction des paramètres du modèle caractérisant les différents processus physiques ayant lieu en surface ainsi qu'en fonction des paramètres expérimentaux du dépôt (température du substrat T_s , vitesse de dépôt τ et taux de couverture θ).

La forme la plus générale donnant n_x s'écrit

$$n_x \propto f(\theta)\tau^\delta \exp(-\beta E_{nucl}) \text{ équation 1}$$

avec $f(\theta)$ fonction du taux de couverture et $\beta = \frac{1}{k_B T_s}$;

L'énergie de nucléation (E_{nucl}) prend en compte les différentes énergies d'activation relatives aux processus d'adsorption, de diffusion, de formation d'îlots et de désorption qui se produisent à la surface du substrat. Ces processus sont thermiquement activés et présentent une dépendance en température du type Arrhenius :

- l'énergie de désorption des molécules du substrat E_a :

On définit un temps caractéristique de désorption τ_a pour la particule en surface avant qu'elle ne quitte celle-ci. τ_a suit la loi suivante : $\tau_a^{-1} = \nu e^{-\beta E_a}$ où ν est la fréquence de vibration caractéristique de la surface ;

- l'énergie de diffusion sur la surface E_d ;

La constante de diffusion des molécules en surfaces s'écrit $D = D_0 e^{-\beta E_d}$ avec $\beta = \frac{1}{k_B T_s}$;

- l'énergie de formation d'îlot de taille critique i :

Le modèle de Venables suppose qu'il existe une taille critique de l'îlot i telle que les îlots de taille $j \geq i + 1$ croissent alors que les îlots de taille $j \leq i$ disparaissent au cours du temps ;

- l'énergie de liaison E_i :

Cette énergie représente la différence entre l'énergie des i molécules individuelles adsorbées sur le substrat, n'interagissant pas les unes avec les autres et l'énergie des i molécules formant un îlot ;

Le jeu d'équations générales régissant la croissance selon le modèle de Venables s'écrit :

$$dn_1/dt = R - n_1/\tau_a - d(n_x\omega_x)/dt \text{ équation 2}$$

$$dn_j/dt = 0 \quad (2 \leq j \leq i) \text{ équation 3}$$

$$dn_x/dt = U_i - U_c - U_m \text{ équation 4}$$

L'ensemble de ces équations traduit la compétition entre les étapes de nucléation et de croissance.

L'équation 2 exprime l'évolution temporelle de la population d'admolécules n_1 provenant du flux incident (taux τ), désorbant avec un temps caractéristique τ_a et dont une proportion est intégrée dans les îlots stables de taille $j \geq i + 1$ de population totale : $n_x = \sum_{j=i+1}^{\infty} n_j$. ω_x est le nombre moyen d'atomes par îlots stables. L'équation 3 exprime l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique local entre îlots subcritiques tels que $j \leq i$. L'équation 4 décrit l'évolution temporelle de la population totale n_x d'îlots stables. Le terme U_i représente le taux de nucléation J qui peut s'exprimer $J = \sigma_i D n_1 n_i$ où D est la constante de diffusion des molécules isolées sur la surface. Le terme σ décrit le flux de molécules isolées vers les îlots de taille critique et les îlots stables. Les deux termes U_m et U_c représentent le processus de coalescence des îlots qui fusionnent par croissance ou par déplacement sur la surface. Ces deux termes sont proportionnels à la dérivée du taux de couverture et on peut les exprimer par $2n_x d\theta/dt$, d'où

$$dn_x/dt = \sigma_i D n_1 n_i - 2n_x d\theta/dt \text{ équation 5}$$

Le modèle précédent permet de déterminer la dépendance de n_x (densité surfacique d'îlots) en fonction de T_s et de τ pour trois régimes de condensation spécifiques :

- *la condensation complète* : pas de désorption des molécules ;
- *la condensation initialement incomplète* (selon Venables) appelé aussi régime diffusif selon Jensen [64] : la désorption est présente et la croissance des îlots se fait par capture d'admolécules diffusant sur le substrat ;
- *la condensation totalement incomplète* : le degré de désorption est tel que seules les admolécules arrivant à la surface à proximité immédiate d'un îlot sont susceptibles

d'être intégrées dans un îlot, les autres molécules désorbent de la surface avant d'être capturées par un îlot.

L'énergie de nucléation E_{nucl} dépend du régime de condensation ainsi que de la dimension de l'îlot (2d ou 3d).

Régime de condensation	Îlots 2d
Complète	$\delta = i/(i + 2)$ $E_{nucl} = (E_i + iE_a)/(i + 2)$
Initialement incomplète	$\delta = i/2$ $E_{nucl} = (1/2)(E_i + iE_a)$
Totalement incomplète	$\delta = i$ $E_{nucl} = [E_i + (i + 1)E_a - E_a]$

Tableau 5 : Energie d'activation E_{nucl} et coefficients δ de l'équation (1) donnant la dépendance de la densité totale d'îlots supercritiques n_x en fonction de T_s et du taux de dépôt τ .

3.3. Influence des paramètres de dépôt sur les films minces

La croissance des films minces de molécules organiques peut être contrôlée par différents paramètres expérimentaux comme la nature du substrat, la vitesse de dépôt et la température du substrat. De nombreuses études ont été faites sur la croissance de cristaux organiques sur des substrats inorganiques : Resel, Ramsey et al. ont présenté leurs travaux sur la croissance de molécules de sexiphényl sur des substrats de Cu(110), SiO₂, TiO₂ ou Al [61, 65-68]. Schreiber, Kowarick et al. ont étudié la croissance de différentes molécules telles que Al₂O₃, DIP (diindenopérylène), PTCDA, phtalocyanines ou encore oligoacènes sur des substrats organiques et inorganiques [69, 70], ainsi que l'influence de la température du substrat lors de la croissance d'un film de PTCDA sur un substrat d'Ag(111) [71]. Nous illustrerons l'influence des différents paramètres sur la nature des films moléculaires. La

croissance d'un film de pentacène déposé sur des substrats inorganiques de SiO_2 , Al_2O_3 et un substrat organique de PMMA [62, 72-74]. C'est en effet la seule qui présente une étude complète des différents paramètres de dépôts.

3.3.1. Influence de la vitesse de dépôt

L'effet de la vitesse d'évaporation τ sur la densité de nucléation N [62, 72, 73] est illustré pour trois substrats différents dans la Figure 3-5.

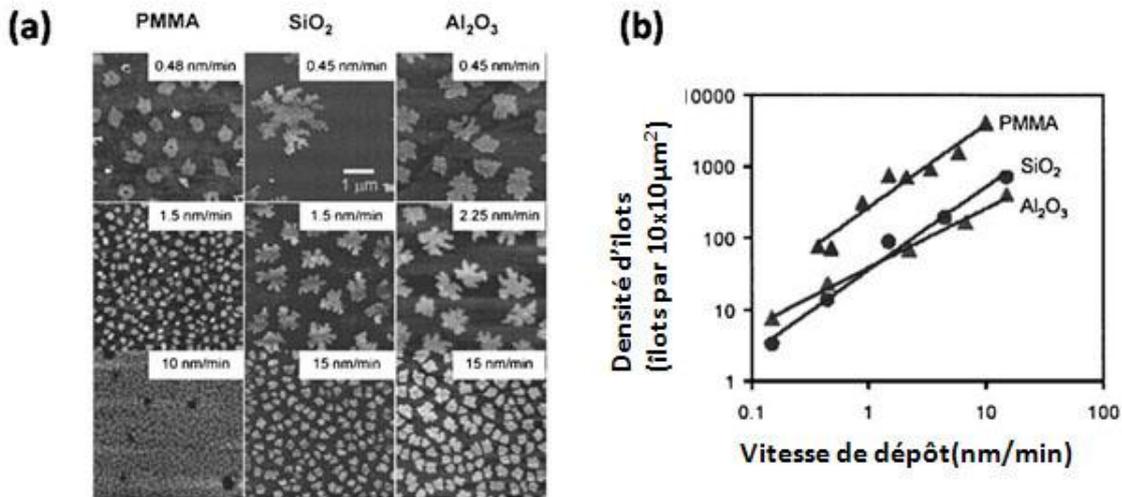


Figure 3-5 : (a) Image AFM ($1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$) illustrant l'effet de la vitesse de dépôt sur la morphologie de surface du pentacène pour trois substrats différents : PMMA, SiO_2 , Al_2O_3 . Pour les trois échantillons, $T_s=65^\circ\text{C}$ et l'épaisseur nominale de 0,5 nm. (b) dépendance de la vitesse de dépôt sur la densité d'îlots en fonction de la nature des substrats[72].

Le nombre d'îlots de pentacène par unité de surface augmente avec la vitesse de dépôt quelle que soit la nature du substrat. La densité de nucléation sur la surface de PMMA est de plus largement supérieure à la densité de nucléation observée sur les substrats inorganiques. On peut décrire l'évolution de la densité de nucléation en fonction du taux de dépôt par une loi d'échelle de la forme $N \propto \tau^\delta$, valable pour tous les substrats. La valeur de δ dépend du type de substrat $\delta = 1,17 \pm 0,1$ pour le PMMA et le SiO_2 et $\delta = 0,8 \pm 0,1$ pour Al_2O_3 . On remarque également l'absence d'une déviation dans la loi d'échelle ; il semble que la

nucléation hétérogène due aux impuretés des substrats est négligeable par rapport à la nucléation homogène.

3.3.2. Influence de la température du substrat

Il est également possible de contrôler la densité d'îlots par unité de surface N en modifiant la température du substrat [72]. La Figure 3-6 illustre l'influence de la T_s sur la densité d'îlots de pentacène.

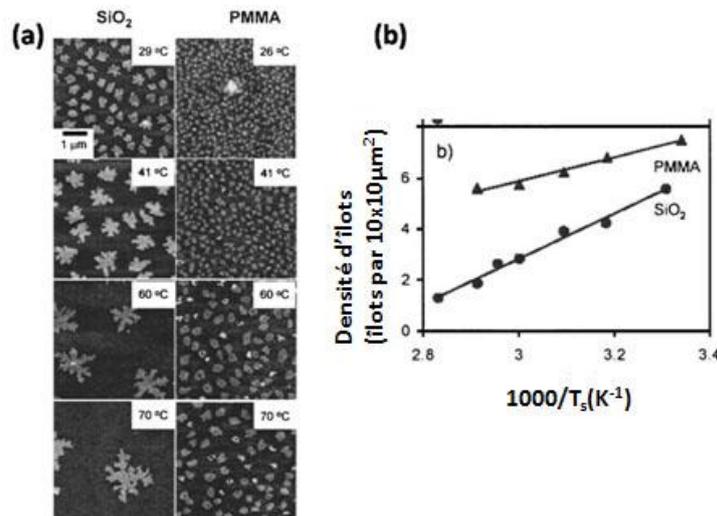


Figure 3-6 : (a) Images AFM ($10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$) illustrant l'effet de la température du substrat sur la morphologie des îlots de pentacène déposés sur deux types de substrats (PMMA et SiO₂). La vitesse de dépôt vaut 0,5 nm/min et l'épaisseur vaut 0,5 nm. (b) Evolution de la densité d'îlots de pentacène en fonction de la température du substrat pour deux types de substrats (PMMA et SiO₂)[72].

Les travaux de Stadlober et al[74] et de de Pratontep et al [62] montrent que la densité des îlots diminue rapidement lorsque la température augmente, particulièrement dans le cas de SiO₂. Cela indique qu'un processus de désorption se produit pendant le dépôt, de façon plus importante pour le SiO₂ que pour le PMMA. A haute température, les molécules de pentacène désorbent plus rapidement sur les substrats de PMMA et de SiO₂ durant le dépôt avant d'être

capturées par des îlots stables. Le fait que la désorption soit plus importante sur le substrat de SiO₂ que sur le PMMA est attribué à des densités de nucléation ainsi qu'à des interactions moléculaires différentes (énergies d'adsorption et énergie de diffusion) sur les deux types de substrats. La densité des îlots suit une loi d'Arrhenius en fonction de T_s (Figure 3-6), ce qui permet d'obtenir les énergies d'activation de nucléation. Elles sont de $0,78 \pm 0,05 eV$ pour les dépôts effectués sur les substrats de SiO₂ et $0,34 \pm 0,05 eV$ pour les substrats de PMMA. Les énergies d'activation indiquent ainsi que la nucléation est favorisée sur les substrats organiques par rapport aux substrats inorganiques. Dans le domaine $25^\circ C < T_s < 70^\circ C$, l'énergie d'activation est constante. Il n'y a donc pas de changement de régime de condensation dans ce domaine de température.

3.4. Croissance orientée de films minces de matériaux π -conjugués : épitaxie et grapho-épitaxie.

De nombreuses études ont été réalisées afin de comprendre les mécanismes de croissance de matériaux moléculaires conjugués sur des substrats orientés. Koller et Ramsey [65-68, 75] ont étudié la croissance de molécules de 6P sur des substrats inorganiques de Cu(110), TiO₂ (110), alors que Yan [76], Damman [77] Tanaka[78] ou encore Brinkmann [79] ont étudié les mécanismes de croissance de molécules de para-nitronaline, 6T [80, 81], phtalocyanine [82] pentacène...) sur le substrat de PTFE orienté. Toutes ces études ont permis de proposer différents mécanismes de croissance: l'épitaxie et la grapho-épitaxie. Le rôle de l'épitaxie, d'abord étudiée pour des films inorganiques, demande une attention toute particulière pour les films organiques à cause de leur structure qui dépend d'un équilibre délicat entre les interactions faibles non covalentes des molécules entre elles et l'interaction entre le substrat et la couche moléculaire.

3.4.1. Croissance épitaxiale de films organiques

L'épitaxie est une technique de croissance orientée entre deux entités cristallines (cristaux, plans moléculaires), possédant un certain nombre d'éléments de symétrie communs

dans leurs réseaux cristallins [83]. On distingue l'homo-épitaxie, qui consiste à faire croître un film sur un substrat de nature chimique identique, et l'hétéro-épitaxie, dans laquelle le film et le substrat sont de natures chimiques différentes. Généralement, les substrats utilisés sont des monocristaux.

Une interface épitaxiale peut être entièrement décrite à partir de sept paramètres : les paramètres du réseau du substrat a_1, a_2 et α les paramètres du réseau du film b_1, b_2 et β et l'angle azimuthal θ entre les vecteurs a_1 et b_1 . Les vecteurs du réseau du substrat et du film sont reliés par la matrice de transformation C:

$$\begin{bmatrix} b_1 \\ b_2 \end{bmatrix} = [C] \begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} p & q \\ r & s \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \end{bmatrix}$$

$$p = b_1 \sin(\alpha - \theta) / a_1 \sin(\alpha)$$

$$q = b_1 \sin(\theta) / a_2 \sin(\alpha)$$

$$r = b_2 \sin(\alpha - \theta - \beta) / a_1 \sin(\alpha)$$

$$s = b_2 \sin(\theta + \beta) / a_2 \sin(\alpha)$$

Il existe trois catégories principales d'épitaxie :

- l'épitaxie commensurable : chaque point du réseau du film se trouve sur un point du réseau du substrat. Ceci signifie que le déterminant de la matrice $\det(C)$ et chaque élément de la matrice est une valeur entière ;
- l'épitaxie commensurable coïncidente : une fraction des points du réseau de la couche coïncide avec les sites du réseau du substrat à intervalles réguliers. Les éléments de matrice sont des nombres rationnels ;
- l'épitaxie incommensurable : il n'existe aucun accord entre le réseau du substrat et celui de la couche déposée.

Le mode d'épitaxie manifesté par chaque système dépend de l'équilibre délicat entre l'énergie intramoléculaire ($E_{mol-mol}$) et l'énergie à l'interface film-substrat ($E_{mol-sub}$) ainsi que de l'existence d'une configuration épitaxiale possible entre les réseaux de la surface et du

substrat. La compétition entre $E_{mol-mol}$ et $E_{mol-sub}$ permet de classer grossièrement les régimes :

- les films commensurables auront tendance à se former lorsque l'interaction molécule-substrat est très forte et si bien sûr les dimensions des réseaux du film et du substrat sont proportionnelles. Une croissance épitaxiale commensurable existe pour la phtalocyanine de vandyle déposée sur un substrat de KCl et KBr [84], des films de CuPc, FePc et H₂Pc déposés sur des substrats de Cu(100) et Cu(111) [85] ou des films de ZnPc sur des substrats de GeS(001) [86] ;

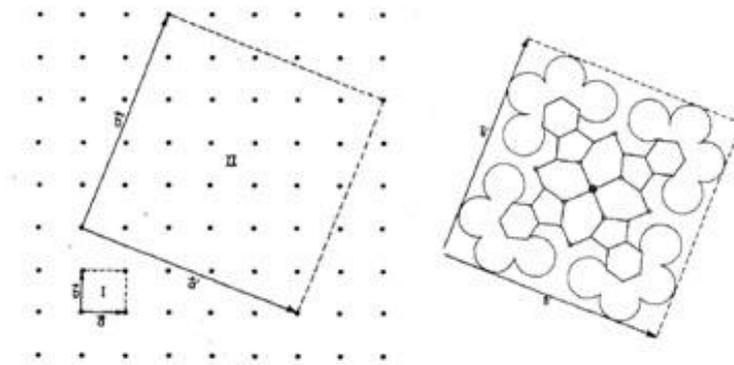


Figure 3-7 : (a) Maille unitaire (I) d'une surface propre de Cu(100) $|\vec{a}| = |\vec{b}| = 2.55\text{\AA}$ sur laquelle des phtalocyanines de cuivre (maille élémentaire (II) $|\vec{a}| = |\vec{b}| = 13.7\text{\AA}$) ont été déposées montrant une relation d'épitaxie entre la maille unitaire du CuPc et la maille unitaire du Cu(100). (b) Superposition de la maille élémentaire du CuPc et de celle de Cu(100) [85].

- si un accord coïncidant est obtenu sans avoir à modifier la structure du film et que $E_{mol-mol} > E_{mol-sub}$, une configuration coïncidente peut être réalisée. Il a été également observé que, si une coïncidence entre le réseau du substrat et de la couche ne peut pas être obtenue avec un nombre raisonnable de mailles primitives dans la super-maille, mais que $E_{mol-mol} \approx E_{mol-sub}$, alors la structure de la couche peut s'ajuster légèrement afin d'atteindre la coïncidence. On peut observer parfois la coexistence de films commensurables et coïncidents. C'est le cas de la phtalocyanine déposée sur des substrats de MoS₂.

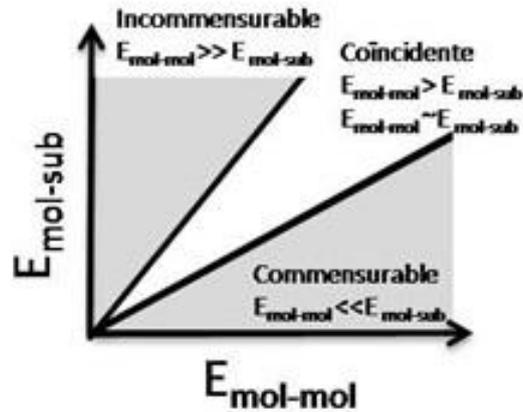


Figure 3-8 : Représentation de la dépendance du mode d'épitaxie en fonction de l'importance de l' $E_{mol-sub}$ par rapport à $E_{mol-mol}$.

L'épitaxie n'est cependant pas limitée à un ordre à deux dimensions. L'alignement de polymères ou de chaînes le long de sillons 1d ou de marches existantes à la surface des substrats, peut être utilisé pour expliquer la croissance orientée sur de nombreux substrats. Généralement ce mécanisme de croissance est défini comme de la grapho-épitaxie. Ce mécanisme mis en évidence lors de la croissance de cristaux organiques sur des surfaces vicinales comportant des marches régulièrement espacées comme sur les substrats orientés et nanostructurés de PTFE. Ce mécanisme est aussi responsable de l'orientation des cristaux liquides sur des substrats polymères brossés.

3.4.2. Croissance grapho-épitaxiale

La grapho-épitaxie représente une branche de l'hétéro-épitaxie, c'est-à-dire de la croissance d'un film cristallin orienté sur un autre cristal (le substrat). Contrairement à l'hétéro-épitaxie, le substrat est ici plus souvent amorphe que cristallin et l'action d'orientation par le substrat est déterminée par plusieurs facteurs de différentes natures (géométrique, mécanique, thermique, chimique, électrique, ...). Une des différences principales entre la grapho-épitaxie et l'hétéro-épitaxie classique est que la grapho-épitaxie est

basée sur des facteurs macroscopiques (macro-marches, macro-particules, ...) alors que l'hétéro-épitaxie est basée sur des facteurs microscopiques (marches monoatomiques, atomes, ...). Ces deux types de croissance peuvent se produire simultanément. Néanmoins, la grapho-épitaxie permet de préparer des films orientés de différents matériaux sur des substrats de nature arbitraire, tout particulièrement sur des substrats amorphes.

L'épitaxie artificielle dépend de plusieurs paramètres de nature cristallographique :

- la symétrie du réseau : il est nécessaire que la symétrie du relief orientant (substrat) corresponde à la symétrie du réseau du matériel à cristalliser ;
- l'angle des parois formées par nanostructuration par rapport au plan du substrat : c'est un facteur important pour un meilleur alignement des microcristaux avec la surface du microrelief. Généralement, on considère que les parois sont verticales. Mais, en réalité, les reliefs ne sont pas souvent parfaitement verticaux, ce qui peut d'ailleurs être avantageux dans certains cas. Pour la grapho-épitaxie de matériaux cristallisant sous forme cubique (NaCl), quadratique (Sn) ou encore sous forme hexagonale (CdS, ZnO), les parois verticales sont préférables. Cependant, pour des matériaux croissant avec des formes octaédriques (Si, GaAs), le meilleur alignement est réalisé quand les parois font un angle de $70^{\circ}32'$ (ou $109^{\circ}28'$) avec le plan du substrat (Figure 3-9). De la même façon, d'autres angles cristallographiques sont mieux adaptés à la morphologie des grains. Bien entendu, il est parfois difficile d'obtenir en pratique la valeur idéale de l'angle attendu. Cependant, même avec des angles qui s'écartent nettement de ces valeurs, la grapho-épitaxie peut quand même être réalisée ;

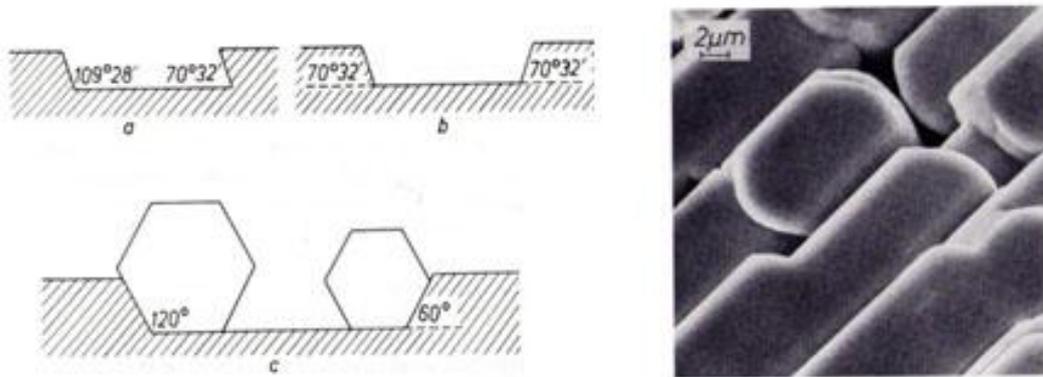


Figure 3-9 : Représentation schématique du profil d'un substrat avec un microrelief présentant différentes pentes de parois, et la position de certains cristallites [87].

- la topographie de surface du relief : La topographie inclut la taille des éléments du relief de la surface (mailles ou sillons) dans les directions verticale et horizontale et l'espacement entre eux. Plus la température du substrat est élevée, plus la mobilité des molécules incidentes est importante et plus étendus seront les grains formés pendant la croissance. La hauteur des marches doit être optimisée en fonction des applications du film : un microrelief, dont les sillons sont trop profonds, est indésirable en micro-électronique, étant donné que la planéité des films est un paramètre essentiel. Par ailleurs, des sillons profonds peuvent être recherchés pour des applications telles que les guides d'ondes. Il est cependant évident qu'un minimum de hauteur pour les marches est requis afin d'induire l'orientation. Concernant l'espacement entre les éléments du relief, aucune dépendance claire n'a été établie. En général, les espacements sont plus larges pour les matériaux qui tendent à former des cristallites à plat.

Le mécanisme d'orientation par le relief est illustré dans la Figure 3-12. Dans le cas de la croissance cristalline classique, les unités (atomes ou molécules) sont attachées aux coins ou aux marches de hauteur mono-atomique ou mono-moléculaire. Dans le cas de la grapho-épitaxie, les coins « macroscopiques » ou marches sont formés sur le substrat, leur hauteur (habituellement entre 0,1-0,5 μm) est beaucoup plus grande (environ 10^3 fois) que les marches élémentaires. De plus, il n'y a pas de relation entre la hauteur des cristallites et celle des macro-coins ou macro-marches. En même temps, les mécanismes de croissance classique et de grapho-épitaxie sont basés sur des considérations énergétiques lors de l'adhésion des

molécules sur le substrat. Il existe une forte préférence de nucléation des molécules sur une macro-marche par rapport à une surface plane. La nucléation préférentielle au niveau des marches provient de l'abaissement de la barrière d'énergie libre de nucléation qui peut s'écrire :

$$G_{nucl} = \sum_{hkl} A_{hkl} \gamma_{hkl} - A_{cs} \gamma_{cs} - \Delta G_c$$

où A_{hkl}, γ_{hkl} sont les aires et les énergies libres de surface des facettes d'indices hkl du cristal, ΔG_c est la variation d'énergie libre associée au changement de phase de la vapeur au cristal alors que l'indice cs fait référence à l'interface cristal/substrat. Si un accord géométrique est observé au niveau de la marche du substrat, on observe une réduction de ΔG_{nucl} car le terme $\sum_{hkl} A_{hkl} \gamma_{hkl}$ est diminué aux dépens de la contribution interfaciale $A_{cs} \gamma_{cs}$

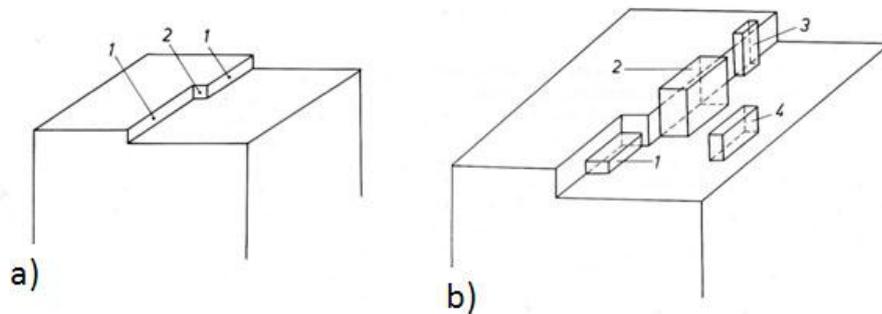


Figure 3-10 : Comparaison schématique entre la croissance classique (a) et la grapho-épitaxie (b) : (a) attachement d'une unité atomique/moléculaire à une marche monoatomique (position 1), ou à un coin monoatomique (position 2). (b) attachement de cristallites à un relief topographique lors de l'épitaxie interfaciale, c'est-à-dire à un macro-coin (position 1), à une macro-marche (positions 2 et 3) ou sur une surface plane (position 4).

La grapho-épitaxie a été démontrée lors de la croissance de différents systèmes. Par exemple, Plank et al. [88] ont montré que la croissance de molécules de para-séxiphényle sur un substrat de mica est une croissance de type grapho-épitaxiale. Forrest et al. [89, 90] ont eux mis en évidence ce type de croissance pour des molécules de 3,4,9,10-pérylènetétracarboxylique dianhydride, et de 3,4,7,8-naphtalènetétracarboxylique dianhydride et de phtalocyanine de cuivre déposées sur des substrats de graphite.

3.5. Quelques exemples de croissance de matériaux conjugués sur des surfaces orientées

3.5.1. Exemple 1 : Croissance de pentacène sur un substrat organique orienté de PTFE

Les films de PTFE obtenus par la technique de transfert par friction, sont souvent utilisés comme substrats orientants pour de nombreuses petites molécules telles que le sexithiophène, la phtalocyanine, tris-(8-hydroxyquinoline)aluminium (III) (Alq3) [79, 82, 91]. Concernant l'origine de la croissance orientée, différents mécanismes ont été évoqués : l'épitaxie 1d et 2d ou encore la grapho-épitaxie.

Matériaux conjugués déposés sur PTFE	Mécanisme de croissance observé
para-nitroaniline [77]	épitaxie
polydiacétylènes [92]	grapho-épitaxie
Alq ₃ ; PcTiO ; pentacène ; tétracène [79, 82, 91]	nucléation préférentielle au niveau des marches de PTFE + graphoépitaxie

Tableau 6 : Tableau indiquant les différents mécanismes de croissance observés pour quelques exemples de matériaux conjugués déposés sur un substrat de PTFE.

Plusieurs études ont montré que la structure mésoscopique des films de PTFE, c'est-à-dire l'existence de marches et la structure à l'échelle moléculaire des chaînes de PTFE jouent un rôle dans les mécanismes d'orientation des molécules organiques conjuguées [81, 82].

En 1993, Carter et Ward [93] ont étudié le rôle spécifique des terrasses et des marches de substrats mono-cristallins tels que L-valine ou l'acide β -succinique sur la nucléation d'acide benzoïque. Ils ont montré que la nucléation des agrégats d'acide benzoïque sur ces substrats se produit au niveau des marches des substrats. La croissance à partir de ces marches

est attribuée à un abaissement de l'énergie libre de nucléation des agrégats via une « épitaxie induite par les marches » (ledge directed epitaxy) qui découle :

- d'une correspondance entre les paramètres de réseau du substrat et des molécules le long de la direction des marches ;
- d'une correspondance entre l'angle dièdre des marches du substrat θ_{sub} et l'angle existant entre une paire de plans assignée à la structure des agrégats de molécules θ_{agg} formés sur le substrat.

Sur la base de ces observations, Brinkmann et al. [79] ont étudié la croissance de différents matériaux moléculaires tels que l'Alq3, la PcTiO ainsi que les acènes sur des substrats de PTFE. Ils observent que :

- la nucléation a lieu exclusivement au niveau des macromarches ;
- les sillons entre fibres successives de PTFE confinent la croissance et permettent de sélectionner l'orientation des cristallites parallèles aux fibres de PTFE ;
- le degré d'ordre dans le plan du substrat est fonction de la température du substrat.
-

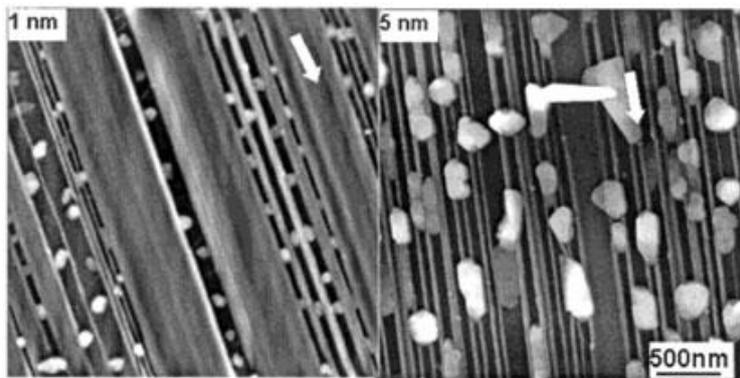


Figure 3-11 : Image AFM des premiers stades de la croissance de film de pentacène déposé sur un substrat de PTFE. Les films de pentacène sont déposés sur un substrat à $T_s=90^\circ\text{C}$ et la vitesse de dépôt est de 3nm/min. Les flèches indiquent la direction de l'axe des chaînes de PTFE [79].

Il n'existe pas de relation de commensurabilité entre le substrat de PTFE et les plans de contact des matériaux déposés (pentacène, tétracène ou PcTiO). La croissance orientée de ces matériaux ne s'effectue donc pas par un mécanisme d'épitaxie. Cependant, il semble que les marches de PTFE jouent un rôle essentiel lors de la nucléation des îlots de pentacène. Ce phénomène suggère donc un mécanisme de grapho-épitaxie. On peut observer un accord géométrique entre la marche de PTFE et les îlots des différents matériaux déposés (Alq3, PcTiO et pentacène). Pour ces différents matériaux, il existe un désaccord angulaire de quelques degrés : dans le cas du pentacène l'inclinaison moléculaire des molécules du plan (001) par rapport au PTFE est $(001)_{PEN} \cap (0-11)_{PEN} = 112,6^\circ$ alors que l'angle dièdre observé pour les marches de PTFE $(100)_{PTFE} \cap (010)_{PTFE} = 120^\circ$. En l'absence de fortes interactions entre le pentacène et le PTFE, on suppose que le désaccord angulaire peut être compensé par une légère modification de l'orientation moléculaire dans les premières couches de pentacène en contact avec la surface de PTFE.

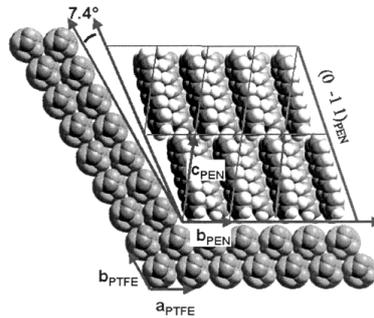


Figure 3-12 : Modèle moléculaire illustrant l'accord géométrique entre la marche de PTFE et les îlots de pentacène [79].

Toutefois, le rôle du substrat ne peut se limiter au rôle des marches. En effet, si l'on supprime la cristallinité des chaînes de PTFE par irradiation électronique tout en maintenant l'existence des marches, on observe que la surface irradiée de PTFE perd tout pouvoir nucléant et orientant des molécules organiques [91]. Ceci montre que le relief associé aux macromarches est à lui seul insuffisant pour induire cette orientation. L'ordre cristallin du film de PTFE est essentiel pour induire la nucléation et l'orientation des matériaux moléculaires conjugués. Par conséquent, on peut exclure un mécanisme purement grapho-épitaxial, qui, par définition, peut avoir lieu sur une surface amorphe mésostructurée. Un

nouveau mécanisme est alors proposé, impliquant la nucléation préférentielle au niveau des marches, suivie d'une croissance confinée entre les fibrilles de PTFE grâce à l'ordre cristallin du film de PTFE.

Ainsi, la croissance de systèmes purement conjugués est significativement différente en fonction des matériaux déposés. Les différences dans les mécanismes observés montrent que la structure des films de PTFE à l'échelle moléculaire est un facteur clé dans l'orientation par le PTFE. On ne peut pas dégager un mécanisme d'orientation unique. L'épitaxie 1d ou 2d ainsi que la grapho-épitaxie peuvent être rencontrées sur ce type de substrat mésostructuré. Une tendance générale peut toutefois être dégagée : un mécanisme épitaxial de type 1d est observé pour des systèmes présentant des chaînes paraffiniques ou des polymères alors qu'un mécanisme impliquant la nucléation préférentielle au niveau des macromarches suivie d'une croissance confinée entre les fibrilles de PTFE est observé pour certains matériaux moléculaires conjugués.

Outre la nucléation, les résultats montrent que les nanofibrilles de PTFE jouent un rôle clé dans la dynamique de croissance des cristaux. Les nanofibrilles sont responsables de la diffusion anisotrope des ad-molécules le long des chaînes de PTFE, empêchant la croissance latérale des cristallites de pentacène perpendiculairement à l'axe c de PTFE dans les premières étapes de croissance. L'anisotropie du transport de masse sur la surface orientée de PTFE est reliée au relief à l'échelle nanoscopique du substrat et à l'anisotropie de la diffusion moléculaire sur le PTFE orienté.

3.5.2. *Croissance de molécules de sexiphényle sur un substrat orienté de TiO₂ ; rôle de l'anisotropie d'interaction dans le cristal et de l'anisotropie de diffusion*

Koller, Ramsey et Resel ont étudié la croissance de cristaux de sexiphényle sur des substrats de TiO₂ [66, 75, 94]. La surface (110) de TiO₂ est fortement anisotrope avec les rangées d'oxygène alignées le long de l'azimuth [001]. La surface de symétrie d'ordre 2 de cette surface n'oriente pas seulement les molécules, mais induit également une direction de diffusion privilégiée, la direction [001]. Pour des dépôts effectués à température inférieure ou

égale à l'ambiante, on observe des aiguilles nanométriques perpendiculaires à l'axe [001], donc aux rangées d'oxygène. Ces aiguilles sont formées de molécules parallèles à la surface. Pour des températures élevées ($\approx 120^\circ\text{C}$), les films de sexiphényle sont constitués de larges îlots allongés le long de l'axe [001] et composés de molécules debout.

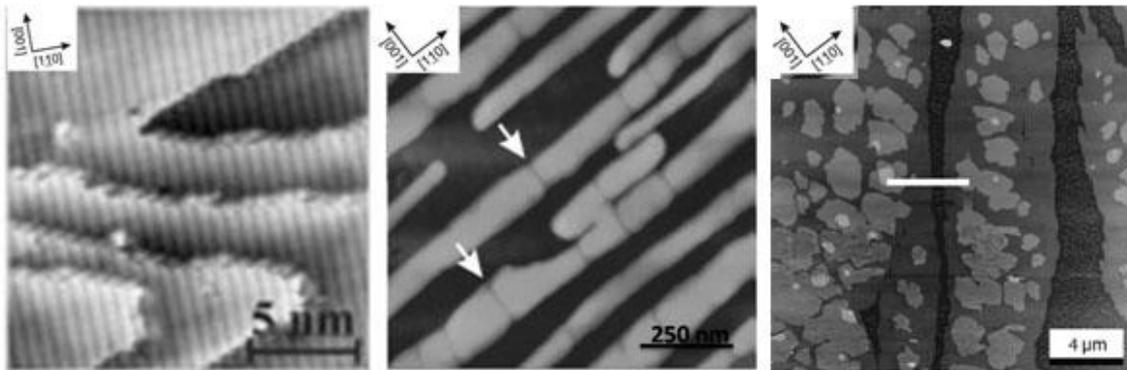


Figure 3-13 : (à gauche) Image AFM du substrat de TiO_2 (1 1 0) (au milieu) film de sexiphényle d'épaisseur 3 nm déposé sur le substrat orienté de TiO_2 à température ambiante. (à droite) film de sexiphényle d'épaisseur 3 nm déposé sur le substrat de TiO_2 à $T_s=100^\circ\text{C}$ [66, 94].

A température ambiante, la formation de nanostructures de sexiphényle peut seulement être comprise en termes d'anisotropie de collage. La formation des aiguilles de sexiphényle est due à l'alignement des molécules le long des rangées d'atomes d'oxygène car la direction préférentielle de diffusion correspond également à ces rangées d'atomes. Si on considère un îlot de molécules allongées (Figure 3-14), les faibles interactions entre les groupes C-H se trouvant à l'extrémité des molécules de sexiphényle résultent en une faible probabilité de collage quand elles se mettent bout-à-bout. Alors que si les molécules de sexiphényle se placent côte à côte, les fortes interactions $\pi - \pi$ incitent les molécules à s'associer. Ainsi, les îlots croissent perpendiculairement à la direction de diffusion privilégiée.

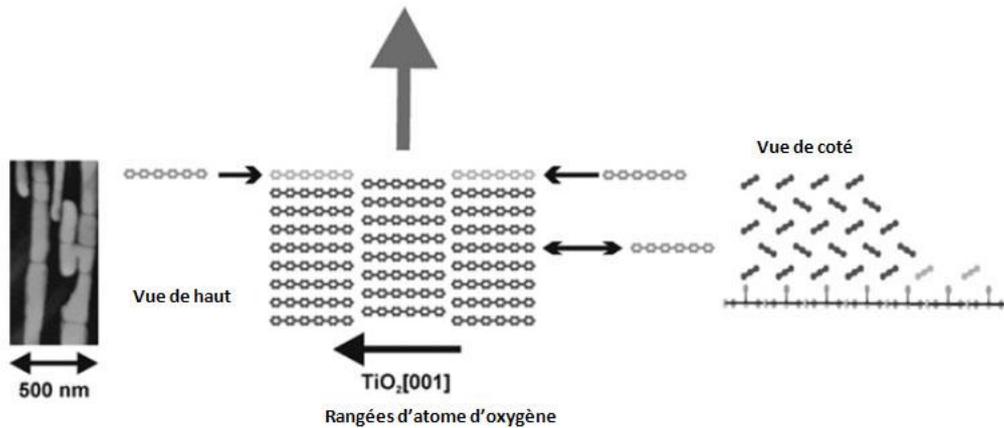


Figure 3-14 : (à gauche) Image AFM d'un film de 6P déposé à température ambiante sur un substrat de TiO₂. (à droite) Schéma de la structure cristalline d'une aiguille de 6P déposée sur un substrat de TiO₂ à température ambiante, vue de haut et de côté ; la direction de croissance de l'aiguille est indiquée par la large flèche au dessus de la vue de dessus [94].

Pour des températures supérieures à 120°C, on observe des îlots allongés dans la direction [001] des rangées d'atomes d'oxygène (Figure 3-15a). Alors que la largeur de ces îlots n'excède pas 10 μm , leur longueur peut atteindre plus de 20 μm . A l'intérieur des domaines, les molécules de sexiphényle sont déposées perpendiculairement à la surface de TiO₂ (Figure 3-15b). En réalité, les îlots sont orientés avec le plan (001) parallèle à la surface, et l'axe des molécules est incliné de 13° par rapport à la normale à la surface de TiO₂. La direction de diffusion privilégiée conduit à l'allongement des îlots dans la direction des rangées d'atomes d'oxygène. Ainsi, nous pouvons expliquer simplement l'anisotropie des îlots de molécules debout en termes d'anisotropie de diffusion ; naturellement, pour les molécules debout, l'anisotropie de collage est supprimée.

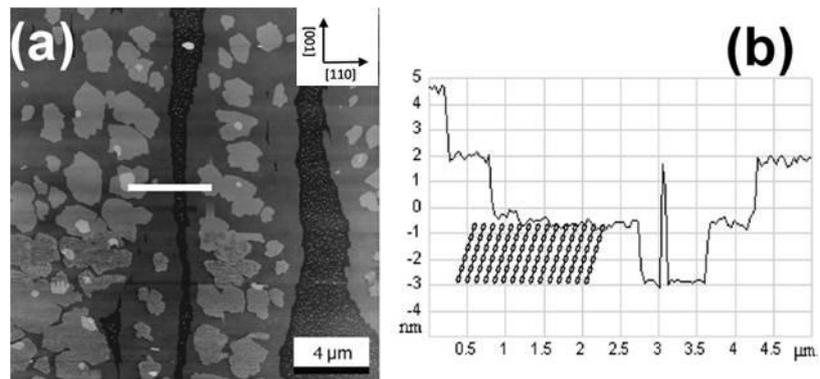


Figure 3-15 : (a) Image AFM d'un film de 6P déposé sur un substrat de TiO_2 à 120°C . (b) la ligne de scan (b) est prise à partir de la ligne blanche de la figure d'AFM (a).

En résumé, dans certains systèmes organiques, contrairement aux systèmes inorganiques, les molécules peuvent être des objets fortement anisotropes. Ceci conduit à une anisotropie de collage inhérente importante et au bout du compte à la formation d'îlots fortement anisotropes. En fin de compte, l'assemblage des nanostructures organiques et leur morphologie dépendent de l'équilibre entre l'anisotropie de diffusion et l'anisotropie de collage qui sont elles-mêmes liées à l'interaction substrat-molécule et à l'interaction intermoléculaire.

Références

1. Coropceanu, V., et al., *Charge transport in organic semiconductors*. Chemical Reviews, 2007. 107(4): p. 926-952.
2. Dimitrakopoulos, C.D. and P.R.L. Malenfant, *Organic thin film transistors for large area electronics*. Advanced Materials, 2002. 14(2): p. 99-117.
3. Braga, D. and G. Horowitz, *High-performance organic field-effect transistors*. Advanced Materials, 2009. 21(1): p. 1473-1486.
4. Shaw, J.M. and P.F. Seidler, *Organic electronics: Introduction*. Ibm Journal of Research and Development, 2001. 45(1): p. 3-9.
5. Al-Shamery, K., H.G. Rubahn, and H. Sitter, *Organic nanostructures for next generation devices*, ed. Springer. 2007.
6. Brinkmann, M., et al., *Oriented and nanostructured polycarbonate substrates for the orientation of conjugated molecular materials and gold nanoparticles*. Macromolecules, 2007. 40(26): p. 9420-9426.
7. Dimitrakopoulos, C.D., A.R. Brown, and A. Pomp, *Molecular beam deposited thin films of pentacene for organic field effect transistor applications*. Journal of Applied Physics, 1996. 80(4): p. 2501-2508.
8. Bao, Z.N., A.J. Lovinger, and A. Dodabalapur, *Highly ordered vacuum-deposited thin films of metallophthalocyanines and their applications in field-effect transistors*. Advanced Materials, 1997. 9(1): p. 42-44.
9. Bao, Z., A.J. Lovinger, and A. Dodabalapur, *Organic field-effect transistors with high mobility based on copper phthalocyanine*. Applied Physics Letters, 1996. 69(20): p. 3066-3068.
10. Wang, H.B., et al., *Weak epitaxy growth affording high-mobility thin films of disk-like organic semiconductors*. Advanced Materials, 2007. 19(16): p. 2168-2171.
11. Horowitz, G., et al., *A field-effect transistor based on conjugated alpha-sexithienyl* Solid State Communications, 1989. 72(4): p. 381-384.
12. de Boer, R.W.I., et al., *Organic single-crystal field-effect transistors*. Physica Status Solidi a-Applied Research, 2004. 201(6): p. 1302-1331.
13. Sherwood, J.N., *Molecular Nonlinear Optical-Materials*. Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series a-Mathematical Physical and Engineering Sciences, 1990. 330(1610): p. 127-140.
14. Damman, P., et al., *Oriented crystallization of NLO organic materials*. Synthetic Metals, 2001. 124(1): p. 227-232.
15. Damman, P., et al., *Orientation of P-Nitrophenol Molecules Induced by Epitaxial Crystallization on Friction-Transferred Poly(Tetrafluoroethylene) Substrates*. Journal of the American Chemical Society, 1995. 117(3): p. 1117-1120.
16. Wittmann, J.C. and P. Smith, *Highly oriented thin films of poly(tetrafluoroethylene) as a substrate for oriented growth of materials*. Nature, 1991. 352: p. 414-417.

17. Ambronn, H., *Über Pleochroismus pflanzlicher und thierischer Faser, die mit Silber- und Goldsalzen gefärbt sind*. Königlich Sächsischen Gesellschaft der Wissenschaften, 1896. 8: p. 613-628.
18. de Leon, A.G., et al., *Method for fabricating pixelated, multicolor polarizing films*. Applied Optics, 2000. 39(26): p. 4847-4851.
19. Guo, J.P. and D. Brady, *Fabrication of thin-film micropolarizer arrays for visible imaging polarimetry*. Applied Optics, 2000. 39(10): p. 1486-1492.
20. Dreyer, J.F., *Optically polarizing dichroic film and method of preparing the same*. 1949: US.
21. Dirix, Y., T.A. Tervoort, and C. Bastiaansen, *Optical-Properties of Oriented Polymer Dye Polarizers*. Macromolecules, 1995. 28(2): p. 486-491.
22. Ibn-Elhaj, M. and M. Schadt, *Optical polymer thin films with isotropic and anisotropic nano-corrugated surface topologies*. Nature, 2001. 410(6830): p. 796-799.
23. Stutzmann, N., et al., *Solid-state replication of relief structures in semicrystalline polymers*. Advanced Materials, 2000. 12(8): p. 557-562.
24. Lazzari, M. and M.A. Lopez-Quintela, *Block copolymers as a tool for nanomaterial fabrication*. Advanced Materials, 2003. 15(19): p. 1583-1594.
25. Segalman, R.A., H. Yokoyama, and E.J. Kramer, *Graphoepitaxy of spherical domain block copolymer films*. Advanced Materials, 2001. 13(15): p. 1152-1155.
26. Bodycomb, J., et al., *Single-grain lamellar microdomain from a diblock copolymer*. Macromolecules, 1999. 32(6): p. 2075-2077.
27. Amundson, K., et al., *Effect of an Electric-Field on Block Copolymer Microstructure*. Macromolecules, 1991. 24(24): p. 6546-6548.
28. De Rosa, C., et al., *Microdomain patterns from directional eutectic solidification and epitaxy*. Nature, 2000. 405(6785): p. 433-437.
29. Toney, M.F., et al., *Near-Surface Alignment of Polymers in Rubbed Films*. Nature, 1995. 374(6524): p. 709-711.
30. Schadt, M., et al., *Surface-Induced Parallel Alignment of Liquid-Crystals by Linearly Polymerized Photopolymers*. Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers, 1992. 31(7): p. 2155-2164.
31. Jin, S.H., et al., *Surface-induced alignment of pentacene by photo-alignment technology for organic thin film transistors*. Journal of Materials Chemistry, 2005. 15(47): p. 5029-5036.
32. Chou, W.Y. and H.L. Cheng, *An orientation-controlled pentacene film aligned by photoaligned polyimide for organic thin-film transistor applications*. Advanced Functional Materials, 2004. 14(8): p. 811-815.
33. Gibbons, W.M., et al., *Surface-Mediated Alignment of Nematic Liquid-Crystals with Polarized Laser-Light*. Nature, 1991. 351(6321): p. 49-50.

34. Kim, Y.B., et al., *Rubbed Polyimide Films Studied by Scanning Force Microscopy*. Applied Physics Letters, 1995. 66(17): p. 2218-2219.
35. Yang, D.C. and E.L. Thomas, *An electron microscopy and X-ray diffraction study of the microstructures of melt-drawn polyethylene films*. Journal of Materials Science 1984. 19(7): p. 2098-2110.
36. Petermann, J. and R.M. Gohil, *A new method for the preparation of high modulus thermoplastic films*. Journal of Materials Science 1979. 14(9): p. 2260-2264.
37. Lotz, B., *structure et morphologie des polymères à l'état condensé*. Bulletin de l'union des physiciens. 639.
38. Hobbs, J.K., A.D.L. Humphris, and M.J. Miles, *In-situ atomic force microscopy of polyethylene crystallization. 1. Crystallization from an oriented backbone*. Macromolecules, 2001. 34(16): p. 5508-5519.
39. Somani, R.H., et al., *Shear-induced precursor structures in isotactic polypropylene melt by in-situ rheo-SAXS and rheo-WAXD studies*. Macromolecules, 2002. 35(24): p. 9096-9104.
40. Coppee, S., et al., *Formation of nanostructured polymer surfaces from combined relaxation and crystallization*. Macromolecules, 2004. 37(2): p. 244-247.
41. Kampf, G., *Zur Ausbildung morphologischer Strukturen am Polykohlen säure ester des 4,4'-Dioxydiphenyl-2,2-Propans (Polycarbonat)* Kolloid Zeitschrift, 1960.172(1): p. 50-55..
42. Avrami, M., Journal Chemical Physics, 1939. 7: p. 1103-1113.
43. Sheldon, R.P. and P.R. Blakey, *Liquid-induced crystallization in polymers*. Nature, 1962. 195: p. 172-173.
44. Kambour, R.P., F.E. Karasz, and J.H. Daane, *Kinetic and equilibrium phenomena in the system: Acetone vapor and polycarbonate film*. Journal of polymer science: Part 2, 1966. 4: p. 327-347.
45. Wilkes, G.L. and J. Parlapiano, *Solvent and vapor induced crystallization of bisphenol A polycarbonate*. Polymer Materials program: p. 937-942.
46. Ouyang, H., W.H. Lee, and M.C. Shih, *Three stages of crystallization in poly(ethylene terephthalate) during mass transport*. Macromolecules, 2002. 35(22): p. 8428-8432.
47. Lee, W.H., et al., *Kinetics of solvent-induced crystallization of poly(ethylene terephthalate) at the final stage*. Journal of Polymer Research-Taiwan, 2003. 10(2): p. 133-137.
48. Mensitieri, G., et al., *Solvent Induced Crystallization in Poly(Aryl-Ether-Ether-Ketone)*. Journal of Materials Science, 1990. 25(6): p. 2963-2970.
49. Garbaskas, M.F., *Polycarbonate crystallinity*, in *Handbook of polycarbonate: Science and technology*, D.G. Legrand and J.T. Bendler, Editors. 2000, Marcel Deker.
50. Prietzschk, V.A., *Die Kristallstruktur des polycarbonats aus 4,4'-dioxydiphenyl-2,2-propan*. Kolloid Zeitschrift, 1957. 156(1): p.8-14.

51. Bonart, R., *Zur kristallstruktur der polycarbonate aux 4,4'-dioxydiphenyl-2,2-propan*. Die makromolekulare chemie, 1966. 92(1): p. 149-169.
52. Heiss, H.L., *The classification of solvents for bis-Phenol-A Polycarbonate*. Polymer Engineering and science, 1979. 19(9): p. 625-637.
53. Turska, H. and P. Janeczek, *Liquid induced crystallization of a bisphenol-A-polycarbonate*. Polymer, 1979. 20: p. 855-858.
54. Mercier, J.P., G. Groeninckx, and M. Lesne, *Some aspect of vapor-induced crystallization of polycarbonate of bisphenol A*. Journal of polymer science: Part C, 1967. 5(16): p. 2059-2067.
55. Iwatsu, F., T. Kobayashi, and N. Uyeda, *Solvent effects on crystal growth and transformation of zinc phthalocyanine*. Journal of Physical Chemistry, 1980. 84(24): p.3223-3230.
56. Hassan, A.K. and R.D. Gould, *Structural studies of thermally evaporated thin films of copper phthalocyanine*. Physica Status Solidi(A), 1992. 132(1): p.91-101.
57. Brown, C.J. *Crystal Structure of β -Copper Phthalocyanine* Journal of chemical Society, 1968: p. 2488-2493.
58. Kobayashi, T., et al., *High-resolution TEM images of Zinc Phthalocyanine Polymorphs in thin films*. Acta Crystallographica Section A, 1981. 37: p. 692-697.
59. Snow, A.S. and W.R. Barger, *Phthalocyanine films in chemical sensors*, in *Phthalocyanines: Properties and applications*, C.C. Leznoff and A.B.P. Lever, Editors. 1989, VCH.
60. Ashida, M., N. Uyeda, and E. Suito, *Thermal transformation of vacuum-condensed thin films of copper-phthalocyanine*. Journal of crystal growth 1971. 8(1): p.45-56.
61. Brinkmann, M., S. Graff, and F. Biscarini, *Mechanism of nonrandom pattern formation of polar-conjugated molecules in a partial wetting regime*. Physical Review B, 2002. 66(16): p.1043-1053.
62. Pratontep, S., et al., *Nucleation and growth of ultrathin pentacene films on silicon dioxide: effect of deposition rate and substrate temperature*. Synthetic Metals, 2004. 146(3): p. 387-391.
63. Venables, J.A., G.D. Spiller, and M. Hanbücken, Rep. Prog. Phys., 1984. 47: p. 399.
64. Jensen, P., *Growth of nanostructures by cluster deposition: Experiments and simple models* Reviews of Modern Physics, 1999. 71(5): p. 1695-1735.
65. Winter, B., et al., *Epitaxial growth of sexiphenyl on Al(111): From monolayer to crystalline films*. Langmuir, 2004. 20(18): p. 7512-7516.
66. Resel, R., et al., *The epitaxial sexiphenyl (001) monolayer on TiO₂(110): A grazing incidence X-ray diffraction study*. Surface Science, 2006. 600(19): p. 4645-4649.
67. Oehzelt, M., et al., *The molecular orientation of para-sexiphenyl on Cu(110) and Cu(110) p(2x1)O*. Chemphyschem, 2007. 8(11): p. 1707-1712.

68. Andreev, A., et al., *Highly anisotropically self-assembled structures of para-sexiphenyl grown by hot-wall epitaxy*. *Advanced Materials*, 2000. 12(9): p. 629-633.
69. Schreiber, F., *Organic molecular beam deposition: Growth studies beyond the first monolayer*. *Physica Status Solidi a-Applied Research*, 2004. 201(6): p. 1037-1054.
70. Sellner, S., et al., *Comparative study of the growth of sputtered aluminum oxide films on organic and inorganic substrates*. *Thin Solid Films*, 2008. 516(18): p. 6377-6381.
71. Krause, B., et al., *Structure and growth morphology of an archetypal system for organic epitaxy: PTCDA on AG(111)*. 2002. *Physical Review B*. 66(235404).
72. Pratontep, S., et al., *Comparison between nucleation of pentacene monolayer islands on polymeric and inorganic substrates*. *Physical Review B*, 2005. 72(085211).
73. Pratontep, S., et al., *Correlated growth in ultrathin pentacene films on silicon oxide: Effect of deposition rate*. *Physical Review B*, 2004. 69(165121).
74. Stadlober, B., et al., *Growth model of pentacene on inorganic and organic dielectrics based on scaling and rate-equation theory*. *Physical Review B*, 2006. 74(165302).
75. Koller, G., et al., *Oriented Sexiphenyl Single Crystal Nanoneedles on TiO₂ (110)*. *Advanced Materials*, 2004. 16(23-24): p. 2159-2162.
76. Yan, S., et al., *A novel epitaxy of isotactic polypropylene (alpha phase) on PTFE and organic substrates*. *Polymer*, 2000. 41(7): p. 2613-2625.
77. Damman, P., et al., *Nucleation and oriented growth of aromatic crystals on friction-transferred poly(tetrafluoroethylene) layers*. *Journal of the American Chemical Society*, 1997. 119(20): p. 4633-4639.
78. Tanaka, T., Y. Honda, and M. Ishitobi, *Highly anisotropic molecular thin films prepared by oriented growth on poly(tetrafluoroethylene) surfaces*. *Langmuir*, 2001. 17(7): p. 2192-2198.
79. Brinkmann, M., et al., *Orienting tetracene and pentacene thin films onto friction-transferred poly(tetrafluoroethylene) substrate*. *Journal of Physical Chemistry B*, 2003. 107(38): p. 10531-10539.
80. Wittmann, J.C., et al., *Sexithiophene thin films epitaxially oriented on polytetrafluoroethylene substrates: structure and morphology (vol 303, pg 207, 1997)*. *Thin Solid Films*, 1998. 333(1-2): p. 272-277.
81. Lang, P., et al., *Spectroscopic evidence for a substrate dependent orientation of sexithiophene thin films deposited onto oriented PTFE*. *Journal of Physical Chemistry B*, 1997. 101(41): p. 8204-8211.
82. Brinkmann, M., et al., *Highly ordered titanyl phthalocyanine films grown by directional crystallization on oriented poly(tetrafluoroethylene) substrate*. *Chemistry of Materials*, 2002. 14(2): p. 904-914.
83. Hooks, D.E., T. Fritz, and M.D. Ward, *Epitaxy and molecular organization on solid substrates*. *Advanced Materials*, 2001. 13(4): p. 227-241.

84. Hoshi, H. and Y. Maruyama, *Epitaxial-Growth of Chloroaluminum and Vanadyl Phthalocyanine Films on Alkali-Halide Single-Crystals by the Molecular-Beam-Epitaxy Technique*. Journal of Applied Physics, 1991. 69(5): p. 3046-3052.
85. Buchholz, J.C. and G.A. Somorjai, *The surface structures of phthalocyanine monolayers and vapor-grown films: A low-energy electron diffraction study*. The journal of chemical physics, 1977. 66(2): p. 573-580.
86. Kawabe, E., et al., *The study of epitaxial growth of phthalocyanine-related molecular films deposited on GeS(001)*. IPAP Conf. Series. 6: p. 95.
87. Givargizov, E.I., *Thin films and epitaxy : Articial epitaxy (Graphoepitaxy)*. Handbook of crystal growth, ed. D.T.J. Hurle. Vol. 3. 1994: North-Holland
88. Plank, H., et al., *Heteroepitaxial growth of self-assembled highly ordered para-sexiphenyl films: A crystallographic study*. Physical Review B, 2001. 64(23): p.1098-0121.
89. Forrest, S.R. and Y. Zhang, *Ultrahigh-Vacuum Quasiepitaxial Growth of Model Van-Der-Waals Thin-Films .1. Theory*. Physical Review B, 1994. 49(16): p. 11297-11308.
90. Forrest, S.R., et al., *Ultrahigh-Vacuum Quasiepitaxial Growth of Model Van-Der-Waals Thin-Films .2. Experiment*. Physical Review B, 1994. 49(16): p. 11309-11321.
91. Moulin, J.F., et al., *Oriented crystalline films of tris(8-hydroxyquinoline) aluminum(III): Growth of the alpha polymorph onto an ultra-oriented poly(tetrafluoroethylene) substrate*. Advanced Materials, 2002. 14(6): p. 436-439.
92. Ueda, Y., et al., *Crystal-Growth and Molecular-Orientation of Organic Materials Vapor-Deposited on Highly-Oriented Polytetrafluoroethylene Thin-Film*. Journal of Electron Microscopy, 1994. 43(2): p. 99-103.
93. Carter, P.W. and M.D. Ward, *Topographically Directed Nucleation of Organic-Crystals on Molecular Single-Crystal Substrates*. Journal of the American Chemical Society, 1993. 115(24): p. 11521-11535.
94. Berkebile, S., et al., *Diffusion versus sticking anisotropy: Anisotropic growth of organic molecular films*. Surface Science, 2006. 600(24): p. L313-L317.

Chapitre 2. *Etude des films orientés et nanostructurés de polycarbonate de bisphénol A*

Nous avons étudié les surfaces orientées et nanostructurées de polycarbonate de bisphénol A préparées par la méthode développée par Brinkmann et Wittmann [1]. Les films de polycarbonate ainsi préparés présentent un haut degré d'orientation des chaînes polymères et une structure périodique résultant de l'alternance de lamelles cristallines et de zones amorphes d'une périodicité totale d'environ 20 nm. Dans un premier temps, nous avons montré que la morphologie, la rugosité et le taux de cristallinité des films de PC peuvent être contrôlés au cours de l'étape de cristallisation en fonction du temps d'exposition aux vapeurs d'acétone. Nous montrons également que le nombre de brossages permet de contrôler la densité surfacique de germes créés par la nucléation hétérogène. Nos études ont également permis de montrer que la cinétique de cristallisation peut être ralentie en abaissant la température à laquelle l'étape de cristallisation est réalisée. Dans un second temps, nous avons étudié la structure cristalline du PC, structure jusqu'alors non complètement résolue, qui nous a permis d'étudier la micro-structure des films de PC préparés par la méthode de Brinkmann et Wittmann. L'ensemble de ces études nous a permis de comprendre le mécanisme de cristallisation des films de PC : au cours de l'exposition aux vapeurs d'acétone la cristallisation se propage de la surface vers l'intérieur des films de PC, induisant la formation de films possédant une structure « bi-couche ». Ils comportent une couche d'une épaisseur maximale de 60 nm de PC semi-cristallin et une couche d'environ 200 nm de PC amorphe.

Sommaire

1. Cristallisation des films de polycarbonate de bisphénol A en présence de vapeur d'acétone.....	82
1.1. Description du procédé de préparation des films orientés de PC.....	82
1.2. Phénoménologie	83
1.2.1. Morphologie d'un film de PC brossé	83
1.2.2. Morphologie des films de PC exposés aux vapeurs d'acétone.....	85
1.3. Nucléation hétérogène par brossage.....	86
1.4. Plastification et cristallisation des films de PC en présence d'acétone	88
1.4.1. Plastification des films de PC en présence d'acétone	89
1.4.2. Cristallisation des films de PC induite par solvant (Solvent Induced Crystallization SINC)	91
1.5. Effet de la température sur la cinétique de cristallisation des films de PC ..	98
2. Structure cristalline des films orientés et nanostructurés de PC	104
2.1. Structure du polycarbonate de bisphénol A	104
2.1.1. PC cristallisé par épitaxie.....	105
2.1.2. Modélisation de la structure cristalline.	109
2.2. Structure des films orientés et nanostructurés de PC	113
2.3. Propagation de la cristallisation dans les films de PC.....	121
2.3.1. Méthodologie	121
2.3.2. Structure en extrême surface des films de PC en fonction du temps d'exposition aux vapeurs d'acétone.....	123
2.3.3. Structure en fonction de la profondeur dans le film de PC.	125
3. Conclusion.....	127

1. *Cristallisation des films de polycarbonate de bisphénol A en présence de vapeur d'acétone*

1.1. *Description du procédé de préparation des films orientés de PC*

Le polycarbonate de bisphénol A (PC) est un polymère très difficile à cristalliser par les techniques classiques de cristallisation, en particulier par recuit thermique [2]. Cependant la technique de cristallisation en présence de solvant permet d'atteindre des degrés de cristallinité satisfaisants (environ 20%). C'est ainsi que Brinkmann et Wittmann [3] ont développé une technique en trois étapes permettant de préparer simplement et rapidement des substrats de PC hautement orientés et nanostructurés.

La première étape de préparation consiste à préparer des films de PC dans leur état amorphe par spin-coating d'une solution à 5% de PC dans le tétrachloroéthane.

La seconde étape permet d'orienter en extrême surface les macromolécules dans une même direction en utilisant la méthode dite de « rubbing » (brossage), qui consiste à brosser la surface du film grâce à une feutrine montée sur un cylindre en rotation. Le brossage unidirectionnel est réalisé à partir d'une machine de brossage fabriquée à l'ICS, présentée en détail dans l'annexe. Pour nos expériences, nous définissons un paramètre important qui est la densité de brossage R_d , définie comme étant égale à $[(\pi C \omega + v)/v]N$ où C est le diamètre du cylindre de brossage, ω la vitesse de rotation du cylindre, v la vitesse de translation du film de PC sous le cylindre et N le nombre de brossages cumulés. R_d peut être vu comme étant la longueur totale du tissu de brossage qui est en contact avec une unité de longueur du substrat au cours d'une séquence totale de brossage [4]. Plusieurs études ont décrit les effets de ce paramètre pour différents polymères tels que le PC [5], le polyéthylène téréphtalate (PET) [6] et le polystyrène (PS) [7, 8], ... Elles ont montré que l'orientation moléculaire à la surface de la couche atteint un maximum presque instantanément au lorsque le brossage commence. Augmenter la pression et/ou la longueur de brossage ne conduit pas à l'augmentation de l'orientation moléculaire à la surface du film qui se trouve directement en contact avec le

tissu, mais permet seulement la pénétration de l'orientation dans des parties plus profondes du film.

La troisième étape de la méthode développée par Brinkmann et Wittmann consiste à induire la cristallisation des films de PC par exposition à une vapeur d'acétone afin d'obtenir un degré de cristallinité satisfaisant. Nous verrons au cours de ce chapitre, que le temps d'exposition à la vapeur d'acétone ainsi que la température à laquelle est effectuée l'étape de cristallisation jouent un rôle important sur la cinétique de cristallisation et sur le degré de cristallinité des films de PC obtenus.

1.2. Phénoménologie

Lors de la préparation des substrats de PC orientés et nanostructurés, de nombreux phénomènes se produisent. Dans un premier temps, nous présenterons la morphologie des films de PC simplement brossés puis nous décrirons l'effet de l'exposition aux vapeurs d'acétone sur la morphologie des films de PC.

1.2.1. Morphologie d'un film de PC brossé

La Figure 1-1a illustre la morphologie typique d'un film de PC après brossage. L'image de microscopie à force atomique (AFM) en mode topographie montre que le film brossé présente une surface rugueuse en raison de la présence de sillons orientés dans le sens du brossage. On observe également la présence d'agrégats à la surface du film. Ces agrégats proviennent vraisemblablement d'un arrachement et d'un dépôt de matière au cours du brossage. La profondeur typique des sillons est de l'ordre de 5-10 nm. Les images prises par microscopie optique entre polariseurs croisés (Figure 1-1-b), montrent que les films de PC brossés sont fortement biréfringents, avec une extinction quasi totale à 0°. La forte biréfringence optique a deux origines : une biréfringence de forme liée à la présence des sillons et une biréfringence de « structure » liée à l'orientation préférentielle des chaînes de polycarbonate selon la direction de brossage.

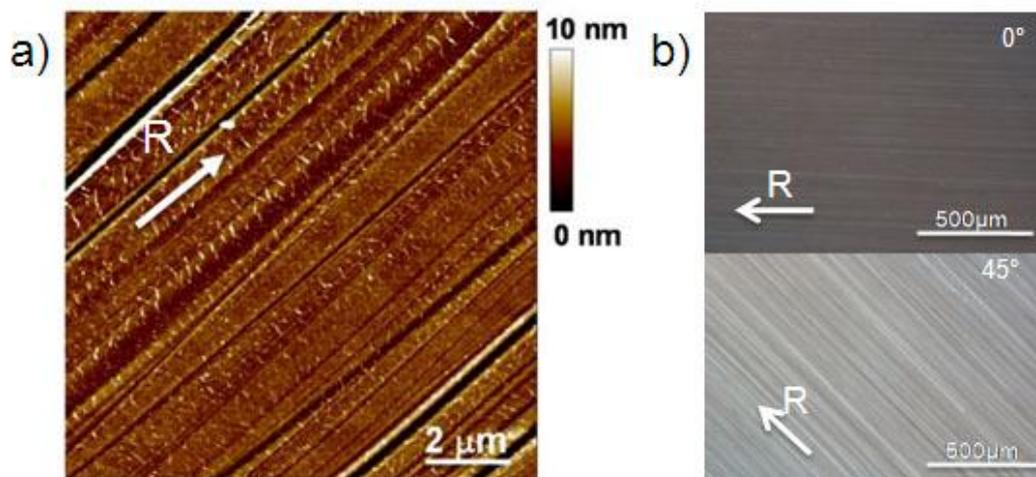


Figure 1-1: (a) Image AFM de topographie d'un film de PC brossé ($2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$) (b) Image d'un film brossé en microscopie optique entre polariseurs croisés avec un angle de 0° et de 45° . R indique la direction de brossage.

Dans le cas du brossage d'un film de polyimide, Toney et al [9] ont montré que les chaînes de polymères s'orientent à la surface du film brossé, même si le brossage est effectué à une « faible » pression (200 Pa) et à une température de 20° , qui est inférieure à la T_g du polyimide de plusieurs degrés. Ils suggèrent que la contrainte appliquée par le brossage dans la « proche surface » du film de PC est moins importante que celle dans le volume, soit en raison de la réduction du nombre d'enchevêtrement des chaînes moléculaires près de la surface, soit en raison de la réduction de T_g en surface du film. De même, la friction induit très probablement une augmentation locale de la température à la surface qui devient suffisamment importante pour permettre aux chaînes de se réorienter. Nous montrerons au cours de la partie 1.3 que cette étape de brossage est primordiale pour la nucléation de germes cristallins.

1.2.2. Morphologie des films de PC exposés aux vapeurs d'acétone

Au cours de la troisième étape du procédé, les films de PC brossés sont exposés aux vapeurs d'acétone à 24°C. La Figure 1-2 illustre l'évolution de la topographie de surface des films de PC en fonction du temps d'exposition t_{exp} à des vapeurs d'acétone à 24°C.

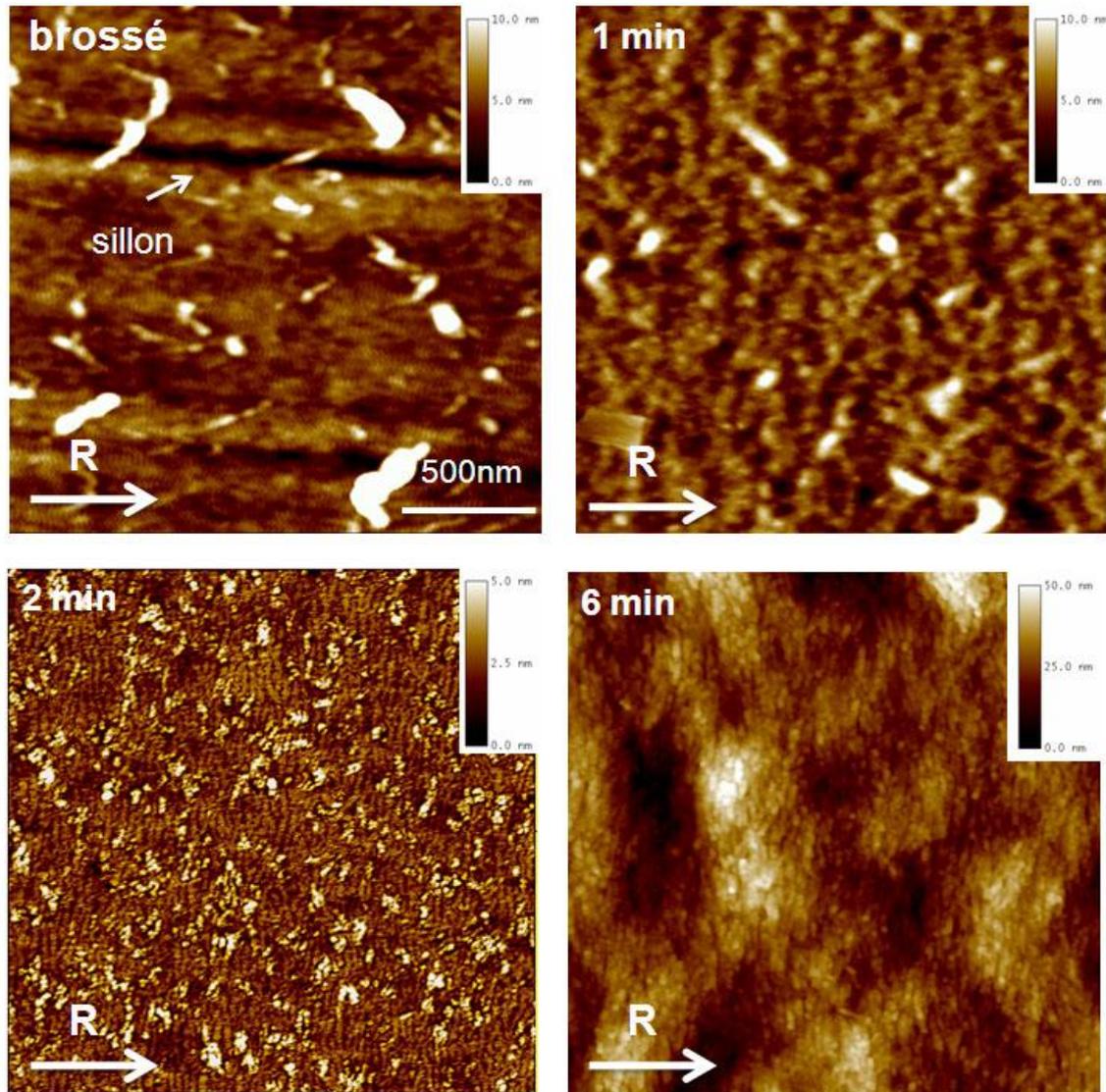


Figure 1-2 : Images de topographie prises par AFM des films de PC ($2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$) pour différents temps d'exposition aux vapeurs d'acétone à température ambiante (film brossé, film exposé 1, 2, et 6 minutes) ; R est la direction de brossage.

On distingue trois phénomènes particuliers induits par la vapeur d'acétone :

- la disparition des sillons pour un temps de l'ordre d'une minute ;
- l'apparition de la structure semi-cristalline orientée du PC pour un temps d'exposition de l'ordre de deux minutes. L'image de phase AFM d'un film de PC exposé deux minutes aux vapeurs d'acétone (cf. Figure 1-3) permet de différencier les zones cristallines (zones claires) des zones amorphes (zones sombres), car ces zones présentent des coefficients viscoélastiques très différents [10]. On observe l'alternance de lamelles cristallines séparées par des zones inter-lamellaires amorphes. Ces lamelles cristallines sont orientées en moyenne dans la direction perpendiculaire à celle du brossage, c'est-à-dire perpendiculairement aux chaînes de PC. La périodicité totale de la structure lamellaire est d'environ 20 nm ;
- une augmentation progressive de la rugosité des films avec un vallonement de plus en plus important pour des temps d'exposition à la vapeur d'acétone supérieurs à deux minutes. Ce vallonement semble être caractérisé par une longueur d'onde de l'ordre du micromètre.

Cette évolution morphologique en fonction du temps d'exposition aux vapeurs d'acétone à 24°C peut être suivie de manière plus quantitative en suivant (i) l'évolution de la rugosité des substrats par AFM et par réflectivité des RX et (ii) la biréfringence macroscopique des films de PC par microscopie optique sur des films de PC analysés après séchage, c'est-à-dire lorsque l'acétone est évaporée. Ces résultats seront présentés dans la partie 1.4.

1.3. Nucléation hétérogène par brossage

La formation de germes dans les polymères semi-cristallins peut être contrôlée de différentes manières. Typiquement, dans l'industrie, la germination peut être induite par des agents de germination [11, 12]. Dans le cas présent, les germes sont formés par application d'une contrainte mécanique qui provoque un changement de conformation des chaînes en

surface d'une pelote « gaussienne » vers une chaîne plus ou moins étirée. Dans le cas présent, le brossage se fait à une température très inférieure à la T_g . Ainsi, les chaînes étirées ne peuvent pas relaxer de la conformation étirée vers la conformation gaussienne. Toutefois, nous avons observé qu'une certaine relaxation de cette orientation induite par le brossage peut se faire au cours du temps à l'échelle de plusieurs semaines. Ainsi, après un mois de stockage des films brossés en condition ambiante, on observe une baisse importante de l'orientation induite après cristallisation. Nous avons aussi cherché à comprendre comment la densité de nucléation de lamelles de polycarbonate peut être contrôlée par la longueur de brossage.

Nous avons donc préparé des films de PC cristallisés avec un nombre de brossages successifs différents ($N = 0, 2$ et 4)¹. Ces films sont ensuite exposés deux minutes aux vapeurs d'acétone à 24°C afin d'induire la cristallisation du film.

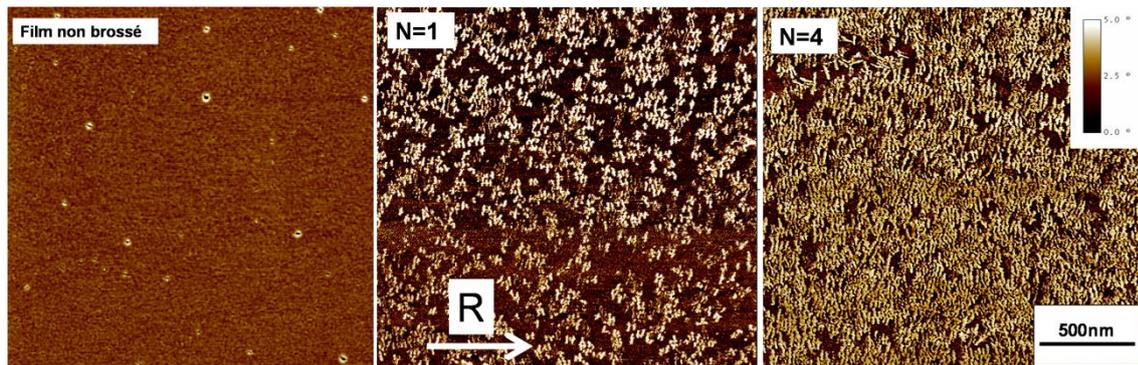


Figure 1-3 : Images de phase AFM d'échantillons de PC non brossé, brossé 1 et 4 fois puis exposés 2 minutes à l'acétone. La flèche indique la direction de brossage pour les deux échantillons brossés.

On observe sur l'image de phase (cf. Figure 1-3) d'un film de PC brossé une fois, des zones étendues dépourvues de lamelles cristallines qui correspondent à des zones amorphes du PC. Pour le film brossé quatre fois, la proportion de ces zones amorphes est très fortement réduite. Les lamelles cristallines couvrent presque la totalité de la surface du film de PC. La densité surfacique en lamelles cristallines mesurée est environ deux fois plus importante pour un film

¹ Effectuer davantage de cycles de brossage conduit à la formation de trous dans le film.

brossé quatre fois que pour le film brossé une fois. Par ailleurs, on observe que la longueur moyenne des lamelles est significativement augmentée pour l'échantillon brossé quatre fois par rapport à celui brossé une seule fois (67 nm et 50 nm respectivement). En revanche, la périodicité des lamelles cristallines n'est pas affectée par la longueur de brossage. On mesure une périodicité de 20 nm des lamelles cristallines. En comparaison on observe sur le film de PC non brossé l'absence totale de lamelles cristallines, ce qui suggère l'absence de cristallisation induite par effet de solvant pour un film purement amorphe. Ainsi, l'expérience de cristallisation en vapeur d'acétone du film brossé permet de révéler la formation des germes orientés dans le film de PC brossé. Cette expérience montre aussi la grande difficulté de germination des lamelles cristallines de PC en l'absence de pré-orientation.

Ainsi, la pré-orientation des chaînes de PC par le brossage a pour effet de favoriser la formation de germes cristallins, constitués d'assemblage de chaînes polymères orientées parallèlement les unes aux autres, à la surface du film. Plus le nombre de brossages est grand, plus nombreux sont les germes formés à la surface du film de PC.

L'étape de cristallisation des films de PC est une étape essentielle pour l'orientation des molécules déposées. En effet, Geary et al.[5] ont montré que les films de PC uniquement brossés, malgré la présence des sillons, n'induisent qu'une faible orientation des molécules déposées. Dans la suite de mon travail, nous utiliserons donc des substrats de PC qui présentent une importante densité de lamelles cristallines, soit un nombre de brossages $N = 4$.

1.4. *Plastification et cristallisation des films de PC en présence d'acétone*

Afin d'induire la cristallisation, les films brossés sont exposés à la vapeur d'acétone. L'influence du temps d'exposition aux vapeurs d'acétone sur la morphologie des films de PC et sur la cinétique de cristallisation a été étudiée par AFM, par biréfringence et par réflectivité de rayons X. Ces études nous ont permis de montrer que l'exposition aux vapeurs d'acétone provoque deux phénomènes distincts : i) pour $t_{exp} < 2 \text{ min}$ un effet plastifiant, conduisant au gonflement des films de PC, à l'apparition des germes et à la disparition des sillons créés lors du brossage des films et ii) pour $t_{exp} > 2 \text{ min}$, un effet de cristallisation induisant la

formation de la structure semi-cristalline orientée du PC et une augmentation progressive de la rugosité et de la cristallinité des films.

1.4.1. Plastification des films de PC en présence d'acétone

La Figure 1-4 illustre l'évolution de la rugosité moyenne et de la biréfringence des films de PC en fonction du temps d'exposition aux vapeurs d'acétone. La biréfringence macroscopique a été quantifiée par la mesure de l'angle de déphasage optique à travers le film de PC (cf. annexe). Dans les films uniquement brossés, la présence des sillons conduit à une rugosité importante des films, de l'ordre de 5 nm RMS. Après une minute d'exposition en vapeur d'acétone, les sillons créés lors de l'étape de brossage disparaissent. Après environ 1 min 30 d'exposition aux vapeurs d'acétone, la rugosité est minimum. Elle atteint une valeur d'environ 0,5 nm RMS. Cette disparition des sillons se traduit par la perte de la biréfringence de forme. En effet, la Figure 1-4 montre que l'angle de déphasage optique passe d'une valeur de 11° à $6,5^\circ$ pour un temps d'exposition d'une minute. Ces observations indiquent que l'exposition à l'acétone induit un effet plastifiant sur le film [13, 14]. En effet, Kambour et al.[13] ont montré qu'un film amorphe de PC peut « absorber » jusqu'à 25% de sa masse initiale d'acétone pour une pression partielle d'acétone comprise entre 60% et 90% (26 % dans notre cas). La présence de l'acétone dans le film provoque une importante baisse de la température de transition vitreuse du PC (T_g) qui passe ainsi de 150°C à une valeur proche voire inférieure à la température ambiante.

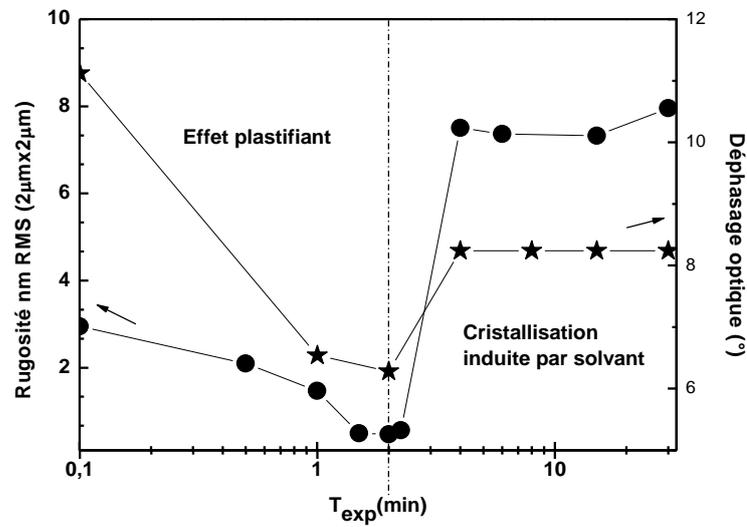


Figure 1-4 : Evolution de la rugosité et de l'angle de déphasage optique en fonction du temps d'exposition des films de PC en présence de vapeur d'acétone. La rugosité est mesurée sur des surfaces de $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$.

Dans le film de PC gonflé par l'acétone, la mobilité des chaînes est suffisante pour permettre leur réorganisation afin de former des domaines cristallins. La Figure 1-3 montre en effet la formation de lamelles cristallines. Cela dit, le point essentiel est que l'orientation d'un certain nombre de chaînes créé lors du brossage, est maintenue dans le système plastifié. Ceci s'explique grâce aux résultats de Kambour et al.[13] qui montrent que la température de cristallisation reste toujours supérieure à la T_g du PC gonflé par l'acétone. Ces chaînes servent de germes orientés pour la cristallisation des films de PC. L'évolution comparée de la rugosité et de la biréfringence indique que le gonflement du film de PC est plus rapide que la cristallisation.

1.4.2. Cristallisation des films de PC induite par solvant (Solvent Induced Crystallization SINC)

1.4.2.1. Suivi de la cristallisation par la mesure de la rugosité par AFM et de la biréfringence

Pour un temps d'exposition aux vapeurs d'acétone supérieur à 2 minutes, la biréfringence des films augmente à nouveau (cf Figure 1-4), l'angle de déphasage optique passe d'une valeur de $6,5^\circ$ à $8,2^\circ$. Cette augmentation de la biréfringence indique une augmentation de la cristallinité dans les films de PC. La cristallisation se propage de la surface vers l'intérieur des films de PC, comme nous le confirmerons grâce aux mesures de diffraction de rayons X en incidence rasante (GIXRD). Les lamelles cristallines croissent perpendiculairement aux germes orientés présents à la surface du PC. Ce mécanisme de cristallisation est qualifié de trans-cristallisation. Les films de PC sont de plus en plus vallonnés lorsque le temps d'exposition aux vapeurs d'acétone augmente (cf. Figure 1-4). Les déformations de la surface induites par la propagation de la cristallisation vers l'intérieur du film induisent cette augmentation de la rugosité est apparemment reliée aux.

L'évolution de l'angle de déphasage optique et de la rugosité (cf. Figure 1-4) indique que l'essentiel de la cristallisation semble se faire pour des temps d'exposition inférieurs à 4 minutes. En effet, la biréfringence et la rugosité des films saturent pour $t_{exp} \geq 4min$. Cette observation sera confirmée par les mesures en fonction de l'angle d'incidence de diffraction rasante de rayons X. Concernant le vallonnement de la surface des films de PC observé pour $t_{exp} > 4min$, on peut proposer plusieurs origines. La formation de domaines cristallins dans un film plastifié de PC implique obligatoirement un rejet (désorption) de l'acétone des zones cristallisées. Cet effet a bien été étudié par Kambour et al.[13]. Ce rejet de l'acétone des zones cristallisées pourrait induire des fluctuations de densité volumique responsables du vallonnement de la surface de films. En effet, les zones cristallisées sont caractérisées par une densité ρ_c plus élevée que celles des zones amorphes ρ_a ($\rho_c=1.315 \text{ g.cm}^{-3} > \rho_a=1.196 \text{ g.cm}^{-3}$). La surface du film de PC doit donc accommoder les contraintes internes résultant des fluctuations de densité volumique. Ces contraintes déstabilisent la surface du film qui se déforme afin de minimiser l'« énergie mécanique totale » du système. Cet effet a également été observé pour le PET cristallisé à 200°C [6]. Par ailleurs Sharma et al. ont montré que des variations de densités volumiques dans un film peuvent induire des morphologies rappelant

celles observées pour des systèmes à décomposition spinodale [15]. Toutefois ces travaux concernent davantage des films d'épaisseur inférieure à la centaine de nanomètres, alors que nos films de PC ont une épaisseur moyenne de 250 nm. Une explication alternative pourrait impliquer la phase de séchage des films lorsque l'acétone se ré-évapore après avoir induit la cristallisation. Il est probable qu'un meilleur contrôle de la désorption de l'acétone des films de PC puisse préserver une faible rugosité de surface.

1.4.2.2. Suivi de la cristallisation induite par effet de solvant par réflectivité des RX

La rugosité obtenue à partir des mesures d'AFM est une moyenne mesurée sur des petites surfaces de l'ordre de $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$. Afin de compléter l'étude de la rugosité moyenne à plus grande échelle, nous avons réalisé des mesures de réflectivité de RX (voir annexe). La surface étudiée correspond alors à l'empreinte du faisceau de RX sur l'échantillon, soit environ de 10 mm^2 . Nous avons étudié un film de PC brossé et des films de PC exposés 2, 3, 4 et 6 minutes aux vapeurs d'acétone. Ces films sont déposés sur des substrats de silicium (100). L'intensité I_r du faisceau de RX en incidence rasante réfléchi est mesurée dans la direction spéculaire en fonction de l'angle d'incidence χ , dans le domaine 0° - $3,5^\circ$, comme représenté sur la Figure 1-5. L'angle de réflexion spéculaire est caractérisé par le vecteur de diffusion \vec{q}_z , de module $q_z = 4\pi(\sin\chi)/\lambda$ avec $\lambda = 1,4886\text{ \AA}$ (cf. Figure 1-6).

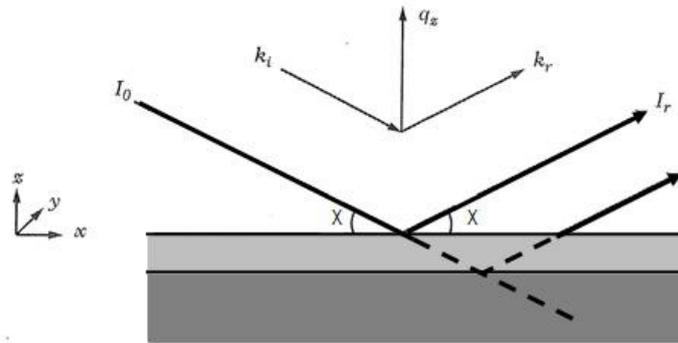


Figure 1-5 : Schéma représentant la géométrie de réflexion spéculaire sur une surface plane. Le faisceau incident d'intensité I_0 est caractérisé par le vecteur d'onde \vec{k}_i . Le faisceau réfléchi est caractérisé par le vecteur d'onde \vec{k}_r .

Comme illustré sur la Figure 1-6 le coefficient de réflexion R est défini comme le rapport de l'intensité réfléchie I_r dans la direction spéculaire par l'intensité I_0 du faisceau incident en fonction du module du vecteur de diffusion \vec{q}_z .

Toutes les courbes de réflectivité $R(q_z)$ montrent un plateau de réflexion totale, avec un coefficient R pratiquement égal à 1, jusqu'à une valeur de q_c appelée vecteur de diffusion critique (correspondant à un angle d'incidente critique χ_c), qui est égal à $q_c = 0,038\rho_e^{1/2}$ avec ρ_e la densité électronique. Les densités électroniques du polycarbonate et du silicium sont égales à $\rho_e(PC) = 0,38 \text{ e}^- \cdot \text{\AA}^{-3}$ et $\rho_e(Si) = 0,69 \text{ e}^- \cdot \text{\AA}^{-3}$. Les vecteurs de diffusion critiques correspondant se situent donc à $0,023 \text{ \AA}^{-1}$ et à $0,031 \text{ \AA}^{-1}$, comme observé sur la Figure 1-6. En effet, pour $q < q_{cPC}$, la réflexion est totale et le coefficient de réflexion est égal à un. En fait, ce coefficient est inférieur à un pour les très petits angles en raison de la hauteur finie du faisceau incident qui n'intercepte pas toute la surface de l'échantillon (effet géométrique).

Pour $q_{cPC} < q < q_{cSi}$, le faisceau pénètre dans le film de polymère et est totalement réfléchi par le silicium, diminué de l'absorption dans le polymère.

Pour $q > q_{cSi}$, on observe une forte décroissance de la réflectivité. Des oscillations apparaissent, qui sont dues à l'interférence des réflexions partielles sur les surfaces du PC et du silicium. La rugosité de la surface des films et des interfaces conduit à une diminution des

oscillations et à une diminution supplémentaire de la réflexion dans la direction spéculaire (intensité diffusée) pour des valeurs de q_z grandes.

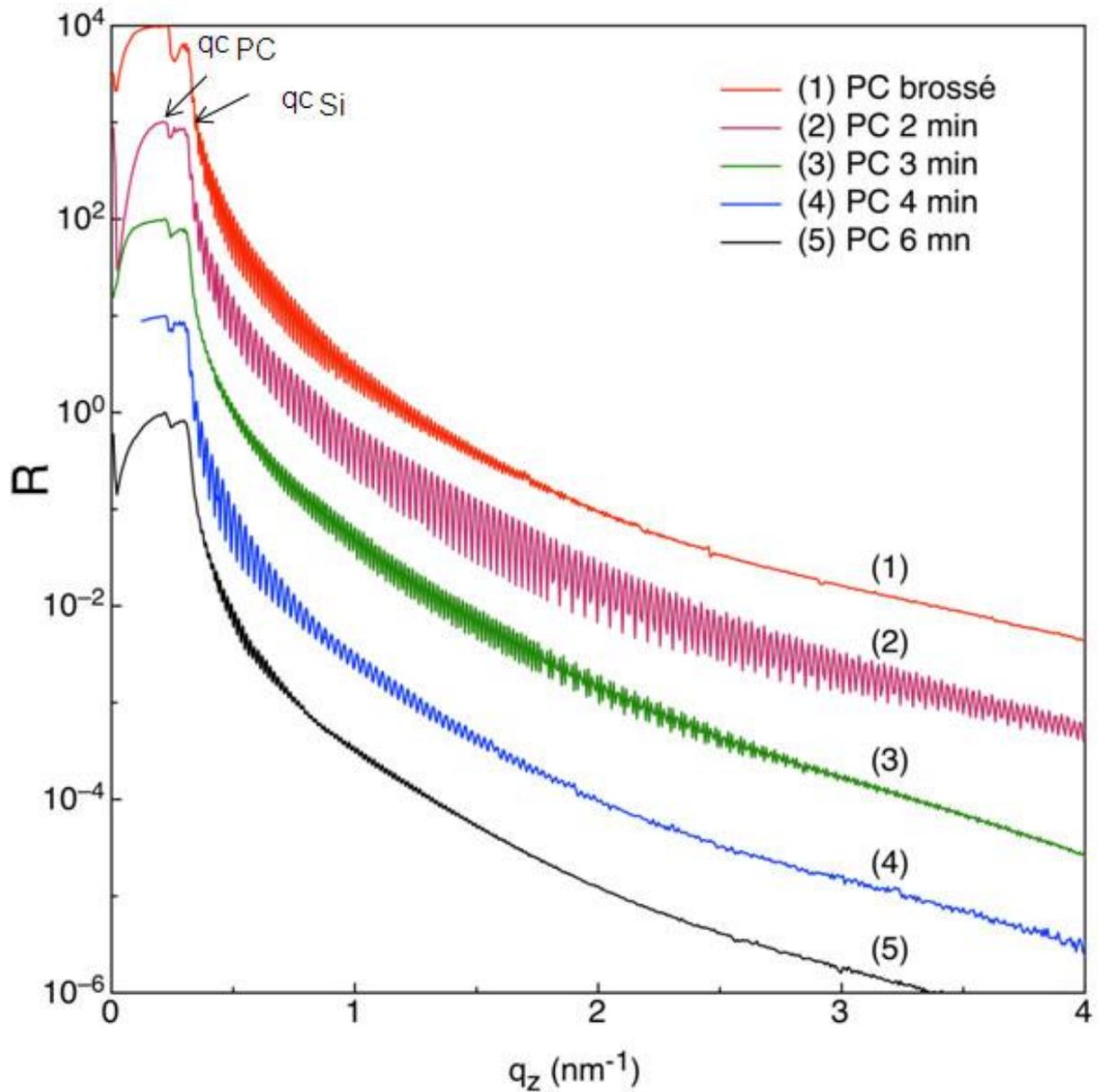


Figure 1-6 : Courbes de réflectivité pour des films de PC exposés 2, 3, 4 et 6 minutes aux vapeurs d'acétone à température ambiante. Les courbes sont décalées les unes des autres d'un facteur 10.

Dans un premier temps, nous observons qualitativement l'évolution des courbes de réflectivité, en observant l'amplitude et l'amortissement des franges de Kiessig, qui nous informent sur la rugosité des films de PC. L'échantillon de PC brossé montre des oscillations bien visibles qui s'amortissent assez rapidement pour ne plus être visibles au-delà de q_z égal à $1,8 \text{ \AA}^{-1}$, ce qui traduit une rugosité assez élevée. Lorsque l'échantillon est exposé 2 minutes aux vapeurs d'acétone, l'amplitude des franges devient très importante et elles s'amortissent très lentement puisqu'elles sont encore visibles au-delà de $0,5 \text{ \AA}^{-1}$. Ce comportement traduit une faible rugosité du film. Ensuite, plus le temps d'exposition aux vapeurs d'acétone est long, plus l'amplitude des oscillations diminue et plus l'amortissement est rapide. Ces résultats sont en accord avec ce que l'on a observé précédemment par AFM : la rugosité des films baisse pour des temps d'exposition inférieurs à 2 minutes, puis augmente lorsque le temps d'exposition aux vapeurs d'acétone augmente. La rugosité observée a deux origines différentes : pour $t_{exp} < 2 \text{ min}$, la rugosité provient de la présence de sillons engendrés lors de l'étape de brossage, qui disparaissent ensuite avec l'effet plastifiant de l'acétone. Pour $t_{exp} > 2 \text{ min}$, l'augmentation de la rugosité provient de la cristallisation du film de PC. Plus le temps d'exposition aux vapeurs d'acétone est long, plus le film devient rugueux, ce qui est cohérent avec le fait que la cristallisation se propage de la surface vers l'intérieur du film de PC.

Nous avons cherché à quantifier la rugosité des couches de PC en simulant les courbes de réflectivité. Nous utilisons le programme de simulation Igor. Dans un premier temps, nous avons déterminé l'épaisseur et la rugosité de la couche de silice que nous avons gardées par la suite constante pour tous les échantillons. Nous avons ensuite distingué deux cas : i) dans le cas du film de PC brossé, nous avons utilisé un modèle simulant un système à deux couches : la couche de silice et la couche de PC amorphe. ii) pour les films de PC cristallisé, le modèle comprend trois couches : la couche de silice, la couche de PC amorphe et la couche de PC cristallisé. Ce modèle nous permet d'obtenir l'épaisseur des couches amorphe et cristallisée ainsi que la rugosité de la surface du film de PC.

La Figure 1-7 montre une simulation obtenue à partir d'un modèle à trois couches pour un film de PC exposé deux minutes. Elle rend très bien compte de l'amortissement des oscillations dans le film de PC, nous permettant d'estimer la rugosité de la surface du film. La périodicité des franges de Kiessig, dont on peut voir l'agrandissement dans l'encart de la Figure 1-7, reflète également correctement les résultats expérimentaux, et nous permet donc d'estimer l'épaisseur des couches. Les valeurs de rugosité et les épaisseurs des couches de PC amorphe et de PC cristallisé obtenues sont récapitulées dans le Tableau 7.

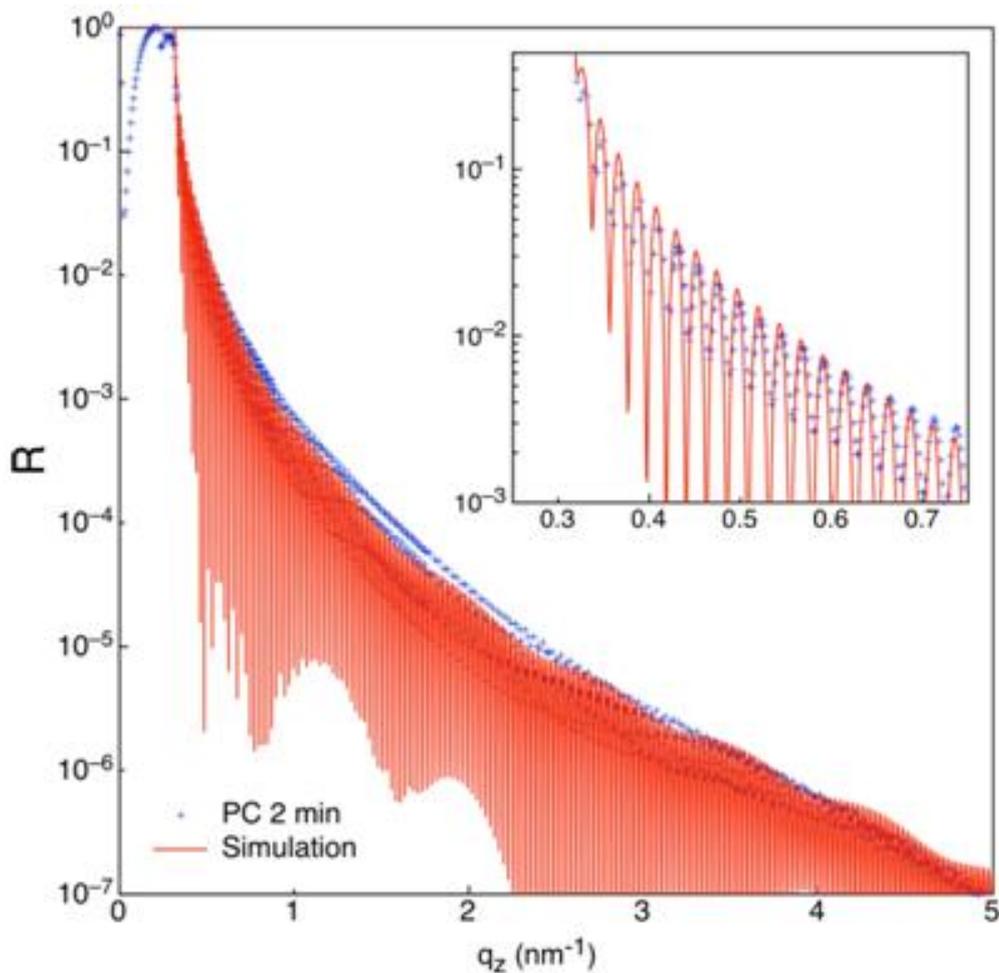


Figure 1-7 : Courbe de réflectivité expérimentale (courbe bleue) et simulée (courbe rouge) d'un film de PC déposé sur un substrat de silicium et exposé deux minutes à une vapeur d'acétone. Dans l'encart est représenté un agrandissement de la courbe pour $0,25 \text{ nm}^{-1} < q_z < 0,75 \text{ nm}^{-1}$.

Chapitre 2 : Etude des films orientés et nanostructurés de PC

Echantillon	Rugosité (nm)	Épaisseur de la couche de PC amorphe (nm)	Épaisseur de la couche de PC cristallisée (nm)
PC brossé	$0,8 \pm 0,1$	385	X
PC exposé 2 min	$0,4 \pm 0,1$	235	8 ± 2
PC exposé 3 min	$0,8 \pm 0,1$	350	>10
PC exposé 4 min	$1,0 \pm 0,1$	230	?
PC exposé 6 min	$>10 \pm 1$	350	>10

Tableau 7 : Rugosité et épaisseur des couches de PC amorphe et cristallisé estimées à partir des courbes de réflectivité simulées.

La rugosité suit à peu près la même évolution que celle observée au cours des mesures réalisées par AFM (cf. Figure 1-4).

L'épaisseur des films de PC totale varie entre 235 nm à 360 nm environ. Cette dispersion résulte d'une procédure de spin-coating non totalement reproductible. Ce problème fut par la suite résolu, en déposant une quantité constante de 1 ml de la solution de PC dissout dans le tétrachloroéthane à 5% sur les substrats (cf. annexe). Cette procédure nous permet ainsi de réaliser des films d'une épaisseur, mesurée par ellipsométrie, d'environ $250 \text{ nm} \pm 20 \text{ nm}$.

L'ensemble de ces résultats montre que nous pouvons contrôler la rugosité et le taux de cristallinité des films de PC pour de très grandes surfaces (cf. résultats de réflectivité de RX) en fonction du temps d'exposition à la vapeur d'acétone. Les films les plus adaptés au rôle de substrat d'orientation, i.e. les substrats les moins rugueux sont idéalement obtenus pour un temps d'exposition de deux minutes.

1.5. Effet de la température sur la cinétique de cristallisation des films de PC

Nous venons de montrer que l'essentiel de la cristallisation effectuée à 24°C se fait pour des temps d'exposition inférieurs à 4 minutes. Nous avons cherché à ralentir cette cinétique de cristallisation en diminuant la température à laquelle l'étape de cristallisation est réalisée.

Afin de compléter les mesures déjà réalisées à température ambiante, nous avons étudié l'effet de la température sur l'évolution de la rugosité des films par AFM et l'évolution du degré de cristallinité des films de PC par des mesures de biréfringence en fonction du temps d'exposition aux vapeurs d'acétone. L'étape de cristallisation des films de PC est effectuée à deux températures, 6°C et -24°C.

Les Figure 1-8 et Figure 1-9 montrent que la rugosité et la biréfringence en fonction du temps d'exposition pour des températures de 24°C, 6°C et -24°C, évoluent de façon similaire.

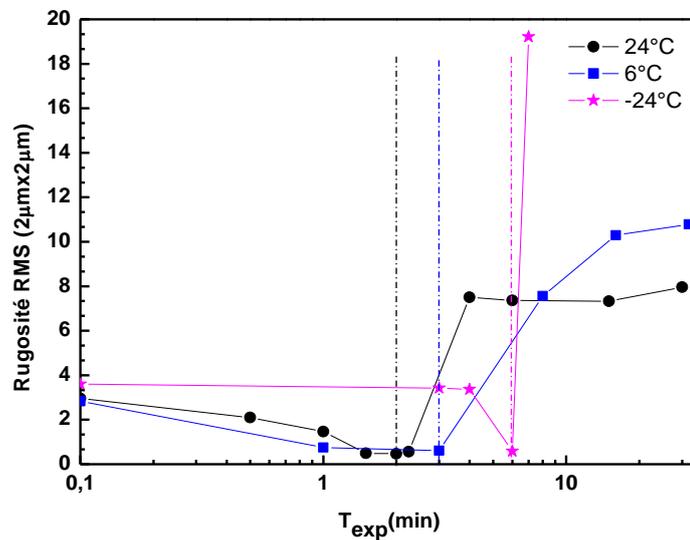


Figure 1-8 : Evolution de la rugosité des films en fonction du temps d'exposition aux vapeurs d'acétone pour des températures de cristallisation de 24°C, 6°C et -24°C.

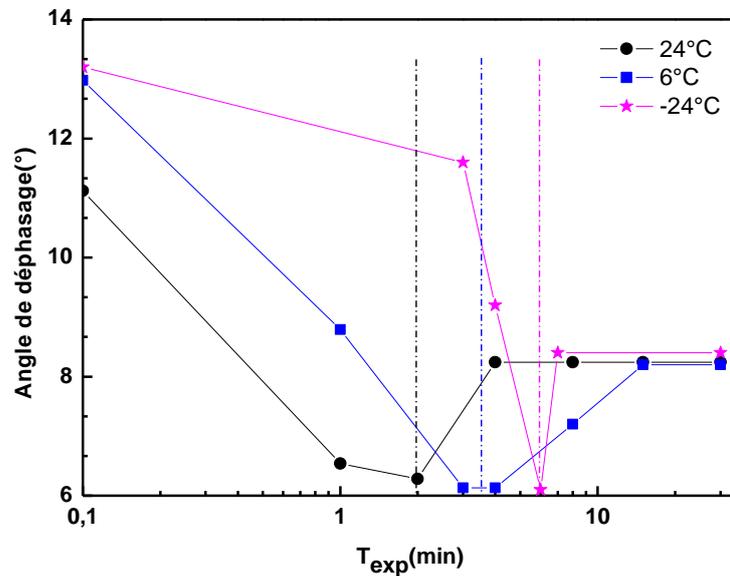


Figure 1-9 : Evolution de la biréfringence des films en fonction du temps d'exposition aux vapeurs d'acétone pour des températures de cristallisation de 24°C , 6°C et -24°C.

Dès que le film est en présence d'acétone, la rugosité et la biréfringence diminuent pour atteindre rapidement une valeur minimale. Le temps d'exposition correspondant au minimum de rugosité et de biréfringence varie en fonction de la température : 2 minutes pour la cristallisation effectuée à 24°C, 3 minutes à 6°C et 6 minutes à -24°C (cf. Tableau 8). Cette première partie des courbes correspond à l'effet plastifiant de la vapeur d'acétone sur le film de PC. Pour ces états de rugosité minimale, nous observons sur les images de topographie AFM (voir Figure 1-10), l'apparition de l'alternance des lamelles cristallines et des zones amorphes, caractéristique de la cristallisation des films de PC. La périodicité des lamelles cristallines est de $\lambda = 20 \text{ nm}$ pour les trois températures. Sur les images d'AFM, nous observons également la présence de trous dans les films de PC. Nous supposons que ces trous proviennent du rejet de l'acétone des zones cristallisées au moment de la cristallisation du film.

Ensuite, la rugosité et la biréfringence augmentent jusqu'à atteindre un maximum : c'est la cristallisation du film qui augmente. Nous observons également que pour des temps

d'exposition « longs » (> 4 min à $T = 24^{\circ}\text{C}$, >15 min à $T = 6^{\circ}\text{C}$ et >7 min à $T = -24^{\circ}\text{C}$), la biréfringence sature à une valeur d'angle de déphasage optique de 8° . Cette valeur de saturation est la même pour les trois températures d'exposition. Cette observation indique que quelle que soit la température à laquelle nous effectuons l'étape de cristallisation, le taux de cristallinité maximal atteint par les films de PC reste plus ou moins le même.

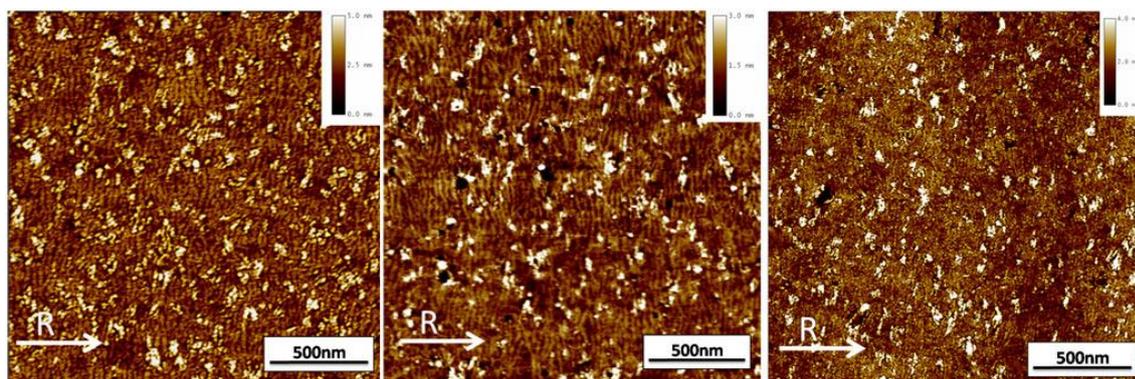


Figure 1-10 : Image de topographie AFM d'un film de PC (à gauche) exposé 2 min à 24°C , (au milieu) 3 min à 6°C et (à droite) 6 min à -24°C .

Température à laquelle la cristallisation est effectuée ($^{\circ}\text{C}$)	Pression de vapeur de l'acétone (mm de mercure)	Temps minimal d'exposition pour induire la cristallisation (min)	Périodicité des lamelles (nm)
24	200	2	22 ± 2 nm
6	90	3	22 ± 2 nm
-24	8.3	6	18 ± 3 nm

Tableau 8: Tableau indiquant le temps minimal d'exposition aux vapeurs d'acétone afin d'induire la cristallisation des films de PC et la périodicité des lamelles obtenues pour les trois températures de cristallisation des films de PC.

Ainsi, nous pouvons contrôler la cinétique de cristallisation en modifiant la température à laquelle la cristallisation des films de PC est effectuée. Turska et al [16] ont également étudié l'évolution de la cristallisation d'un film de PC induite par un solvant liquide (acétone, xylène, méthyle propyle kétone). Ils ont montré que le polycarbonate ne cristallise pas directement derrière le front de diffusion de la vapeur de solvants. Ce front de diffusion est séparé du front de cristallisation des films d'une distance constante au cours du temps mais qui dépend de la nature et de la température du solvant. Ils ont alors proposé l'existence d'une période « d'incubation de la cristallisation » analogue à celle qui existe déjà pour la cristallisation par recuit thermique. Ils ont également montré que le front de diffusion pénètre dans le film avec une vitesse qui décroît considérablement lorsque la température du solvant est abaissée. Dans notre cas l'abaissement de la température entraîne une baisse de la mobilité des chaînes de polymère mais également une baisse de la pression partielle de l'acétone ce qui conduit à une baisse dans la cinétique de diffusion de l'acétone dans le film de PC. La Figure 1-11 représente l'évolution du minimum d'exposition du film de PC aux vapeurs d'acétone en fonction de la pression de vapeur d'acétone : lorsque la pression de vapeur de l'acétone est faible c'est-à-dire lorsque le front de diffusion de l'acétone est plus lent que pour des pressions de vapeurs plus importante, alors le temps d'initiation de la cristallisation est plus long et on observe donc un décalage en temps pour le début de la cristallisation.

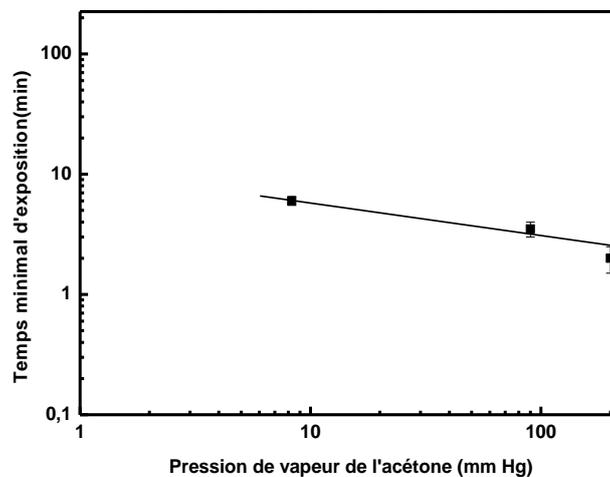


Figure 1-11 : Evolution du minimum de temps d'exposition en présence de vapeur d'acétone pour induire la cristallisation en fonction de la pression de vapeur d'acétone.

Il existe un seuil de plastification requis pour que la cristallisation dans le système gonflé puisse se faire. Le seuil de plastification est atteint pour les temps plus longs lorsque la pression partielle de vapeur d'acétone, i.e. lorsque la température du système décroît. L'évolution de la cristallisation induite par solvant dépend de la compétition existante entre la vitesse de diffusion de l'acétone dans le film de PC et la vitesse de cristallisation du PC [17]. La vitesse de cristallisation est généralement plus élevée que la vitesse de diffusion. Au cours du temps, après que la cristallisation soit initiée, les lamelles cristallines atteignent une taille critique, i.e. lorsqu'elles recouvrent entièrement la surface. La surface supérieure du film possède alors une structure semi-cristalline. Cette couche de surface peut jouer un rôle de couche barrière pour la diffusion de l'acétone dans le film [18]. Le transport de l'acétone est stoppé et donc le degré de cristallinité du film atteint alors une valeur qui va saturer avec le temps. La partie de saturation peut être comparée à un phénomène de cristallisation secondaire [19] : les chaînes de polymères peuvent former des lamelles cristallines à l'intérieur des régions qui sont encore amorphes. Ce comportement de la cristallisation est également observé pour des systèmes tels que le PET.

Cependant, pour des films réalisés à une température de -24°C nous devons prendre en considération des problèmes liés à la reproductibilité des expériences. La Figure 1-12 représente la morphologie des films exposés 6 et 7 minutes aux vapeurs d'acétone. Ces films présentent à grande échelle des morphologies de surface très différentes de celles observées pour les autres températures : nous observons des cercles et des fissures sur les images AFM. Les lamelles cristallines sont très désorientées par rapport à la direction de brossage, et semblent s'organiser à certains endroits suivant des zones circulaires (gouttes ?) (partie basse de l'image). Ces « défauts » dans l'orientation des lamelles cristallines pourraient être dues à un problème de condensation d'eau sur les films au cours de l'étape d'exposition aux vapeurs d'acétone. Il est donc problématique de préparer des films de PC à des températures trop basses sans précautions particulières afin d'éviter la condensation d'eau par exemple.

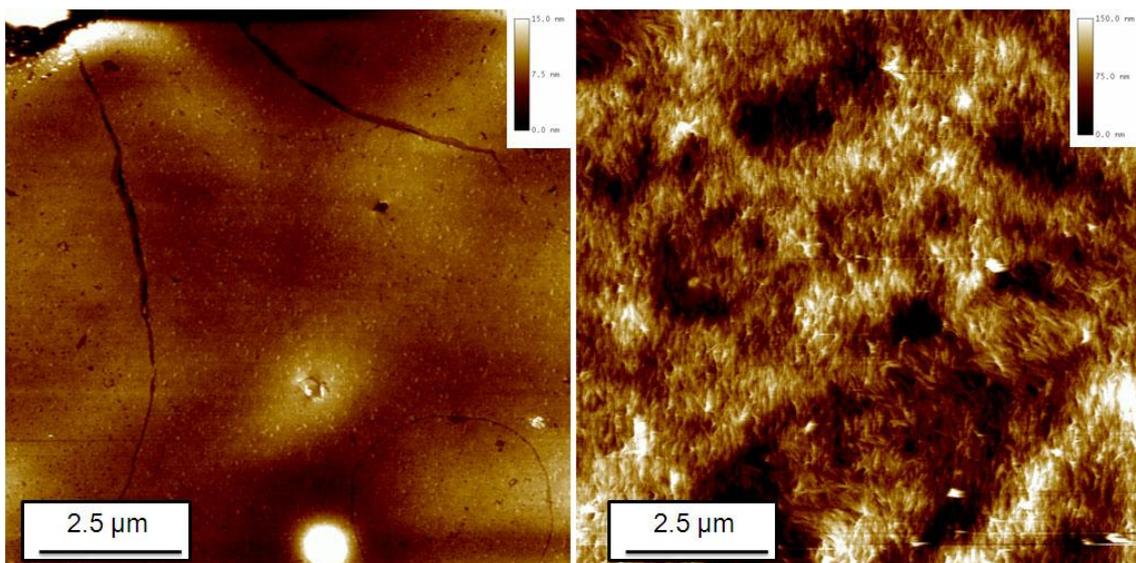


Figure 1-12 : Image AFM d'un film de PC préparé à -24°C exposé (à gauche) 6 minutes et (à droite) 7 minutes aux vapeurs d'acétone.

En conclusion, abaisser la température à laquelle la cristallisation du film de PC est effectuée permet de ralentir la cinétique de cristallisation : la diffusion dans le film se fait plus lentement donc le temps nécessaire pour induire la cristallisation est plus long. Cependant cette variation de température n'a aucune incidence sur le degré de cristallinité des films, ni

sur la périodicité des lamelles cristallines car la formation des lamelles cristallines empêche l'acétone de diffuser plus loin dans le film. Cependant travailler à des températures trop basses, crée des problèmes expérimentaux tels que la condensation d'eau à la surface des films, voire même l'emprisonnement possible de molécules d'eau à l'intérieur des films.

Suite à cette étude sur l'influence de la température au cours de l'étape de cristallisation en présence de vapeur d'acétone, une question subsiste : est-ce la pression saturante de l'acétone qui est le moteur de la vitesse de diffusion ou bien l'abaissement de la température ($T-T_g$) ? Une étude de la cristallisation des films de PC en pression contrôlée d'acétone pourrait apporter la réponse à cette question.

2. Structure cristalline des films orientés et nanostructurés de PC

2.1. Structure du polycarbonate de bisphénol A

Le polycarbonate de bisphénol A (PC) cristallise très difficilement en raison de la rigidité importante de la chaîne. Les premières déterminations structurales par diffraction des rayons X ont essentiellement porté sur des échantillons orientés mécaniquement ayant une symétrie de fibre. Les premiers travaux ont été réalisés en 1959 par Prietzschk [20] et ont permis de déterminer une première maille orthorhombique dont les paramètres sont $a = 11,9 \text{ \AA}$, $b = 10,1 \text{ \AA}$, $c = 21,5 \text{ \AA}$, contenant 4 chaînes orientées parallèlement à l'axe c . Dans la structure de Prietzschk, le plan des chaînes de PC est orienté parallèlement au plan (bc) de la maille. Un certain nombre d'études, y compris par spectroscopie infra-rouge, ont montré que cette structure n'était pas exacte [21]. Une deuxième détermination structurale a été proposée par Bonart en 1966 [22] qui a déterminé une maille monoclinique avec pour paramètres : $a = 12,3 \text{ \AA}$, $b = 10,1 \text{ \AA}$, $c = 20,8 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 84^\circ$ et contenant également quatre chaînes par maille. Dans cette dernière structure, le plan des chaînes est parallèle au plan (ac) . Cela dit, la structure de Bonart est incomplète : on ne connaît ni le groupe d'espace, ni la

position des chaînes dans la maille. Ainsi, afin d'affiner le modèle structural du PC, nous avons cherché à préparer un film de PC particulièrement bien cristallisé.

2.1.1. PC cristallisé par épitaxie

Nous avons essayé différentes méthodes afin d'obtenir un film de PC particulièrement bien cristallisé. Par exemple, nous avons cherché à cristalliser une poudre de PC par trempage dans l'acétone. Toutefois, les échantillons ainsi obtenus n'ont pas montré un degré de cristallisation suffisant pour une étude par diffraction des rayons X. Afin de présenter un modèle structural du PC plus complet, nous avons entrepris de préparer des échantillons orientés et très cristallisés de PC par croissance épitaxiale. Legras et Mercier ont montré que certains sels aromatiques du type 4-bromobenzoate de potassium (pBrBzK) permettent de favoriser la nucléation et la cristallisation du PC [23]. En effet, il est bien connu que les sels d'acides aromatiques sont des agents de germination efficaces des polymères semi-cristallins [24, 25].

Wittmann et Lotz ont montré qu'il existe une analogie entre la structure des sels d'acides organiques pouvant catalyser la cristallisation et les substrats organiques (notamment les hydrocarbures aromatiques) capables d'induire la croissance épitaxiale de polymères. Dans le cas du PC, nous avons choisi le pBrBzK car c'est un sel dont la température de fusion est largement supérieure à la température de cristallisation du PC (150 à 240°C). La structure cristalline de ces sels est de type « sandwich » formée d'une couche polaire (P) entourée de part et d'autre par des couches apolaires aromatiques (A) (cf. Figure 2-1). Etant donné les interactions généralement faibles (type Van der Waals), le clivage entre deux couches aromatiques adjacentes est fortement favorisé. Les cristaux de sel croissent de ce fait sous forme de plaquettes très minces comportant de grandes faces tapissées de rangées de noyaux benzéniques substitués ou non.

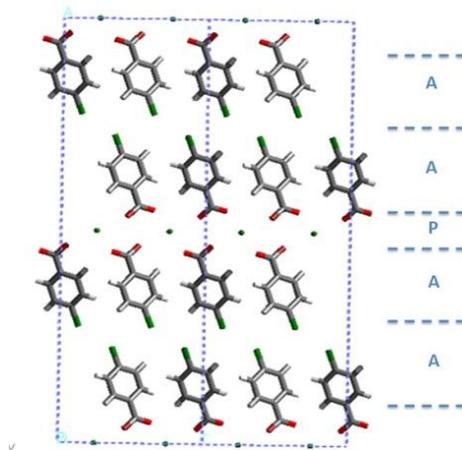


Figure 2-1 : Représentation de la structure du type « sandwich » d'un sel de 4-bromobenzoate de potassium suivant le plan (ac) ; le sandwich est formé par une couche polaire d'ions K⁺(P) bordée de deux couches aromatiques (A) (clivage aisé entre deux couches (A)).

Les couches polaires assurent l'infusibilité des sels dans le polymère fondu, tandis que les surfaces aromatiques offrent non seulement une très bonne compatibilité chimique, mais également une structure capable d'induire la croissance épitaxiale et donc l'orientation de différents polymères ou autres molécules en chaînes (paraffines, polyoléfines, polyesters linéaires, polyamides,...).

Le film de PC est préparé par évaporation d'une solution à 5% dans le tétrachloroéthane (solvant à la fois du PC cristallisé et amorphe [26]) sur une lamelle porte-objet. On prépare une solution à 1% de pBrBzK dans l'éthanol qui est étalée sur le film de PC. Les cristaux du substrat de pBrBzK sont formés à la surface du PC par évaporation à chaud de la solution éthanolique à 1%. L'ensemble est ensuite porté directement à la température de fusion du PC (environ 240°C) pendant 20 minutes puis trempé à température ambiante. Un rinçage à l'éthanol permet d'enlever le sel ayant servi de substrat. L'image de microscopie optique entre polariseurs croisés (Figure 2-2) montre des domaines étendus (qq dizaines de μm^2) et très biréfringents de PC, illustrant une importante cristallisation du PC induite par le pBrBzk.

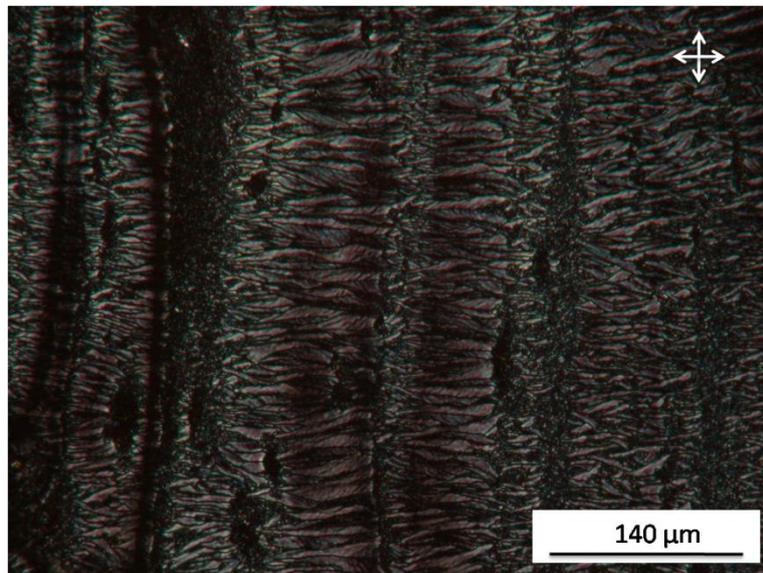


Figure 2-2 : Image en microscopie optique sous polariseurs croisés d'un film de PC épitaxié sur le pBrBzK à 240°C pendant 20 minutes.

Ces films orientés de PC ont été étudiés par microscopie électronique. La Figure 2-3a illustre la morphologie typique des films, à savoir une texture constituée de cristaux lenticulaires de PC présentant deux orientations privilégiées dans le plan du substrat, à 60° l'une de l'autre. Le cliché de diffraction (Figure 2-3b) de ces films de PC cristallisé confirme l'existence de deux orientations privilégiées des cristaux dans le plan du substrat, ainsi que l'angle de 60° entre ces deux directions. Le degré d'orientation élevé des films se traduit par ailleurs par des taches de diffraction quasiment ponctuelles en mode sélection d'aire.

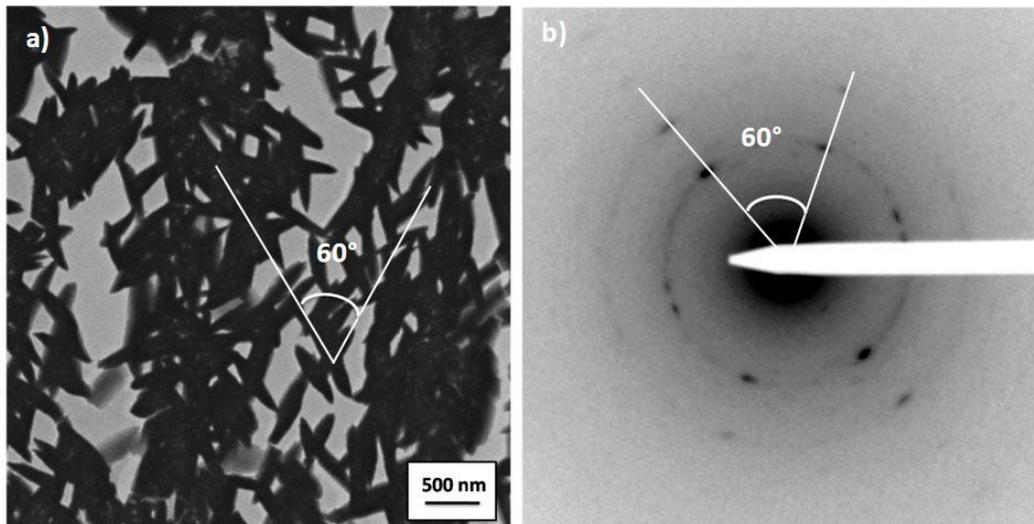


Figure 2-3 : (a) Image en champs clair et (b) cliché de diffraction de cristaux de PC en présence de pBrBK.

La structure de ces films nous a permis d'obtenir un cliché caractéristique de la zone [001] d'un monocristal lenticulaire de PC, ainsi que le montre la Figure 2-4a. L'indexation de ce cliché de diffraction montre que les chaînes sont orientées parallèlement au faisceau électronique et perpendiculairement au plan des cristaux lenticulaires. L'étude de ce cliché va nous permettre d'affiner le modèle structural de Bonart, en particulier, de préciser le groupe d'espace et la position des chaînes dans la maille.

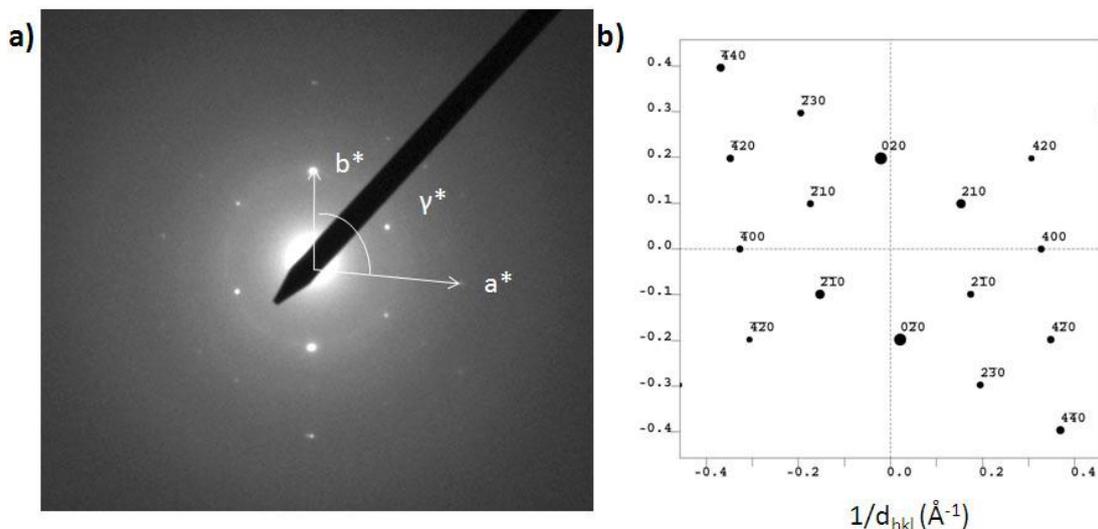


Figure 2-4 : (a) Cliché de diffraction d'un monocristal de PC ; (b) cliché simulé avec un axe de zone [001].

Dans un premier temps, nous avons cherché à savoir si ce cliché est compatible avec la structure définie par Bonart. Le cliché de diffraction du monocristal de PC permet de remonter aux distances réticulaires : $d_{hkl} = 5,94 \text{ \AA}$, $d_{hkl} = 5,41 \text{ \AA}$, $d_{hkl} = 5,15 \text{ \AA}$. Ce cliché indique que la maille est monoclinique (voire triclinique), en accord avec la structure de Bonart. Nous avons indexé ces taches et déterminé l'axe de zone à partir de la maille définie par Bonart. Comme nous allons le montrer dans la suite, en accord avec la forme lenticulaire des cristaux de PC, ce cliché peut être parfaitement indexé en considérant un axe de zone [001] correspondant à un plan de contact (ab) des cristaux sur le substrat de pBrBzK (cf. Figure 2-4b).

2.1.2. Modélisation de la structure cristalline.

Nous avons construit deux modèles moléculaires de la chaîne de PC. Les deux modèles se basent sur une chaîne ayant une conformation en zig-zag. La conformation en zig-zag est en accord avec les études de Perez et Scaringe sur des dicarbonates du type 4,4'-isopropylidenediphenylbis(phenylcarbonate) (DPBC) [27]. Dans le premier modèle, la conformation de la chaîne représente un « zig-zag simple » (cf. Figure 2-5-a) alors que dans le

second, la périodicité du zig-zag est doublée, nous qualifierons ce modèle de « zig-zag double » (cf. Figure 2-5-b). Nous avons utilisé, pour nos deux modèles, la structure du monomère déduite de la structure cristalline du bisphénol A [28]. Nos modèles n'impliquent pas une modélisation de la conformation de la chaîne de PC.

En considérant une chaîne en « zig-zag simple » ou en « zig-zag double », obtenues par construction moléculaire sur Cérius, nous obtenons un motif répétitif, impliquant quatre monomères dont la périodicité est en accord avec le paramètre de maille c de la structure de Bonart.

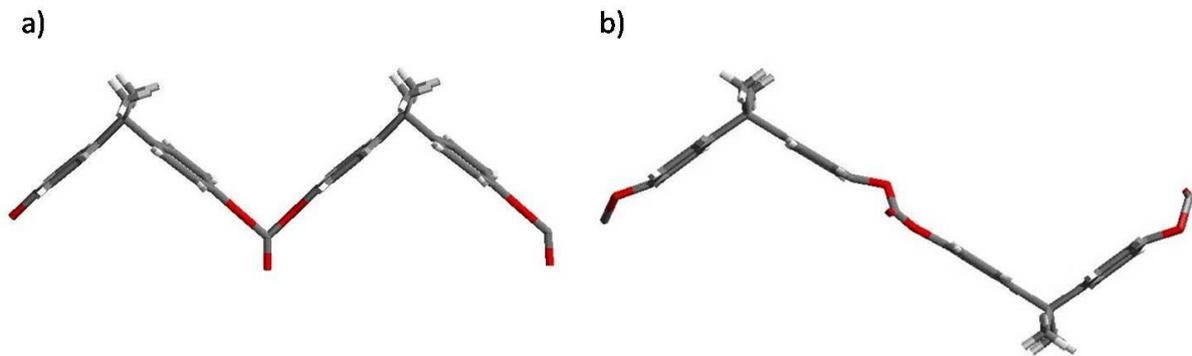


Figure 2-5 : Représentation de deux conformations possibles de la chaîne cristallisée du PC a) zig-zag simple et (b) zig-zag de périodicité double.

Afin d'obtenir une valeur satisfaisante de la densité de la maille cristalline du PC, le contenu de la maille implique la présence de quatre chaînes soit huit motifs monomères. L'étude du cliché de diffraction de la zone [001], montre l'absence des réflexions $(2n+1\ 0\ 0)$ et $(0\ 2n+1\ 0)$ où n est un entier. Ceci suggère l'existence de deux plans de glissement 2_1 orientés selon **a** et **b**. Ces éléments de symétrie sont compatibles avec un groupe d'espace $P2_1/c$. Dans ce groupe d'espace, si la position d'une chaîne est connue, la position des trois autres chaînes est déterminée par des opérations de symétrie [29].

Nous avons construit nos modèles structuraux, en utilisant :

- les paramètres de maille définis par Bonart ;
- un groupe d'espace $P2_1$;
- une chaîne de PC ayant une conformation en zig-zag simple ou en zig-zag double.

Afin de déterminer la position de l'une des chaînes de PC dans le plan (ab), on calcule le cliché de diffraction de la zone [001] et on cherche à reproduire les intensités relatives des principales réflexions en accord avec le cliché expérimental. En parallèle, on cherche à obtenir le meilleur accord entre le cliché de fibre de Bonart et le cliché de fibre calculé à partir des deux modèles définis ci-dessus. En utilisant le programme Cérius, nous pouvons suivre l'évolution des clichés de diffraction calculés en modifiant la position de la chaîne (par conséquent des trois autres chaînes liées par symétrie) dans la maille cristalline.

Le cliché de diffraction représenté sur la Figure 2-4b est calculé à partir du modèle de la chaîne en « zig-zag double ». Il présente le meilleur accord avec le cliché expérimental pour la zone [001]. Ce cliché reproduit des intensités relatives des trois réflexions les plus intenses (020), (-210), (210) et (400). Cette structure permet aussi de rendre compte du cliché de fibre de Bonart, i.e. la présence des réflexions (004), (008) et (00 10) sur le méridien. Aucune structure satisfaisante n'a pu être obtenue en utilisant la conformation en zig-zag simple.

Nous avons choisi de représenter la structure que selon la direction **c**, on observe une alternance de plans comportant exclusivement les groupements carbonyles ou les groupements isopropyles. De plus, nous avons fait l'approximation que les plans des groupements phényles sont perpendiculaires au plan (ac) contenant les chaînes bien que l'analyse des structures du bisphénol A et du DPBC indique que ceci n'est pas complètement possible en raison de contraintes stériques au niveau du groupement isopropyle [28]. La Figure 2-6 représente les projections de la maille ainsi obtenue selon les trois axes cristallographiques **a**, **b** et **c**. Les paramètres de maille du PC sont récapitulés dans le Tableau 9.

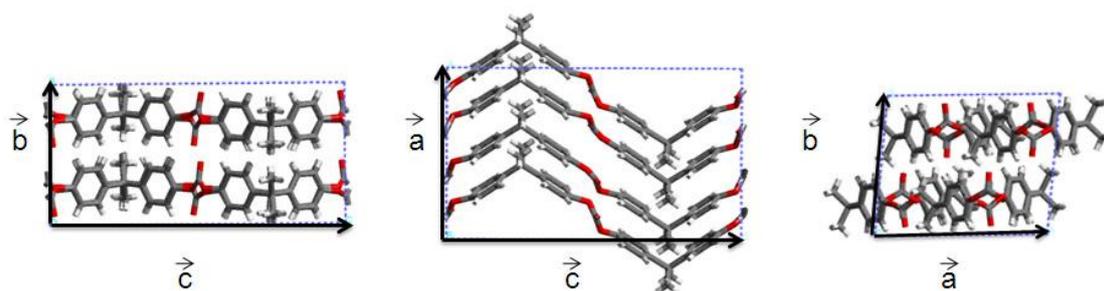


Figure 2-6 : Projection de la maille cristalline de PC selon les directions cristallographiques a , b et c .

a	$12,3 \text{ \AA}$
b	$10,1 \text{ \AA}$
c	$20,8 \text{ \AA}$
α, β	90°
γ	84°

Tableau 9 : Paramètres de maille du polycarbonate.

La structure du PC ainsi obtenue est caractérisée par les points suivants :

- une structure en feuillets parallèles au plan (\mathbf{a}, \mathbf{c})
- l'annulation des moments dipolaires des groupes carbonates à la fois dans les plans (\mathbf{a}, \mathbf{c}) et dans les plans (\mathbf{b}, \mathbf{c}) , ce qui ne peut être obtenu avec une conformation en simple zig-zag.

2.2. Structure des films orientés et nanostructurés de PC

Nous avons vu au cours de la première partie de ce chapitre que le front de cristallisation du PC se propage selon la normale au film lorsque le temps d'exposition des films en présence d'acétone augmente. Par conséquent, pour des temps d'exposition courts (< 20 minutes), il n'est pas possible d'observer des réflexions par diffraction des électrons (DE). Afin d'étudier la structure des films de PC par DE, nous avons dû utiliser des temps d'exposition à l'acétone de l'ordre de 2 heures. La Figure 2-7 présente le cliché de DE d'un tel film. Ce cliché est très semblable à celui obtenu par Bonart pour un échantillon de PC étiré mécaniquement et cristallisé par recuit thermique [22]. Il montre une série d'anneaux présentant des renforcements en intensité marqués. Ces renforcements sont orientés à $\pm 30^\circ$ par rapport à la direction de brossage, i.e. par rapport à la direction de chaîne. Ces anneaux correspondent à des distances réticulaires de 5,18 Å, 4,54 Å et 3,44 Å et peuvent être indexées sur la base de la structure définie par Bonart comme (202), (203) et (303). Les domaines cristallisés ont une orientation préférentielle et présentent une surface de contact (ac). Concernant la réflexion à 4,15 Å, son attribution n'est pas univoque et peut correspondre à la diffraction des plans (213), (-213) ou (023).

Le profil d'intensité de la Figure 2-7 permet en outre de mettre en évidence une distribution relativement large de l'orientation des lamelles cristallisées de PC. Typiquement, la demi-largeur à mi-hauteur de la réflexion (202) est de l'ordre de 10 degrés. Cette distribution d'orientation est sans doute réminiscente de la distribution d'orientation initiale des chaînes de PC autour de la direction de brossage, et qui subsiste dans l'orientation des lamelles cristallines après cristallisation en vapeur de solvant. En effet, Toney et al. [9] ont montré une distribution d'orientation dans le plan des chaînes de polyimides très semblable après brossage. Par ailleurs, la morphologie de surface des films orientés de PC étudiés par AFM montre bien une distribution de l'orientation des lamelles cristallines par rapport à la direction de brossage (cf. Figure 1-2 et Figure 1-3).

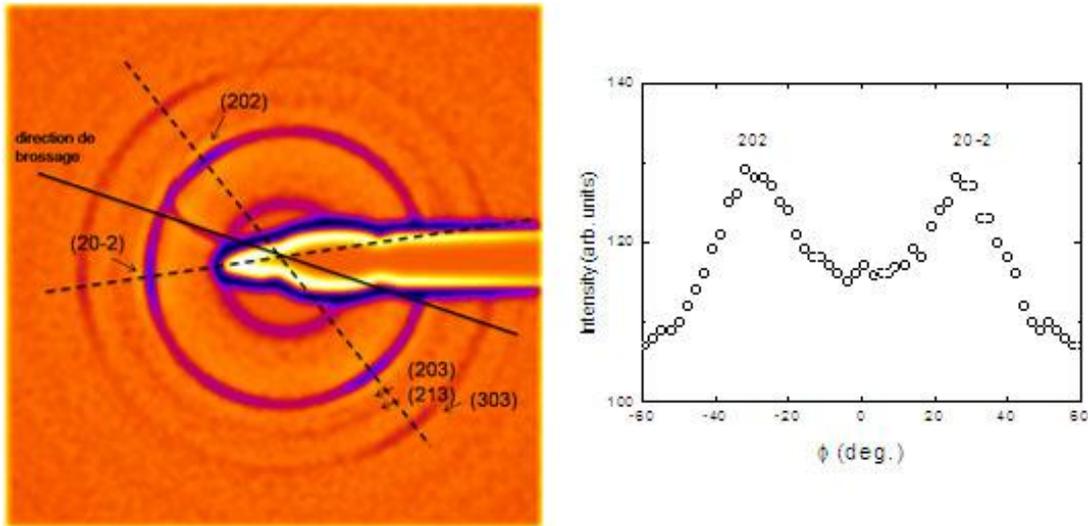


Figure 2-7 : Gauche : Cliché de diffraction électronique pour un film mince de PC exposé 2 heures à une vapeur d'acétone. Droite : Profil d'intensité azimuthal de la réflexion (202).

Afin de compléter ces premières observations de la structure des films orientés de PC, en particulier pour des échantillons présentant une épaisseur cristallisée faible (quelques nanomètres), nous avons entrepris des expériences de diffraction des rayons X en incidence rasante à l'ESRF.

La Figure 2-8 illustre la configuration expérimentale utilisée pour observer la structure des films de PC obtenus après 6 minutes de traitement. Nous avons utilisé un faisceau de RX en incidence rasante ($\chi = 0.125^\circ$) pour deux orientations de l'échantillon par rapport au faisceau incident. La détection à deux dimensions permet en outre d'observer les réflexions qui ne sont pas strictement dans le plan du substrat. Les diagrammes de diffraction permettent donc de visualiser les principales réflexions dans les plans réciproques (q_y, q_x) et (q_y, q_z) lorsque les plans cristallographiques sondés sont orientés respectivement parallèlement $\theta = 0^\circ$ et perpendiculairement $\theta = 90^\circ$ à la direction de broissage R (cf. schéma de la Figure 2-8 pour l'orientation des vecteurs \mathbf{q} par rapport à l'échantillon). Dans le plan réciproque (q_y, q_x), on observe une réflexion très intense correspondant à une distance réticulaire de 5,53 Å. Dans la périphérie de cette réflexion, on observe également un arc très peu intense à une distance réticulaire de 4,99 Å. Ces deux réflexions peuvent être attribuées aux plans (210) et (2-10)

respectivement. Par ailleurs, proche de l'équateur on observe une troisième réflexion intense pour une distance réticulaire de 3,01 Å. Cette réflexion correspond aux plans (400) (cf. Tableau 10). Ces réflexions se présentent sous la forme d'arcs, avec une dispersion angulaire comprise entre 10 et 15 degrés. Ceci traduit une distribution de l'orientation des lamelles cristallines, telle que nous avons pu l'observer par DE pour l'échantillon exposé deux heures aux vapeurs d'acétone, non pas dans le plan du substrat, mais autour de la direction de broissage. Sur la Figure 2-9 représentant le diagramme de diffraction d'un échantillon traité 2 minutes à l'acétone, nous pouvons également observer une réflexion à 5,05 Å attribuée au plan (020). L'intensité et la forme de cette réflexion sur le méridien sont altérées par la présence de réflexions parasites du faisceau direct par la chambre en kapton. Dans le plan réciproque (q_y , q_z) (cf. Figure 2-8), on observe essentiellement un halo amorphe à $|\vec{q}| = 1,2 \text{ \AA}^{-1}$, correspondant à la distance inter-chaîne du PC dans son état amorphe, et aucun pic de diffraction caractéristique. Dans le paragraphe suivant, nous verrons que ce halo correspond à la couche sous-jacente amorphe du film de PC.

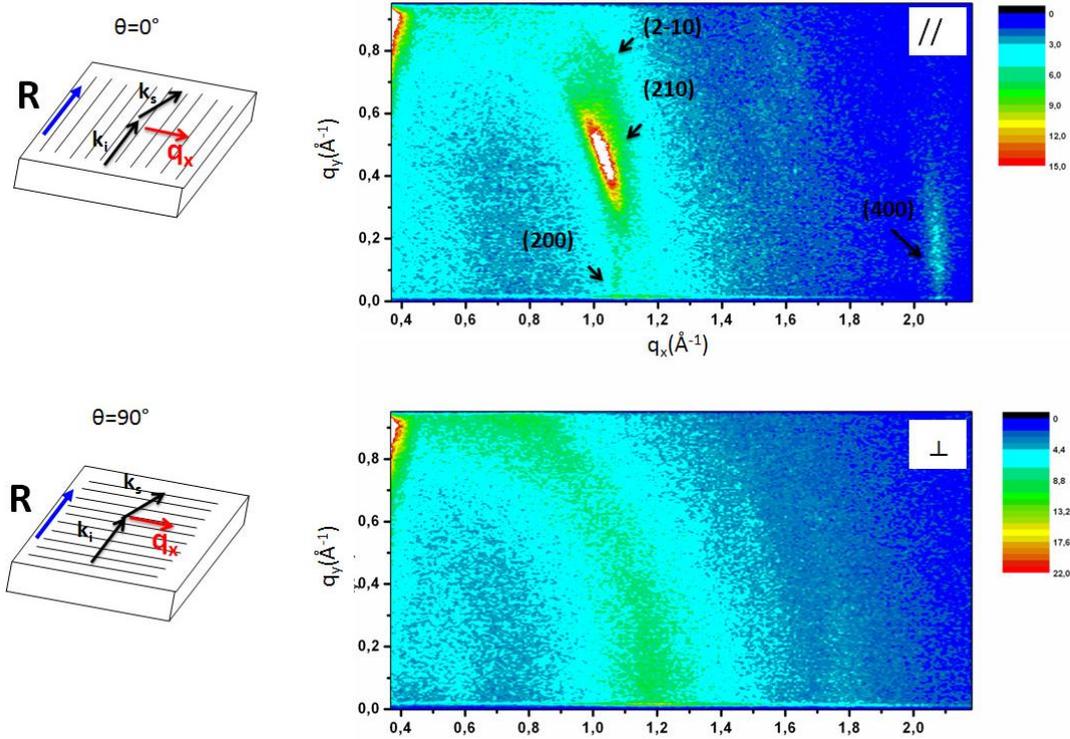


Figure 2-8 : Diagrammes de diffraction d'un film de PC exposé 6 minutes aux vapeurs d'acétone. Le faisceau de RX a une incidence de $\chi = 0.125^\circ$. (a) Diagramme obtenu lorsque le faisceau incident est orienté initialement parallèlement à la direction de brossage **R** ($\theta = 0$ degré) et (b) lorsque le faisceau incident est orienté perpendiculairement à **R** ($\theta = 90$ degré).

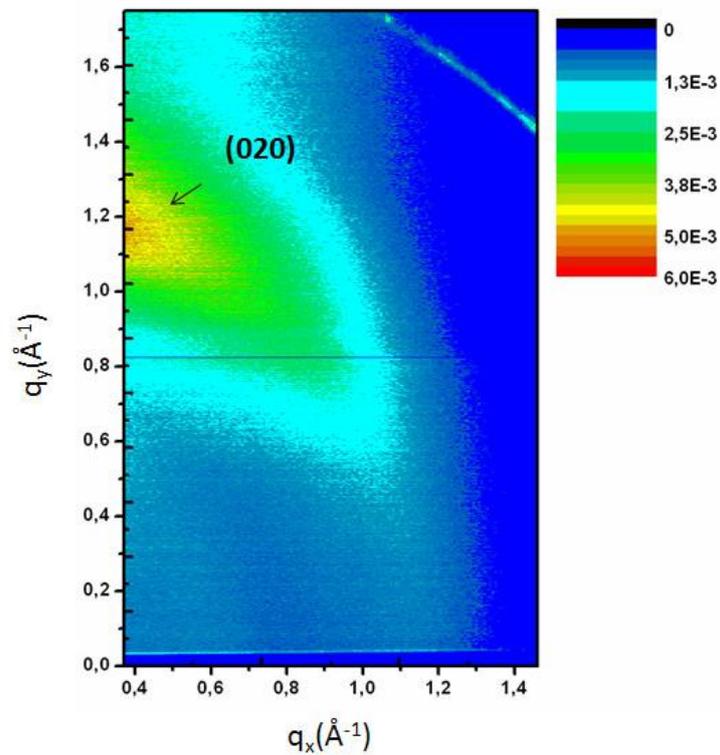


Figure 2-9 : Diagramme de diffraction d'un film de PC exposé 2 minutes à une vapeur d'acétone. Le faisceau de RX a une incidence de $\chi = 0.18^\circ$.

Plans diffractants observés par GIXRD				
q (\AA^{-1})	d_{hkl} (\AA)	(hkl)	Intensité des raies observées	Intensité des raies attendues
1.02	6.13	200	faible	absente
1.14	5.53	210	forte	forte
1.24	5.05	020	très forte	très forte
1.26	4.99	2-10	faible	moyenne
2.10	2.99	400	moyenne	moyenne

Chapitre 2 : Etude des films orientés et nanostructurés de PC

Plans diffractants observés en diffraction électronique				
1.21	5.18	202	très forte	très forte
1.38	4.55	203	faible	moyenne
1.51	4.15	213/ -213/ 023	faible	moyenne
1.83	3.44	303	forte	moyenne

Tableau 10: Distances réticulaires et plans diffractants observés par GIXRD et DE pour un film de PC traité 6 minutes en acétone. Les intensités relatives des réflexions observées sont indiquées et comparées aux intensités rapportées par Bonart pour des films de PC orientés.

Afin de comprendre la structure des films de PC, le diagramme de diffraction du film traité 6 minutes aux vapeurs d'acétone obtenu par GIXRD est comparé à un cliché de diffraction d'un monocristal de PC. Le cliché de diffraction d'un monocristal de PC correspondant à l'axe de zone [001] est en accord avec les réflexions (210) et (020) observées sur le diagramme expérimental (cf. Figure 2-10). Les intensités relatives des réflexions observées et simulées sont également en concordance. La présence des réflexions (2-10) et (400) s'explique à partir du cliché de diffraction correspondant à l'axe de zone [00-1]. Ainsi, le diagramme de diffraction obtenu expérimentalement par GIXRD correspond à la superposition de deux clichés de diffraction correspondant aux zones [001] et [00-1]. Ces observations montrent que les lamelles cristallines sont orientées avec un plan de contact (ac) et qu'il existe deux types de cristaux : ceux dont l'axe c est orienté dans le même sens que la direction de brossage (correspondant à l'axe de zone [001]) et ceux dont l'axe c est dans le sens opposé à la direction de brossage (axe de zone [00-1]).

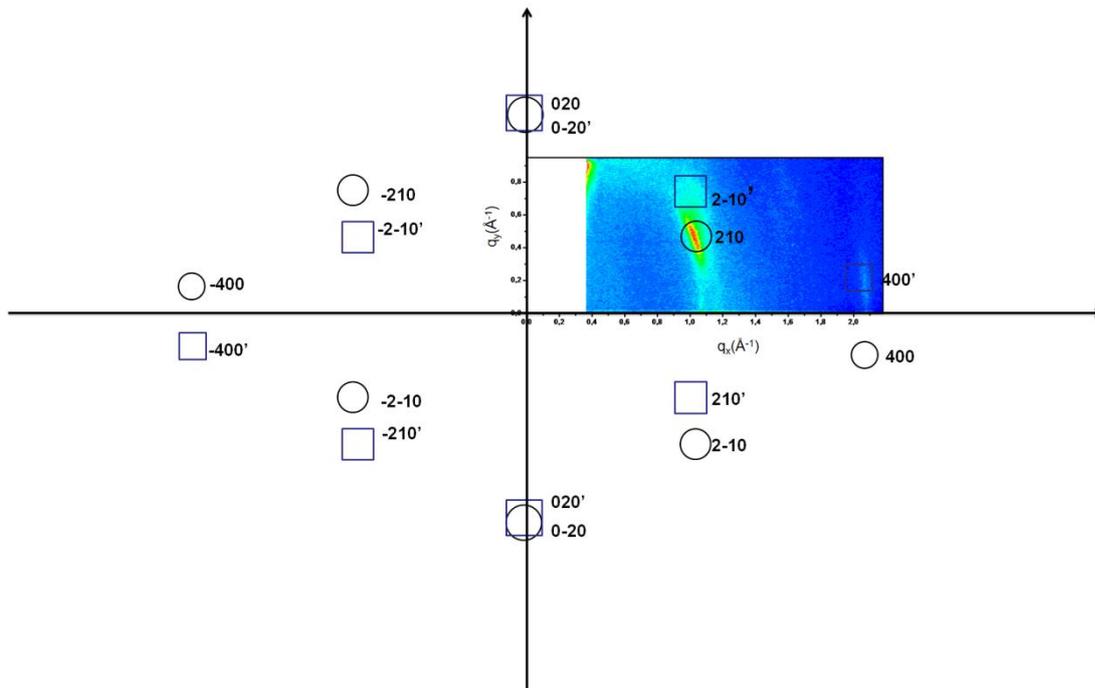


Figure 2-10 : Diagramme de diffraction d'un film de PC traité 6 minutes à l'acétone sur lequel sont superposés deux clichés de diffraction simulés d'un monocristal de PC en considérant un axe de zone [001](cercle) et un axe de zone [00-1] (carré).

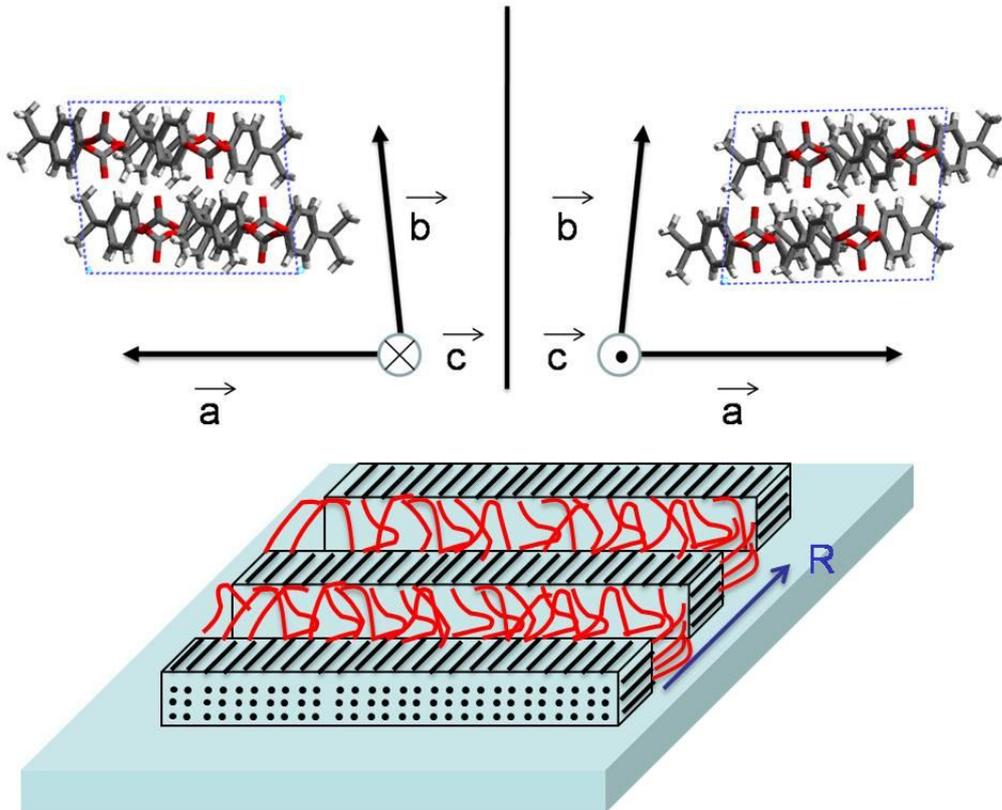


Figure 2-11 : (bas) Représentation schématique de l'orientation des lamelles cristallines dans le plan (ac) parallèle au substrat de verre. R est la direction de brossage ; (haut) Représentation de la maille cristalline du PC en fonction de leur orientation dans le plan (ac) avec c dans le sens du faisceau de RX incident (à gauche) et c dans le sens opposé (à droite).

L'ensemble des résultats de GIXRD et de DE indiquent clairement que les lamelles cristallines de PC sont orientées de telle manière que :

- le plan (ac) est parallèle au substrat de verre ;
- la direction moyenne des chaînes de PC est parallèle à la direction de brossage.

Pour des raisons de symétrie, il existe deux orientations de la maille monoclinique sur le substrat, telle que l'axe c de la maille cristalline est parallèle ou anti-parallèle au sens de brossage R (cf. Figure 2-11).

2.3. Propagation de la cristallisation dans les films de PC

Nous avons vu que la vapeur d'acétone induit la cristallisation des films de PC et que le taux de cristallinité augmente avec le temps d'exposition en vapeur d'acétone. On s'attend à ce que la cristallisation en vapeur de solvant se propage depuis la surface vers l'intérieur du film de PC. Afin d'étudier la structure des films de PC en fonction de la profondeur, nous avons réalisé des expériences de GIXRD.

2.3.1. Méthodologie

Afin d'étudier la structure des films de PC aussi bien en extrême surface qu'en profondeur, nous avons réalisé des mesures de diffractions de rayons X en incidence rasante sur des échantillons de PC uniquement brossé et exposé 3, 4 et 6 minutes aux vapeurs d'acétone. En modifiant l'angle d'incidence du faisceau de RX ($0,1^\circ < \chi < 0,18^\circ$), on peut sonder différentes profondeurs du film cristallisé [30]. La profondeur de pénétration des RX est définie par

$$z_{1/e}(\chi) = \frac{-\lambda}{4\pi B(\chi)}$$

avec $B(\chi) = \frac{-1}{\sqrt{2}} \sqrt{\sqrt{(\chi^2 - 2\delta)^2 + 4\beta^2} - (\chi^2 - 2\delta)}$ où χ est l'angle d'incidence des rayons X, $\delta = \frac{\rho_e r_0 \lambda^2}{2\pi}$ avec ρ_e la densité électronique du PC, r_0 le rayon classique de l'électron, λ la longueur d'onde des RX et $\delta = 0,123 \cdot 10^{-7}$. La Figure 2-12 représente la profondeur de pénétration en fonction de l'angle d'incidence du faisceau de RX, de part et d'autre de l'angle critique de réflexion totale ($\chi = 0,15^\circ$) qui nous a permis de déterminer la profondeur de pénétration pour les angles d'incidence utilisés au cours de nos expériences. Ces profondeurs de pénétration sont récapitulées dans le Tableau 11.

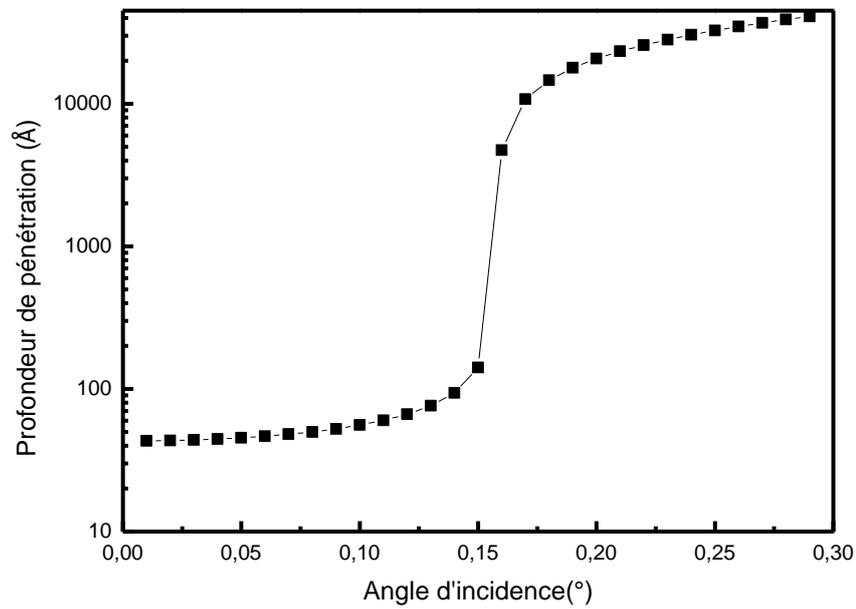


Figure 2-12 : Profondeur de pénétration en fonction de l'angle d'incidence du faisceau de RX.

Angle d'incidence χ (°)	Profondeur de pénétration (nm)
0.1°	6 nm
0.125°	8 nm
0.15°	60 nm
0.18°	1100 nm

Tableau 11 : Profondeur de pénétration du faisceau de RX en fonction de son angle d'incidence.

Nous avons donc pu étudier la structure des films de PC en fonction de la cinétique de la cristallisation en vapeur d'acétone en enregistrant pour chaque temps d'exposition les diagrammes de diffraction 2D (q_x, q_y) pour différentes valeurs de χ .

2.3.2. Structure en extrême surface des films de PC en fonction du temps d'exposition aux vapeurs d'acétone

L'évolution de la structure en extrême surface des films de PC exposés aux vapeurs d'acétone a été étudiée. La Figure 2-13 présente les diagrammes de diffraction de films de PC exposés à différents temps aux vapeurs d'acétone (film uniquement brossé, exposé 3, 4 ou 6 minutes à l'acétone) pour une profondeur de pénétration des rayons X d'environ 6 nm ($\chi = 0,1^\circ$). Afin d'étudier la cristallinité dans le film de PC, on a choisi de suivre l'évolution du diagramme de diffraction 2D (q_x, q_y) et en particulier, l'intensité de la raie (210) en fonction de χ .

Le diagramme de diffraction de l'échantillon uniquement brossé montre un halo centré sur $|\vec{q}| = 1,2\text{\AA}^{-1}$. Ce halo est caractéristique de la forme amorphe du PC. Pour tous les films de PC exposés 3, 4 ou 6 minutes aux vapeurs d'acétone, la réflexion intense du plan (210) est visible. Ainsi, la vapeur d'acétone induit bien la cristallisation des films de PC en extrême surface. Cependant, le pic caractéristique de la réflexion du plan (210) du film exposé 3 minutes à l'acétone n'a pas une forme d'arc mais plutôt une forme allongée selon q_y . L'allongement de la réflexion (210) selon q_y traduit l'épaisseur très faible des domaines cristallisés dans la direction q_y . Nous pouvons estimer la taille des domaines cristallisés selon q_y , soit dans notre cas l'épaisseur des lamelles à partir de la hauteur dq de la raie (210) ; on obtient alors $e = \frac{2\pi}{dq} = 2 \text{ nm}$. Cette valeur indique que l'épaisseur des domaines cristallisés correspond à deux mailles selon **b**. La tache de réflexion observée pour les films exposés 4 et 6 minutes aux vapeurs d'acétone a l'allure d'un arc, indiquant que l'épaisseur des lamelles a augmenté selon l'axe **b** lorsque le temps d'exposition aux vapeurs d'acétone augmente. Ceci montre bien que la cristallisation se propage selon **b** dans le volume du film. De plus, l'intensité du pic (210) est plus intense pour le film exposé 6 minutes à l'acétone. On voit également apparaître le pic de diffraction (400).

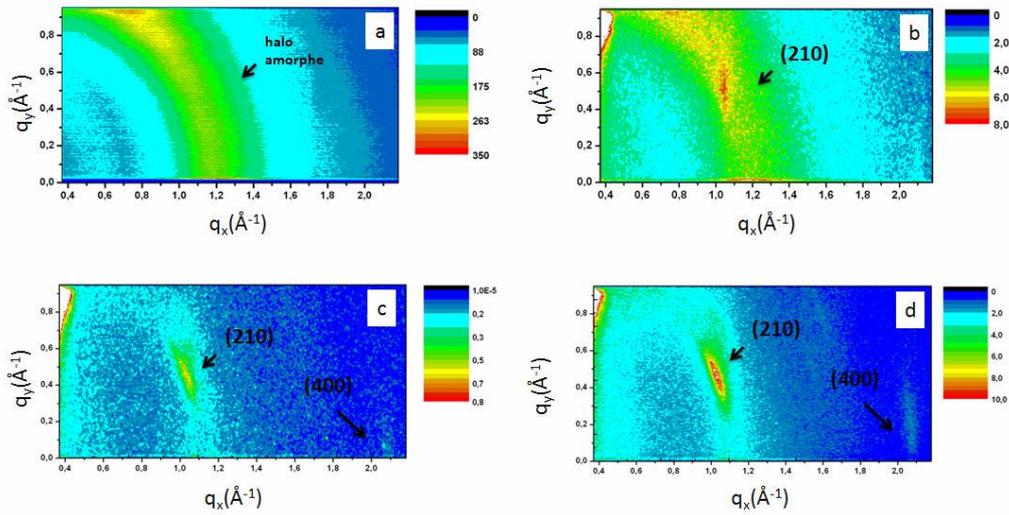


Figure 2-13 : Evolution de la structure en extrême surface de films de PC (a) amorphe et brossé, (b) exposé 3, (c) 4 et (d) 6 minutes aux vapeurs d'acétone pour un angle d'incidence du faisceau de RX $\chi = 0, 1^\circ$. Le faisceau incident est orienté initialement parallèlement à la direction de brossage R ($\theta = 0$ degré).

Nous avons également étudié l'évolution de la structure des films de PC au cours du traitement en vapeur d'acétone à 24°C pour une profondeur de pénétration plus importante de 10 nm (cf. Figure 2-14). La réflexion (210) n'apparaît pas pour le film exposé 3 minutes en vapeur d'acétone. On voit le halo amorphe du PC. Le film de PC traité 3 minutes en acétone est donc cristallisé uniquement en extrême surface, sur une épaisseur d'environ 2 nm. Par contre, pour les films exposés 4 ou 6 minutes en acétone, la réflexion (210) est toujours visible. Cette réflexion ne disparaîtra que pour une épaisseur de profondeur supérieure à 60 nm. Ainsi, comme nous l'avons observé au cours des mesures de biréfringence, l'épaisseur de la couche cristallisée de PC augmente avec le temps d'exposition en vapeur d'acétone.

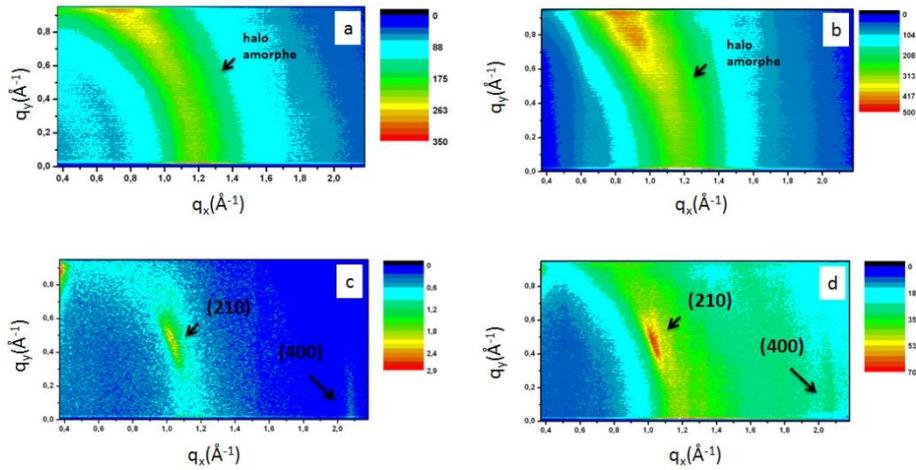


Figure 2-14 : Diagrammes de diffraction de films de PC (a) amorphe et brossé, (b) traité 3, (c) 4 et (d) 6 minutes en vapeur d'acétone pour un angle d'incidence du faisceau de RX $\chi = 0,15^\circ$. Le faisceau incident est orienté initialement parallèlement à la direction de brossage R ($\theta = 0$ degré).

2.3.3. Structure en fonction de la profondeur dans le film de PC.

Nos expériences de biréfringence ont montré que pour $t_{exp} \geq 4min$, on observe une saturation de l'angle de déphasage optique qui suggérait que l'épaisseur de la zone cristallisée atteint une valeur limite. Nous avons donc déterminé pour $t_{exp} = 6min$ quelle est la structure des films orientés de PC en fonction de la profondeur (cf. Figure 2-15). L'angle d'incidence varie entre $\chi = 0,1^\circ$ et $\chi = 0,18^\circ$, soit des profondeurs de pénétration comprises entre 6 nm et 60 nm. Pour $\chi \leq 0,18^\circ$, soit $e \leq 60 nm$, on observe les pics caractéristiques de la phase cristallisée de PC. Pour $\chi = 0,18^\circ$, soit $e \approx 100 nm$, seul le halo amorphe est visible. Ainsi, les résultats de GIXRD montrent que les films de PC traités 6 minutes en vapeur d'acétone ne sont cristallisés qu'en surface, sur une épaisseur maximale de 60 nm et que sous cette couche cristallisée, subsiste une couche sous-jacente amorphe (Figure 2-16) dont la diffusion intense masque la diffraction de la couche de surface. La structure du film de PC cristallisé ne change pas en fonction de la profondeur. La saturation de la propagation de la cristallisation dans le volume du film de PC pourrait indiquer l'absence de chaînes orientées en profondeur dans le film de PC. Ceci est en accord avec l'observation de Toney et al.[9] qui montre que le brossage ne permet pas d'orienter un film de polyimide sur toute son épaisseur.

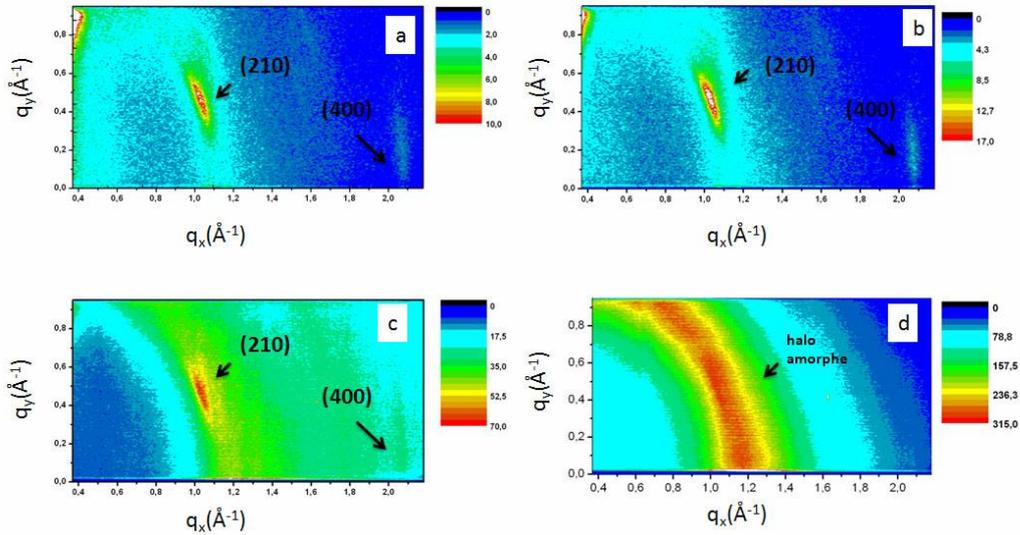


Figure 2-15 : Diagrammes de diffraction d'un film de PC exposé 6 minutes à une vapeur d'acétone pour différents angles d'incidence du faisceau de RX (a) $\chi = 0,1^\circ$, (b) $\chi = 0,125^\circ$, (c) $\chi = 0,15^\circ$ et $\chi = 0,18^\circ$. Le faisceau incident est orienté initialement parallèlement à la direction de brossage R ($\theta = 0$ degré).

Les films de PC traités 6 minutes en acétone possèdent une structure en « bi-couche », comme représenté sur la Figure 2-16 : i) une couche d'environ 60 nm de PC semi-cristallin et ii) une couche d'une épaisseur d'environ 200 nm de PC amorphe. Cette structure illustre le fait que la couche semi-cristalline de PC joue le rôle d'une couche de « passivation » ou couche barrière qui empêche la diffusion ultérieure de l'acétone.

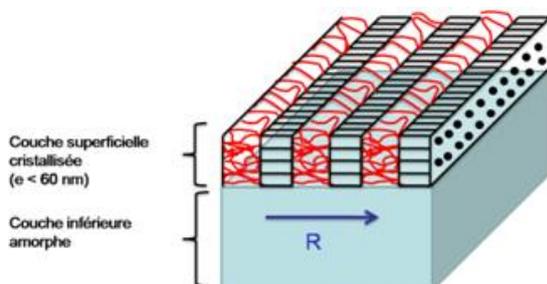


Figure 2-16 : Représentation schématique d'un film de PC traité 6 minutes. La partie supérieure du film est cristallisée et la couche sous-jacente amorphe.

3. Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons montré que la cristallisation orientée des films de polycarbonate se décompose en trois étapes principales (voir Figure 3-1 ci-dessous) :

- 1) La pré-orientation des films de PC par brossage : Le mécanisme responsable de la cristallisation orientée de PC est intimement lié à la pré-orientation des chaînes de polymère par le brossage du film. Lors du brossage, l'axe des chaînes de PC est orienté parallèlement à la direction de brossage dans l'extrême surface du film de PC. Le nombre de chaînes orientées par le brossage décroît très rapidement lorsqu'on s'éloigne de la surface brossée et qu'on pénètre dans le volume du film, cependant, toutes les chaînes qui se trouvent dans le volume affecté par le brossage présentent le même degré d'orientation [31]. Afin d'augmenter la profondeur de pénétration de l'orientation moléculaire, on peut augmenter la pression et/ou la densité de brossage [4, 7]. La pré-orientation des chaînes de polymère a alors pour effet de faciliter la formation des germes cristallins à la surface du film de PC et de permettre leur arrangement parallèlement à la direction de brossage. En augmentant la densité de brossage, nous augmentons le nombre de germes créés en surface du film de PC.
- 2) L'effet plastifiant : Lorsque le film de PC est exposé à la vapeur d'acétone, le polymère se gonfle de solvant et la température de transition vitreuse T_g du PC est abaissée à une température inférieure à la température ambiante : on observe la relaxation de la surface du film de PC, i.e. la disparition des sillons créés lors du brossage, les chaînes de polymère ont suffisamment de mobilité pour pouvoir se réarranger et cristalliser. Cela dit, l'orientation des germes créés lors du brossage n'est pas perdue lors de cette étape de plastification du PC par l'acétone. Ainsi, les amas de chaînes orientées de PC formés durant l'étape du brossage sont préservés dans le film de PC gonflé et plastifié par l'acétone. Ils pourront agir comme germes pour la transcristallisation des lamelles de PC à l'extérieur du PC amorphe et plastifié.
- 3) La cristallisation : La cristallisation des films de PC est induite par l'augmentation de la mobilité des chaînes de PC et la présence d'amas orientés de chaînes qui sont des germes de cristallisation. Les cristaux de PC ainsi nucléés ont leur plan (ac) à la surface du film. Compte tenu de la symétrie monoclinique, les films sont constitués de deux familles de

cristaux : ceux dont l'axe c est dans le sens du brossage et ceux dont l'axe c est dans le sens opposé. Le processus de cristallisation est qualifié de transcristallisation car la direction de croissance des lamelles cristallines de PC est perpendiculaire à la surface du film de PC. La cristallisation du film se propage ainsi, de la surface vers l'intérieur des films de PC. Cependant, pour une exposition de l'ordre de 6 minutes, les films de PC ne cristallisent pas sur toute l'épaisseur mais seulement dans la partie supérieure du film ($\approx 60 \text{ nm}$) qui présente une structure semi-cristalline lamellaire, dont la périodicité est de 20 nm dans le plan du film. La partie inférieure du film reste amorphe. L'épaisseur de la partie cristallisée peut être contrôlée en variant le temps d'exposition à la vapeur d'acétone, permettant ainsi d'obtenir des films dont la partie cristallisée peut varier quelques nm et 60 nm d'épaisseur. Cette situation rappelle également la croissance des structures shish-kebab, le shish étant un faisceau des chaînes orientées formés durant l'étape de brossage. Ces résultats sont très similaires à ceux rapportés par Hobbs et Miles dans le cas de la transcristallisation shish-kebab du polyéthylène excepté qu'ici la cristallisation est déclenchée par l'exposition aux vapeurs de solvant et non par un recuit thermique [32].

La technique ainsi développée par Brinkmann et Wittmann [1] nous permet de préparer des substrats orientés et nanostructurés dont la surface est cristallisée sur quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur et qui permettra, comme nous allons le présenter dans la suite de ce mémoire, d'induire l'orientation de molécules organiques sur la surface. Au cours de ce mémoire, nous avons présenté les résultats concernant le polycarbonate de bisphénol A, mais d'autres polymères peuvent être utilisés dès lors qu'ils peuvent exister sous forme amorphe et cristalline, comme c'est le cas pour le polyéthylène naphthalate (PEN) et le polyéthylène téréphtalate (PET).

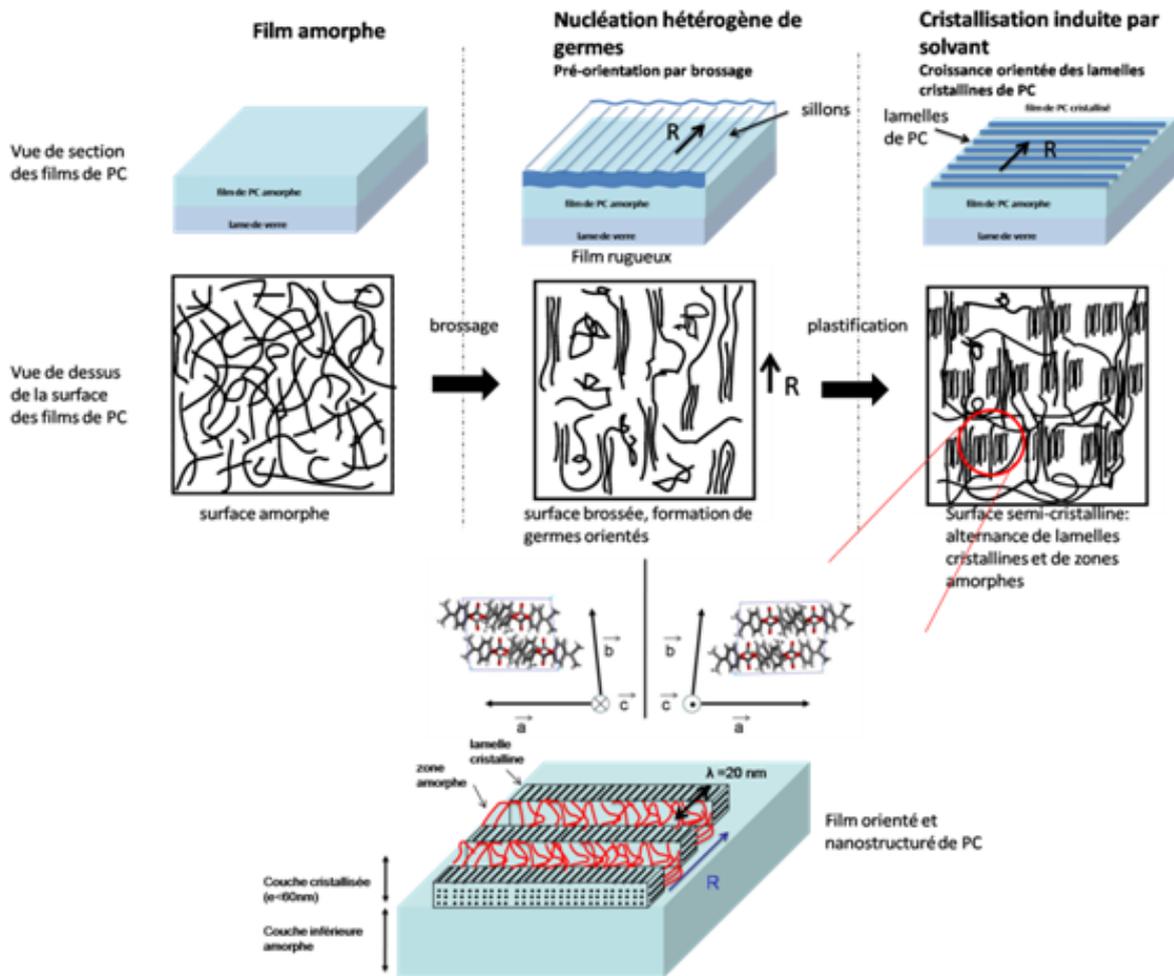


Figure 3-1 : Représentation schématique des étapes de nucléation hétérogène et de croissance orientée des lamelles de PC. Etape 1 : Film dans l'état amorphe, dont la surface est formée de chaînes de PC enchevêtrées. Etape 2 : Pré-orientation des chaînes de PC par brossage de la surface amorphe et nucléation hétérogène de germes orientés. La surface du film est rugueuse du fait de la formation de sillons par l'étape de brossage. Etape 3 : Cristallisation et croissance orientée de lamelles cristallines de PC à la surface du film. Le film de PC est composé d'une extrême surface semi-cristalline et d'une sous-couche amorphe. La surface présente une rugosité variable en fonction du temps de cristallisation en vapeur d'acétone. Le zoom d'une partie du film cristallisé montre la représentation schématique de l'orientation des lamelles cristallines dans le plan (ac) parallèle au substrat de verre. R est la direction de brossage ; (bas) Représentation de la maille cristalline du PC en fonction de leur orientation dans le plan (ac) avec c dans le sens du faisceau de RX incident (à gauche) et c dans le sens opposé (à droite).

Références

1. Brinkmann, M., et al., *Oriented and nanostructured polycarbonate substrates for the orientation of conjugated molecular materials and gold nanoparticles*. *Macromolecules*, 2007. 40(26): p. 9420-9426.
2. Kampf, G., *Zur Ausbildung morphologischer Strukturen am Polykohlen säureester des 4,4'-Dioxydiphenyl-2,2-Propans (Polycarbonat)* *Kolloid Zeitschrift*, 1960.172(1): p. 50-55.
3. Brinkmann, M. and J.C. Wittmann, *Méthode de préparation d'une surface polymère orientée et nanostructurée*. 2006: France.
4. Vanaerle, N.A.J.M., M. Barmentlo, and R.W.J. Hollering, *Effect of Rubbing on the Molecular-Orientation within Polyimide Orienting Layers of Liquid-Crystal Displays*. *Journal of Applied Physics*, 1993. 74(5): p. 3111-3120.
5. Geary, J.M., et al., *The Mechanism of Polymer Alignment of Liquid-Crystal Materials*. *Journal of Applied Physics*, 1987. 62(10): p. 4100-4108.
6. Coppee, S., et al., *Formation of nanostructured polymer surfaces from combined relaxation and crystallization*. *Macromolecules*, 2004. 37(2): p. 244-247.
7. Pu, Y., et al., *Chain orientation and its effect on mobility at a rubbed surface*. *Macromolecules*, 2001. 34(14): p. 4972-4977.
8. Schwab, A.D., et al., *Surface dynamics in rubbed polymer thin films probed with optical birefringence measurements*. *Macromolecules*, 2000. 33(13): p. 4903-4909.
9. Toney, M.F., et al., *Near-Surface Alignment of Polymers in Rubbed Films*. *Nature*, 1995. 374(6524): p. 709-711.
10. Sheiko, S.S., *Imaging of polymers using scanning force microscopy: From superstructures to individual molecules*. *New Developments in Polymer Analytics II*, 2000. 151: p. 61-174.
11. Legras, R., J.P. Mercier, and E. Nield, *Polymer Crystallization by Chemical Nucleation*. *Nature*, 1983. 304(5925): p. 432-434.
12. Bailly, C., et al., *Crystallization of Bisphenol-a Polycarbonate Induced by Organic Salts - Physical Aspects .I. Crystallization Rate, Melting Behavior, and Morphology*. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 1985. 23(4): p. 751-770.
13. Kambour, R.P., F.E. Karasz, and J.H. Daane, *Kinetic and equilibrium phenomena in the system: Acetone vapor and polycarbonate film*. *Journal of polymer science: Part 2*, 1966. 4: p. 327-347.
14. Mercier, J.P., G. Groeninckx, and M. Lesne, *Some aspect of vapor-induced crystallization of polycarbonate of bisphenol A*. *Journal of polymer science: Part C*, 1967. 5(16): p. 2059-2067.

15. Sharma, A. and J. Mittal, *Instability of thin liquid films by density variations: A new mechanism that mimics spinodal dewetting*. Physical Review Letters, 2002. 89(186101).
16. Turska, E. and W. Benecki, *Studies of Liquid-Induced Crystallization of Bisphenol-a Polycarbonate*. Journal of Applied Polymer Science, 1979. 23(12): p. 3489-3500.
17. Durning, C.J., et al., *Solvent-Induced Crystallization .1. Crystallization Kinetics*. Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics, 1986. 24(6): p. 1321-1340.
18. Bove, L., et al., *Transport properties of dichloromethane in glassy polymers .6. Poly(ethylene terephthalate)*. Journal of Applied Polymer Science, 1996. 62(7): p. 1035-1041.
19. Lee, W.H., et al., *Kinetics of solvent-induced crystallization of poly(ethylene terephthalate) at the final stage*. Journal of Polymer Research-Taiwan, 2003. 10(2): p. 133-137.
20. Prietzschk, V.A., *Die Kristallstruktur des polycarbonats aus 4,4'-dioxydiphenyl-2,2-propan*. Kolloid Zeitschrift, 1957. 156(1): p.8-14.
21. Krimm, S., *The crystal structure of poly(bisphenol-A-carbonate)*. Journal of Polymer Science 1962. 61(172): p. S40-S41.
22. Bonart, R., *Zur kristallstruktur der polycarbonate aux 4,4'-dioxydiphenyl-2,2-propan*. Die makromolekulare chemie, 1966. 92(1): p. 149-169.
23. Mercier, J., F. Gallez, and R. Legras, *Process for the crystallization of polycarbonates and products obtained 1976*.
24. Beck, H.N., *Heterogeneous nucleating agents for polypropylene crystallization*. Journal of Applied Polymer Science, 1967. 11(5): p. 673-685.
25. Binsbergen, F.L., *Natural and artificial heterogeneous nucleation in polymer crystallization*, journal of Polymer Science (C)-polymer symposium, 1977. 59: p. 11-29.
26. Heiss, H.L., *The classification of solvents for bis-Phenol-A Polycarbonate*. Polymer Engineering and science, 1979. 19(9): p. 625-637.
27. Perez, S. and R.P. Scaringe, *Crystalline Features of 4,4'-Isopropylidenediphenylbis(Phenyl Carbonate) and Conformational-Analysis of the Polycarbonate of 2,2-Bis(4-Hydroxyphenyl)Propane*. Macromolecules, 1987. 20(1): p. 68-77.
28. Wolak, J.E., et al., *Dynamic disorder and conformer exchange in the crystalline monomer of polycarbonate*. Journal of Physical Chemistry B, 2003. 107(48): p. 13293-13299.
29. Wilson, A.J.C., *International tables for crystallography*. Vol. Volume C. 1992, Dordrecht/Boston/London: The international union of crystallography.
30. Daillant, J. and A. Gibaud, *X-ray and neutron reflectivity: principles and applications*, ed. Springer. 1999.

31. Samant, M.G., et al., *NEXAFS studies on the surface orientation of buffed polyimides*. *Macromolecules*, 1996. 29(26): p. 8334-8342.
32. Hobbs, J.K., A.D.L. Humphris, and M.J. Miles, *In-situ atomic force microscopy of polyethylene crystallization. 1. Crystallization from an oriented backbone*. *Macromolecules*, 2001. 34(16): p. 5508-5519.

Chapitre 3. *Influence de la température du substrat sur le polymorphisme et l'orientation de la phtalocyanine de zinc sur un substrat de PC orienté et nanostructuré*

Ce chapitre décrit les mécanismes de la croissance orientée de la phtalocyanine de zinc (ZnPc) sur un substrat orienté et nanostructuré de PC en fonction de la température du substrat (T_s). Nous avons étudié l'influence de T_s sur la morphologie des films de ZnPc et avons montré que les nanocristaux s'allongent et s'orientent préférentiellement dans la direction des lamelles cristallines du substrat de PC lorsque T_s augmente. Nous avons également mis en évidence une transition structurale des films de ZnPc qui sont composés de domaines cristallins de forme α -II pour $33^\circ\text{C} < T_s < 115^\circ\text{C}$ et pour $115^\circ\text{C} < T_s < 200^\circ\text{C}$ la coexistence de domaines cristallins de forme α -II et de forme β . Les domaines cristallins de forme α -II les plus grands et les mieux orientés sont obtenus pour des films préparés à $T_s = 115^\circ\text{C}$. Les mécanismes de croissance des nanocristaux sont discutés en termes d'épitaxie et d'orientation induite par la nano-corrugation du substrat de PC.

Sommaire

1. Morphologie des films de ZnPc.....	138
2. Impact de la température du substrat sur la structure : apparition du polymorphisme	140
2.1. Mise en évidence du polymorphisme par spectroscopie optique	141
2.2. Mise en évidence du polymorphisme par diffraction des rayons X	143
2.3. Mise en évidence du polymorphisme par microscopie électronique.....	147
2.3.1. Identification des phases cristallines présentes dans les films de ZnPc	147
2.3.2. Mise en évidence du polymorphisme par diffraction électronique	157
2.3.3. Observation du polymorphisme par HR-TEM.....	160
2.3.4. Transition de phase et transition morphologique	162
3. Impact de la température du substrat sur l'orientation dans le plan des nanocristaux de ZnPc.....	163
3.1. Orientation dans le plan de la forme α ($T_s < 115^\circ\text{C}$)	163
3.2. Mise en évidence de l'ordre dans le plan par HR-TEM pour $T_s > 100^\circ\text{C}$...	166
3.3. Impact de l'orientation dans le plan des domaines et du polymorphisme sur l'anisotropie de l'absorption optique.....	170
4. Mécanisme d'orientation des nanocristaux de ZnPc sur un substrat de PC orienté et nanostructuré	173
4.1. Orientation de la population majoritaire de domaines cristallins	174
4.1.1. Orientation des molécules de ZnPc par les sillons atomiques du substrat de PC..	174
4.1.2. Orientation des molécules de ZnPc par les sillons géométriques du substrat de PC	178

Chapitre 3 : Influence de T_s sur le polymorphisme et l'orientation de la phtalocyanine de zinc sur un substrat de PC orienté et nanostructuré

4.1.3.	Orientation des nanocristaux de ZnPc par le substrat orienté et nanostructuré de PC	179
4.2.	Orientation de la population minoritaire des domaines cristallins	180
4.2.1.	Orientation à 90°	181
4.2.2.	Autres orientations	182
5.	Description générale de la croissance des nanocristaux sur le PC : anisotropie de diffusion.....	184
6.	Conclusion.....	189

Chapitre 3 : Influence de T_s sur le polymorphisme et l'orientation de la phtalocyanine de zinc sur un substrat de PC orienté et nanostructuré

Afin de comprendre les mécanismes régissant la croissance orientée de la phtalocyanine de zinc sur des substrats de PC orienté et nanostructuré, nous avons étudié l'influence d'un paramètre crucial, la température du substrat au cours de l'évaporation, sur la morphologie et l'orientation dans le plan du film des nanocristaux de ZnPc. Les films de ZnPc, d'une épaisseur de 50 nm, sont préparés par évaporation sous vide (10^{-6} mbar) sur des substrats de PC orientés et nanostructurés dont la température (T_s) est comprise entre 33°C et 200°C, la vitesse d'évaporation est maintenue constante à 2 nm par minute. Tous les substrats de PC utilisés ont été exposés deux minutes à l'acétone afin d'obtenir des films de PC fortement orientés et cristallisés et ayant une rugosité de surface faible.

1. Morphologie des films de ZnPc

La Figure 1-1 illustre l'évolution de la morphologie de surface observée par AFM pour des films de ZnPc déposés sur un substrat de PC orienté et nanostructuré à différentes températures du substrat.

Chapitre 3 : Influence de T_s sur le polymorphisme et l'orientation de la phtalocyanine de zinc sur un substrat de PC orienté et nanostructuré

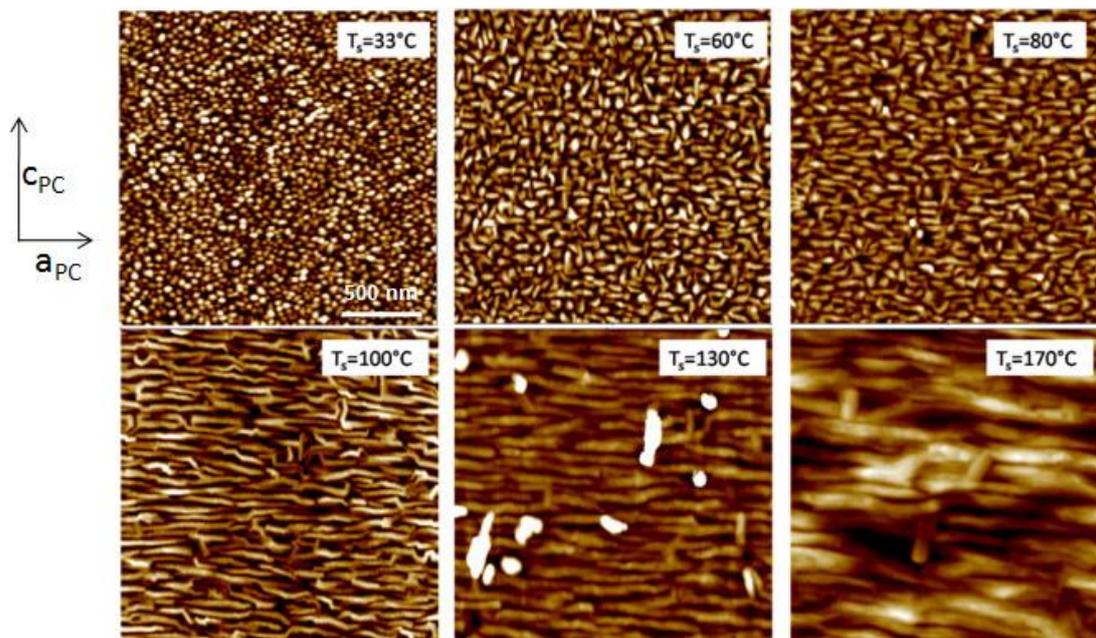


Figure 1-1 : Image AFM de topographie de films de ZnPc évaporés sur un substrat de PC à différentes températures ($30^\circ\text{C} < T_s < 170^\circ\text{C}$).

On distingue trois effets principaux induits par la température du substrat:

- l'évolution de la forme des nanocristaux : A température ambiante, les films de ZnPc obtenus montrent des domaines cristallins de forme hémisphérique dont le rayon moyen est de 30 nm. La morphologie de ces films est comparable à celle rencontrée pour des films de ZnPc déposés sur des substrats de mica dans les mêmes conditions [1]. Lorsque la température du substrat augmente, les domaines cristallins s'allongent dans la direction parallèle et perpendiculaire aux lamelles cristallines du substrat (a_{pc}). On observe ainsi l'apparition de nanocristaux allongés typiques des phtalocyanines pour des hautes températures de substrat comme par exemple dans le cas de phtalocyanines de platine (PtPc), de cuivre (CuPc) ou encore de zinc déposées sur des substrats de mica [1-3]. La formation de ces cristallites allongées résulte de l'importante anisotropie des interactions dans le réseau : les interactions intermoléculaires intra-colonne sont plus importantes que les interactions inter-colonnes. D'une manière générale, les colonnes formées par les molécules se comportent comme de longues chaînes moléculaires « indépendantes » [4]. D'un rayon moyen de 30 nm à $T_s =$

Chapitre 3 : Influence de T_s sur le polymorphisme et l'orientation de la phtalocyanine de zinc sur un substrat de PC orienté et nanostructuré

33°C, les nanocristaux peuvent atteindre jusqu'à 450 nm dans la direction des lamelles cristallines du PC et 80 nm dans la direction perpendiculaire pour $T_s = 200^\circ\text{C}$;

- évolution de la densité (N) des nanocristaux : Lorsque T_s augmente, la densité des nanocristaux baisse. Elle passe de $N=2900$ nanocristaux sur une surface de $4\mu\text{m}^2$ à $T_s = 33^\circ\text{C}$ à environ 60 nanocristaux à $T_s = 170^\circ\text{C}$;

- évolution du degré d'ordre dans le plan du film parallèle au plan du substrat : A température ambiante, aucune direction privilégiée des nanocristaux n'est observée. A $T_s = 60^\circ\text{C}$, deux populations de nanocristaux coexistent, l'une orientée dans la direction parallèle aux lamelles cristallines de PC, l'autre population regroupant les nanocristaux mal orientés par rapport à la direction des lamelles cristallines (orientés dans la direction perpendiculaire aux lamelles de PC, à 45° ou encore à 65° par rapport aux lamelles de PC). Lorsque $T_s \geq 80^\circ\text{C}$, seule l'orientation parallèle à la direction des lamelles cristallines de PC subsiste. L'augmentation de l'ordre dans les films lorsque T_s augmente est un fait habituellement observé dans la plupart des films minces de phtalocyanine [3, 5, 6].

2. Impact de la température du substrat sur la structure : apparition du polymorphisme

De façon générale, les cristaux de phtalocyanine de la forme α (forme métastable) tendent à être transformés en forme β (forme stable) soit par un traitement thermique [1, 3] soit par exposition à des vapeurs de solvant [7, 8]. Nous avons précédemment montré que la température du substrat a une influence sur la morphologie des films de ZnPc. L'impact de ce paramètre sur la structure cristalline des films sera étudié par spectroscopie optique, diffraction des Rayons X (DRX) ou encore par diffraction électronique (DE).

2.1. Mise en évidence du polymorphisme par spectroscopie optique

Les propriétés optiques des phtalocyanines ont été largement étudiées, en particulier leurs propriétés d'absorption optique [9-11]. Lucia et Verderame [12] ont étudié en détail les spectres d'absorption optique en phase solide en particulier de films minces, obtenus par évaporation sous vide, de différentes phtalocyanines (ZnPc, CuPc, NiPc, CoPc et H₂Pc). Ils ont montré que lors de la transformation de phase $\alpha \rightarrow \beta$, les spectres d'absorption optique subissent de fortes modifications dans le domaine des bandes Q, qui sont localisées autour de $\lambda_{max} \sim 650 \text{ nm}$. La bande Q est dédoublée en deux pics d'absorption Q₁ ($\lambda \cong 630 \text{ nm}$) et Q₂ ($700 < \lambda < 715 \text{ nm}$) qui sont décalés vers le rouge au cours de la transition de phase. Ces observations nous ont donc incité à étudier l'évolution des spectres d'absorption optique des films de ZnPc déposés sur les substrats de PC en fonction de T_s afin d'obtenir un premier aperçu de la structure des films préparés.

Les spectres d'absorption UV-visible sont réalisés sur des films préparés à des températures de substrat comprises entre 33°C et 190°C . Le film de ZnPc est placé de telle manière que la direction de brossage du substrat de PC est parallèle au polariseur optique. La Figure 2-1 représente les spectres d'absorption optique pour des films de ZnPc préparés à différentes températures de substrat. On observe un décalage des bandes d'absorption vers le rouge lorsque T_s augmente, comme résumé dans le Tableau 12.

Chapitre 3 : Influence de T_s sur le polymorphisme et l'orientation de la phtalocyanine de zinc sur un substrat de PC orienté et nanostructuré

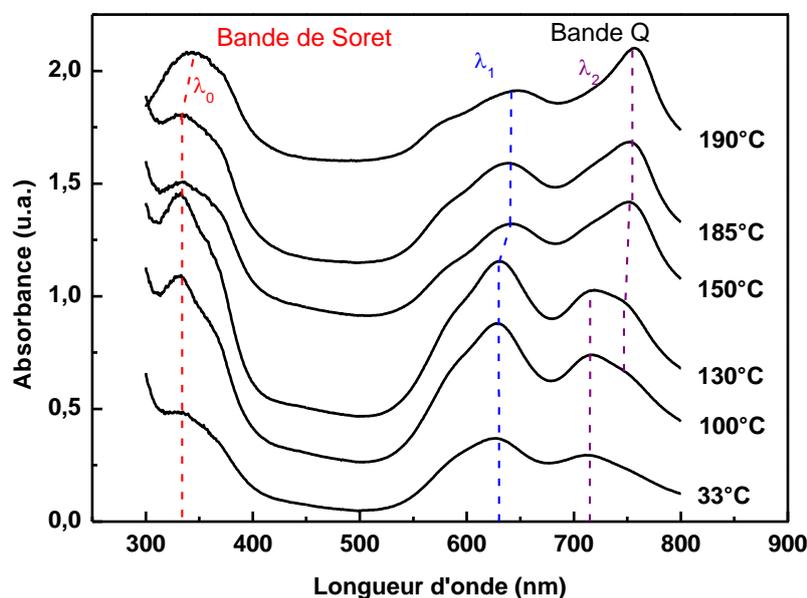


Figure 2-1 : Spectres d'absorption UV-visible des films de ZnPc déposés sur un substrat de PC en fonction de la température du substrat T_s ($33^\circ\text{C} < T_s < 130^\circ\text{C}$).

$T_s(^\circ\text{C})$	Bande de Soret (λ_{max} en nm)	Bande Q, pic 1 (λ_{max} en nm)	Bande Q, pic 2
33	336	630	715
100	336	630	715 épaulement faible à 750
130	336	630	715 épaulement fort à 750
150	336	640	750
185	336	640	750
190	340	640	750

Tableau 12 : Position des bandes d'absorption optique obtenues pour des films de ZnPc à différentes températures de substrat.

Pour $33^\circ\text{C} < T_s < 130^\circ\text{C}$ les trois bandes caractéristiques de la phase α du ZnPc [10, 12] sont centrées sur: $\lambda_0 = 336 \text{ nm}$, $\lambda_1 = 630 \text{ nm}$ et $\lambda_2 = 715 \text{ nm}$. La bande présente à $\lambda_0 = 336 \text{ nm}$ est la bande de Soret B, qui implique généralement les transitions électroniques de l'orbitale π vers l'orbitale π^* : $a_{2u}(\pi) \rightarrow e_g(\pi^*)$ et $b_{2u}(\pi) \rightarrow e_g(\pi^*)$. Les modifications

Chapitre 3 : Influence de T_s sur le polymorphisme et l'orientation de la phtalocyanine de zinc sur un substrat de PC orienté et nanostructuré

dans le spectre optique en fonction de T_s concernent particulièrement la bande Q, qui représente la première transition $\pi \rightarrow \pi^*$ ($a_{1u}(\pi) \rightarrow e_g(\pi^*)$). La bande Q est divisée en deux pics distincts en raison du dédoublement de Davydov : un pic à $\lambda_1 = 630 \text{ nm}$ et un autre pic à $\lambda_2 = 715 \text{ nm}$. Le pic d'absorption à $\lambda_1 = 630 \text{ nm}$ a une intensité plus importante que celui observé à $\lambda_2 = 715 \text{ nm}$. Pour $T_s = 100^\circ\text{C}$, un léger épaulement est localisé en $\lambda = 750 \text{ nm}$, qui devient plus important à $T_s = 130^\circ\text{C}$. A $T_s = 150^\circ\text{C}$ cet épaulement est devenu un large pic centré sur $\lambda_1 = 750 \text{ nm}$ avec une très faible épaulement à $\lambda = 715 \text{ nm}$. Il provient de l'apparition progressive de la forme β au détriment de la forme α . La raie $\lambda_1 = 630 \text{ nm}$ se décale vers une valeur de $\lambda_1 = 640 \text{ nm}$. Pour $T_s \geq 185^\circ\text{C}$, le spectre est conforme à celui attendu pour la forme β de ZnPc : coexistence de deux pics d'absorption à $\lambda_1 = 640 \text{ nm}$ et $\lambda_2 = 750 \text{ nm}$, ce dernier étant plus intense. La modification du dédoublement de Davydov est lié au couplage des dipôles de transitions entre les molécules non équivalentes du point de vue de la symétrie dans la maille cristalline. Le dédoublement traduit directement le changement structural $\alpha \rightarrow \beta$ dans les films de ZnPc [11]. Nous observons également un faible décalage dans les raies d'absorption de la bande de Soret : $\lambda_0 = 336 \text{ nm}$ pour $33^\circ\text{C} > T_s > 185^\circ\text{C}$ à $\lambda_0 = 340 \text{ nm}$ à $T_s \geq 190^\circ\text{C}$.

Ainsi, ces observations suggèrent la coexistence des formes α et β de ZnPc pour $185^\circ\text{C} > T_s > 130^\circ\text{C}$. Pour $T_s \geq 190^\circ\text{C}$, il semble que les films de ZnPc soient constitués essentiellement de la forme β .

2.2. Mise en évidence du polymorphisme par diffraction des rayons X

Les mesures de spectroscopie d'absorption optique ont montré l'apparition d'un nouveau polymorphe dans les films de ZnPc pour $T_s > 130^\circ\text{C}$. Nous avons également étudié l'évolution de la structure des films de ZnPc en fonction de la température du substrat par diffraction de rayons X en mode $(\theta, 2\theta)$ en réflexion (DRX) ($\lambda = 1, \text{\AA}$) en fonction de la température du substrat, comme représenté dans la Figure 2-2. A titre de comparaison, nous avons également représenté le diagramme de diffraction d'un film de ZnPc dans la phase β

Chapitre 3 : Influence de T_s sur le polymorphisme et l'orientation de la phthalocyanine de zinc sur un substrat de PC orienté et nanostructuré

obtenu à partir d'un film de ZnPc préparé à $T_s = 115^\circ\text{C}$ et exposé à une vapeur d'éthanol pendant 12h [13].

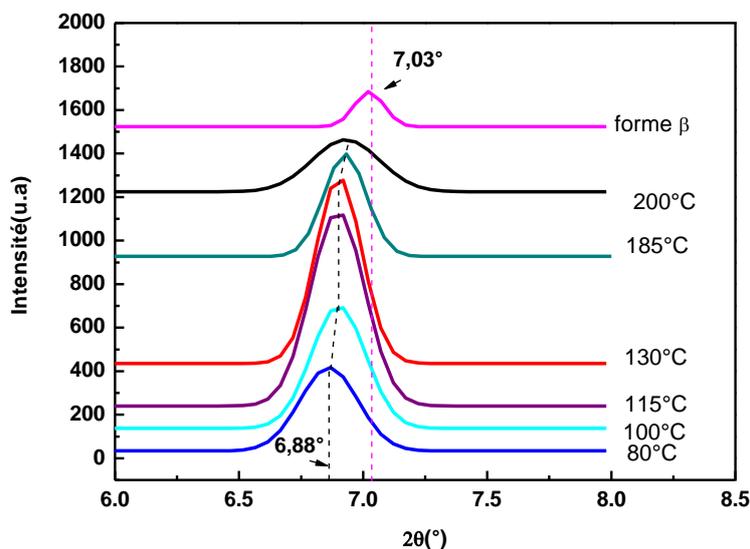


Figure 2-2 : Agrandissement du domaine 2θ compris entre 6° et 8° des diagrammes de diffraction de RX obtenus pour des films de ZnPc, d'une épaisseur de 50 nm, déposés à différentes températures de substrat ($80^\circ\text{C} < T_s < 200^\circ\text{C}$) sur des substrats de PC orientés et nanostructurés, et diagramme de diffraction d'un film dans la phase β . L'ensemble des spectres a été calibré selon l'axe 2θ en utilisant les réflexions témoins (hkl) du NaCl. Les spectres d'absorption optique sont décalés selon l'axe (Oy).

Pour toutes les températures de substrat, un seul pic de diffraction est observé (pas de second ordre) dont l'intensité, la position et la largeur évoluent avec T_s . A $T_s = 80^\circ\text{C}$, le diagramme de diffraction présente un pic dominant à $2\theta = 6,88^\circ$. Ce pic peut être attribué à la diffraction du plan (200) de la structure α du ZnPc². La valeur de $2\theta = 6,88^\circ$ correspond à la distance inter-colonne de 1,28 nm. Les nanocristaux de ZnPc présentent donc un plan de contact préférentiel sur le substrat de PC. Lorsque la température du substrat augmente on observe un léger décalage progressif du pic principal à $2\theta = 6,9^\circ$ pour $80^\circ\text{C} > T_s > 115^\circ\text{C}$.

² Dans le paragraphe 2.3.1.1, nous montrerons que la structure des films de ZnPc pour $T_s \leq 130^\circ\text{C}$ n'est pas strictement la forme α décrite par Brown et al. mais plutôt la forme α -III décrite par Kobayashi et al. . Le pic dominant à $2\theta = 6,88^\circ$ pourra être indexé comme étant la diffraction (002) de la forme $\alpha - II$ de ZnPc.

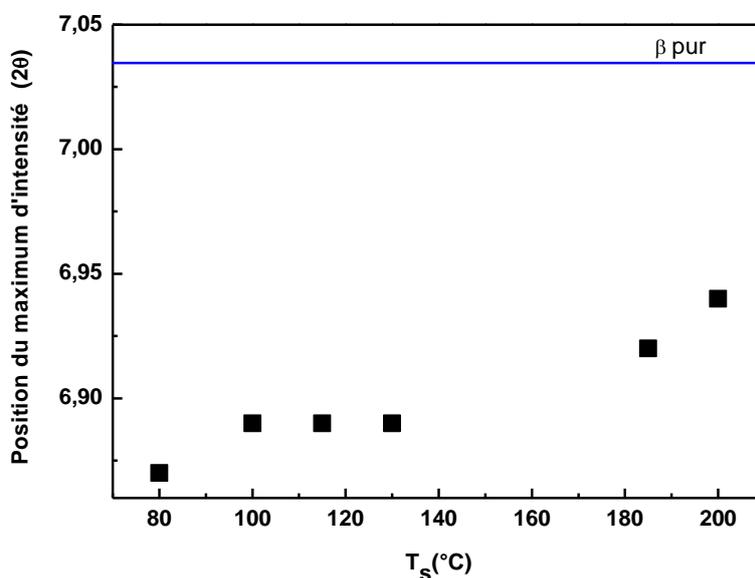


Figure 2-3 : Evolution de la position du pic obtenu par DRX pour les films de ZnPc en fonction de T_s . A titre de comparaison, la position du pic caractéristique de la forme β est représentée à $2\theta = 7,03$ nm.

L'évolution de la position du pic de diffraction en fonction de T_s est représentée dans la Figure 2-3. Elle met en évidence le décalage de la position du pic de $2\theta = 6,88^\circ$ vers $2\theta = 6,94^\circ$. Ce décalage est très faible et nécessite une calibration précise du diffractomètre à l'aide d'un cristal étalon de NaCl (voir annexe). Ce décalage est attribué à l'apparition progressive de nanocristaux de la forme β dans le film de ZnPc. Ainsi, le pic de diffraction observé est la superposition du pic de diffraction des plans (200) de la forme α et du pic de diffraction des plans (001) de la forme β . On observe également, pour ce domaine de température, une augmentation de l'intensité du pic de diffraction, ce qui suggère une meilleure sélection du plan de contact lorsque T_s augmente. Pour $T_s > 115^\circ\text{C}$, la fraction de forme β présente dans le film de ZnPc augmente, ce qui entraîne le décalage du pic vers la valeur $2\theta = 7,03^\circ$, caractéristique de la diffraction du plan (001) de la structure β [6]. L'apparition de la forme β entraîne également la diminution de l'intensité du pic de diffraction. Cependant, même à $T_s = 200^\circ\text{C}$, nous n'observons pas l'apparition d'un pic

Chapitre 3 : Influence de T_s sur le polymorphisme et l'orientation de la phtalocyanine de zinc sur un substrat de PC orienté et nanostructuré

caractéristique de la structure β . Ceci confirme bien que même à haute température, il y a toujours coexistence des formes α et β de ZnPc. Ceci sera confirmé par la suite par les mesures de diffraction électronique et par HR-TEM.

Lorsque T_s augmente, la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction ne varie que très peu. La taille des domaines cristallins dans la direction perpendiculaire au substrat de PC peut être estimée en utilisant la formule de Scherrer :

$$L = \frac{K\lambda}{\eta \cos(\theta)}$$

Avec η la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction, λ la longueur d'onde incidente des rayons X et K une constante qui a été estimée dans le cas de film mince de ZnPc par Iwatsu : $K = 0,95$ [13]. Nous obtenons une valeur de $L \cong 50nm$, c'est-à-dire une valeur correspondant à l'épaisseur des films minces. Ceci est par ailleurs conforté par les mesures de HR-TEM qui montrent un empilement cohérent des colonnes de ZnPc selon la direction normale au substrat : les colonnes de molécules s'empilent dans la direction parallèle à la normale au substrat.

Shihub et al. [6] ont mis en évidence pour les films minces de CoPc déposés sur des substrats de verre, un comportement semblable à celui des films de ZnPc déposé sur un substrat de PC: pour $25^\circ C < T_s < 200^\circ C$ seule la phase α_{CoPc} est observée. La forme α_{CoPc} et de la forme β_{CoPc} coexistent pour $200^\circ C < T_s < 250^\circ C$. La phase β_{CoPc} n'apparaît qu'après traitement thermique des films à $T_s > 250^\circ C$. Pour un films de MPc (M=Cu, Pt, Zn) déposé sur un substrat de mica, les modifications observées dans le domaine $25^\circ C < T_s < 200^\circ C$ sont essentiellement morphologique (taille et orientation des domaines) et non pas la structure [2, 14]. Ainsi, dans le cas de ZnPc déposé sur un substrat de PC, le polymorphisme apparaît pour $T_s \cong 130^\circ C$, c'est-à-dire à des valeurs de T_s inférieures à celles obtenues pour des films de CoPc déposés sur des substrats de verre. La nature du substrat (inorganique ou organique) joue probablement un rôle sur la température de transition structurale. Cependant, nous verrons au cours du chapitre 4 que la forme β , dans les films de ZnPc déposés sur un substrat de PC amorphe et non orienté apparaît également à $T_s \cong 130^\circ C$. Le caractère orienté

et nanostructuré du substrat de PC n'aurait donc pas d'influence notable sur la température de transition structurale.

Ainsi, l'étude de la diffraction de RX des films de ZnPc a permis de mettre en évidence que

- pour $33^\circ\text{C} < T_s < 115^\circ\text{C}$, les films de ZnPc forment des domaines cristallins sous la forme α ;
- Pour $115^\circ\text{C} < T_s \leq 200^\circ\text{C}$, coexistence des deux polymorphes α et β dans les films de ZnPc.

2.3. Mise en évidence du polymorphisme par microscopie électronique

Les résultats de DRX et de spectroscopie optique ont montré l'existence de deux polymorphes dans les films de ZnPc. Pour $33^\circ\text{C} < T_s < 115^\circ\text{C}$ seule la forme α est observée dans les films de ZnPc. Alors que pour $115^\circ\text{C} < T_s < 185^\circ\text{C}$ les formes α et β coexistent. Le polymorphisme peut être étudié en fonction de T_s grâce à la diffraction des électrons et en haute résolution. Dans un premier temps, nous avons déterminé la signature des formes α et β dans les clichés de diffraction électronique. Dans un second temps, nous avons étudié la structure des films de ZnPc en fonction de T_s et avons confirmé la coexistence des deux formes de ZnPc dans les films pour $T_s > 115^\circ\text{C}$.

2.3.1. Identification des phases cristallines présentes dans les films de ZnPc

2.3.1.1. Structure cristalline d'un film de ZnPc dans la phase α

Les études de morphologie et de DRX ont montré que les films de forme α les mieux orientés et présentant les domaines les plus grands sont obtenus pour $T_s = 115^\circ\text{C}$. La Figure 2-4 présente un cliché de diffraction typique d'un tel film. Ce cliché montre des réflexions

Chapitre 3 : Influence de T_s sur le polymorphisme et l'orientation de la phtalocyanine de zinc sur un substrat de PC orienté et nanostructuré

plus ou moins arquées. Sur l'équateur, c'est-à-dire dans la direction parallèle à c_{PC} , on observe des réflexions associées à la distance entre les colonnes de ZnPc de l'ordre de 1,23 nm (premier et deuxième ordre). La position de la première strate permet de remonter à la valeur du paramètre b de la maille, i.e. la distance d'empilement des molécules de ZnPc le long de l'axe des colonnes (grand axe des cristaux) : $b = 3,8 \pm 0,1 \text{ \AA}$. Contrairement aux films de forme β , le cliché de diffraction des films obtenus à $T_s = 115^\circ C$ ne présente qu'un nombre restreint de réflexions, ce qui souligne à la fois des domaines cristallins de petite taille ainsi qu'un taux de défauts vraisemblablement élevé et une bonne orientation des cristaux dans le plan du film (cf. section 3.2).

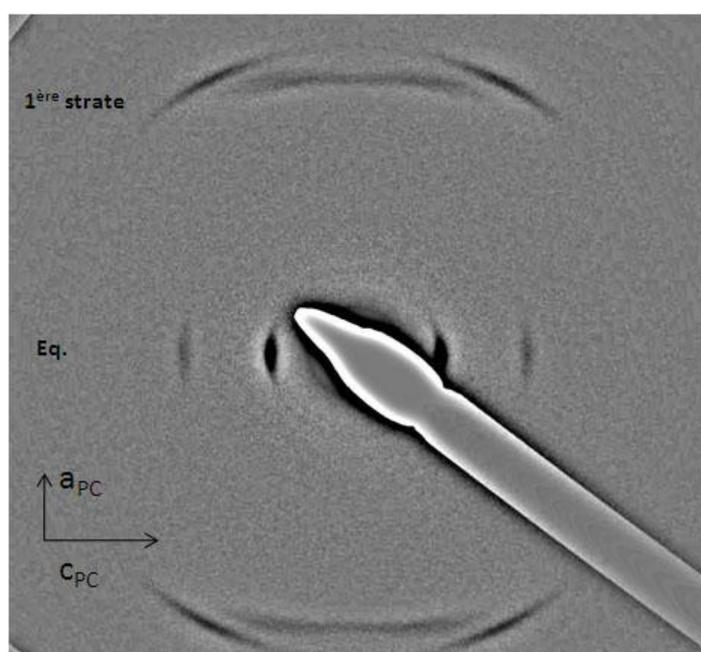


Figure 2-4 : Cliché de diffraction électronique d'un film de α -ZnPc préparé à $T_s = 115^\circ C$ et déposé sur un substrat de PC (a_{PC}, c_{PC}).

Dans un premier temps, nous avons cherché à reproduire ce cliché en utilisant la structure α obtenue à partir du modèle structural de PtPc proposé par Brown et al. [15] en utilisant les paramètres de maille déterminés pour des poudres de α -ZnPc : $a = 26,29 \text{ \AA}$, $b = 3,81 \text{ \AA}$, $c = 23,92 \text{ \AA}$ et $\gamma = 94,6^\circ$ (cf. Figure 2-5). La Figure 2-5 représente le cliché de diffraction électronique calculé pour un axe de zone [100] (orientation préférentielle déduite

Chapitre 3 : Influence de T_s sur le polymorphisme et l'orientation de la phtalocyanine de zinc sur un substrat de PC orienté et nanostructuré

de l'étude par DRX). L'analyse du cliché calculé montre que cette structure ne permet pas de rendre compte du cliché expérimental. En effet, le rapport des intensités des réflexions (002) et (004) est en désaccord avec celui observé sur le cliché expérimental. De plus, le cliché calculé ne permet pas de reproduire les réflexions de la première strate (h10). D'autres clichés calculés en considérant d'autres axes de zones, tel que [001], ne permettent pas de rendre compte du cliché expérimental. Cette structure α n'est donc pas représentative de la structure observée dans les films de ZnPc sur PC.

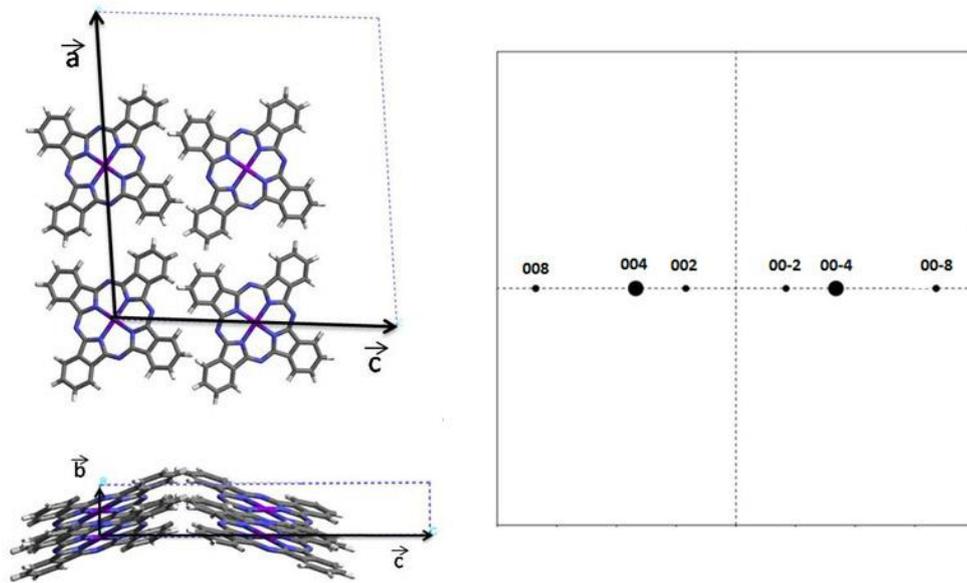


Figure 2-5 : (à gauche) Représentation schématique de la structure de α -ZnPc définie par Brown selon l'axe b et a . (à droite) Cliché de diffraction calculé pour un film de α -ZnPc en projection pour un axe de zone [100].

Kobayashi et al. [16] ont démontré que la « forme α » observée dans les films évaporés se distingue de la forme α déterminée par Brown. En effet, les études par HR-TEM de films minces de ZnPc démontrent l'existence de plusieurs formes α . Nous avons donc essayé de rendre compte du cliché de diffraction électronique en utilisant l'une des formes α proposées par Kobayashi et al [16]. Une de ces formes α , appelée α -II, est décrite à l'aide

Chapitre 3 : Influence de T_s sur le polymorphisme et l'orientation de la phtalocyanine de zinc sur un substrat de PC orienté et nanostructuré

d'une maille comportant une molécule et dont les paramètres sont $a = c = 13 \text{ \AA}$, $b = 3,8 \text{ \AA}$ et $\gamma = 93^\circ$.

Afin d'obtenir un cliché de diffraction calculé le plus proche possible du cliché expérimental, nous avons donc créé un modèle, proche de la structure α -II définie par Kobayashi. Les paramètres de maille sont obtenus à partir de l'étude des films par HR-TEM et de l'analyse des clichés de DE et de DRX. En HR-TEM, on observe les colonnes de ZnPc dans les cristaux de forme α -II. A partir du cliché de DE, la première réflexion observée sur l'équateur correspond à la distance inter-colonnes soit $a = 12,3 \pm 0,5 \text{ \AA}$. La première strate du cliché de DE permet d'obtenir la périodicité dans les colonnes soit $b = 3,8 \pm 0,2 \text{ \AA}$. Le paramètre c est déduit des mesures de DRX soit $c = 12,8 \pm 0,5 \text{ \AA}$. Etant donné que l'on observe les colonnes de ZnPc dans les cristaux de forme α -II par HR-TEM, nous supposons que les colonnes sont empilées selon la normale au substrat. Ainsi, nous allons considérer une maille orthorhombique.

$$a = 12,3 \pm 0,5 \text{ \AA}, b = 3,8 \pm 0,2 \text{ \AA} \text{ et } c = 12,8 \pm 0,5 \text{ \AA} \quad \alpha, \beta, \gamma = 90^\circ.$$

Nous avons fixé un groupe d'espace P_1 . Par ailleurs, l'énergie du cristal tenant compte des seules interactions de Van der Waals a été minimisée en utilisant le module crystalPacker du programme Cérius. La maille cristalline de la structure optimisée de α II –ZnPc ainsi établie est récapitulée dans le Tableau 13 et est représentée dans la Figure 2-6.

α -II ZnPc	
a	$12,3 \pm 0,5 \text{ \AA}$
b	$3,8 \pm 0,2 \text{ \AA}$
c	$c = 12,8 \pm 0,5 \text{ \AA}$
90°	α, β, γ

Tableau 13 : Paramètre de maille de la forme α -II.

Chapitre 3 : Influence de T_s sur le polymorphisme et l'orientation de la phthalocyanine de zinc sur un substrat de PC orienté et nanostructuré

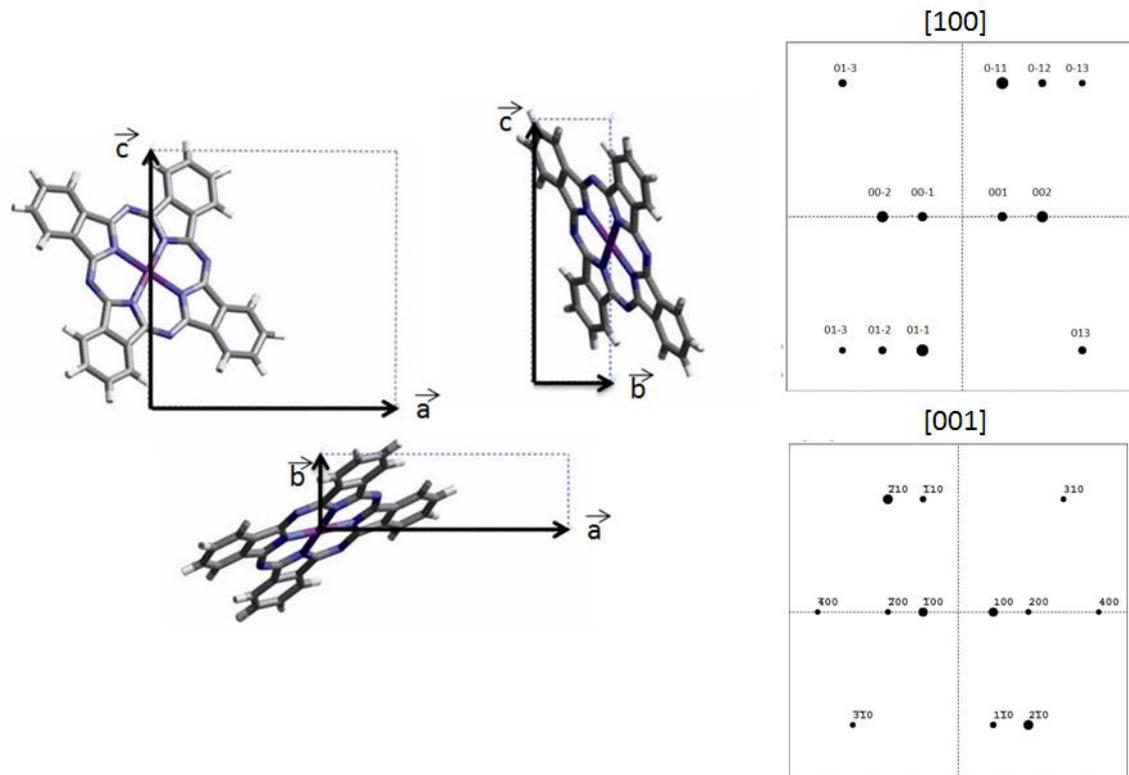


Figure 2-6 : (à gauche) Représentation schématique de la structure optimisée de $\alpha II - ZnPc$ selon l'axe a et c . (à droite) Cliché de diffraction calculé pour un film de $\alpha II - ZnPc$ pour un axe de zone $[100]$ et $[001]$.

Cette structure permet ainsi de rendre compte des réflexions ($l00$) ainsi que des réflexions de la première strate ($h10$). Cependant, seul le cliché avec un axe de zone $[001]$ permet de rendre compte du rapport des intensités des réflexions (100) et (200). La symétrie des tâches ($h10$) par rapport au méridien peut être obtenue à partir de la superposition du cliché de diffraction correspondant à la zone $[00-1]$. Ainsi, le cliché expérimental de la structure $\alpha - II$ correspond la superposition de deux clichés de diffraction ayant pour axes de zones $[001]$ et $[00-1]$ (cf. Figure 2-7). Ces observations indiquent que les cristaux de ZnPc sont orientés avec un plan de contact (ab). Comme le montre la Figure 2-7, deux orientations différentes des molécules dans les colonnes sont observées. A cause du désordre important régnant dans les films de Pc, la distribution d'orientation des molécules dans les colonnes est statistique, comme l'a également montré Kobayashi dans le cas de films de ZnPc déposés sur des substrats de carbone.

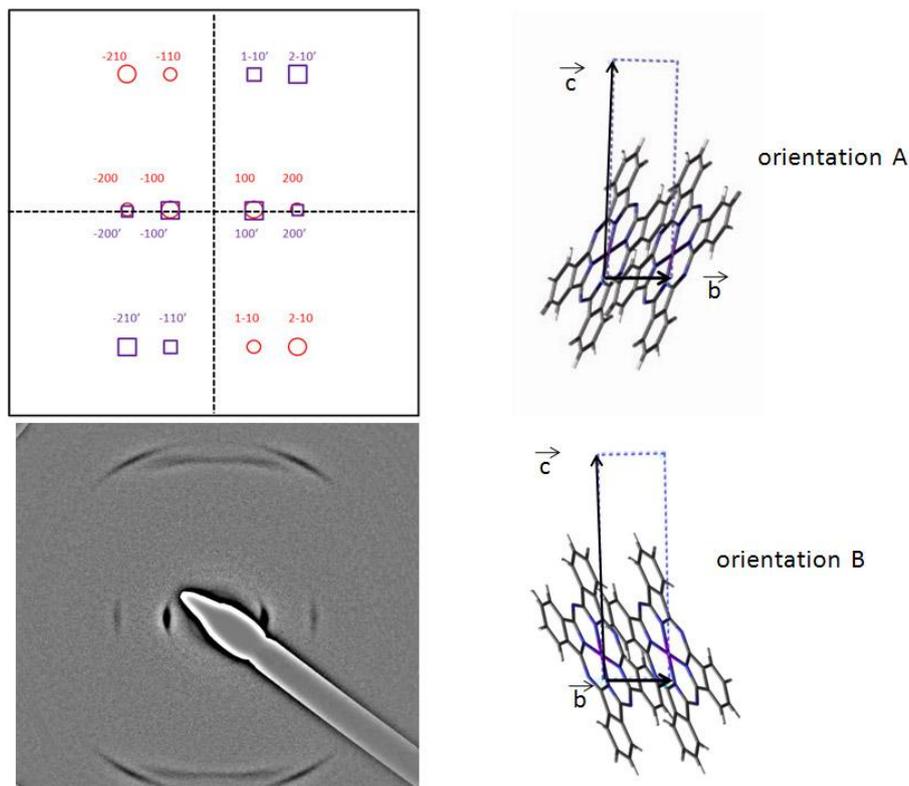


Figure 2-7 : Diagramme de diffraction de la forme α -ZnPc composé de la superposition de deux clichés de diffraction simulés en considérant un axe de zone $[001]$ (cercle rouge) et un axe de zone $[00-1]$ (carré violet). (à droite) représentation des deux orientations de molécules observés dans le plan de contact (ab) des films de $\alpha - II$ ZnPc.

Dans la suite, la forme α désignera la forme $\alpha - II$ dont la structure a été identifiée dans cette section.

2.3.1.2. Structure cristalline d'un film de ZnPc dans la phase β

Afin d'interpréter au mieux les clichés de diffraction obtenus pour des films de ZnPc déposés sur les substrats de PC à haute température, nous avons cherché à préparer un film de ZnPc dans la forme β pure. Cette dernière peut être obtenue par traitement en vapeur de dichlorométhane d'un film de ZnPc déposé à $T_s=170^\circ\text{C}$ [17]. La Figure 2-8 illustre la morphologie typique d'un film de β -ZnPc. Les films sont constitués de grands cristaux, de 170 nm de longueur moyenne et de 80 nm de largeur, présentant une orientation privilégiée

Chapitre 3 : Influence de T_s sur le polymorphisme et l'orientation de la phtalocyanine de zinc sur un substrat de PC orienté et nanostructuré

dans le plan du substrat. On peut voir sur l'image HR-TEM de la Figure 2-9. Les empilements colonnaires de molécules de ZnPc suivant l'axe **b**. La distance entre les colonnes, mesurée à partir de la transformée de Fourier, est de $1,02 \pm 0,04 \text{ nm}$. L'important degré d'orientation de ces films se traduit par des taches de diffraction quasiment ponctuelles dans la transformée de Fourier

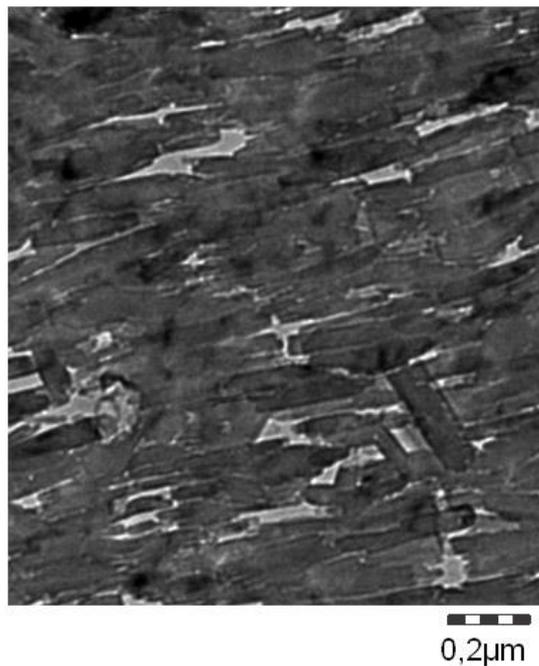


Figure 2-8 : Image en champ clair d'un film de ZnPc composé de larges cristaux de forme β .

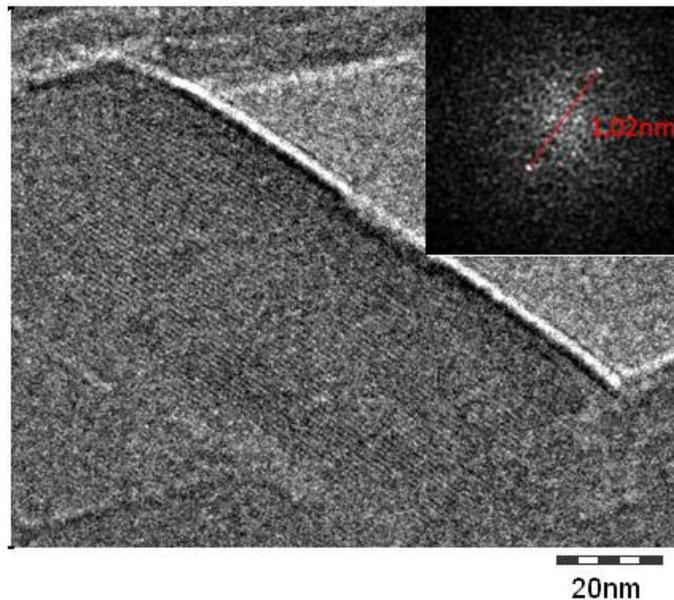


Figure 2-9 : Image de HRTEM d'un domaine de β -ZnPc montrant l'alternance des empilements moléculaires le long de l'axe **b**, la transformée de Fourier indique la périodicité des colonnes de ZnPc (1,02nm).

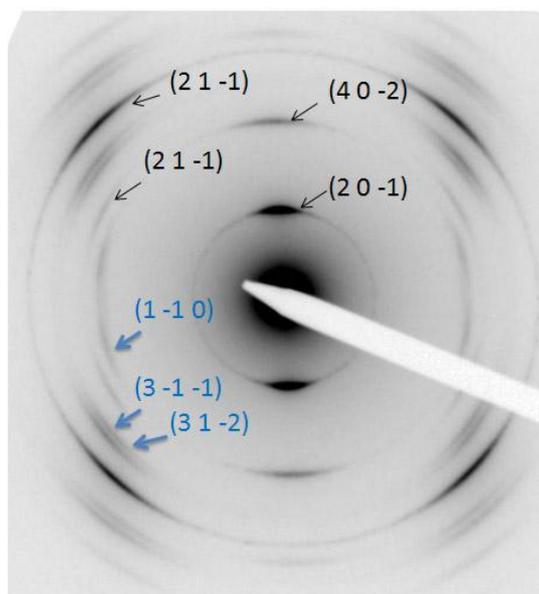


Figure 2-10 : Cliché de diffraction d'un film de β -ZnPc. Les réflexions ont été indexées sur la base de la forme β définie par Scheidt et Daw en considérant (en noir) l'axe de zone [102] et (en bleu) l'axe de zone [112].

Chapitre 3 : Influence de T_s sur le polymorphisme et l'orientation de la phtalocyanine de zinc sur un substrat de PC orienté et nanostructuré

Le cliché de diffraction du film de ZnPC préparé dans la forme β montre de nombreuses réflexions plus ou moins arquées dont les distances réticulaires sont résumées dans le Tableau 14. En considérant un axe de zone [102], on obtient un cliché de diffraction calculé (cf. Figure 2-11) qui permet d'indexer les raies observées à : $d = 9,4 \pm 0,5 \text{ \AA}$, $d = 4,7 \pm 0,2 \text{ \AA}$, $d = 4,3 \pm 0,2 \text{ \AA}$ et $d = 3,3 \pm 0,2 \text{ \AA}$. Cet axe de zone est incliné de 9° par rapport à la normale du substrat. En considérant cet axe de zone [102], on peut attribuer les réflexions précédentes respectivement aux plans (20-1), (40-2), (2 1 -1) et (4 1 -2) de la structure de la phase β du ZnPc définie par Scheidt et Dow [18]. Cet axe de zone correspond approximativement à un plan de contact (001) des cristaux de ZnPc avec le substrat de PC (cf. Figure 2-11). D'autres taches sont observées sur le cliché de diffraction expérimental à $d = 4,6 \pm 0,2 \text{ \AA}$, $d = 3,8 \pm 0,2 \text{ \AA}$ et $d = 3,7 \pm 0,2 \text{ \AA}$. Elles peuvent être attribuées aux plans (1 -1 0), (3 -1 1) et (3 1 -2), en considérant un axe de zone [112] (cf. Figure 2-12). Cet axe de zone est incliné de 9° degré par rapport à l'axe [102] et de 4° par rapport à la normale au substrat. Le cliché expérimental est donc la somme des clichés correspondant aux axes de zone [102] et [112].

Distances réticulaires (\AA)	Indexation	Axe de zone permettant d'observer ces réflexions
$9,3 \pm 0,5 \text{ \AA}$	(2 0 -1)	[102]
$4,7 \pm 0,2 \text{ \AA}$	(4 0 -2)	[102]
$4,6 \pm 0,2 \text{ \AA}$	(1 -1 0)	[112]
$4,3 \pm 0,2 \text{ \AA}$	(2 1 -1)	[102]
$3,8 \pm 0,2 \text{ \AA}$	(3 -1 -1)	[112]
$3,7 \pm 0,2 \text{ \AA}$	(3 1 -2)	[112]
$3,3 \pm 0,2 \text{ \AA}$	(4 1 -2)	[102]

Tableau 14 : Distances réticulaires des réflexions observées sur le cliché de diffraction expérimental obtenu pour un film de β -ZnPc. Indexation des raies observées à partir de la structure β -ZnPc et axe de zone permettant d'indexer ces réflexions

Chapitre 3 : Influence de T_s sur le polymorphisme et l'orientation de la phtalocyanine de zinc sur un substrat de PC orienté et nanostructuré

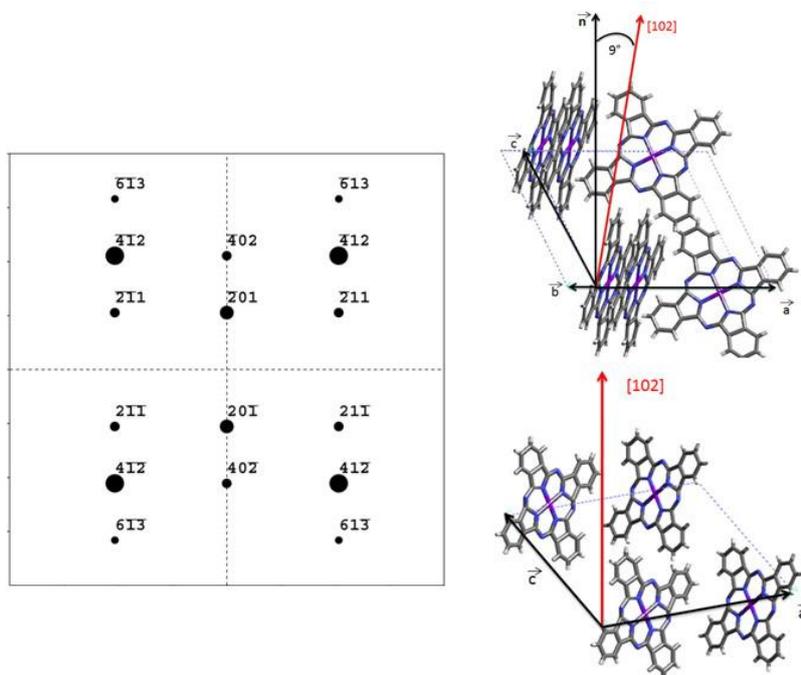


Figure 2-11 : (à gauche) Cliché de diffraction calculé pour un axe de zone [102]. (à droite) Représentation de l'interface β -ZnPc/PC pour un axe de zone [102].

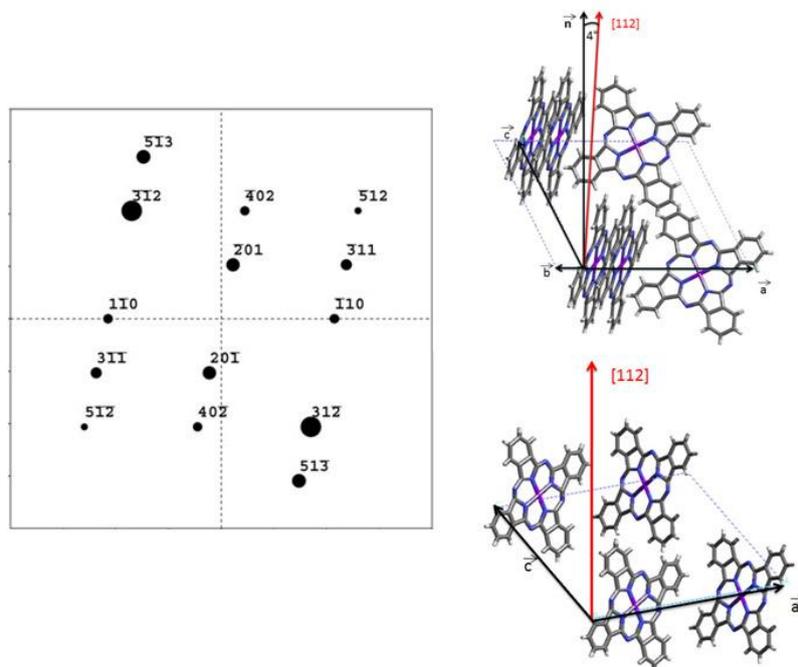


Figure 2-12 : (à gauche) Cliché de diffraction calculé pour un axe de zone [112]. (à droite) Représentation de l'interface β -ZnPc/PC pour un axe de zone [112].

L'ensemble de ces résultats donne ainsi les signatures en DE de la forme α de ZnPc et de la forme β lorsque les domaines présentent pour les deux formes un plan de contact (001) sur le PC.

2.3.2. Mise en évidence du polymorphisme par diffraction électronique

Nous avons vu par spectroscopie optique et par diffraction de rayon X que la température du substrat fait apparaître un nouveau polymorphe : la phase cristalline β de la ZnPc. Bien que la spectroscopie optique nous ait donné des éléments allant dans ce sens, la diffraction de RX n'a pas permis de mettre en évidence ce polymorphisme de manière univoque. La Figure 2-13 représente les clichés de diffraction électronique obtenus pour trois températures de substrat différentes ainsi que le cliché de diffraction caractéristique de la phase β . Afin de mettre plus clairement en évidence l'évolution des clichés de diffraction (position et intensité relative des raies) en fonction de T_s , nous avons représenté une coupe des clichés de diffraction suivant l'équateur sur la Figure 2-14.

Chapitre 3 : Influence de T_s sur le polymorphisme et l'orientation de la phthalocyanine de zinc sur un substrat de PC orienté et nanostructuré

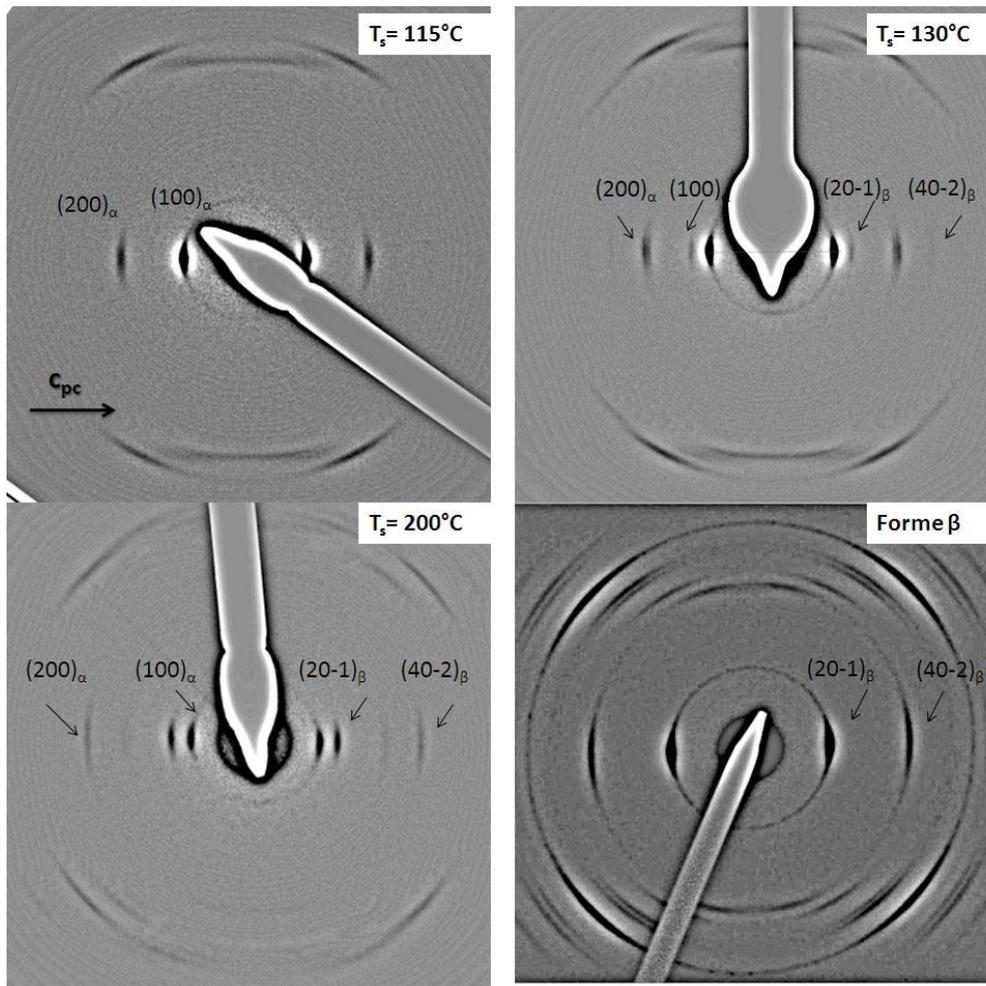


Figure 2-13 : Cliché de diffraction électronique de films de ZnPc préparés à différentes T_s . La flèche correspond à la direction des chaînes de PC dans le plan du substrat (direction de brosse). Les réflexions ont été indexées sur la base des formes $\alpha - II$ et β .

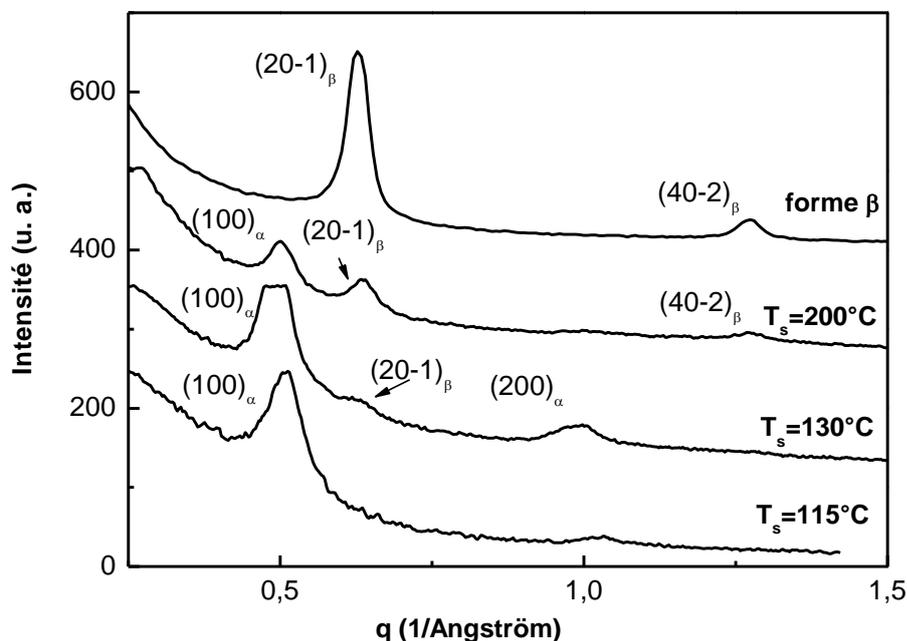


Figure 2-14 : Profil d'intensité des pics de diffraction observés dans les clichés de diffraction électronique pour différents T_s selon l'équateur.

Pour $T_s = 115^\circ\text{C}$, le cliché de diffraction électronique présente deux arcs très fins indiquant une forte cristallinité et une importante orientation uniaxiale des nanocristaux de ZnPc dans le plan du film. L'analyse de ces deux arcs de diffraction permet de remonter aux distances réticulaires $d = 11,9 \pm 0,6 \text{ \AA}$ et $d = 5,9 \pm 0,3 \text{ \AA}$, caractéristiques des plans (100) et (200) de la structure α du ZnPc. Lorsque la température du substrat augmente à $T_s = 130^\circ\text{C}$, la diffraction des plans (100) et (200) de la structure α est visible et un nouveau pic de diffraction apparaît à la distance réticulaire $d = 9,3 \pm 0,4 \text{ \AA}$, caractéristique du plan (20-1) de la structure β de ZnPc. Nous observons alors la coexistence des structures α et β du ZnPc. Pour $T_s = 200^\circ\text{C}$, la coexistence des deux structures est à nouveau constatée ainsi que le deuxième ordre de la raie (20-1) de la structure β . Dans le profil d'intensité de la Figure 2-14 on observe que l'intensité de la raie $(200)_\alpha$ par rapport à la raie $(100)_\alpha$ augmente lorsque la température du substrat passe de $T_s = 115^\circ\text{C}$ à $T_s = 130^\circ\text{C}$. On voit également apparaître la

Chapitre 3 : Influence de T_s sur le polymorphisme et l'orientation de la phtalocyanine de zinc sur un substrat de PC orienté et nanostructuré

raie (20-1) de la structure β . Pour $T_s = 200^\circ\text{C}$, l'intensité de la réflexion $(100)_\alpha$ diminue, la raie $(200)_\alpha$ a disparu et la raie $(20 - 1)_\beta$ devient plus intense comparée à $T_s = 130^\circ\text{C}$ où elle était presque inexistante. L'intensité de la raie $(20 - 1)_\beta$ devient comparable à celle de la raie $(100)_\alpha$: la proportion de domaines cristallins de forme β augmente au détriment des domaines cristallins de forme α . On observe donc une transformation progressive de la phase α vers la phase β dans les films de ZnPc pour $T_s > 130^\circ\text{C}$.

Ainsi, la diffraction électronique a permis de confirmer la transition structurale dans les films de ZnPc : transition de la phase α à la phase β . Cette transition ne se fait pas brutalement, même pour une température de 200°C , le film de ZnPc n'est complètement convertit en forme β . Nous observons toujours la coexistence des deux phases cristallines [1, 6].

2.3.3. Observation du polymorphisme par HR-TEM

La coexistence de ces deux phases cristallines est également observée par microscopie électronique à haute résolution (Figure 2-15) où des domaines cristallins de la phase α , avec une distance inter-colonnes de $12,3 \pm 0,6 \text{ \AA}$, et des domaines de phase β , avec une distance inter-colonnes de $10,3 \pm 0,6 \text{ \AA}$, sont observés. Les domaines α et β ne sont pas « mélangés », mais forment des domaines distincts et « purs » d'un point de vue structural.

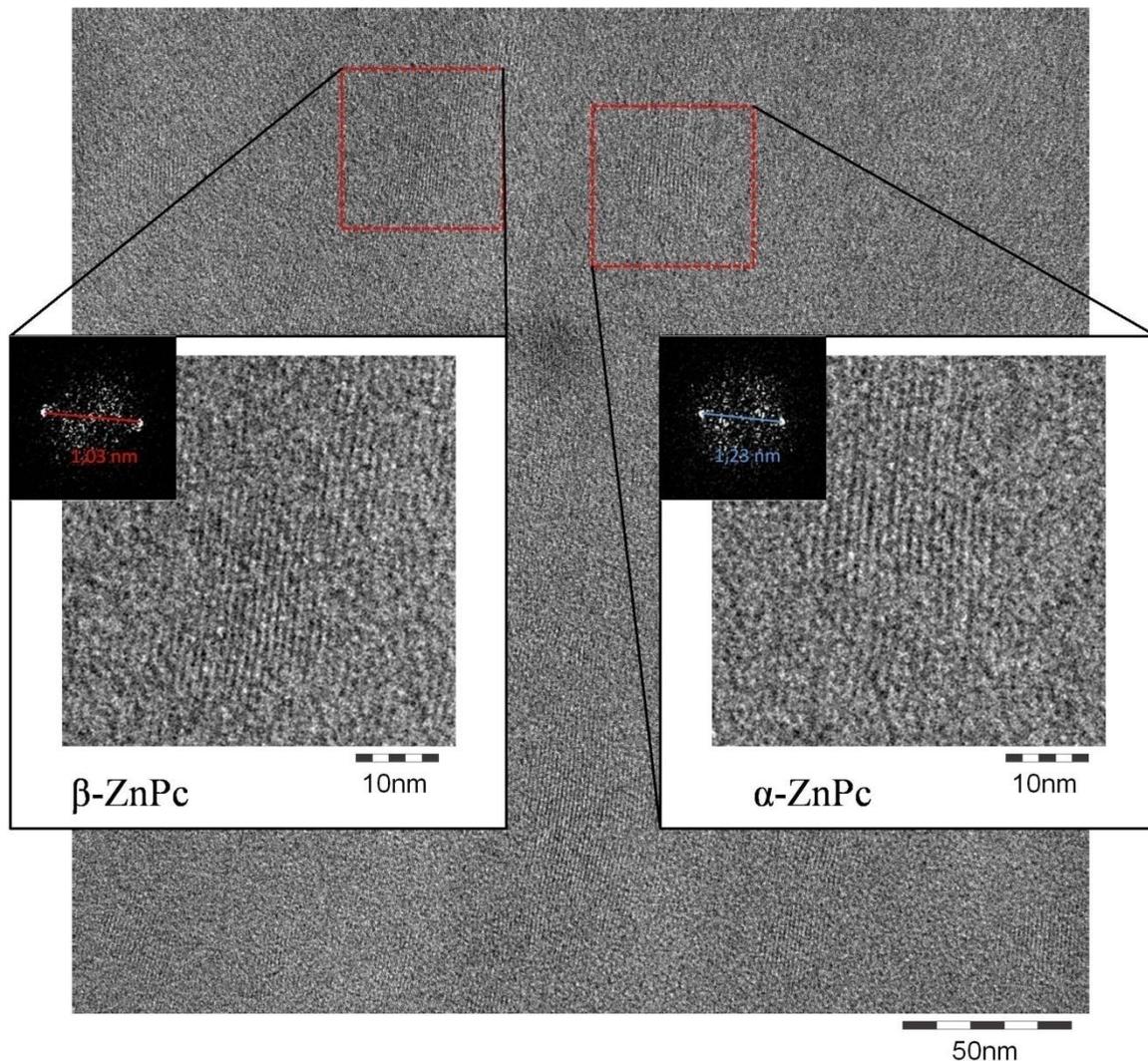


Figure 2-15 : Image de microscopie électronique en haute résolution d'un film de ZnPc déposé à $T_s=200^\circ\text{C}$. Coexistence de domaines de la phase α et de la phase β de ZnPc.

L'ensemble de ces résultats a permis de mettre en évidence :

- pour $33^\circ\text{C} \leq T_s \leq 115^\circ\text{C}$: les films de ZnPc sont constitués de domaines cristallins sous la forme α qui sont plus grands et mieux organisés lorsque T_s augmente. Le plan de contact $(001)_{\alpha\text{-ZnPc}}$ est parallèle au plan $(010)_{\text{PC}}$ du substrat de PC ;
- pour $115^\circ\text{C} < T_s \leq 200^\circ\text{C}$: dans le film de ZnPc coexistent des domaines cristallins de la forme α et de la forme β . Le plan de contact $(001)_{\beta\text{-ZnPc}}$ est parallèle au plan

$(010)_{PC}$ du substrat de PC. La transition structurale ne se fait pas brutalement. La portion de domaines cristallins de la forme β augmente au détriment des domaines cristallins de la forme α .

2.3.4. Transition de phase et transition morphologique

Les images AFM de la Figure 1-1 montrent la présence de nanocristaux de ZnPc qui s'allongent dans la direction des lamelles cristallines lorsque T_s augmente. Dans la Figure 2-16, nous avons représenté les évolutions de la largeur et de la longueur moyenne des nanocristaux de ZnPc, obtenues à partir d'une étude statistique sur les images AFM portant sur environ 200 nanocristaux.

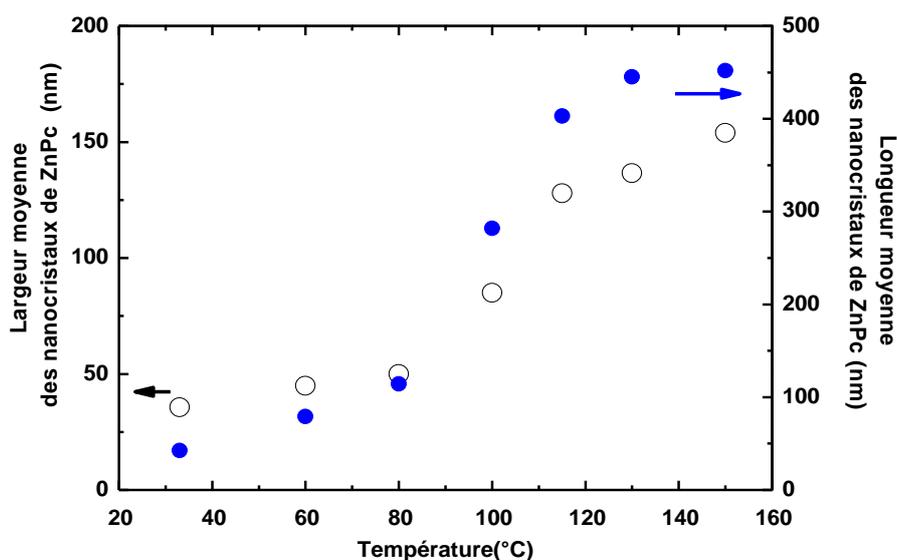


Figure 2-16 : Evolution de la longueur et de la largeur moyenne des nanocristaux de ZnPc en fonction de la température du substrat de PC.

Un changement de régime intervient autour de $T_s = 110^\circ\text{C}$: la longueur et la largeur moyenne des nanocristaux augmentent de façon marquée autour de $T_s = 110^\circ\text{C}$. Cette transition morphologique correspond à l'apparition du polymorphe β de la phtalocyanine dans

le film de ZnPc (cf. section 2.3.2). Lorsque T_s augmente, les nanocristaux atteignent progressivement une taille critique qui conduit à une transformation spontanée de la structure cristalline α vers la structure β . Iwatsu [17] a en effet montré que les cristaux de petite taille sont plus stables dans la phase α alors que les grands cristaux sont de phase β . Cette différence dépend de la compétition entre énergie de volume et énergie de surface :

- au sein d'un cristal de ZnPc, plusieurs interactions contribuent à la stabilité du cristal : interactions entre les molécules d'une même colonne, interactions entre les molécules de colonnes parallèles dans la direction de l'axe b. Après avoir étudié la contribution de ces deux interactions, Iwatsu a montré que l'énergie totale d'interaction d'une molécule dans un cristal de Pc est plus basse dans le cas du polymorphe β que dans le cas du polymorphe α . De ce fait, une molécule dans un cristal de forme β est plus stable que dans un cristal de forme α ;
- cependant il est également important de prendre en compte les effets de surface pour comparer la stabilité des deux polymorphes de Pc.

En prenant en considération les effets de volume et les effets de surface, Iwatsu a montré que quand un cristal est petit, la forme α est la forme la plus stable. Lorsque le nombre de molécules dans le cristal est d'environ 2×10^4 la stabilité des deux polymorphes est comparable. Quand le cristal continue à croître c'est la forme β qui devient la plus stable.

3. Impact de la température du substrat sur l'orientation dans le plan des nanocristaux de ZnPc

3.1. Orientation dans le plan de la forme α ($T_s < 115^\circ\text{C}$)

La Figure 3-1 représente les clichés de DE des films de ZnPc de forme α en fonction de T_s pour $33^\circ\text{C} \leq T_s \leq 115^\circ\text{C}$. L'analyse des clichés de diffraction met en évidence les faits suivants, lorsque T_s augmente :

- l'augmentation très nette de l'intensité des réflexions (100) et (200) sur l'équateur ;

Chapitre 3 : Influence de T_s sur le polymorphisme et l'orientation de la phtalocyanine de zinc sur un substrat de PC orienté et nanostructuré

- l'apparition de la réflexion (110) pour $T_s \geq 60^\circ\text{C}$;
- un affinement des réflexions (110) et (210) pour $T_s \geq 100^\circ\text{C}$;
- la disparition d'une réflexion sur l'équateur correspondant à $d_{hkl} = 3,2 \pm 0,2 \text{ \AA}$.

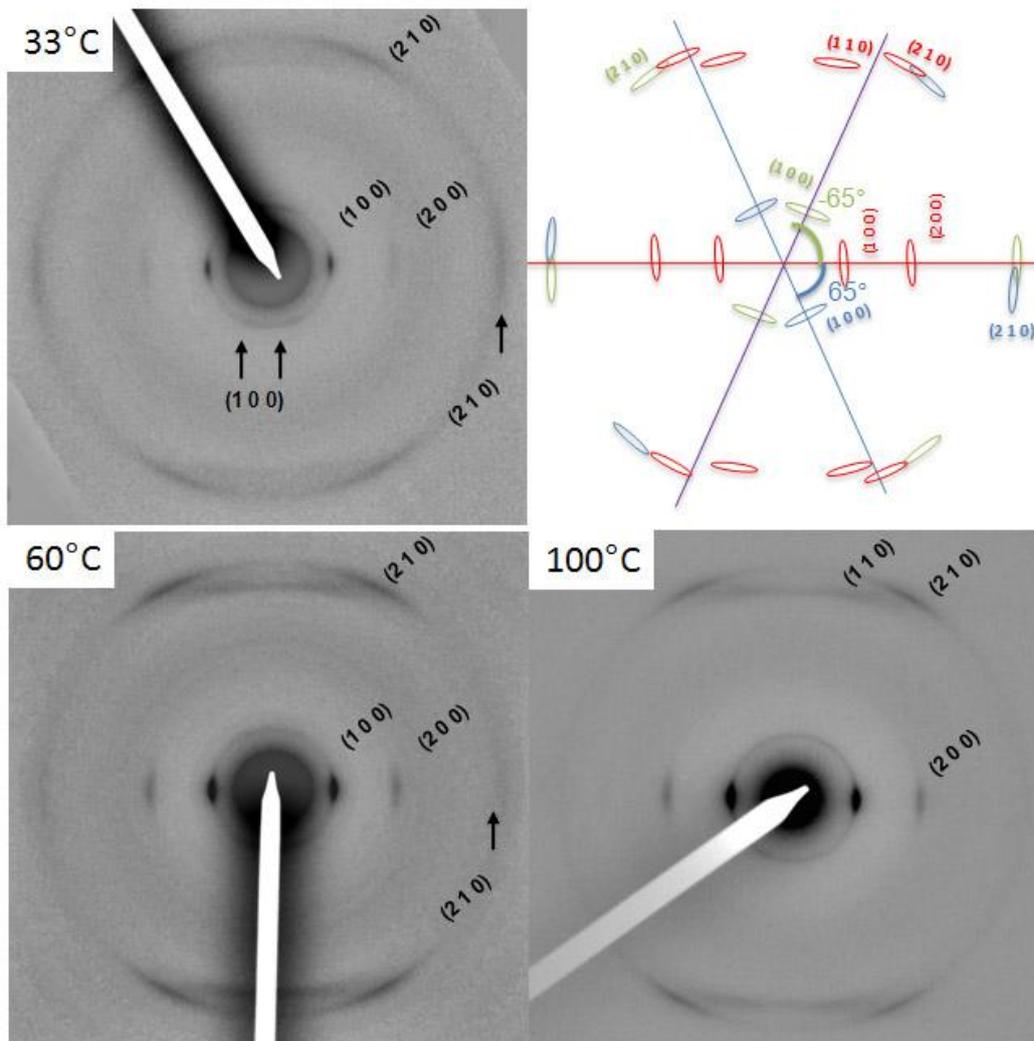


Figure 3-1 : Cliché de diffraction de film de α -ZnPc déposé sur un substrat de PC orienté et nanostructuré à $T_s = 33^\circ\text{C}$, 60°C et 100°C . (en haut à droite) Cliché de diffraction, schématisé à partir du cliché obtenu à $T_s = 33^\circ\text{C}$, composé de trois orientations différentes : $[100]_{\text{ZnPc}} // [001]_{\text{PC}}$ et $[100]_{\text{ZnPc}} \cap [001]_{\text{PC}} \cong \pm 65^\circ \pm 5^\circ$.

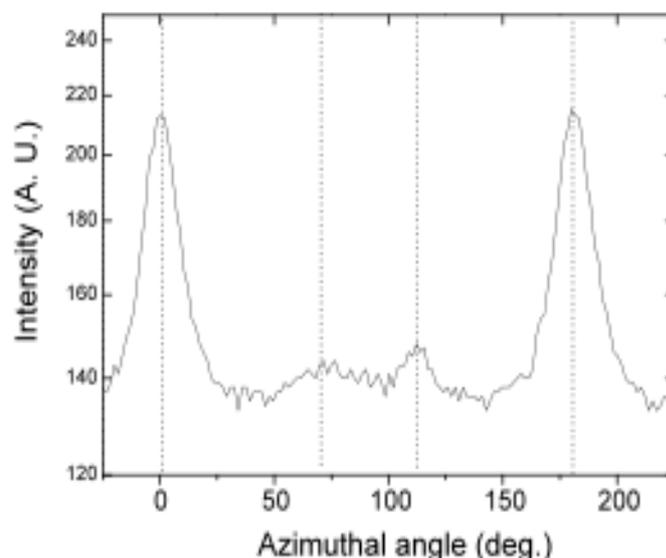


Figure 3-2 : Profil en section azimutale pour la réflexion (100) : coexistence de deux orientations préférentielles dans le plan du substrat des cristaux de ZnPc sur le substrat de PC.

Le cliché de diffraction de l'échantillon obtenu pour $T_s = 33^\circ\text{C}$ révèle d'autres particularités. Le profil en section azimutale pour la réflexion (100), indique la coexistence de deux orientations préférentielles des cristaux sur le substrat de PC (cf. Figure 3-2). Si la majorité des domaines est orientée telle que $[100]_{\alpha\text{-ZnPc}} // [001]_{\text{PC}}$, une faible proportion de ces domaines semble orientée à $\pm 65^\circ \pm 5^\circ$ par rapport à l'axe \mathbf{c}_{PC} . Ceci est en accord avec l'observation en AFM (cf. section 1) qui a démontré l'existence de deux populations de nanocristaux de ZnPc : une population majoritaire composée de nanocristaux dont l'axe $\mathbf{b}_{\alpha\text{-ZnPc}}$ est orienté parallèlement aux lamelles cristallines de PC, i.e. $\mathbf{b}_{\alpha\text{-ZnPc}} \parallel \mathbf{a}_{\text{PC}}$ et une population minoritaire de nanocristaux mal orientés par rapport \mathbf{a}_{PC} . Ainsi, comme le montre la Figure 3-1, le cliché de diffraction obtenu à $T_s = 33^\circ\text{C}$ semble composé de la diffraction des domaines de ZnPc dont l'axe $\mathbf{a}_{\alpha\text{-ZnPc}}$ est orienté parallèlement à \mathbf{c}_{PC} ainsi que de la diffraction des domaines de ZnPc dont l'axe $\mathbf{a}_{\alpha\text{-ZnPc}}$ est orienté à $\pm 65^\circ \pm 5^\circ$ par rapport à \mathbf{c}_{PC} . Nous verrons par des expériences complémentaires de HR-TEM que cette population de cristaux est due à la présence des défauts de structure du type macle dans la forme $\alpha - II$ de ZnPc.

Chapitre 3 : Influence de T_s sur le polymorphisme et l'orientation de la phtalocyanine de zinc sur un substrat de PC orienté et nanostructuré

Lorsque T_s augmente, l'intensité des raies (100) et (200) augmente ce qui suggère une taille de domaine plus grande et une meilleure sélection du plan de contact quand T_s approche de 115°C . On observe même, lorsque T_s augmente, les réflexions correspondant à la population de nanocristaux orientée à plus ou moins $65^\circ \pm 5^\circ$ par rapport à \mathbf{c}_{PC} disparaissent progressivement. Cette observation est en accord avec les résultats obtenus en AFM qui a montré que les nanocristaux de ZnPc ont tendance à s'allonger et à s'orienter dans la direction des lamelles cristallines de PC lorsque T_s augmente alors que la population des cristaux mal alignés semble diminuer fortement. Toutefois, même pour $T_s \geq 100^\circ\text{C}$, la présence d'un anneau de Scherrer pour la réflexion (100) révèle l'existence d'une population de domaines mal orientés par rapport à la population majoritaire des nanocristaux.

3.2. Mise en évidence de l'ordre dans le plan par HR-TEM pour $T_s > 100^\circ\text{C}$

Les films de ZnPc observés par AFM montrent que les nanocristaux de ZnPc ont tendance à s'orienter dans la direction des lamelles cristallines de PC. A $T_s = 33^\circ\text{C}$, aucune orientation particulière ne semble affecter le film. Pourtant le cliché de DE du film de ZnPc à cette température montre la présence de trois orientations privilégiées : $[100]_{\alpha\text{-ZnPc}} // [001]_{PC}$ et $[100]_{\text{ZnPc}} \cap [001]_{PC} \cong \pm 65^\circ$. De même, alors qu'à $T_s = 60^\circ\text{C}$ on observe par AFM une population majoritaire de nanocristaux orientés dans la direction parallèle aux lamelles cristallines et une autre population de nanocristaux mal orientés par rapport à \mathbf{a}_{PC} , le cliché de DE n'indique qu'une seule orientation préférentielle : $[100]_{\alpha\text{-ZnPc}} // [001]_{PC}$. Nous verrons au cours du chapitre 4 que les nanocristaux de ZnPc ne sont pas constitués d'un seul domaine cristallin avec une orientation bien déterminée mais résultent de la coalescence de plusieurs domaines cristallins qui ont des orientations différentes. Il est donc intéressant d'étudier l'ordre dans le plan du film de ces domaines cristallins. Pour ce faire, nous avons étudié les films de ZnPc par HR-TEM pour un film de ZnPc déposé à $T_s = 100^\circ\text{C}$ et $T_s = 130^\circ\text{C}$.

Les Figure 3-3 et Figure 3-4 représentent les images de haute résolution de films de ZnPc obtenus pour des températures de substrat de 100°C et 130°C . Ces zones illustrent les

Chapitre 3 : Influence de T_s sur le polymorphisme et l'orientation de la phtalocyanine de zinc sur un substrat de PC orienté et nanostructuré

différentes orientations des domaines cristallins dans le plan des films de ZnPc. Dans les encarts sont représentées les transformées de Fourier rapides (FFT) correspondant aux images de HR-TEM. Sur les images de HR-TEM, nous observons une augmentation de la taille des domaines cristallins lorsque T_s augmente : la largeur maximale des domaines cristallins observée à $T_s = 100^\circ\text{C}$ est de 50 nm et d'environ 100 nm à $T_s = 130^\circ\text{C}$. De même, la longueur maximale observée est de 100 nm à $T_s = 100^\circ\text{C}$ et peut atteindre 300 nm à $T_s = 130^\circ\text{C}$. Dans le film obtenu à $T_s = 100^\circ\text{C}$, au moins sept orientations différentes des domaines cristallins dans le plan du film sont visibles. La FFT correspondant à cette image de TEM montre la présence de plusieurs taches de diffraction dispersées sur un anneau dont le rayon correspond à la distance caractéristique de la distance inter-colonnes de la forme $\alpha\text{II} - \text{ZnPc}$. La FFT confirme donc bien la présence de domaines cristallins dont l'axe \mathbf{a}_{ZnPc} prend plusieurs orientations dans le plan du film de ZnPc avec une orientation privilégiée telle que $[010]_{\text{ZnPc}} \parallel [100]_{\text{PC}}$. A $T_s = 130^\circ\text{C}$ les domaines sont très grands et on observe quatre orientations préférentielles sur une zone de taille équivalente. Pour l'orientation \mathbf{a}_{ZnPc} parallèle à \mathbf{c}_{PC} , on observe également la réflexion du second ordre, preuve d'un grand ordre dans les domaines cristallins dans cette direction.

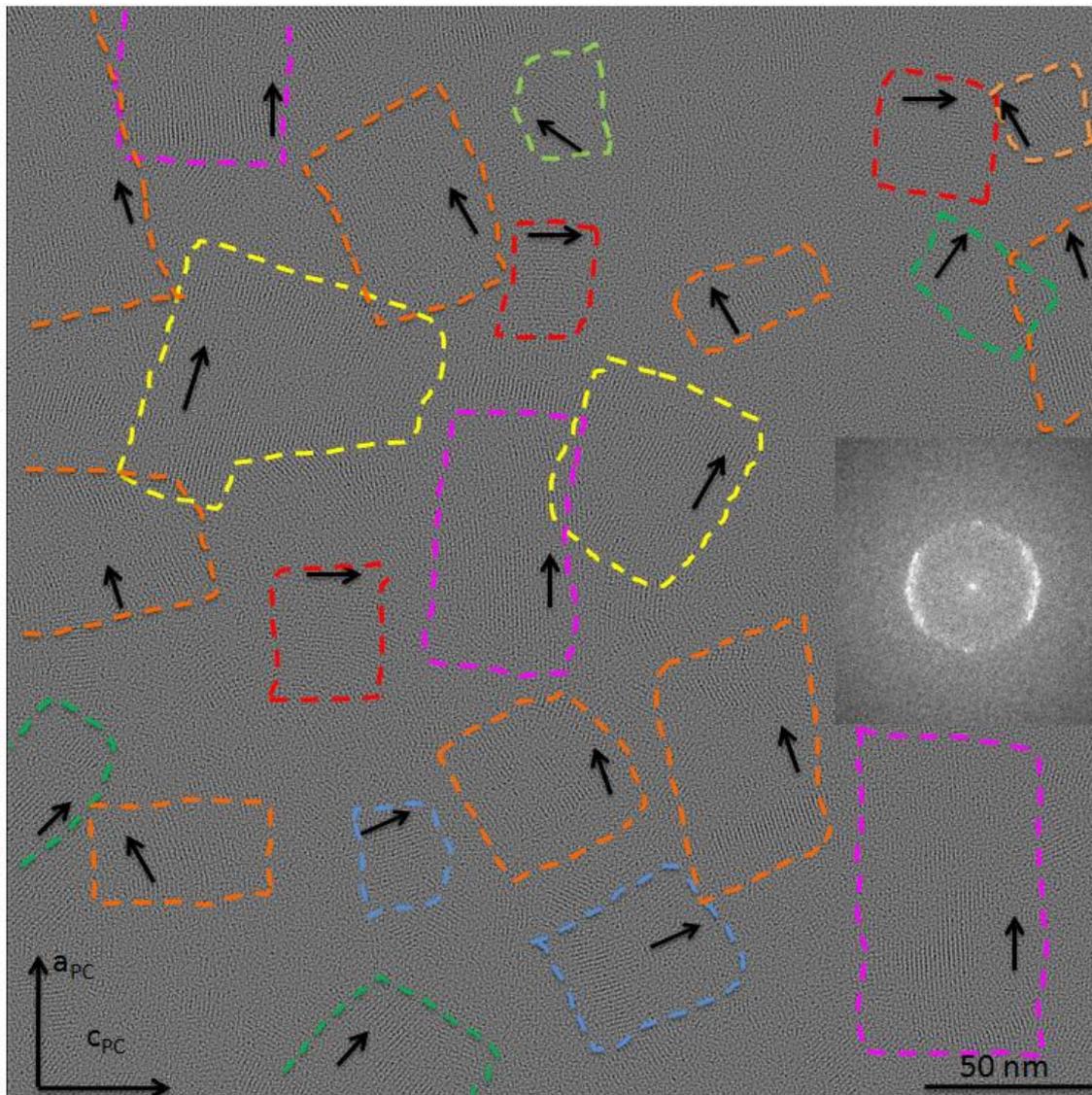


Figure 3-3 : Image de haute résolution d'un film de ZnPc déposé sur un substrat de PC à $T_s = 100^\circ\text{C}$. Les domaines cristallins présentent quatre orientations principales représentées par les traits pointillés de différentes couleurs (rose : $\mathbf{b}_{\text{ZnPc}} // \mathbf{a}_{\text{PC}}$; rouge $\mathbf{b}_{\text{ZnPc}} \perp \mathbf{a}_{\text{PC}}$; jaune et orange : $[010]_{\text{ZnPc}} \cap [100]_{\text{PC}} \cong \pm 25^\circ$; bleu : $[010]_{\text{ZnPc}} \cap [100]_{\text{PC}} \cong \pm 65^\circ$ vert et vert clair : $[010]_{\text{ZnPc}} \cap [100]_{\text{PC}} \cong \pm 45^\circ$). Les flèches indiquent la direction de \mathbf{b}_{ZnPc} de chacun des domaines cristallins.

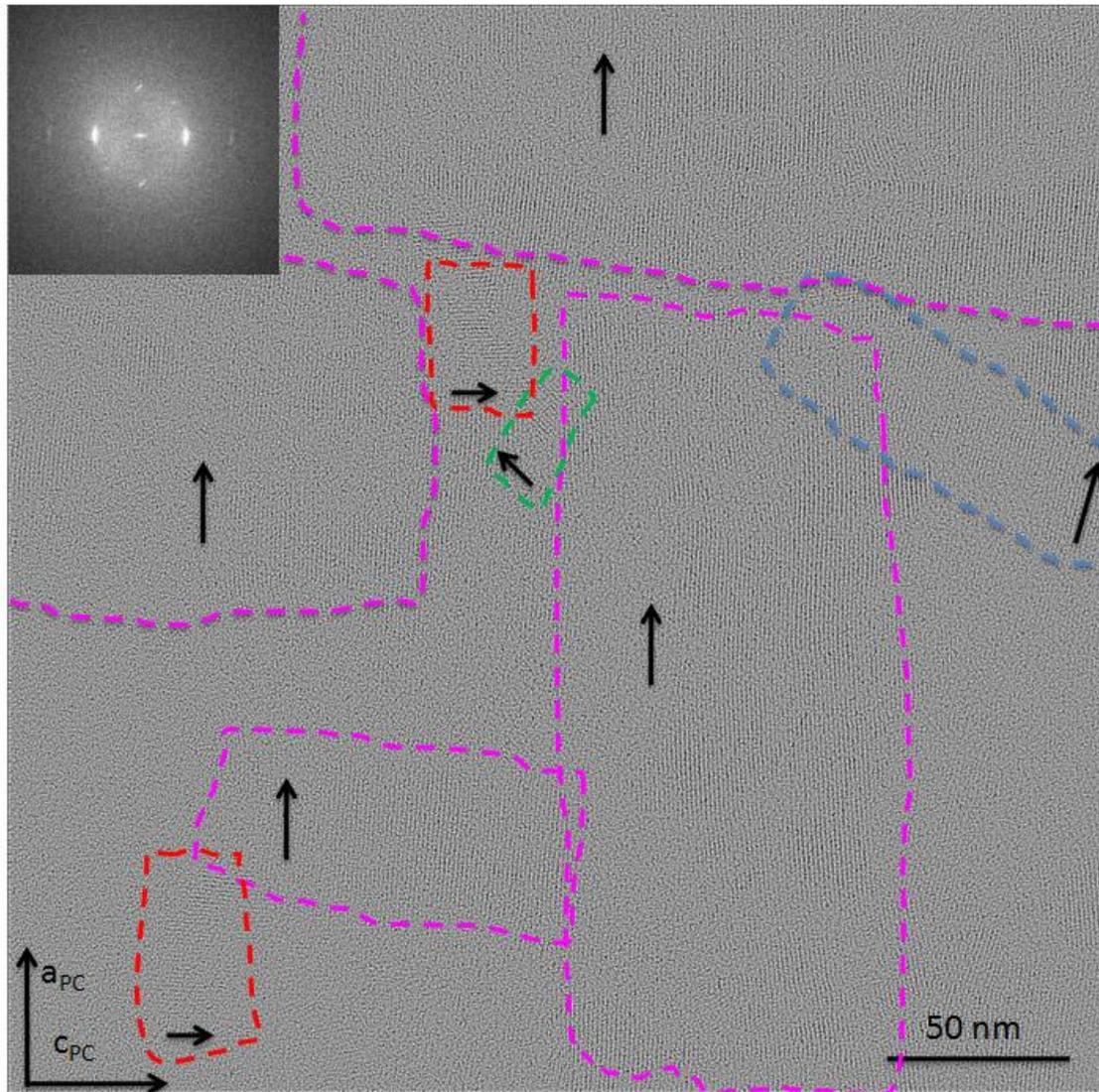


Figure 3-4 : Image de haute résolution d'un film de ZnPc déposé sur un substrat de PC à $T_s = 130^\circ\text{C}$. Les traits pointillés entourent les domaines cristallins en fonction de leur orientation : rose : $\mathbf{b}_{\text{ZnPc}} // \mathbf{a}_{\text{PC}}$; rouge $\mathbf{b}_{\text{ZnPc}} \perp \mathbf{a}_{\text{PC}}$; bleu : $[010]_{\text{ZnPc}} \cap [100]_{\text{PC}} \cong 25^\circ$ et vert : $[010]_{\text{ZnPc}} \cap [100]_{\text{PC}} \cong -45^\circ$. Les flèches indiquent la direction de \mathbf{b}_{ZnPc} pour chaque domaine cristallin.

Ainsi, l'étude de HR-TEM, permet de confirmer que la taille des domaines cristallins de ZnPc augmente avec T_s . Nous avons aussi montré la présence de deux populations principales de cristaux de forme α : la population majoritaire \mathbf{M} telle que $[010]_{\text{ZnPc}} // [100]_{\text{PC}}$ et une population minoritaire \mathbf{m} dont l'orientation dans le plan du substrat est mal définie. Par ailleurs, la population \mathbf{m} diminue aux dépens de la population orientée \mathbf{M} lorsque T_s augmente.

3.3. Impact de l'orientation dans le plan des domaines et du polymorphisme sur l'anisotropie de l'absorption optique

Afin de quantifier l'évolution du degré d'ordre dans le plan des films de ZnPc en fonction de T_s , nous avons calculé le rapport dichroïque R des films de ZnPc défini comme étant le rapport de l'absorbance optique mesurée à 640 nm lorsque la polarisation du faisceau incident est parallèle et perpendiculaire à la direction de brossage du substrat de PC.

La Figure 3-5 représente l'évolution des spectres d'absorption optique des films de ZnPc dans la direction parallèle et perpendiculaire pour $T_s = 33, 100$ et 150°C . A $T_s = 33^\circ\text{C}$, les spectres d'absorption dans la direction parallèle et perpendiculaire sont semblables. Le rapport dichroïque de 1,5 indique qu'il n'y a qu'une très faible orientation de ZnPc dans le plan du film. Lorsque T_s atteint 100°C , on observe une forte anisotropie du spectre d'absorption optique : le maximum d'absorption est observé quand la direction de polarisation est parallèle à la direction de brossage. Le rapport dichroïque obtenu est égal à 4,1. Cette valeur est comparable à celle obtenue pour des films de CuPc déposés sur des substrats de polyimides brossés [19]. Lorsque $T_s = 150^\circ\text{C}$, l'anisotropie du spectre d'absorption optique est moins forte qu'à $T_s = 100^\circ\text{C}$. Le rapport dichroïque est égal à 2.

Chapitre 3 : Influence de T_s sur le polymorphisme et l'orientation de la phtalocyanine de zinc sur un substrat de PC orienté et nanostructuré

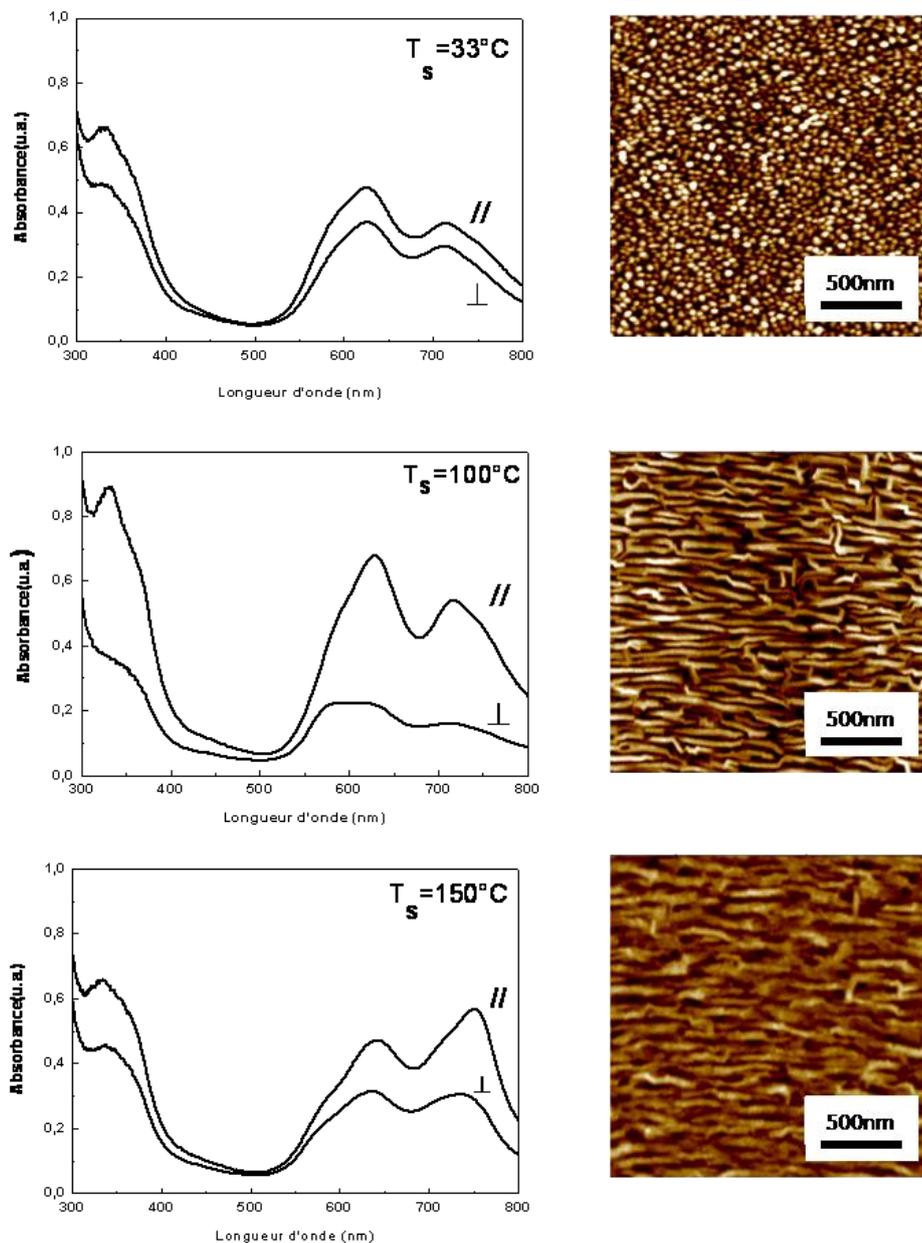


Figure 3-5 : Evolution de l'anisotropie du spectre d'absorption optique d'un film de ZnPc (50 nm) déposé sur un substrat de PC en fonction de T_s . Les spectres notés // et \perp ont été obtenus lorsque la polarisation de l'onde incidente est orientée respectivement parallèlement et perpendiculairement à la direction du broyage. A droite sont représentées les images AFM des films de ZnPc correspondant aux spectres d'absorption optique.

Chapitre 3 : Influence de T_s sur le polymorphisme et l'orientation de la phtalocyanine de zinc sur un substrat de PC orienté et nanostructuré

L'évolution du rapport dichroïque pour $33^\circ\text{C} < T_s < 200^\circ\text{C}$ est représentée dans la Figure 3-6.

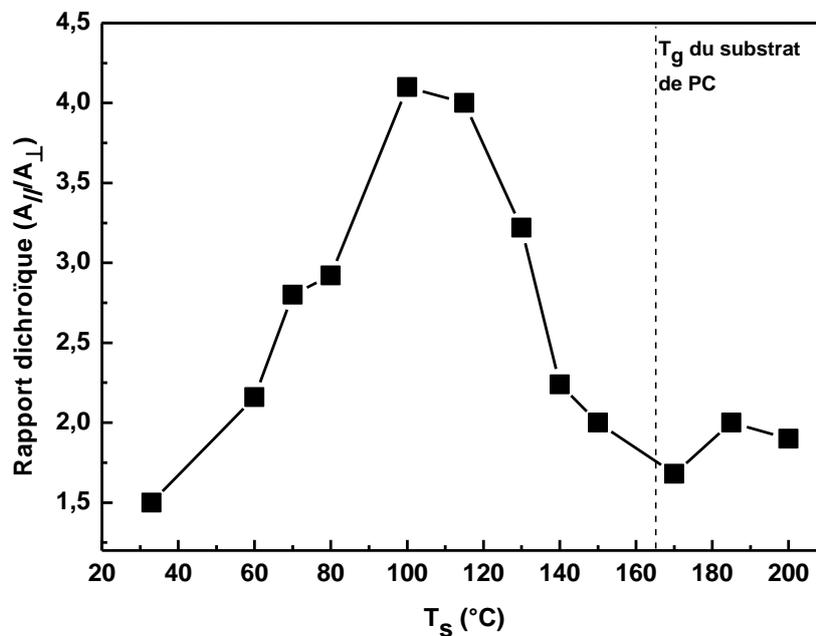


Figure 3-6 : Evolution du rapport dichroïque des films de ZnPc mesuré à $\lambda = 640 \text{ nm}$ en fonction de la température du substrat $33^\circ\text{C} < T_s < 200^\circ\text{C}$.

Pour $33^\circ\text{C} \leq T_s < 115^\circ\text{C}$, le rapport dichroïque passe de 1,5 à 4,2 et indique donc une augmentation de l'orientation des nanocristaux de ZnPc dans le plan des films de ZnPc. Cette observation confirme les résultats portant sur l'étude du degré d'orientation dans le plan pour la forme α par diffraction électronique (cf. section 3.1).

Pour $T_s \geq 115^\circ\text{C}$, le rapport dichroïque diminue et atteint une valeur de 2. Cette valeur est semblable à celle obtenue pour $T_s = 33^\circ\text{C}$. Cela semblerait indiquer une faible orientation des nanocristaux dans les films de ZnPc. Pourtant, les images AFM de la Figure 1-1 et les résultats obtenus par DE (cf. Figure 2-13), ainsi que la haute résolution, indiquent clairement que l'orientation dans le plan des films est importante et tend à augmenter avec T_s .

Chapitre 3 : Influence de T_s sur le polymorphisme et l'orientation de la phtalocyanine de zinc sur un substrat de PC orienté et nanostructuré

Plusieurs raisons pourraient expliquer cette baisse du rapport dichroïque : i) lorsque la température augmente, le substrat de PC peut subir des modifications. En effet, la température de la transition vitreuse du PC est égale à 150°C . Nous avons montré au cours du chapitre 2, que le substrat de PC exposé 2 minutes à une vapeur d'acétone est cristallisé en extrême surface sur une épaisseur de quelques nanomètres. De ce fait, lorsque la température du substrat s'approche de la température de la transition vitreuse du PC, le substrat, qui est faiblement cristallisé, pourrait être affecté par le « recuit » qui a lieu durant l'évaporation sous vide des molécules de phtalocyanine pour des températures supérieures à 130°C . Ainsi, le substrat de PC pourrait, à priori, perdre en partie sa capacité d'orientation pour $T_s > 130^\circ\text{C}$. Pourtant les images d'AFM ainsi que les images de HR-TEM montrent très clairement que les films de ZnPc à haute température sont fortement orientés. De ce fait, il semble qu'une autre explication soit nécessaire pour rendre compte de la baisse du coefficient dichroïque. ii) La baisse du coefficient dichroïque à $T_s > 115^\circ\text{C}$ correspond à l'apparition de la forme β dans les films de ZnPc. Les expériences de diffraction électronique ont montré que les formes α et β coexistent dans les films de ZnPc et que la forme β devient majoritaire lorsque T_s augmente. Ainsi, si le dichroïsme intrinsèque de la forme α était plus fort que celui de la forme β , plus de nanocristaux de forme β entraînent une diminution du coefficient dichroïque. Ceci mériterait d'être confirmé par une étude de dichroïsme de la phase β pure. Ainsi pour $T_s > 130^\circ\text{C}$, Le coefficient dichroïque ne reflèterait plus seulement le degré d'ordre dans le plan des films mais également l'apparition du polymorphe β .

4. Mécanisme d'orientation des nanocristaux de ZnPc sur un substrat de PC orienté et nanostructuré

Les résultats AFM ainsi que les résultats de DE et de HR-TEM ont montré que plusieurs populations de domaines cristallins de Pc avec des orientations différentes par rapport aux lamelles cristallines de PC coexistent : dans la population **M**, les domaines cristallins sont orientés parallèlement aux lamelles de PC, i.e. parallèlement à \mathbf{a}_{PC} . Dans l'autre population, les nanocristaux sont mal orientés par rapport à \mathbf{a}_{PC} (population **m**). La

population **M** devient majoritaire lorsque T_s augmente. Nous allons discuter de l'orientation des nanocristaux de ces deux populations en termes d'épitaxie ainsi qu'en termes de défauts de structure du type macles dans la forme α -II de ZnPc.

4.1. Orientation de la population majoritaire de domaines cristallins

La population **M** représente la population de domaines tels que $\mathbf{b}_{\text{ZnPc}} // \mathbf{a}_{\text{PC}}$. Les molécules planes telles que les phtalocyanines sont connues pour s'empiler parallèlement les unes aux autres et forment ainsi des colonnes moléculaires. L'axe de ces colonnes coïncide avec l'axe \mathbf{b}_{ZnPc} des cristaux de ZnPc.

4.1.1. Orientation des molécules de ZnPc par les sillons atomiques du substrat de PC

4.1.1.1. α -II de ZnPc/PC ($33^\circ\text{C} < T_s < 115^\circ\text{C}$)

Dans la partie 2.3.1.1, le cliché de diffraction typique de la forme α (cf. Figure 2-4), obtenu pour $T_s = 115^\circ\text{C}$, a pu être indexé en considérant un axe de zone [100] pour une structure α – II orthorhombique. Cette orientation correspond à un plan de contact (001) des molécules de ZnPc avec le plan (010) du substrat de PC. Ainsi, la relation d'orientation entre le substrat et les domaines cristallins de la population **M** de nanocristaux de α de ZnPc peut être définie par :

$$[010]_{\alpha\text{-ZnPc}} // [100]_{\text{PC}} \text{ et } (001)_{\alpha\text{-ZnPc}} // (010)_{\text{PC}}$$

Nous avons représenté dans la Figure 4-1 l'interface entre les nanocristaux de ZnPc de la population **M** et le substrat de PC.

Chapitre 3 : Influence de T_s sur le polymorphisme et l'orientation de la phtalocyanine de zinc sur un substrat de PC orienté et nanostructuré

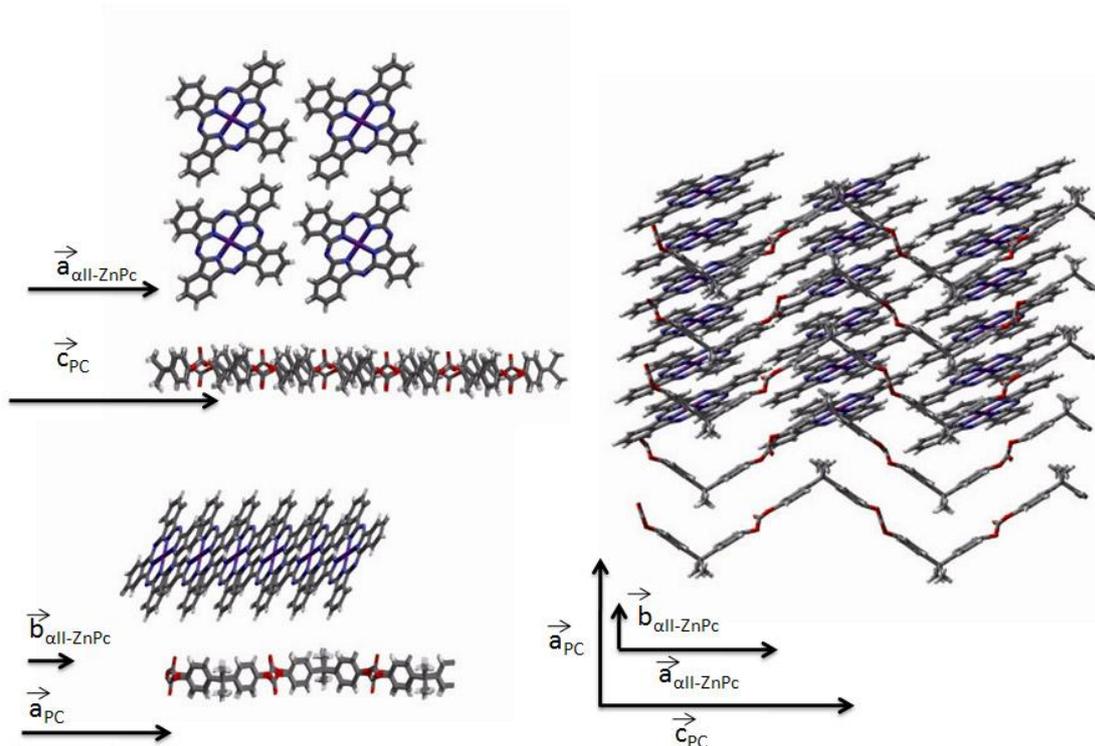


Figure 4-1 : Modèle moléculaire de l'interface entre le plan (010) du substrat de PC et le plan (001) du film de α -ZnPc. L'axe b_{ZnPc} des nanocristaux de ZnPc est orienté parallèlement aux lamelles cristallines a_{PC} .

Les molécules se déposent debout sur le substrat de PC. Cette orientation « debout » indique une faible affinité entre les molécules de ZnPc et le substrat de PC. Cette orientation moléculaire maximise les interactions intermoléculaires des molécules de ZnPc, $E_{\text{ZnPc-ZnPc}}$ (du type $\pi - \pi$) et minimise les interactions entre les molécules de ZnPc et le substrat de PC $E_{\text{ZnPc-PC}}$ [20]. Ce comportement a déjà été observé dans le cas de la croissance de films de pentacène et de tétracène sur des substrats de PTFE [21].

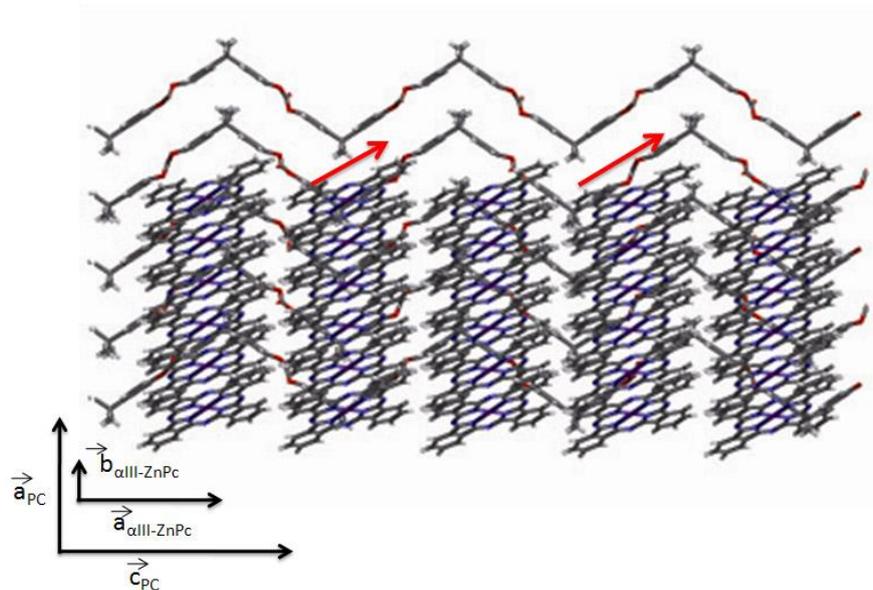


Figure 4-2 : Interface entre les molécules de ZnPc et le substrat de PC. Les flèches rouges indiquent l'orientation des segments en zig-zag des chaînes de PC, direction très proche de l'orientation du plan moléculaire de ZnPc dans les colonnes.

En considérant la maille de surface du PC et de α -ZnPc nous pouvons supposer qu'il existe une relation d'épitaxie dans la direction parallèle aux lamelles de PC selon la relation : $3b_{ZnPc} \approx a_{PC}(7\%)$. Toutefois, dans la direction perpendiculaire à b_{ZnPc} , nous ne pouvons pas mettre en évidence de relation épitaxiale. Par conséquent, un mécanisme d'épitaxie en une dimension semble capable d'expliquer la croissance orientée des phtalocyanines sur le substrat de PC dans la direction des lamelles. Lorsque l'on observe attentivement la Figure 4-2, représentant l'interface entre les molécules de ZnPc et le substrat de PC, nous observons que l'orientation du plan moléculaire de ZnPc dans le plan du substrat de PC est proche de l'orientation des segments en zig-zag des chaînes de PC dans le plan $(\vec{a}, \vec{c})_{PC}$. Ainsi, il semblerait que l'orientation des plans moléculaires de ZnPc puisse être « guidée » par les sillons en « zig-zag » formés par les chaînes de PC. C'est la nano-corrugation à l'échelle moléculaire de la surface de PC i.e. la présence de « sillons » selon la direction des chaînes de PC dans le plan du substrat qui pourrait définir l'orientation du plan moléculaire de ZnPc.

4.1.1.2. β -ZnPc/PC

L'analyse du cliché de diffraction du film de ZnPc à $T_s = 200^\circ\text{C}$, a permis de déterminer les relations cristallographiques entre le substrat de PC et les nanocristaux de β -ZnPc telles que :

$$[010]_{\beta\text{-ZnPc}} // [100]_{\text{PC}} \text{ et } (001)_{\beta\text{-ZnPc}} // (010)_{\text{PC}}$$

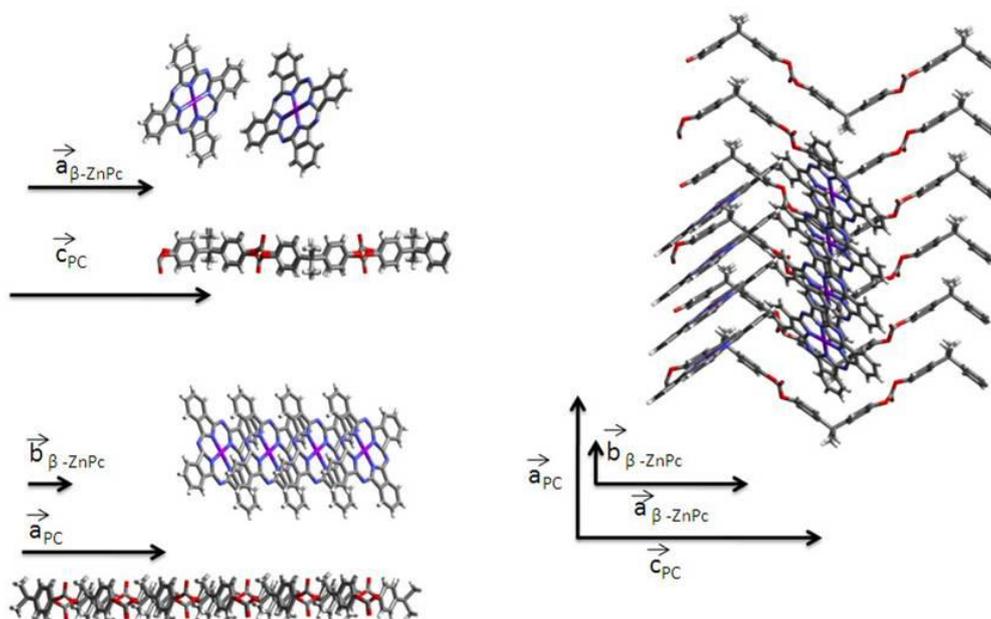


Figure 4-3 : Modèle moléculaire de l'interface entre le plan (010) du substrat de PC et le plan (001) du film de β -ZnPc. L'axe \vec{b}_{ZnPc} des nanocristaux de ZnPc est orienté parallèlement aux lamelles cristallines \vec{a}_{PC} .

En comparant les paramètres de maille de β -ZnPc et du PC aucune relation simple d'épitaxie 1d ou 2d ne peut être trouvée. Comme pour les domaines cristallins de la forme α , on s'aperçoit que pour une fraction des molécules de ZnPc, le plan moléculaire de ZnPc est orienté parallèlement aux segments en zig-zag des chaînes de PC dans le plan $(\vec{a}, \vec{c})_{\text{PC}}$. Toutefois, contrairement à l'interface α -ZnPc/PC, l'interface β -ZnPc/PC implique une alternance de l'inclinaison des molécules dans les colonnes. En effet, la forme β de ZnPc est constituée d'une alternance de colonnes de ZnPc pour lesquelles le plan moléculaire est

tourné de $+25,6^\circ$ et de $-25,6^\circ$ par rapport à l'axe \mathbf{b} de la colonne. L'inclinaison alternée du plan moléculaire dans les colonnes permet de suivre d'autant mieux la périodicité des segments en zig-zag des chaînes de PC. Il semble donc à nouveau que les molécules de ZnPc soient « guidées » par la géométrie des sillons à l'échelle atomique de la surface cristalline du PC.

4.1.2. *Orientation des molécules de ZnPc par les sillons géométriques du substrat de PC*

On observe parmi la population \mathbf{M} de nanocristaux de ZnPc une légère distribution d'orientation de l'axe \mathbf{b}_{ZnPc} des nanocristaux de ZnPc par rapport à l'axe \mathbf{a}_{pc} du substrat de PC. Nous avons représenté dans la Figure 4-4, la distribution d'orientation dans le plan du grand axe des nanocristaux de ZnPc par rapport à la direction moyenne des lamelles cristallines de PC (\mathbf{a}_{pc}), obtenue sur une image d'AFM d'un film de ZnPc déposé à $T_s = 100^\circ\text{C}$. La distribution d'orientation est relativement large : typiquement, la demi-largeur à mi-hauteur est de l'ordre de 10 degrés. Cette distribution d'orientation est sans doute liée à la distribution d'orientation des lamelles cristallines du substrat de PC. En effet, au cours du chapitre 2, nous avons mis en évidence une distribution d'orientation des lamelles cristallines de PC dans le plan du film (largeur à mi-hauteur du profil d'intensité de la réflexion (202) de l'ordre de 10°). Cette désorientation résulte de la distribution initiale des chaînes de PC autour de la direction de brossage et subsiste après la cristallisation en vapeur d'acétone. Ainsi, cette observation suggère que l'orientation des lamelles cristallines du substrat de PC joue également un rôle dans le mécanisme d'orientation des molécules de ZnPc.

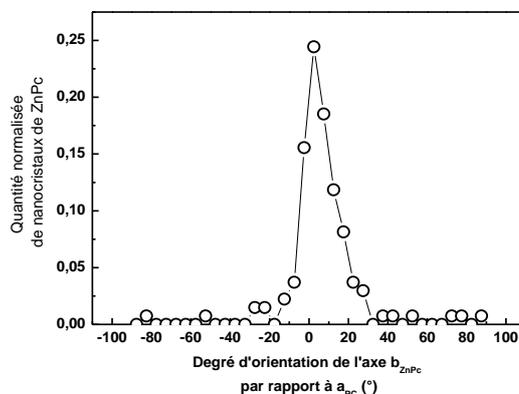


Figure 4-4 : Distribution d'orientation de l'axe b_{ZnPc} des nanocristaux de ZnPc par rapport à la direction des lamelles cristallines du substrat de PC (a_{PC}).

4.1.3. Orientation des nanocristaux de ZnPc par le substrat orienté et nanostructuré de PC

L'orientation des molécules de ZnPc de la forme α -III et de la forme β sur le substrat peut donc s'expliquer par la présence de sillons à l'échelle atomique sur le substrat de PC. Ces sillons reproduisent la structure en zig-zag des chaînes et induisent une orientation préférentielle du plan moléculaire. Ce type d'orientation des molécules par les chaînes polymères du substrat a été également discuté par Tanaka et Ishitobi [22] sur un substrat de PTFE. Dans ce cas, les sillons « atomiques » formés entre les chaînes de PTFE permettent d'orienter des molécules de colorants organiques linéaires déposées par évaporation. De même, Jiang et al.[23] ont étudié la cristallisation du PTH (perlylo-[1,12-b,c,d]thiophène) évaporé sur un substrat de PE (polyéthylène) fortement orienté. Ils ont montré que la majorité des cristaux s'orientent dans la direction des chaînes du PE, et que seulement quelques nanocristaux sont orientés. La première orientation a pour origine une croissance par épitaxie 2d, alors que l'orientation à 90° par rapport aux chaînes de PE résulte d'une concordance intermoléculaire à une dimension entre le substrat et le film.

Chapitre 3 : Influence de T_s sur le polymorphisme et l'orientation de la phtalocyanine de zinc sur un substrat de PC orienté et nanostructuré

Cependant, au cours de notre étude sur la croissance orientée des nanocristaux de ZnPc sur des substrats de PC orienté et nanostructuré, nous avons montré que la population **M** des nanocristaux de ZnPc s'oriente parallèlement à la direction des lamelles cristallines, i.e. perpendiculairement aux chaînes de PC. Dans notre cas, le substrat de PC présente également une nano-corrugation liée à l'alternance de lamelles cristallines et de zones amorphes. Yang et al.[24] ont montré l'existence d'un mécanisme d'orientation de molécules de phtalocyanine par les sillons géométriques du substrat de paraseixiphényle (p-6P). Le substrat de p-6P est une surface composée de sillons géométriques formés par les atomes proéminents d'hydrogène de p-6P. Ces sillons ont deux orientations privilégiées. La diffusion des molécules est privilégiée à l'intérieur de ces sillons et ainsi des nanocristaux de Pc s'orientent préférentiellement dans ces deux directions, malgré l'absence de relation d'épitaxie. On retrouve une situation similaire dans le cas des dépôts de ZnPc/PC.

Ainsi au cours de la croissance de molécules de ZnPc sur un substrat de PC : les chaînes de PC permettent l'orientation préférentielle du plan moléculaire de ZnPc dans le plan du substrat et l'empilement des molécules en colonne est guidé par les lamelles cristallines du substrat de PC. Ces deux mécanismes contribuent à la formation de nanocristaux dans la direction parallèle aux lamelles cristallines de PC.

4.2. Orientation de la population minoritaire des domaines cristallins

Tout comme sur le substrat de PE [23], on observe l'existence d'une population minoritaire **m** de domaines dont l'orientation dans le plan diffère de la population **M**. La population **m** regroupe les domaines cristallins dont l'axe \mathbf{b}_{ZnPc} est désorienté par rapport à l'axe \mathbf{a}_{PC} . Les images de HR-TEM ont montré que certaines orientations sont privilégiées dans le plan du film, telles que 90° , $\pm 25^\circ$, $\pm 45^\circ$ ou encore $\pm 70^\circ$ par rapport à l'axe \mathbf{a}_{PC} . L'orientation à 90° peut être expliquée par une relation d'épitaxie à 2d, alors que les autres orientations proviennent de défauts de structure du type macle.

4.2.1. Orientation à 90°

La population **m** orientée à 90° représente les domaines cristallins dont l'axe \mathbf{b}_{ZnPc} des cristaux de ZnPc est parallèle aux chaînes de PC, c'est-à-dire parallèle à \mathbf{c}_{pc} . Ainsi, la relation cristallographique observée entre le substrat et les domaines cristallins de la population **m** de nanocristaux de ZnPc peut être définie par :

$$[010]_{\alpha\text{-ZnPc}} // [001]_{\text{PC}} \text{ et } (001)_{\alpha\text{-ZnPc}} // (010)_{\text{PC}}$$

Nous avons représenté dans la Figure 4-5 l'interface entre les molécules de ZnPc de la population **m** et le substrat de PC : l'axe \mathbf{b}_{ZnPc} d'empilement des molécules de ZnPc est parallèle aux chaînes de PC.

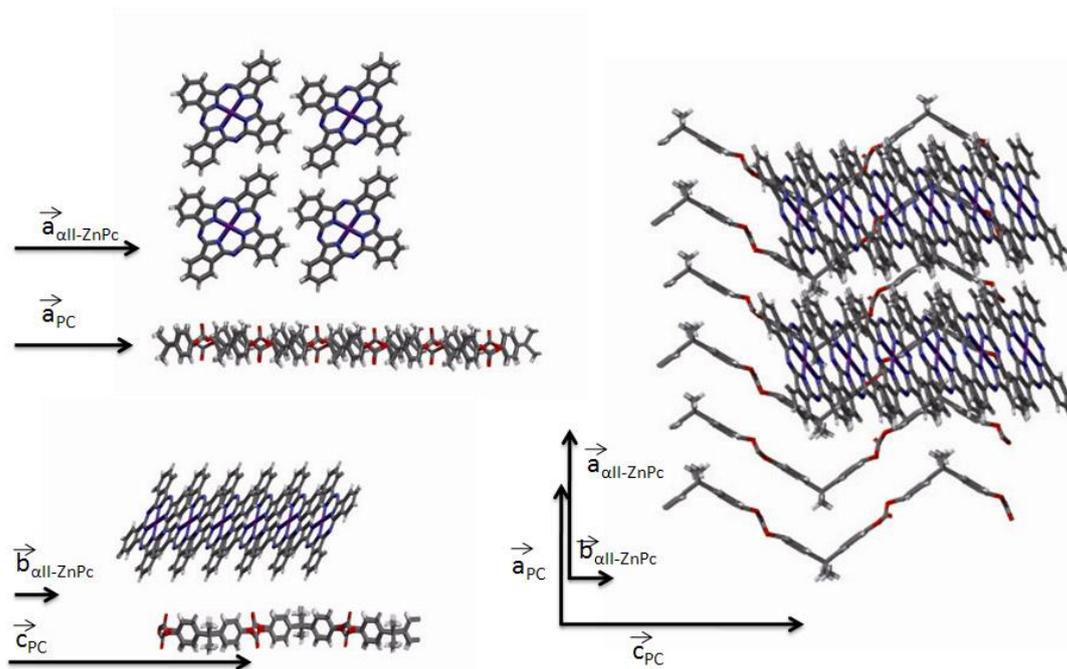


Figure 4-5 : Modèle moléculaire de l'interface entre le plan (010) du substrat de PC et le plan (001) du film de α -ZnPc. L'axe \mathbf{b}_{ZnPc} des nanocristaux de ZnPc est orienté parallèlement aux chaînes de PC, \mathbf{c}_{PC} .

Chapitre 3 : Influence de T_s sur le polymorphisme et l'orientation de la phtalocyanine de zinc sur un substrat de PC orienté et nanostructuré

Selon l'orientation surface ZnPc/ substrat PC, nous pouvons faire l'hypothèse de relations d'épitaxie en 2d dans la direction parallèle aux chaînes de PC et dans la direction perpendiculaire : $5b_{ZnPc} \approx c_{PC}$ (8%) et $a_{ZnPc} \approx a_{PC}$ (5%)

Ainsi, un mécanisme d'épitaxie en 2d pourrait être capable d'expliquer la croissance orientée de ZnPc sur le substrat de PC dans la direction des lamelles de PC. Cependant dans la direction des chaînes de PC, malgré une bonne concordance (5%) entre les paramètres b_{ZnPc} et c_{PC} , de nombreuses molécules de ZnPc se trouvent en position défavorable par rapport au substrat. De ce fait, nous pensons qu'un mécanisme d'épitaxie 2d est peu probable.

4.2.2. Autres orientations

La Figure 4-6 représente une image de HR-TEM d'un film de PC à $T_s = 100^\circ\text{C}$ sur laquelle une des orientations des nanocristaux constituant la population **m** est visible. En regardant de près ces défauts, on s'aperçoit que les domaines dont les colonnes sont orientées parallèlement soit à \mathbf{a}_{PC} ou bien à \mathbf{c}_{PC} bifurquent et induisent la formation des domaines orientés soit à $\pm 25^\circ$, à $\pm 45^\circ$, à $\pm 65^\circ$ ou encore à $\pm 55^\circ$ par rapport à \mathbf{a}_{PC} . Ce type de bifurcation a aussi été observé dans les images d'AFM de la Figure 1-1. Ainsi, la Figure 4-6 montre un nanocristal de α -ZnPc composé de deux séquences dont les empilements colonnaires font un angle de $\approx 55^\circ$ entre eux. L'existence de directions privilégiées de bifurcation de l'axe \mathbf{b}_{ZnPc} dans le plan des films suggère que ces directions peuvent correspondre à des directions cristallographiques particulières, i.e. l'existence de macles dans les cristaux. Il est en effet possible de rendre compte de la population de cristaux orientée à $+55^\circ$ par rapport à \mathbf{a}_{PC} par l'existence de défauts de structure dans l'empilement colonnaire de α -ZnPc.

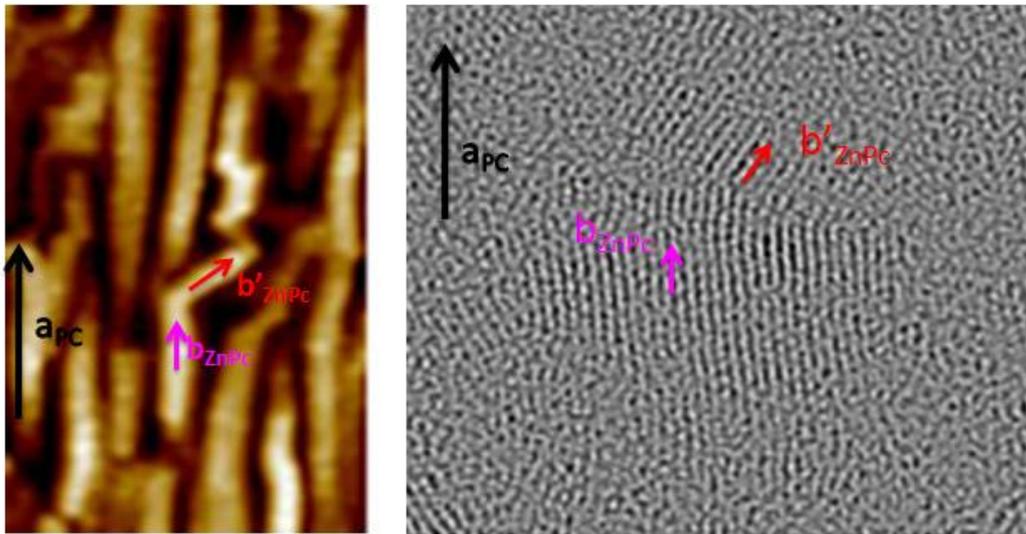


Figure 4-6 : (à gauche) Image de topographie AFM et (à droite) de HR-TEM d'un défaut de structure du type macle d'un domaine de α_{III} – ZnPc.

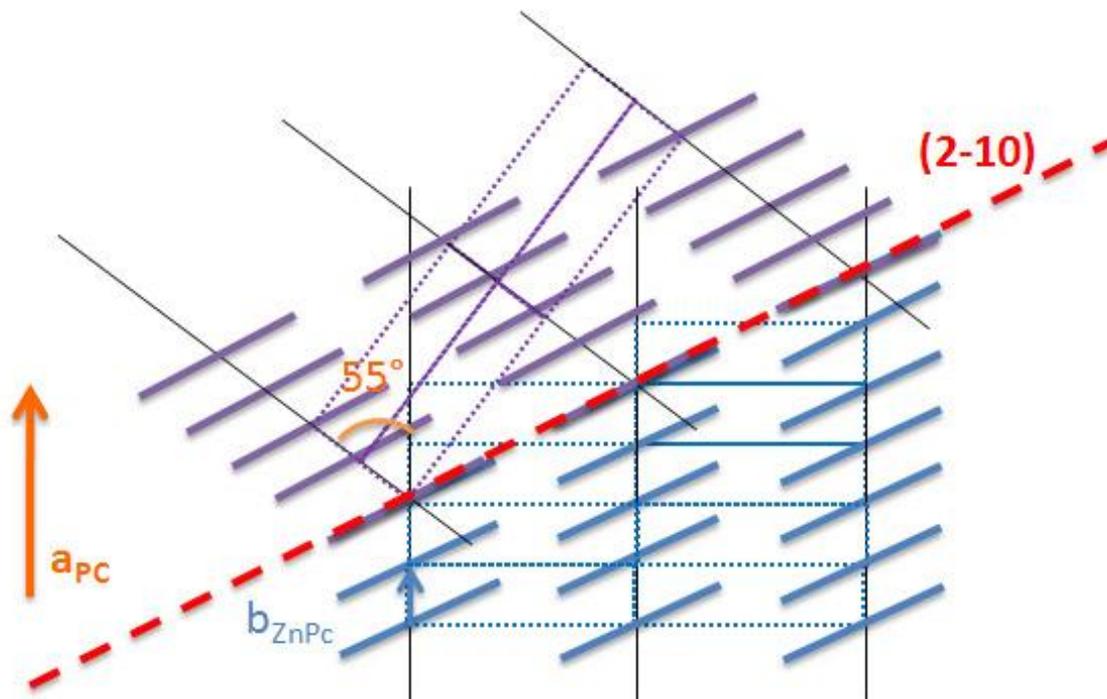


Figure 4-7 : Représentation d'un domaine de ZnPc dont l'axe b_{ZnPc} des colonnes est orienté parallèlement à a_{PC} du PC dû à un défaut de structure par le plan de macle (2-10) induit la formation d'un domaine orienté avec b'_{ZnPc} à 55° par rapport à a_{PC} .

Chapitre 3 : Influence de T_s sur le polymorphisme et l'orientation de la phtalocyanine de zinc sur un substrat de PC orienté et nanostructuré

Les interactions intermoléculaires entre deux molécules appartenant à une même colonne sont plus importantes que les interactions entre molécules appartenant à des colonnes voisines. Si on considère la maille de surface de α -ZnPc, on observe que le plan moléculaire de ZnPc est proche du plan cristallographique (2 -1 0). Ce plan peut devenir un plan de macle. Il transforme un empilement colonnaire A en empilement B, orienté à 55° de A.

5. Description générale de la croissance des nanocristaux sur le PC : anisotropie de diffusion

L'ensemble des résultats présentés ci-dessus, met en évidence la croissance orientée des nanocristaux de ZnPc sur le substrat de PC orienté et nanostructuré. Il apparaît que la température du substrat joue un rôle crucial, à la fois sur la morphologie des nanocristaux (taille et densité des nanocristaux) et sur la structure des films de ZnPc (transformation de la phase α ($33^\circ\text{C} \leq T_s \leq 130^\circ\text{C}$) à la phase β ($T_s > 130^\circ\text{C}$)). Les principales caractéristiques des films de ZnPc en fonction de la température du substrat mis en évidence par AFM, DE et HR-TEM sont résumées dans le Tableau 15.

	Structure cristalline	AFM	DE	HR-TEM	FFT (population)
		Orientation du grand axe des nanocristaux	Principales orientations des domaines cristallins par rapport à \mathbf{a}_{PC}		
$T_s = 33^\circ\text{C}$	Forme α	Pas d'orientation particulière	// $\pm 65^\circ$	–	–

Chapitre 3 : Influence de T_s sur le polymorphisme et l'orientation de la phtalocyanine de zinc sur un substrat de PC orienté et nanostructuré

T_s = 60°C		2 populations :		//	Dominante
		// \mathbf{a}_{PC}	//	⊥	
		±65°		±65°	
		±45°		±45°	
T_s = 100°C				//	Très forte
		// \mathbf{a}_{PC}	//	⊥	Moyenne
				±45°	Moyenne
				±65°	Absente
T_s = 130°C		// \mathbf{a}_{PC}	//	//	Très forte
T_s = 170°C	Forme α	// \mathbf{a}_{PC}	//	//	Très forte
	Forme β	// \mathbf{a}_{PC}	//	//	Très forte

Tableau 15 : Récapitulatif de la structure des domaines cristallins observée en fonction de T_s et des différentes orientations du long axe des nanocristaux et des domaines cristallins observées en fonction de T_s par les différentes techniques expérimentales.

Nous allons désormais essayer de comprendre les mécanismes mis en jeu au cours de la croissance des nanocristaux de ZnPc sur les substrats de PC pour les différentes températures de substrat.

Chapitre 3 : Influence de T_s sur le polymorphisme et l'orientation de la phtalocyanine de zinc sur un substrat de PC orienté et nanostructuré

Les mécanismes de croissance de cristaux orientés sur divers substrats orientés sont étudiés depuis déjà plusieurs années. Un grand nombre de ces travaux est basé sur l'étude de l'orientation de molécules sur des substrats polymères orientés de PTFE [22, 25, 26]. Ces études ont montré que la nucléation et la croissance orientée de nanocristaux est directement liée à la structure des substrats à l'échelle moléculaire et à l'échelle nanoscopique. Deux mécanismes peuvent se produire : l'épitaxie et/ou la grapho-épitaxie. L'épitaxie nécessite une concordance, à une ou à deux dimensions, entre la maille cristalline du substrat et celle du matériau déposé. Ce mécanisme implique généralement une affinité spécifique entre les molécules déposées et le substrat en terme d'interactions, et ce à l'échelle des molécules. Des mécanismes d'épitaxie 1d ou 2d ont été mis en évidence au cours de la croissance d'un film de polypropylène [27] ou de sexithiophène sur un substrat de PTFE [28]. La grapho-épitaxie, quant à elle, se réfère à l'utilisation d'une surface structurée: la topographie du substrat (présence de marches, de sillons, ...) permet l'orientation des cristaux, indépendamment de la structure moléculaire du substrat qui peut être cristallin ou amorphe. Ce mécanisme est observé par exemple au cours de la croissance d'un film de poly(diacétylène) sur un substrat de PTFE [29]. Ces deux mécanismes de croissance, l'épitaxie et la grapho-épitaxie peuvent être tous les deux mis en jeu au cours de la croissance de cristaux sur un substrat orienté.

A température ambiante, les nanocristaux observés par AFM ne montrent aucune orientation particulière, leur morphologie est approximativement hémisphérique. La distance moyenne entre domaines voisins, λ_{PPV} , est de l'ordre de 30 nm. Cette dimension est comparable à la périodicité du substrat de PC. Cela signifie que les molécules arrivant à la surface du PC sont intégrées dans un îlot après avoir diffusées en surface sur une distance de l'ordre de λ_{PPV} (distance entre plus proches voisins): $\lambda_D \cong \lambda_{PPV}$. A cette température, la longueur de diffusion des molécules est semblable à la périodicité du substrat de PC, λ_{PC} ($\lambda_{PC} = 20nm$). Ainsi, au cours de la diffusion des molécules de ZnPc sur la surface, ces dernières ne peuvent pas « percevoir » l'anisotropie de la surface nanostructurée de PC (nano-corrugation associée à l'alternance entre zones amorphes et lamelles cristallines) avant d'être capturées par un îlot. A cette température, le cliché de DE indique que les domaines cristallins composant les nanocristaux de ZnPc sont de la forme α et qu'ils s'orientent selon trois

Chapitre 3 : Influence de T_s sur le polymorphisme et l'orientation de la phtalocyanine de zinc sur un substrat de PC orienté et nanostructuré

directions privilégiées : parallèlement aux lamelles cristallines et à $\pm 25^\circ$ par rapport à \mathbf{a}_{PC} . La présence de la diffraction de domaines cristallins orientés à $\pm 25^\circ$ par rapport à \mathbf{a}_{PC} dans le cliché de DE indique que cette population de domaines cristallins est représentative dans le film de ZnPc. Comme nous l'avons discuté précédemment, cette orientation particulière peut s'expliquer grâce à des défauts dans l'empilement colonnaires des molécules. A température ambiante, les molécules n'ont pas suffisamment d'énergie pour pouvoir s'orienter de façon optimale les unes par rapport aux autres, de ce fait de nombreux défauts d'empilements se créent dans la structure des domaines cristallins et induisent donc la formation de ces nombreux domaines orientés à $\pm 25^\circ$ par rapport à \mathbf{a}_{PC} .

A $80^\circ C \geq T_s \geq 60^\circ C$, deux populations de nanocristaux de ZnPc coexistent dont la direction de croissance rapide dans le plan du substrat est soit parallèle aux lamelles cristallines de PC soit désorientée par rapport aux lamelles de PC. La densité surfacique de nanocristaux est réduite. Dans ce domaine de température, la longueur de diffusion λ_D des molécules de ZnPc sur le substrat devient supérieure à λ_{PC} . Lors de la diffusion, les molécules deviennent sensibles à l'anisotropie de la surface du substrat de PC ; la diffusion doit se faire de manière plus facile dans la direction parallèle générée par les lamelles cristallines. Les nanocristaux de ZnPc ont la même structure (phase α), et le même plan de contact (001). La population majoritaire \mathbf{M} (celle observée par DE) est la population dont les domaines cristallins sont orientés avec $\mathbf{b}_{ZnPc} // \mathbf{a}_{PC}$. Comme nous l'avons vu dans la section 4.1, on peut aussi expliquer l'orientation des molécules de ZnPc sur le substrat de PC par la présence de sillons à l'échelle atomique. Ces sillons reproduisent la structure en zig-zag des chaînes et induisent une orientation préférentielle du plan moléculaire de ZnPc. Bien que la direction des chaînes de PC ne soit pas la direction de diffusion préférentielle, certaines molécules de ZnPc diffusent dans cette direction, qui est une autre direction préférentielle du substrat de PC et forment de cette manière les domaines orientés à 90° par rapport à \mathbf{a}_{PC} . Les autres domaines cristallins composant la population \mathbf{m} résultent de défauts de structure. L'étude statistique des clichés de HR-TEM montre que les différentes populations sont présentes dans le film en proportions plus ou moins égales.

Chapitre 3 : Influence de T_s sur le polymorphisme et l'orientation de la phtalocyanine de zinc sur un substrat de PC orienté et nanostructuré

$115^\circ\text{C} \geq T_s \geq 80^\circ\text{C}$: En augmentant la température du substrat, presque tous les nanocristaux sont orientés parallèlement aux lamelles cristallines du substrat. La structure cristalline α est prédominante. La longueur de diffusion λ_D des molécules sur le substrat augmente avec T_s ; les molécules diffusent de plus en plus loin dans la direction de diffusion facile, i.e. parallèlement aux lamelles cristallines de PC. De plus, étant donné que le déplacement moyen des molécules augmente, la probabilité que ces molécules s'incorporent à un îlot déjà existant devient beaucoup plus importante comparée à la probabilité que de nouveaux îlots soient créés, ce qui explique la baisse de la densité surfacique de domaines. On forme ainsi des nanocristaux, orientés parallèlement aux lamelles cristallines, qui sont de plus en plus longs lorsque T_s augmente. La majorité des domaines cristallins composant le film de ZnPc est orientée tels que $\mathbf{b}_{\text{ZnPc}} // \mathbf{a}_{\text{PC}}$ (les réflexions dans le cliché de DE deviennent plus fines et plus intenses par rapport à $T_s = 60^\circ\text{C}$). On comprend aisément que la population \mathbf{M} de domaines cristallins sera favorisée, car la direction de croissance rapide (selon \mathbf{b}_{ZnPc}) se fait parallèlement aux lamelles de PC, i.e. à priori dans la direction de diffusion facile des molécules sur la surface. En revanche, la croissance de la population \mathbf{m} orienté à 90° par rapport à \mathbf{a}_{PC} est entravée par la nano-corrugation de la surface nanostructurée. Ainsi, une différence de cinétique de croissance entre les deux populations induite par l'anisotropie de la surface, peut rendre compte de la prédominance de la croissance des domaines cristallins de la population \mathbf{M} sur la population \mathbf{m} orientée à 90° . Les autres orientations composant la population \mathbf{m} continuent à disparaître progressivement étant donné que les molécules ont suffisamment d'énergie pour pouvoir se réorganiser et donc limiter le nombre de défauts d'empilement. En fait, l'attachement d'une molécule n'est plus strictement « irréversible », mais une certaine réorganisation des molécules dans un îlot est possible grâce à une température du substrat suffisamment élevée, ce qui permet de réduire le taux de défauts d'empilement.

$200^\circ\text{C} \geq T_s \geq 115^\circ\text{C}$: Dans ce domaine de température, la morphologie des nanocristaux de ZnPc change autour de $T_s = 110^\circ\text{C}$: la longueur et la largeur moyenne des nanocristaux augmentent fortement. Cette transition morphologique correspond à l'apparition du polymorphe β de la phtalocyanine dans le film de ZnPc. Tous les nanocristaux aussi bien

Chapitre 3 : Influence de T_s sur le polymorphisme et l'orientation de la phtalocyanine de zinc sur un substrat de PC orienté et nanostructuré

de la forme α que de la forme β sont orientés parallèlement aux lamelles cristallines du PC. Les deux populations de domaines cristallins coexistent : la population de la phase α dont l'orientation est définie par $[010]_{\alpha\text{-ZnPc}} // [100]_{\text{PC}}$ et $(100)_{\alpha\text{-ZnPc}} // (010)_{\text{PC}}$ et la population dans la phase β , dont l'orientation est définie par : $[010]_{\beta\text{-ZnPc}} // [100]_{\text{PC}}$ et $(001)_{\beta\text{-ZnPc}} // (010)_{\text{PC}}$. En HR-TEM, on observe essentiellement des domaines orientés dans la direction parallèle à \mathbf{a}_{PC} . Lorsque T_s augmente, les nanocristaux atteignent progressivement une taille critique pour laquelle s'opère une transformation spontanée de la structure cristalline α vers la structure β , d'où l'apparition de cette nouvelle structure.

6. Conclusion

Au cours de ce chapitre nous avons pu mettre en avant l'influence de T_s sur le polymorphisme et l'orientation des molécules de phtalocyanine de zinc dans les films déposés sur un substrat de PC orienté et nanostructuré. Les principaux résultats obtenus sont résumés dans le schéma de la Figure 6-1. Nous avons montré l'influence de T_s sur :

- la morphologie de la surface des films de ZnPc : les nanocristaux de ZnPc de forme hémisphérique à température ambiante s'allongent dans la direction des lamelles cristallines lorsque T_s augmente. L'évolution de la largeur et de la longueur moyenne de ces nanocristaux ne se fait pas de façon continue mais présente une transition morphologique à $T_s = 115^\circ\text{C}$, correspondant à l'apparition de la forme β dans les films de ZnPc ;
- le polymorphisme dans les films de ZnPc : pour des températures supérieures à 115°C , nous observons l'apparition d'un nouveau polymorphe de la ZnPc. Nous avons montré que la phase α et la phase β coexistent dans les films pour $115^\circ\text{C} < T_s < 200^\circ\text{C}$;
- les domaines cristallins les plus grands et les mieux orientés sont obtenus pour des films préparés à $T_s = 115^\circ\text{C}$;

Chapitre 3 : Influence de T_s sur le polymorphisme et l'orientation de la phtalocyanine de zinc sur un substrat de PC orienté et nanostructuré

- l'ordre dans le plan du film de ZnPc augmente lorsque la température du substrat augmente : à température ambiante, les domaines cristallins montrent trois orientations principales, seule l'orientation parallèle aux lamelles cristallines de PC subsiste à haute température ;
- la croissance orientée de ces nanocristaux dans les directions privilégiées peut être comprise en termes de i) diffusion anisotrope des molécules de ZnPc induite par une nano-corrugation de la surface semi-cristalline du PC et ii) l'existence de sillons à l'échelle atomique associés à la structure en zig-zag des chaînes de PC et qui contribuent à l'orientation du plan de la molécule de ZnPc et de ce fait la direction de croissance des colonnes de ZnPc dans le plan du substrat.

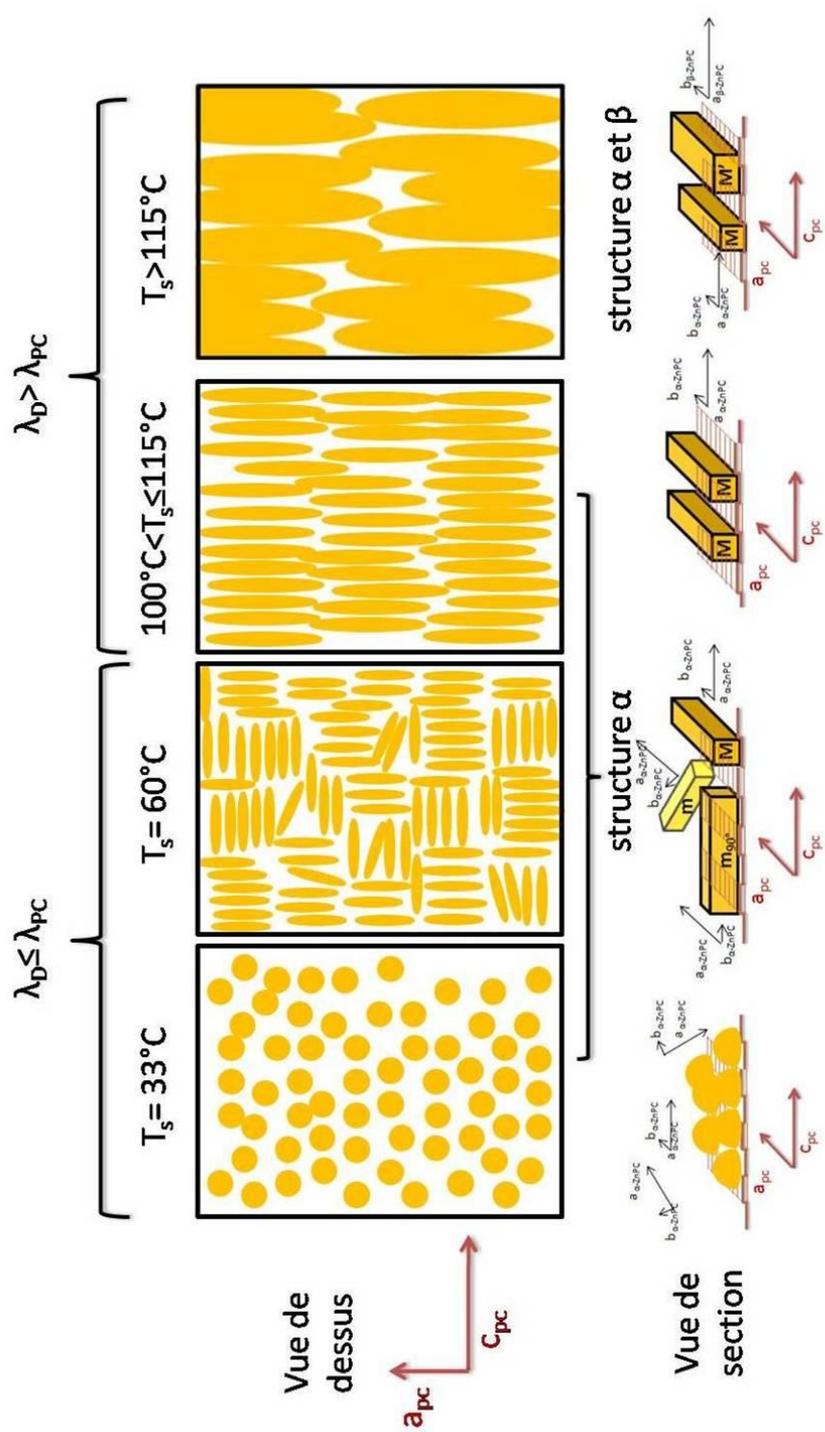


Figure 6-1 : Schéma représentant l'évolution de la morphologie, de la structure et de l'orientation dans le plan des films de ZnPc déposés sur un substrat de PC orienté et nanostructuré en fonction de la température du substrat (T_s). T_s joue un rôle sur la longueur de diffusion (λ_D) des molécules de ZnPc par rapport à la périodicité du substrat de PC (λ_{PC}). (en haut) vue de dessus de la surface montrant la transition morphologique des films de ZnPc : les nanocristaux hémisphériques évoluent vers une forme de nanocristaux allongés et orientés dans la direction perpendiculaire au broyage R. (au milieu) évolution de la structure des films de ZnPc : forme α pour $33^\circ\text{C} < T_s \leq 115^\circ\text{C}$ et coexistence de la forme α et β pour $115^\circ\text{C} < T_s < 200^\circ\text{C}$. (en bas) vue en section de la croissance orientée de nanocristaux de ZnPc déposés sur un substrat orienté et nanostructuré de PC. Deux orientations des nanocristaux de ZnPc sont observées : population M dont l'axe b_{ZnPc} est mal orienté par rapport à a_{PC} .

Références

1. Ashida, M., N. Uyeda, and E. Suito, *Thermal transformation of vacuum-condensed thin films of copper-phthalocyanine*. Journal of crystal growth 1971. 8(1): p. 45-56.
2. Uyeda, N., M. Ashida, and E. Suito, *Orientation Overgrowth of Condensed Polycyclic Aromatic Compounds Vacuum-Evaporated onto Cleaved Face of Mica*. Journal of Applied Physics, 1965. 36: p. 1453.
3. Bao, Z.N., A.J. Lovinger, and A. Dodabalapur, *Highly ordered vacuum-deposited thin films of metallophthalocyanines and their applications in field-effect transistors*. Advanced Materials, 1997. 9(1): p. 42-44.
4. Klapper, H., et al., *Organics crystals I*. Springer Verlag, ed. H.C. Freyhardt and G. Müller. 1991, Berlin.
5. Hassan, A.K. and R.D. Gould, *Structural studies of thermally evaporated thin films of copper phthalocyanine*. Physica Status Solidi(A), 1992. 132(1): p.91-101.
6. Shihub, S.I. and R.D. Gould, *Structure and Phase-Change Phenomena in Evaporated Thin-Films of Cobalt Phthalocyanine*. Physica Status Solidi a-Applied Research, 1993. 139(1): p. 129-138.
7. Suito, E. and N. Uyeda, *Kolloide und natürliche Makromoleküle*. Kolloid-Zeitschrift & zeitschrift für polymere, 1963. 193: p. 97-111.
8. Brinkmann, M., et al., *Effects of solvent on the morphology and crystalline structure of lithium phthalocyanine thin films and powders*. Thin Solid Films, 1997. 292(1-2): p. 192-203.
9. Sharp, J.H. and M. Lardon, *Spectroscopic Characterization of a New Polymorph of Metal-Free Phthalocyanine*. The journal of chemical physics, 1968. 72(9): p. 3230-3235.
10. Edwards, L., *Vapor Absorption Spectra and Stability: Phthalocyanines*. Journal of molecular spectroscopy, 1970. 33: p. 292-310.
11. Hollebone, B.R. and M.J. Stillman, *Assignment of Absorption and Magnetic Circular Dichroism Spectra of solid, α Phase Metallophthalocyanines*. Journal of the chemical society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics, 1978. 74: p. 2107-2127.
12. Lucia, E.A. and F.D. Verderame, *Spectra of Polycrystalline Phthalocyanines in the Visible Region*. The journal of chemical physics, 1968. 48(6): p. 2674-2681.
13. Iwatsu, F., T. Kobayashi, and N. Uyeda, *Solvent effects on crystal growth and transformation of zinc phthalocyanine*. Journal of Physical Chemistry, 1980. 84(24): p. 3223-3230.
14. Ashida, M., N. Uyeda, and E. Suito, *The Orientation Overgrowth of Metal-phthalocyanines on the Surface of Single Crystals. I. Vacuum-condensed Films on Muscovite*. Bulletin of Chemical Society Jpn., 1966. 39(12): p. 2625-2631.

Chapitre 3 : Influence de T_s sur le polymorphisme et l'orientation de la phthalocyanine de zinc sur un substrat de PC orienté et nanostructuré

15. Brown, C.J., *Crystal Structure of β -Copper Phthalocyanine*. Journal of chemical Society, 1968: p. 2488-2493.
16. Kobayashi, T., et al., *High-Resolution Tem Images of Zinc Phthalocyanine Polymorphs in Thin-Films*. Acta Crystallographica Section A, 1981. 37(Sep): p. 692-697.
17. Iwatsu, F., *Size Effects on the Alpha-Beta-Transformation of Phthalocyanine Crystals*. Journal of Physical Chemistry, 1988. 92(6): p. 1678-1681.
18. Scheidt, W.R. and W. Dow, *Molecular stereochemistry of phthalocyanatozinc(II)*. Journal of the American Chemical Society, 1977. 99(4): p. 1101-1104 .
19. Manaka, T., et al., *Highly aligned alpha-type copper phthalocyanine formed on rubbed polyimide alignment layer*. Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers, 2000. 39(8): p. 4910-4911.
20. Ward, M.D., *Bulk crystals to surfaces: Combining X-ray diffraction and atomic force microscopy to probe the structure and formation of crystal interfaces*. Chemical Reviews, 2001. 101(6): p. 1697-1725.
21. Brinkmann, M., et al., *Orienting tetracene and pentacene thin films onto friction-transferred poly(tetrafluoroethylene) substrate*. Journal of Physical Chemistry B, 2003. 107(38): p. 10531-10539.
22. Tanaka, T. and M. Ishitobi, *Atomic groove effect of aligned poly(tetrafluoroethylene) surfaces upon oriented growth of linear dye molecules*. Journal of Physical Chemistry B, 2002. 106(3): p. 564-569.
23. Jiang, S., et al., *Vapor phase epitaxy of Perylo[1,12-b,c,d]thiophene on highly oriented polyethylene thin films*. Macromolecules, 2009. 42(23): p. 9217-9219.
24. Yang, J.L., et al., *Weak epitaxy growth of metal-free phthalocyanine on p-sexiphenyl monolayer and double-layer films*. Journal of Physical Chemistry B, 2008. 112(10): p. 3132-3137.
25. Damman, P., et al., *Orientation of P-Nitrophenol Molecules Induced by Epitaxial Crystallization on Friction-Transferred Poly(Tetrafluoroethylene) Substrates*. Journal of the American Chemical Society, 1995. 117(3): p. 1117-1120.
26. Brinkmann, M., et al., *Highly ordered titanyl phthalocyanine films grown by directional crystallization on oriented poly(tetrafluoroethylene) substrate*. Chemistry of Materials, 2002. 14(2): p. 904-914.
27. Yan, S., et al., *A novel epitaxy of isotactic polypropylene (alpha phase) on PTFE and organic substrates*. Polymer, 2000. 41(7): p. 2613-2625.
28. Wittmann, J.C., et al., *Sexithiophene thin films epitaxially oriented on polytetrafluoroethylene substrates: structure and morphology (vol 303, pg 207, 1997)*. Thin Solid Films, 1998. 333(1-2): p. 272-277.

Chapitre 3 : Influence de T_s sur le polymorphisme et l'orientation de la phtalocyanine de zinc sur un substrat de PC orienté et nanostructuré

29. Ueda, Y., et al., *Crystal-Growth and Molecular-Orientation of Organic Materials Vapor-Deposited on Highly-Oriented Polytetrafluoroethylene Thin-Film*. Journal of Electron Microscopy, 1994. 43(2): p. 99-103.

Chapitre 4. *Aspects cinétique et thermodynamique de la croissance de ZnPc sur substrat de PC*

Ce chapitre concerne l'étude des aspects cinétiques et thermodynamique de la croissance orientée de la phtalocyanine de zinc (ZnPc) sur un substrat orienté et nanostructuré de PC dès les premières étapes de la croissance. Nous avons étudié la croissance des nanocristaux de ZnPc en suivant l'évolution de la morphologie des films en fonction de leur épaisseur. Une transition du degré d'orientation et de la morphologie est observée en fonction de l'épaisseur des films. Nos résultats montrent que le mécanisme d'orientation est un processus « auto-catalytique », i.e. l'existence de quelques germes orientés permet d'induire l'orientation globale des monodomains de ZnPc parallèlement aux lamelles de PC. La formation des nanocristaux se fait par un mécanisme de coalescence des multiples nanodomains ayant des orientations éventuellement différentes. L'ordre dans le film apparaît au cours du dépôt suite à une sélection de l'orientation privilégiée de croissance dans le plan du film. Au cours de la seconde partie de ce chapitre, nous discuterons le rôle du caractère semi-cristallin du substrat de PC sur la croissance des films de ZnPc et montrerons que certains aspects tels que le polymorphisme ou la transition morphologique sont indépendants de la nature amorphe ou semi-cristalline du substrat. Le caractère semi-cristallin par contre favorise la coalescence des nanocristaux dans leur largeur et leur longueur. Au cours de la troisième partie, nous discuterons l'influence de la vitesse d'évaporation sur la morphologie des films de ZnPc. Nos résultats montrent que la vitesse de dépôt joue un rôle important sur le mécanisme de coalescence de mono-domaines, à la fois parallèlement et perpendiculairement aux lamelles de PC.

Sommaire

1. Croissance des films de ZnPc au cours des premières étapes de dépôt ...	200
1.1. Evolution de la morphologie des films en fonction de l'épaisseur	200
1.2. Etude de la morphologie des films de ZnPc par TEM	203
1.3. Evolution de l'orientation dans le plan des films de ZnPc par spectroscopie optique en fonction de l'épaisseur	206
1.4. Mécanisme responsable de l'orientation dans le plan des domaines de ZnPc	208
2. Etude comparative de la croissance de ZnPc sur substrat amorphe et semi-cristallin de PC	209
2.1. Effet de Ts sur la croissance de ZnPc sur substrat amorphe de PC.....	210
2.1.1. Morphologie des films	210
2.1.2. Polymorphisme.....	211
2.2. Comparaison de la croissance sur substrat amorphe et semi-cristallin de PC.....	213
2.2.1. Impact sur la morphologie et le polymorphisme des films	213
2.2.2. Impact sur le caractère active de la croissance.....	215
3. Rôle de la vitesse d'évaporation sur la croissance orientée de ZnPc .	217
3.1. Phénoménologie	217
3.2. Mise en évidence de la coalescence par AFM	221
3.2.1. Mécanisme de coalescence dans la direction parallèle aux lamelles cristallines du substrat de PC	221
3.2.2. Mécanisme de coalescence dans la direction perpendiculaire aux lamelles de PC ...	222

4. Description générale du mécanisme de croissance des nanocristaux de ZnPc.....	224
5. Conclusion.....	228

1. Croissance des films de ZnPc au cours des premières étapes de dépôt

Nous avons montré l'importance de T_s sur le degré d'orientation des nanocristaux de ZnPc dans le plan du substrat. Toutefois, les morphologies des films de 50 nm ne permettent pas de comprendre obligatoirement l'origine de l'orientation des nanodomains de ZnPc sur le substrat de PC orienté. L'étude de la morphologie des films en fonction de l'épaisseur permet de mieux comprendre l'origine de l'orientation des films de ZnPc. En effet, en suivant l'évolution de la densité des domaines N par unité de surface ou la distribution de taille des domaines, en fonction de l'épaisseur déposée, on peut distinguer un mécanisme de nucléation homogène (N est constant) d'un mode de croissance faisant intervenir un mécanisme de mûrissement (par coalescence [1] ou de type Ostwald ripening [2], ...). Afin de comprendre le mécanisme de croissance des nanocristaux de ZnPc, nous avons préparé des films de ZnPc de plusieurs épaisseurs (e): 2 nm, 5 nm, 15 nm et 50 nm, déposés à $T_s = 100^\circ\text{C}$ avec une vitesse d'évaporation de 2 nm/min.

1.1. Evolution de la morphologie des films en fonction de l'épaisseur

La Figure 1-1 illustre l'évolution de la morphologie de surface observée par AFM des films de ZnPc de différentes épaisseurs, déposés sur substrat de PC orienté et nanostructuré à $T_s = 100^\circ\text{C}$. On distingue deux effets principaux :

L'évolution de la forme des nanocristaux : Pour un film d'épaisseur 2 nm, le substrat de PC avec l'alternance périodique des lamelles cristallines et des zones amorphes orientées perpendiculairement à la direction de brossage R. Cependant, il est difficile de distinguer les nanocristaux de ZnPc présents à la surface du substrat de PC, même en mode contraste de phase. En aucun cas, on ne peut pas distinguer des îlots, tout au plus de petits agrégats de

Chapitre 4 : Aspects cinétique et thermodynamique de la croissance de ZnPc sur substrat de PC

forme hémisphérique répartis de manière très disparate à la surface du substrat de PC. On ne peut toutefois pas exclure la formation d'une couche homogène couvrant l'ensemble de la surface du substrat de PC.

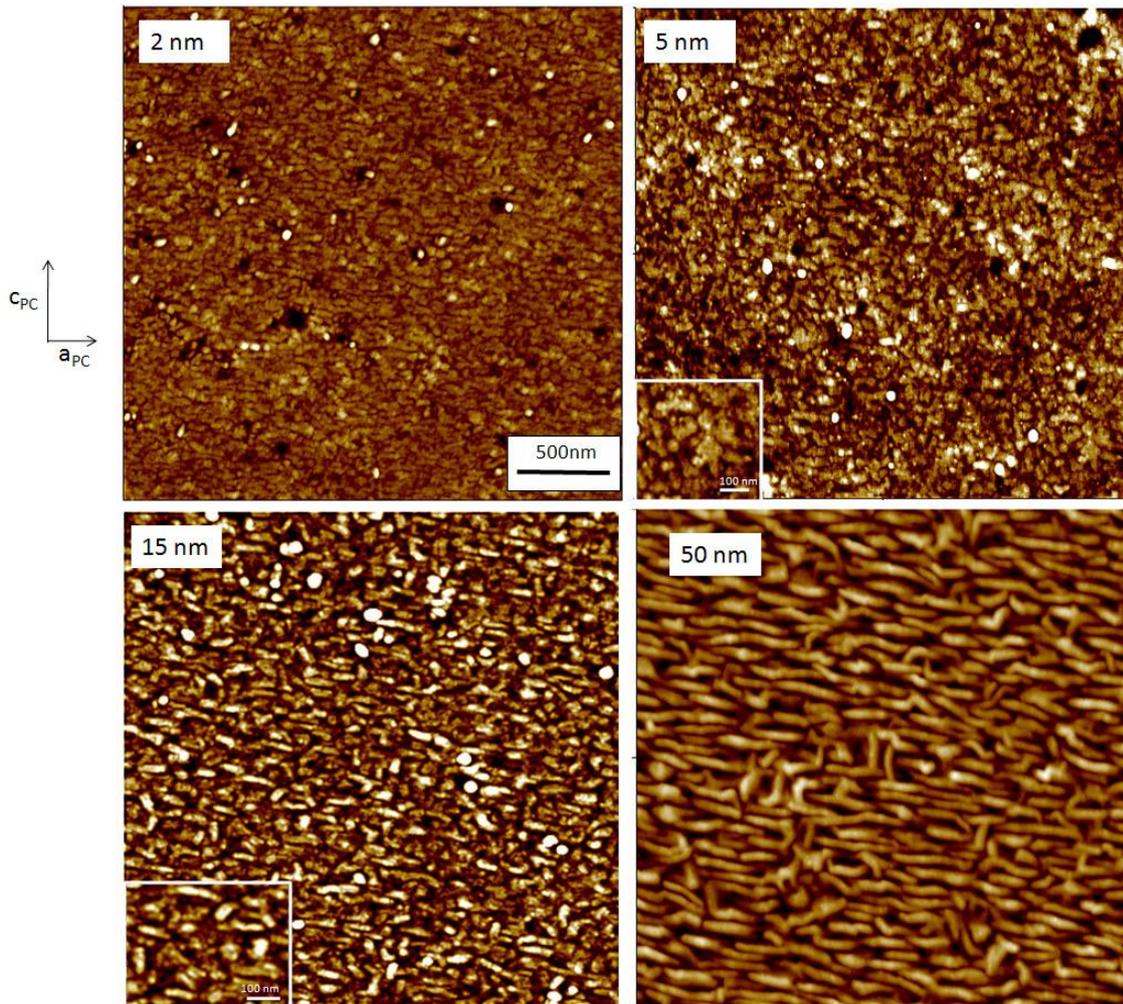


Figure 1-1 : Image de topographie AFM de films de ZnPc d'épaisseur 2 nm, 5 nm, 15 nm et 50 nm déposés sur un substrat de PC orienté et nanostructuré à $T_S = 100^\circ C$.

Pour $e = 5 \text{ nm}$, on distingue difficilement des nanocristaux de ZnPc allongés dans la direction des lamelles de PC. On observe plutôt des domaines de ZnPc de morphologies mal définies (voir zoom dans la Figure 1-1), mais des contours (joints de grain) semblent bien apparents (cf. figure 1.2). Pour $e = 15 \text{ nm}$, on observe deux types de domaines : d'une part des zones de morphologie mal définie et proche de celle des films d'épaisseur $e = 5 \text{ nm}$ et

Chapitre 4 : Aspects cinétique et thermodynamique de la croissance de ZnPc sur substrat de PC

d'autre part, on voit apparaître des nanocristaux allongés d'une largeur d'environ 35 nm. L'image AFM montre en outre que ces domaines allongés sont en moyenne plus épais que les domaines de forme irrégulière. Pour $e = 50 \text{ nm}$, le film fait apparaître une majorité de nanocristaux de forme allongée avec une distribution de la largeur particulièrement étroite ($l \approx 40 \text{ nm}$).

La Figure 1-2 représente le zoom de la morphologie des films de ZnPc de 5 nm et de 15 nm d'épaisseur. Les nanocristaux de forme allongée sont constitués de petits agrégats de forme hémisphérique accolés les uns aux autres. Le rayon moyen de ces agrégats est de 35 nm. Cette observation suggère que les nanocristaux de ZnPc se forment par « coalescence » de nanodomains voisins.

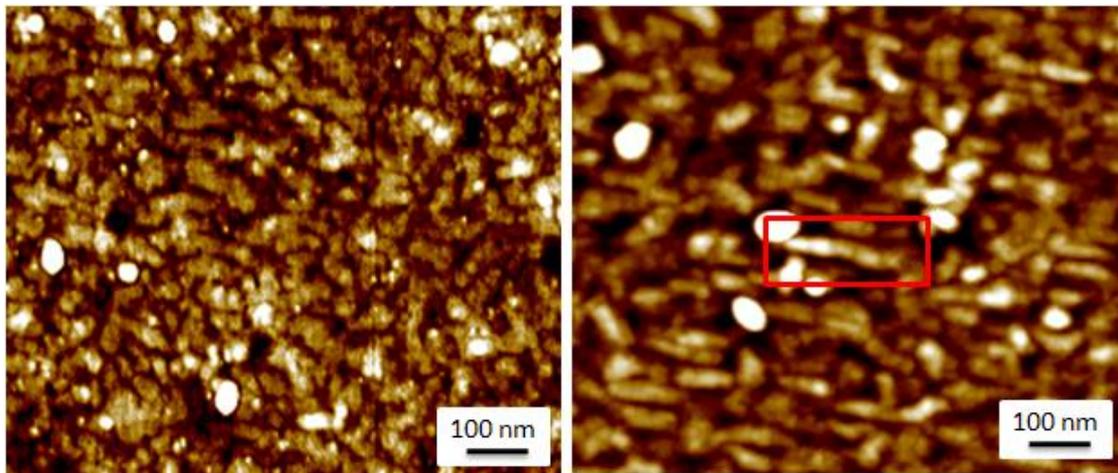


Figure 1-2 : Image de topographie AFM de film de ZnPc d'épaisseur 5 nm et 15 nm préparés à $T_s = 100^\circ\text{C}$. Le rectangle rouge met en évidence un nanocristal composé de nanodomains de ZnPc.

1.2. Etude de la morphologie des films de ZnPc par TEM

Afin d'étudier plus en détail la morphologie des films de ZnPc, tout particulièrement l'orientation des domaines cristallins à l'intérieur des nanocristaux, nous avons observé par TEM un film de ZnPc déposé sur un substrat de PC orienté et nanostructuré d'une épaisseur de 50 nm. Le contraste de l'image en TEM a deux origines possibles : i) des différences d'épaisseur correspondant aux nanocristaux de ZnPc observés par AFM et ii) un contraste de phase donnant l'image HR-TEM. La comparaison entre cette image TEM et les images AFM suggère que les zones sombres correspondent aux « contours » des nanocristaux observés par AFM (zones plus épaisses).

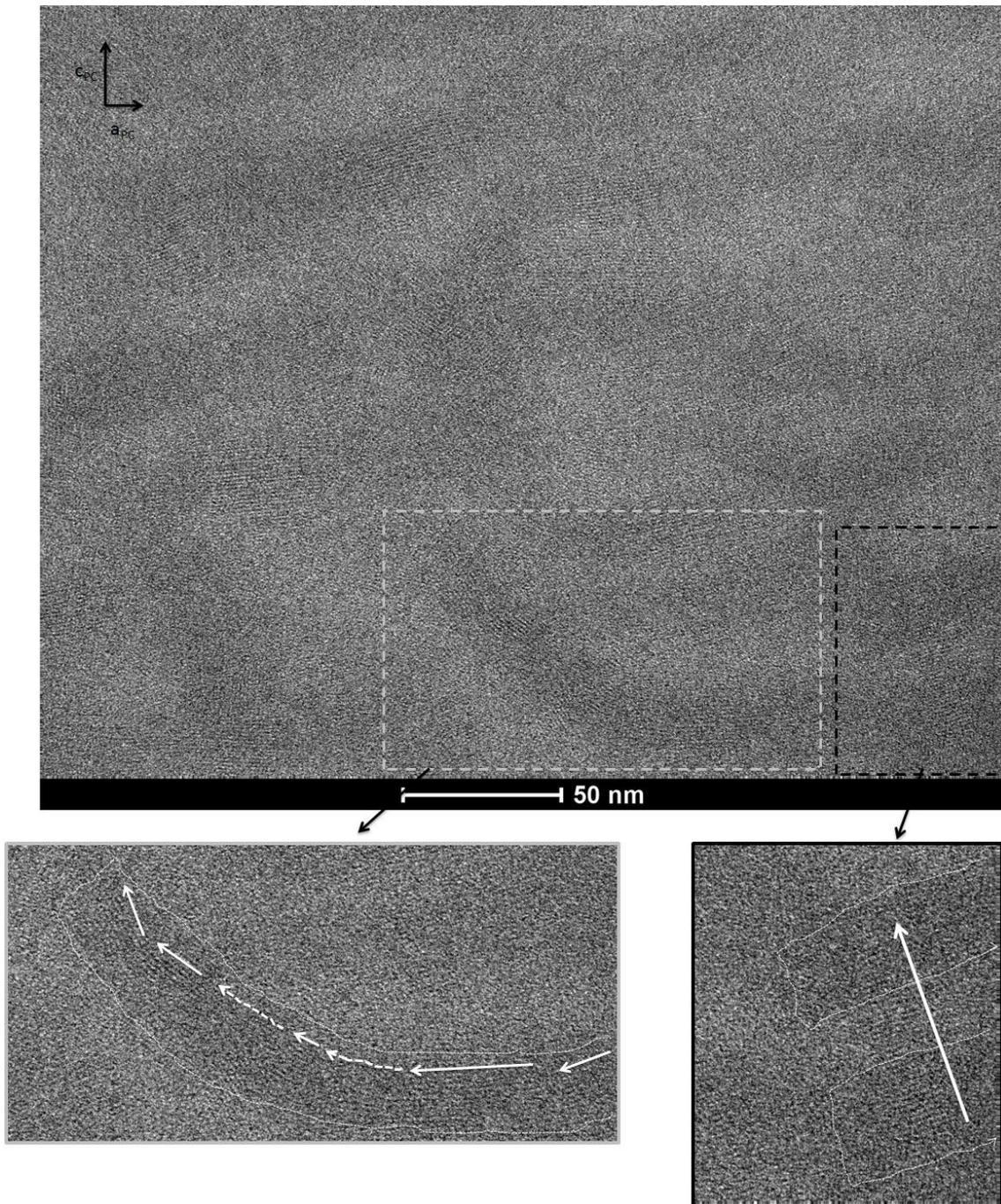


Figure 1-3 : (en haut) Image de TEM d'un film de ZnPc d'une épaisseur de 50 nm déposé sur un substrat de PC orienté et nanostructuré à $T_s = 100^\circ\text{C}$. (en bas à gauche) Zoom sur un nanocristal composé de mono-domaines d'orientations différentes, dont la direction est indiquée par les flèches blanches. (en bas à droite) zoom sur un empilement colonnaire dont la cohérence d'orientation cristalline, représentée par la flèche blanche, se propage d'un nanocristal au nanocristal voisin.

Chapitre 4 : Aspects cinétique et thermodynamique de la croissance de ZnPc sur substrat de PC

Les aspects remarquables de l'image de TEM sont les suivants :

- i) l'extension des zones homogènes en HR-TEM c'est-à-dire avec une orientation uniforme des colonnes de ZnPc. Cependant, cette orientation uniforme ne coïncide pas avec les « contours » sombres correspondant vraisemblablement aux contours des nanocristaux observés par AFM. Ainsi une cohérence d'orientation cristalline peut être observée entre deux nanocristaux voisins dans la direction c_{PC} (cf. Figure 1-3)
- ii) au sein d'un nanocristal de ZnPc délimité par un contour, plusieurs orientations de nanodomains peuvent être observées. Pour certains domaines, le contraste en HR-TEM, correspondant à la succession de colonnes de ZnPc, n'est pas observé, suggérant que la direction d'empilement des colonnes ne coïncide pas avec la direction du faisceau d'électrons. Ceci illustre une distribution de l'orientation des nanocristaux de ZnPc autour de la normale au plan du substrat, au même titre que les lamelles de PC montrent une distribution de l'orientation du plan de contact $(a,c)_{PC}$ autour de la normale au plan du substrat (cf. chapitre 2).

L'observation i) corrobore les observations d'AFM pour les films de 5 nm d'épaisseur indiquant l'existence de domaines de ZnPc dont la largeur excède la largeur des nanocristaux dans les films de 50 nm d'épaisseur. Ainsi, l'apparition d'une distribution « étroite » de la largeur des nanocristaux se fait progressivement lorsque l'épaisseur des dépôts augmente. On passe donc d'une morphologie en îlots plutôt 2d vers une morphologie en nanocristaux allongés. L'observation ii) suggère que la formation de ces nanocristaux allongés ne se fait pas par un mécanisme de « nucléation-croissance » n'impliquant qu'un seul germe, mais plutôt par un mécanisme de coalescence de multiples nanodomains voisins ayant des orientations d'empilements colonnaires éventuellement différentes. D'autres études ont montré des effets semblables dans les cas de TiOPc/PTFE et du p-6P/mica. Brinkmann et al.[3] ont montré que le mécanisme de croissance de TiOPc sur un substrat de PTFE à $T_s = 100^\circ C$ peut être décrit par trois étapes successives : i) la nucléation et la croissance d'agrégats amorphes, disposés aléatoirement à la surface du substrat. Ensuite, ii) la nucléation hétérogène d'îlots orientés de α -TiOPc au niveau des macro-marches du PTFE par coalescence des agrégats amorphes et finalement iii) une cristallisation orientée sur le substrat

de PTFE, induisant la formation d'un film uniforme de α -TiOPc avec une texture « maclée ». Plank et al. [4] ont mis en évidence un mécanisme similaire au cours de la croissance d'un film orienté de séxiphényl sur un substrat de mica (001) : les molécules de séxiphényl déposées sur un substrat de mica (001) forment de longues aiguilles orientées parallèlement les unes aux autres. Ces aiguilles sont constituées non pas par un monodomaine cristallin, mais par plusieurs domaines ayant des orientations cristallographiques différentes sur le substrat de mica. Pour de faibles épaisseurs, ils observent la coexistence de petits îlots individuels et d'aiguilles de séxiphényl. Ainsi, les longues aiguilles de séxiphényl sont formées par la coalescence des petits îlots individuels formés au cours des premières étapes de croissance du film de séxiphényl sur le substrat de mica, comme l'ont également montré Kankate et al. [5].

1.3. Evolution de l'orientation dans le plan des films de ZnPc par spectroscopie optique en fonction de l'épaisseur

Pour les films d'épaisseur inférieure à 5 nm, nous avons vu que les nanodomains ne présentent pas d'orientation préférentielle dans le plan du substrat. Uniquement pour $e \geq 15 \text{ nm}$, nous avons pu observer des nanocristaux allongés, traduisant le caractère orienté. Afin de quantifier l'évolution du degré d'ordre dans le plan des films de ZnPc en fonction de l'épaisseur du film, nous avons calculé le rapport dichroïque R des films de ZnPc défini comme étant le rapport de l'absorbance optique mesurée à 630 nm lorsque la polarisation du faisceau incident est parallèle et perpendiculaire à la direction de brossage du substrat de PC.

La Figure 1-4 représente l'évolution des spectres d'absorption optique des films de ZnPc dans la direction parallèle et perpendiculaire pour $e = 2 \text{ nm}$, 5 nm , 15 nm et 50 nm . Pour les faibles épaisseurs, les spectres d'absorption optique dans la direction parallèle et perpendiculaire montrent une faible anisotropie : le maximum d'absorption est observé quand la direction de polarisation est parallèle au brossage. On obtient un rapport dichroïque de l'ordre de 1,5 pour ces trois épaisseurs (cf. insert de la Figure 1-4). Ainsi, l'orientation dans le plan du film n'augmente pas de façon significative pour les films d'épaisseur comprise entre

Chapitre 4 : Aspects cinétique et thermodynamique de la croissance de ZnPc sur substrat de PC

2 nm et 15 nm. Sa valeur est comparable à celle obtenue pour un film de ZnPc de 50 nm déposé à $T_s = 33^\circ\text{C}$. Toutefois, le rapport dichroïque augmente très nettement lorsque l'épaisseur du film passe de 15 nm à 50 nm. Cette forte augmentation de R indique l'augmentation du degré d'orientation dans le plan des domaines lorsque e atteint 50 nm. Cette variation du rapport R coïncide avec la transition morphologique observée par AFM entre 15 nm et 50 nm, i.e. l'apparition de nanocristaux de ZnPc allongés dans le sens des lamelles cristallines de PC. Ceci démontre donc que seule une fraction des premiers domaines de ZnPc est orientée à la surface du substrat de PC et que l'orientation apparaît au cours de la croissance lorsque l'épaisseur des films augmente.

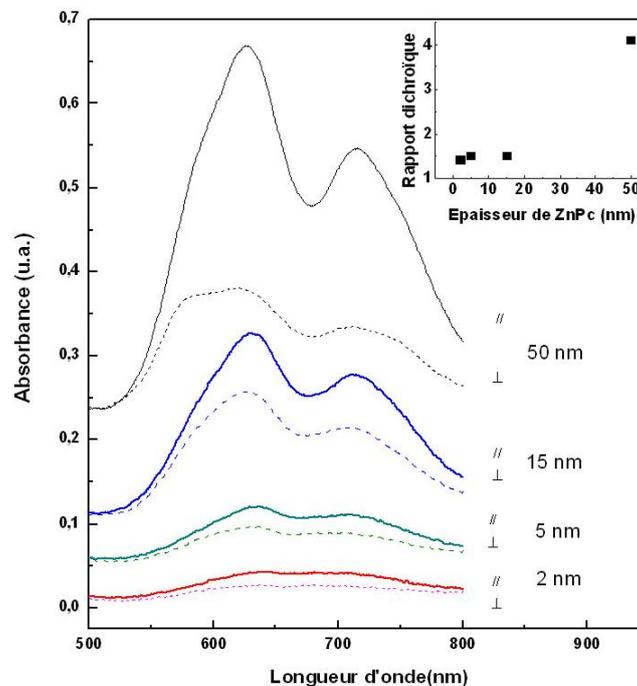


Figure 1-4 : Evolution de l'anisotropie du spectre d'absorption optique des films de ZnPc déposés sur un substrat de PC à $T_s = 100^\circ\text{C}$ en fonction de l'épaisseur du film. Dans l'encart est représentée l'évolution du rapport dichroïque en fonction de l'épaisseur du film de ZnPc.

1.4. Mécanisme responsable de l'orientation dans le plan des domaines de ZnPc

On peut considérer deux explications pour rendre compte de l'apparition de l'ordre dans le plan du substrat lorsque l'épaisseur du film augmente:

- 1) Les domaines se « réorientent » en globalité lors de la croissance des films,
- 2) une sélection de l'orientation privilégiée de croissance dans le plan du film apparaît au cours du dépôt.

La première hypothèse semble contredite par les observations en HR-TEM qui montrent que les nanocristaux allongés sont constitués de nanodomains ayant des orientations différentes. Ceci signifie que le pseudo-recuit à 100°C lors du dépôt des films de ZnPc de 50 nm ne permet pas de réorienter en entier les domaines de ZnPc dans le plan du substrat.

La seconde hypothèse est soutenue par plusieurs observations. Comme nous l'avons suggéré au chapitre 3, la nano-corrugation de surface, associée à l'alternance périodique des lamelles cristallines des zones inter-lamellaires amorphes, permet de sélectionner la direction de croissance privilégiée des nanocristaux dans le plan du substrat. En effet, un domaine dont la direction des empilements colonnaires \mathbf{b}_{ZnPc} est perpendiculaire à l'orientation des lamelles a une plus faible probabilité de croissance dans cette direction comparée à un domaine orienté parallèlement aux lamelles du PC. L'étude par AFM en fonction de l'épaisseur montre que pour $e = 15 \text{ nm}$ seule une faible fraction de nanocristaux est orientée parallèlement aux lamelles de PC. Lors de la croissance ultérieure des films plus épais, c'est cette population de nanocristaux qui peut croître rapidement aux dépens des domaines mal orientés.

Ce mécanisme est donc radicalement différent de celui observé par exemple pour H₂Pc sur des surfaces de p-6P où l'on observe dès les premières monocouches une orientation préférentielle des nanodomains dans le plan du substrat [6]. Le même mécanisme est observé par Wang et al. dans le cas de la croissance d'un film de ZnPc [7] et de F₁₆CuPc [8] sur un substrat de p-6P, où l'on observe dès 2 nm la croissance de nanocristaux allongés sur le substrat de p-6P. Dans le cas de ZnPc, l'orientation est le résultat d'une compétition de la

croissance dans le plan des nanodomains de ZnPc ; ceux dont l'axe $\mathbf{b}_{ZnPc} // \mathbf{a}_{PC}$ sont cinétiquement privilégiés.

2. Etude comparative de la croissance de ZnPc sur substrat amorphe et semi-cristallin de PC

Au cours du chapitre 3, nous avons mis en évidence l'origine de la croissance orientée des nanocristaux de ZnPc sur les substrats de PC orientés et nanostructurés. Nous avons montré que les sillons « atomiques », formés par la structure en zig-zag des chaînes de PC, induisent l'orientation du plan moléculaire des molécules de ZnPc et que les sillons formés par les lamelles cristallines de PC favorisent la diffusion des molécules de ZnPc dans cette direction. De ce fait, la croissance de nanocristaux est privilégiée dans la direction des lamelles cristallines de PC. Dans la littérature, on peut distinguer un certain nombre d'études concernant soit des films polymères brossés présentant une orientation de surface des chaînes polymère (polyméthylène orienté [9]), soit des substrats semi-cristallins orientés du type PET [10]. Toutefois, aucune étude n'a été présentée sur la comparaison de la croissance d'un matériau moléculaire sur un substrat soit amorphe, soit semi-cristallin pour un même polymère.

Pour répondre à la question de savoir si les transitions structurales et morphologiques observées sont liées au caractère orienté du PC, nous avons étudié le dépôt de ZnPc sur substrat de PC amorphe. Des films de ZnPc, d'une épaisseur de 50 nm ont été préparés par évaporation sur un substrat de PC amorphe à différentes températures de substrat et à une vitesse de dépôt constante de 2nm/min.

2.1. Effet de T_s sur la croissance de ZnPc sur substrat amorphe de PC

2.1.1. Morphologie des films

La Figure 2-1 représente l'évolution de la morphologie des films de ZnPc déposés sur un substrat de PC amorphe en fonction de T_s . Comme pour les substrats de PC orientés et nanostructurés, on observe l'allongement des nanocristaux de ZnPc avec la température du substrat : à température ambiante, les films de ZnPc obtenus montrent des domaines cristallins de forme hémisphérique dont le rayon moyen est de 35 nm. Il n'y a aucun ordre particulier. Lorsque T_s augmente, les nanocristaux de ZnPc s'allongent comme c'est souvent le cas pour des systèmes π -conjugués de structure colonnaire [11, 12]. Cependant, ils ne croissent pas selon une direction préférentielle dans le plan du substrat. D'un rayon moyen de 35 nm à $T_s = 33^\circ\text{C}$, les nanocristaux peuvent atteindre jusqu'à 54 nm de largeur pour $T_s = 200^\circ\text{C}$. On observe également la diminution de la densité des nanocristaux de ZnPc lorsque la température du substrat augmente. On retrouve globalement une évolution semblable de la morphologie des films de ZnPc sur substrat de PC amorphe et semi-cristallin. Ainsi le caractère semi-cristallin du substrat de PC n'a visiblement pas d'effet majeur sur la morphologie des nanocristaux de ZnPc, si ce n'est leur orientation dans le plan du substrat.

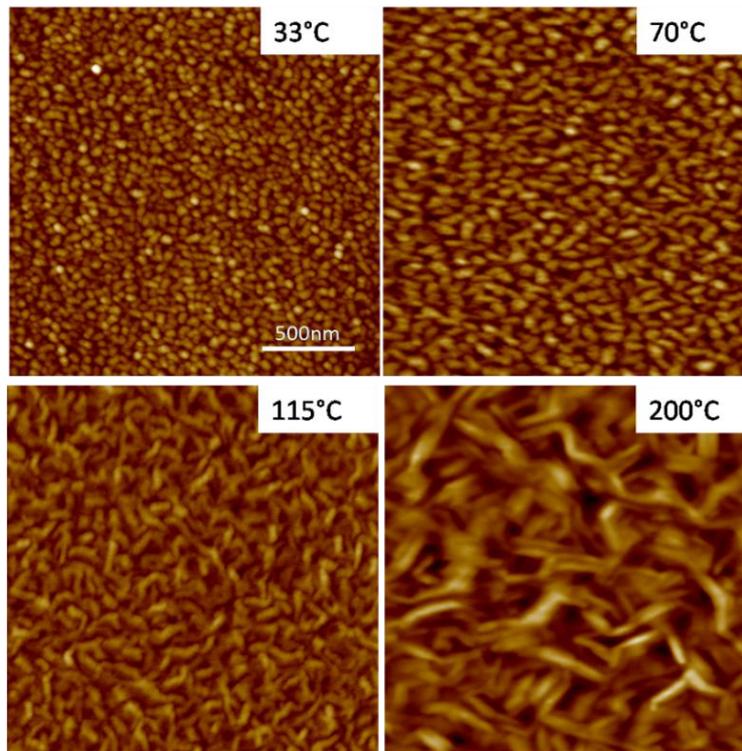


Figure 2-1 : Image AFM de films de ZnPc de 50 nm d'épaisseur déposés sur un substrat de PC amorphe à différentes températures de substrat et à une vitesse d'évaporation de 2nm/min.

2.1.2. Polymorphisme

La Figure 2-2 représente l'évolution des spectres d'absorption optique pour différentes températures de substrat. Tout comme pour la croissance des films de ZnPc sur un substrat de PC orienté et nanostructuré, on observe un décalage des bandes d'absorption vers le rouge lorsque T_s augmente. Le Tableau 16 indique la position des bandes d'absorption observées pour les films de ZnPc en fonction de T_s . Pour $T_s \leq 115^\circ\text{C}$, le spectre d'absorption optique comporte les trois pics d'absorption à $\lambda_0 = 336 \text{ nm}$, $\lambda_1 = 630 \text{ nm}$ et $\lambda_2 = 715 \text{ nm}$ caractéristiques de la phase α de ZnPc. Pour $T_s > 115^\circ\text{C}$, les pics d'absorption optique sont décalés vers $\lambda_0 = 340 \text{ nm}$, $\lambda_1 = 640 \text{ nm}$ et $\lambda_2 = 750 \text{ nm}$, caractéristiques de la structure β .

On observe donc la transition de la phase α vers la phase β . La température à laquelle se déroule cette transition structurale est comprise entre $115^\circ\text{C} < T_s \leq 150^\circ\text{C}$. Ainsi, le

Chapitre 4 : Aspects cinétique et thermodynamique de la croissance de ZnPc sur substrat de PC

caractère orienté et nanostructuré du substrat ne joue pas de rôle significatif sur l'apparition du polymorphisme ni sur la température de transition structurale dans les films de ZnPc. Pour $T_S \geq 150^\circ\text{C}$, les films de ZnPc sur substrat de PC amorphe sont polymorphes, i.e. constitués des formes α -III et β de ZnPc.

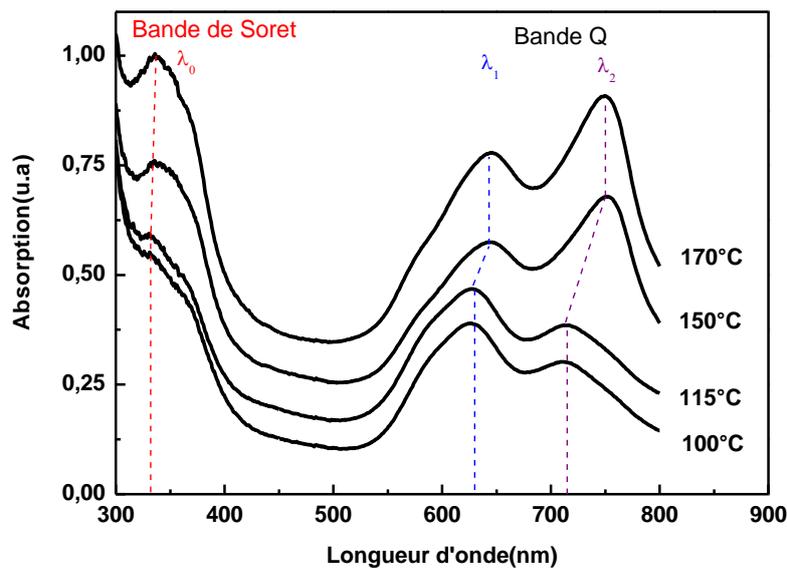


Figure 2-2 : Spectres d'absorption optique UV-visible des films de ZnPc déposés sur un substrat de PC amorphe pour $100^\circ\text{C} > T_S > 200^\circ\text{C}$.

T_S ($^\circ\text{C}$)	Bande de Soret (λ_{max} en nm)	Bande Q, pic 1 (λ_{max} en nm)	Bande Q, pic 2
100	336	630	715
115	336	630	715
150	336	640	750
170	340	640	750

Tableau 16 : Position des bandes d'absorption optique obtenues pour des films de ZnPc déposés sur un substrat de PC amorphe à $100^\circ\text{C} > T_S > 200^\circ\text{C}$.

2.2. Comparaison de la croissance sur substrat amorphe et semi-cristallin de PC

2.2.1. Impact sur la morphologie et le polymorphisme des films

Les images de topographie AFM, représentées dans la Figure 2-3 représentent un film de ZnPc déposé sur un substrat de PC amorphe et sur un substrat de PC orienté et nanostructuré tous deux préparés à $T_s = 100^\circ\text{C}$. On observe une différence notable en fonction de la nature du substrat : sur le substrat de PC amorphe, les nanocristaux de ZnPc ne montrent aucune direction de croissance privilégiée dans le plan du substrat.

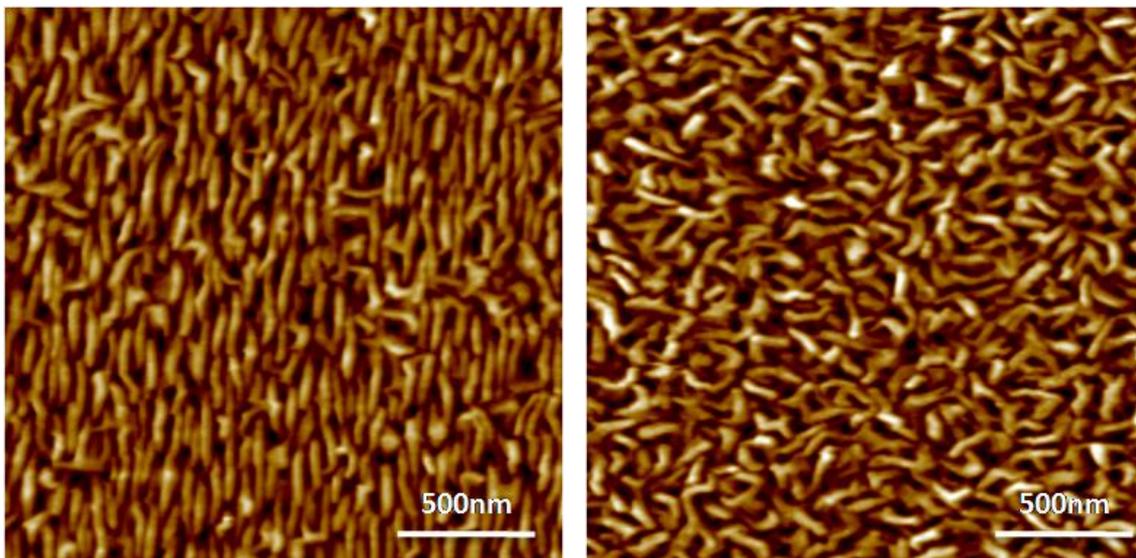


Figure 2-3 : Image AFM d'un film de ZnPc déposé (à gauche) sur un substrat de PC orienté et nanostructuré et (à droite) sur un substrat de PC amorphe à une température de 100°C à une vitesse de $2\text{nm}/\text{min}$.

Toutefois, les morphologies des nanocristaux sont semblables en termes de largeur et de longueur moyenne. Sur le substrat amorphe on remarque en particulier le caractère ramifié des nanocristaux avec la présence de bifurcations d'orientation abruptes. Ces dernières sont sans doute liées aux défauts d'empilement caractéristique de la forme α -III de ZnPc tels que nous les avons décrits au chapitre 3.

Chapitre 4 : Aspects cinétique et thermodynamique de la croissance de ZnPc sur substrat de PC

L'évolution de la largeur moyenne des nanocristaux en fonction de T_s sur le substrat de PC amorphe est représentée sur la Figure 2-4. La comparaison avec les données obtenues sur substrat semi-cristallin montre que la transition morphologique apparaît autour de $T_s = 110^\circ\text{C}$. Cette transition de morphologie n'est donc pas liée au caractère semi-cristallin du substrat de PC. A nouveau, cette transition morphologique coïncide avec l'apparition de la forme β de ZnPc. Cette transition est intrinsèque à ZnPc et dépend peu du type de substrat polymère employé.

La Figure 2-4 montre toutefois que les tailles de domaines de ZnPc sont globalement plus faibles sur substrat amorphe que sur substrat semi-cristallin orienté. Une explication simple de cette différence réside probablement dans le fait que la coalescence de domaines voisins qui partagent la même orientation dans le plan du substrat est favorisée sur PC semi-cristallin orienté. Ainsi, une coalescence dans la direction de la largeur et de la longueur des nanocristaux est favorisée sur PC orienté. Cette interprétation est cohérente avec l'étude de l'effet de la vitesse d'évaporation sur la morphologie des films de ZnPc (cf. section 3 de ce chapitre).

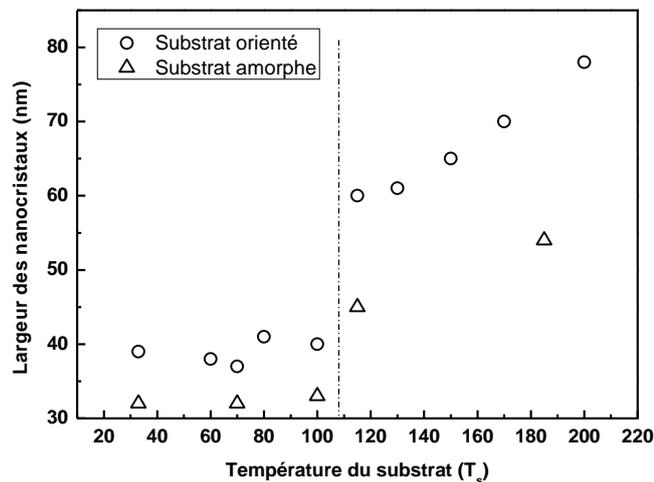


Figure 2-4 : Evolution de la largeur des nanocristaux formés à la surface d'un substrat orienté et nanostructuré et d'un substrat amorphe de PC en fonction de T_s .

2.2.2. Impact sur le caractère active de la croissance

Afin de comprendre l'origine de la croissance orientée des nanocristaux de ZnPc sur les substrats de PC orienté et nanostructuré, nous avons étudié le caractère activé de la croissance des nanocristaux en fonction de la nature de la surface du substrat. La Figure 2-5 représente l'évolution de la densité moyenne de nanocristaux observés par AFM sur une surface de $2\mu m \times 2\mu m$ en fonction de la température du substrat, pour un substrat orienté et nanostructuré et un substrat de PC amorphe. Pour $T_s < 100^\circ C$, la densité des nanocristaux est facilement estimable. Cependant lorsque $T_s \geq 100^\circ C$, à cause du phénomène de coalescence, il est de plus en plus difficile de distinguer le début et la fin des nanocristaux ce qui donne lieu à des erreurs de l'ordre de 45 % pour $T_s \approx 170^\circ C$. Comme le montre la Figure 2-5, la densité des îlots de ZnPc en fonction de la température du substrat suit une loi du type Arrhenius de la forme $N \propto \exp(\beta E_A)$ avec $\beta = (k_B T_s)^{-1}$: les deux mécanismes de croissance sont activés thermiquement. L'énergie d'activation correspondant à la croissance de nanocristaux de ZnPc sur un substrat de PC amorphe et de PC orienté et nanostructuré peut ainsi être déterminé. On obtient : $E_a = 0,39 \pm 0,04$ eV pour un substrat de PC orienté et nanostructuré et $E_a = 0,19 \pm 0,04$ eV pour le substrat de PC amorphe. Dans la section 4 de ce chapitre, nous donnerons l'interprétation de cette différence d'énergie d'activation faisant intervenir un processus de coalescence.

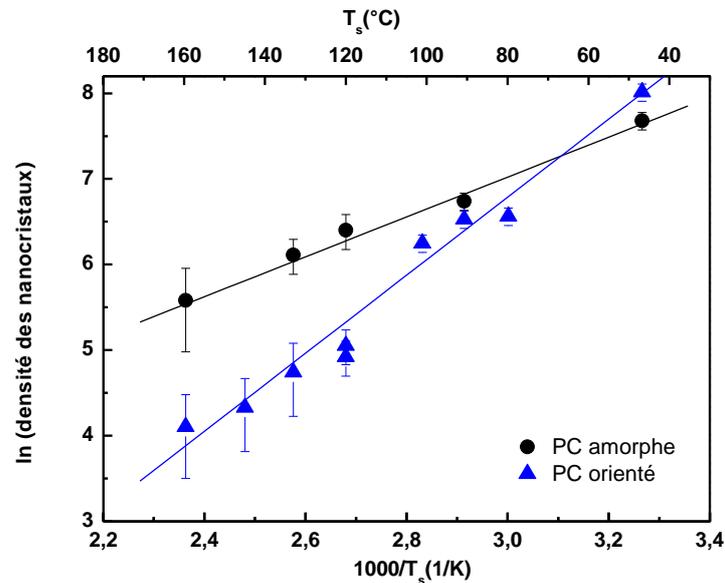


Figure 2-5 : Evolution du logarithme de la densité de nanocristaux d'un film de ZnPc déposé sur un substrat de PC amorphe et de PC orienté et nanostructuré en fonction de T_s .

On peut résumer les résultats de l'étude comparative sur substrat amorphe et semi-cristallin de PC de la manière suivante:

- i) le caractère semi-cristallin du PC ne joue pas de rôle sur la transition morphologique des nanocristaux de ZnPc observée lorsque la température du substrat augmente. Cette transition est intrinsèque à ZnPc et dépend peu du type de substrat polymère employé et coïncide avec l'apparition de la forme β de ZnPc,
- ii) de même, la nature semi-cristalline du substrat de PC ne joue pas de rôle significatif sur l'apparition du polymorphisme ni sur la température de transition structurale $\alpha_{III} \rightarrow \beta$ dans les films de ZnPc,
- iii) par contre, le caractère semi-cristallin favorise la coalescence dans la direction de la largeur et de la longueur des nanocristaux, permettant ainsi la croissance de long nanocristaux orientés dans la direction parallèle aux lamelles cristallines de PC ;
- iv) le caractère semi-cristallin joue également un rôle sur l'énergie d'activation.

3. Rôle de la vitesse d'évaporation sur la croissance orientée de ZnPc

Nous venons de montrer que les nanocristaux de ZnPc croissent par un mécanisme de coalescence de multiples nanodomains ayant des orientations d'empilements colonnaires différentes. En outre la densité des nanocristaux (N) présents à la surface des substrats de PC orienté et nanostructuré dépend fortement de la température du substrat. Dans le cas d'une nucléation homogène (τ), la densité des nanocristaux dépend également de la vitesse d'évaporation, selon la relation $N \propto \tau^\delta$. Par exemple, une nucléation homogène est observée au cours de la croissance d'un film de pentacène sur un substrat de PMMA ou de SiO₂ [13]. Ainsi, Pratontep et al. [14] ont étudié la nucléation d'îlots de pentacène à la surface de ces substrats. Sur le substrat polymère, la morphologie des îlots devient de moins en moins dendritique lorsque la vitesse d'évaporation augmente alors que les îlots formés à la surface du substrat inorganique restent compact pour tous les τ . La densité d'îlots à la surface du substrat augmente lorsque τ augmente donc selon la relation $N \propto \tau^\delta$ avec $\delta = 1,16 \pm 0,1$ et $\delta = 1,18 \pm 0,1$ pour le PMMA et le SiO₂ respectivement. Ainsi, le caractère homogène de la nucléation pouvait-il être mis en évidence pour les films de ZnPc déposés sur un substrat de PC orienté et nanostructuré ? Dans ce but, nous avons étudié la croissance orientée d'un film de ZnPc d'une épaisseur de 50 nm à $T_S = 100^\circ\text{C}$ pour quatre vitesses d'évaporation différentes ($\tau = 0,3 \text{ nm/min}$, $0,7 \text{ nm/min}$, 5 nm/min et 10 nm/min).

3.1. Phénoménologie

La Figure 3-1 illustre l'évolution de la morphologie de surface par AFM pour des films de ZnPc déposés sur un substrat de PC orienté et nanostructuré pour différents τ . On distingue plusieurs effets de la vitesse d'évaporation sur la croissance orientée des films de ZnPc :

- Evolution de la morphologie des nanocristaux : une différence marquante de la forme des nanocristaux entre $\tau = 10 \text{ nm/min}$ et $\tau = 0,3 \text{ nm/min}$ est visible. Alors que les

Chapitre 4 : Aspects cinétique et thermodynamique de la croissance de ZnPc sur substrat de PC

nanocristaux présentent des formes bien définies et surtout des joints de grains nets et une distribution de largeur étroite pour $\tau = 10 \text{ nm/min}$, les domaines ont des contours mal définis avec une distribution de largeur plutôt large pour $\tau = 0,3 \text{ nm/min}$. Ce type de comportement a été également observé dans le cas de l'homo-épitaxie de rubrène. La forme des ilots de rubrène est irrégulière à faible τ et devient mieux définie lorsque τ augmente [15],

- évolution de la taille des nanocristaux de ZnPc : la largeur des nanocristaux augmente légèrement lorsque la vitesse d'évaporation diminue. Elle passe d'une largeur moyenne de 30 nm pour $\tau > 5 \text{ nm/min}$ à de 40 nm pour $\tau \leq 0,7 \text{ nm/min}$. De même, la longueur moyenne apparente des nanocristaux de ZnPc diminue lorsque la vitesse d'évaporation augmente. En fait, la morphologie des films de ZnPc rend très difficile l'estimation précise de la taille des nanocristaux. En effet les joints de grains entre les nanocristaux de ZnPc sont très mal définis (surtout pour $\tau \leq 0,7 \text{ nm/min}$), particulièrement dans la direction parallèle aux lamelles cristallines de PC. Il est alors difficile de différencier les nanocristaux les uns des autres et donc d'estimer leur longueur avec précision. Ce type de comportement soutient les observations précédentes qui mettent en évidence un mécanisme de coalescence dans la direction parallèle aux lamelles cristallines au cours de la croissance des nanocristaux,
- évolution de la densité de nanocristaux de ZnPc : Comme indiqué précédemment, l'absence de joints de grains bien définis entre les nanocristaux rend difficile l'estimation de la longueur des nanocristaux. La largeur reste quant à elle mesurable statistiquement. Pour cette raison, nous avons préféré suivre l'évolution de la densité linéaire de nanocristaux dans le sens de leur largeur, i.e. perpendiculaire à \mathbf{b}_{ZnPc} . Pour estimer la densité des nanocristaux pour les quatre vitesses d'évaporation, nous avons mesuré le nombre de nanocristaux présents dans la direction perpendiculaire aux lamelles cristallines de PC sur une distance de $2 \mu\text{m}$. La densité de nanocristaux ainsi mesurée est représentée en fonction de la vitesse d'évaporation dans la Figure 3-2. Pour $0,7 \text{ nm/min} < \tau < 10 \text{ nm/min}$ on observe une densité moyenne de 43 nanocristaux, pour $\tau = 0,3 \text{ nm/min}$ la densité des nanocristaux baisse brusquement à une valeur moyenne de 32 nanocristaux,

Chapitre 4 : Aspects cinétique et thermodynamique de la croissance de ZnPc sur substrat de PC

- évolution de l'orientation dans le plan du substrat des nanocristaux de ZnPc : l'évolution du rapport dichroïque des films de ZnPc en fonction de τ est représentée dans la Figure 3-2. Pour $0,3 \text{ nm/min} \leq \tau \leq 0,7 \text{ nm/min}$, le coefficient dichroïque est constant et égal à 3,9. Par contre, pour $\tau = 0,3 \text{ nm/min}$, le coefficient dichroïque augmente fortement et atteint une valeur de 6,5. Cette évolution semble indiquer que les nanocristaux de ZnPc sont mieux orientés dans le plan des films de ZnPc lorsque la vitesse d'évaporation est très faible,
- conservation de la structure du film de ZnPc : il est intéressant de noter également que la vitesse d'évaporation n'a aucune influence sur la structure du film de ZnPc d'après les mesures de spectroscopie d'absorption UV-visible.

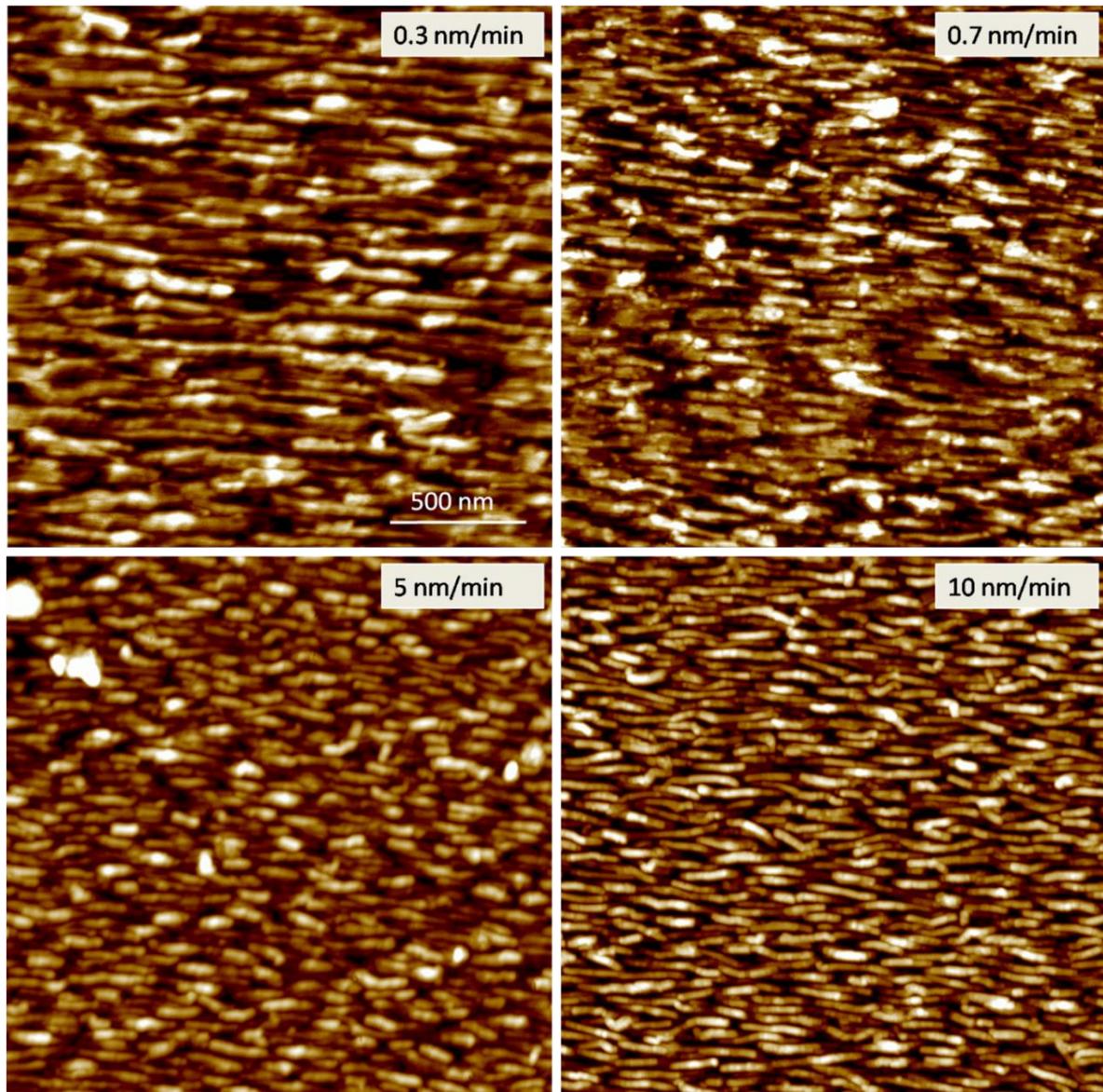


Figure 3-1 : Image AFM d'un film de ZnPc évaporé à $T_s = 100^\circ\text{C}$ pour différentes vitesses d'évaporation : 0,3 nm/min, 0,7 nm/min, 5 nm/min et 10 nm/min. L'épaisseur du film est de 50 nm.

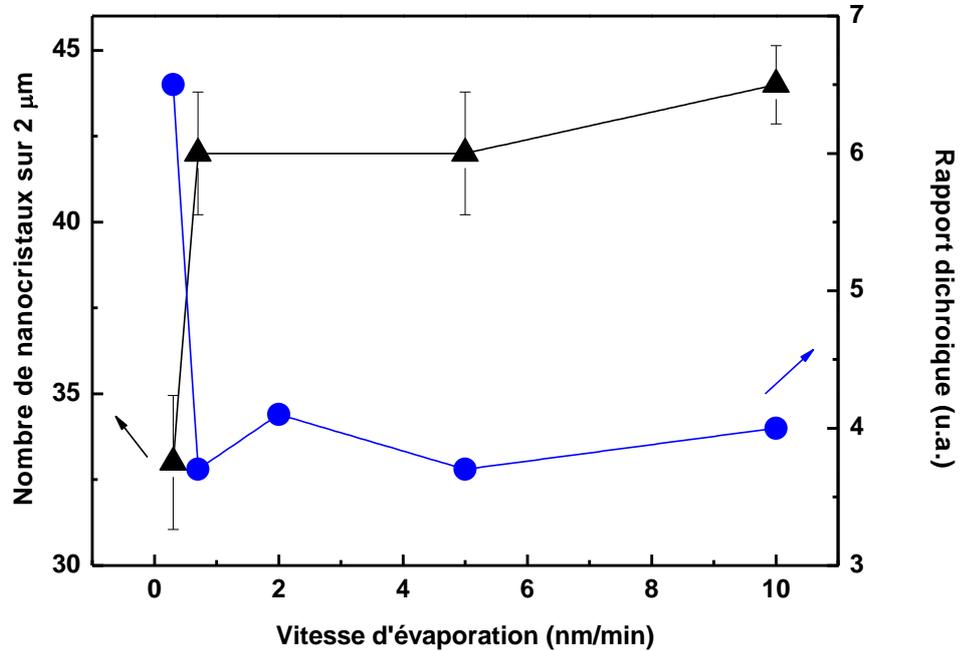


Figure 3-2 : Evolution de la densité de nanocristaux de ZnPc présents à la surface du substrat orienté de PC et évolution du coefficient dichroïque des films de ZnPc mesuré à $\lambda = 640 \text{ nm}$ en fonction de la vitesse d'évaporation.

3.2. Mise en évidence de la coalescence par AFM

3.2.1. Mécanisme de coalescence dans la direction parallèle aux lamelles cristallines du substrat de PC

Nous avons étudié la morphologie des nanocristaux de ZnPc par AFM. La Figure 3-3 montre l'image AFM d'un film de ZnPc préparé à $\tau = 10 \text{ nm/min}$. Les nanocristaux de ZnPc sont orientés parallèlement aux lamelles cristallines. Dans l'encart de cette même figure, on observe que les nanocristaux sont constitués de plusieurs nanodomains séparés par des joints de grains. Cette morphologie est également observée pour les autres vitesses d'évaporation. Ainsi, cette observation confirme le mécanisme de coalescence entre les nanodomains de ZnPc dans la direction parallèle aux lamelles cristallines du PC. On observe

également, à nouveau une distribution de l'orientation des nanocristaux dans le plan du substrat, qui résulte de la distribution d'orientation des lamelles de PC dans le plan de contact.

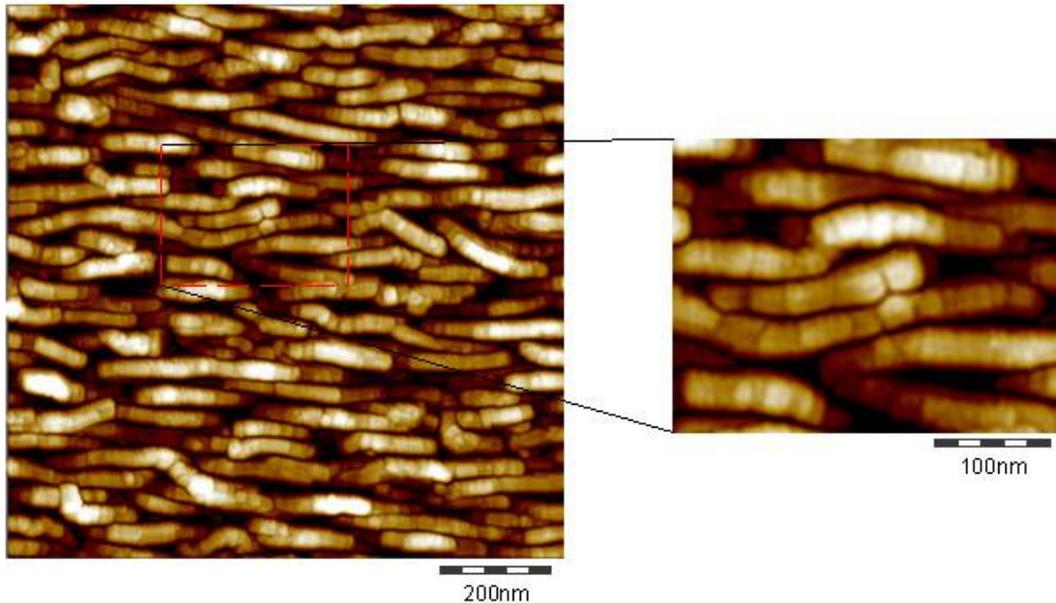


Figure 3-3 : Image de topographie AFM d'un film de ZnPc évaporé à $T_S = 100^\circ\text{C}$ pour $R = 10\text{nm}/\text{min}$. L'encart représente un agrandissement de la zone illustrant le mécanisme de coalescence dans la direction des sillons.

3.2.2. Mécanisme de coalescence dans la direction perpendiculaire aux lamelles de PC

Pour $\tau = 0,3\text{ nm}/\text{min}$ on observe sur la Figure 3-4 que la taille des nanocristaux dans la direction des lamelles de PC et dans la direction perpendiculaire est beaucoup plus grande que pour $\tau > 0,7\text{ nm}/\text{min}$. Il semble que les nanocristaux coalescent également dans la direction perpendiculaire à la direction des lamelles de PC. Afin de compléter ces observations concernant le mécanisme de coalescence, nous avons étudié l'évolution de la distribution statistique de la largeur des nanocristaux pour deux vitesses d'évaporation. La distribution de largeur des nanocristaux de ZnPc obtenue sur une statistique de 100 nanocristaux, pour les vitesses d'évaporation $\tau = 0,3\text{ nm}/\text{min}$ et $\tau = 10\text{ nm}/\text{min}$ est représenté sur la Figure 3-5. Pour $\tau = 10\text{ nm}/\text{min}$, on obtient une distribution étroite, centrée sur une taille moyenne de 26 nm. Pour $\tau = 0,3\text{ nm}/\text{min}$, la distribution est significativement plus large. Elle peut être

Chapitre 4 : Aspects cinétique et thermodynamique de la croissance de ZnPc sur substrat de PC

interprétée comme une distribution « bimodale ». Un premier pic est centré sur $\approx 34 \text{ nm}$ et un second sur $\approx 50 \text{ nm}$. Ce caractère bimodal de la distribution de largeur suggère un mécanisme de mûrissement par coalescence [16, 17]. Ainsi, pour une vitesse d'évaporation très lente, deux nanocristaux peuvent fusionner également dans la direction perpendiculaire aux lamelles de PC. L'origine de ce mécanisme de coalescence peut s'analyser en termes de « recuit thermique ». En effet pour une évaporation effectuée à $\tau = 0.3 \text{ nm/min}$, le film de ZnPc est maintenu à $T_S = 100^\circ\text{C}$ pendant 170 minutes alors que pour $\tau = 10 \text{ nm/min}$ il n'y reste que 5 minutes. Ce mécanisme de « recuit » semble également se produire pour $\tau = 0,7 \text{ nm/min}$, le film de ZnPc reste alors 70 minutes à $T_S = 100^\circ\text{C}$.

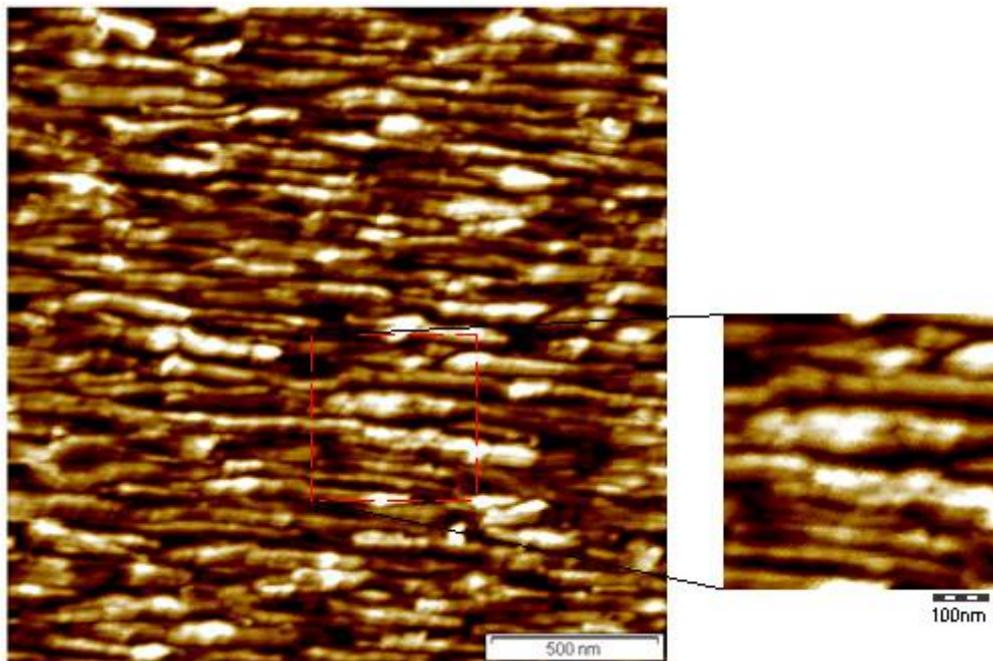


Figure 3-4 : Image de topographie AFM d'un film de ZnPc (50 nm) évaporé à $T_S = 100^\circ\text{C}$ pour $\tau = 0.3 \text{ nm/min}$. L'encart représente un agrandissement de la zone illustrant le mécanisme de coalescence dans la direction perpendiculaire aux sillons.

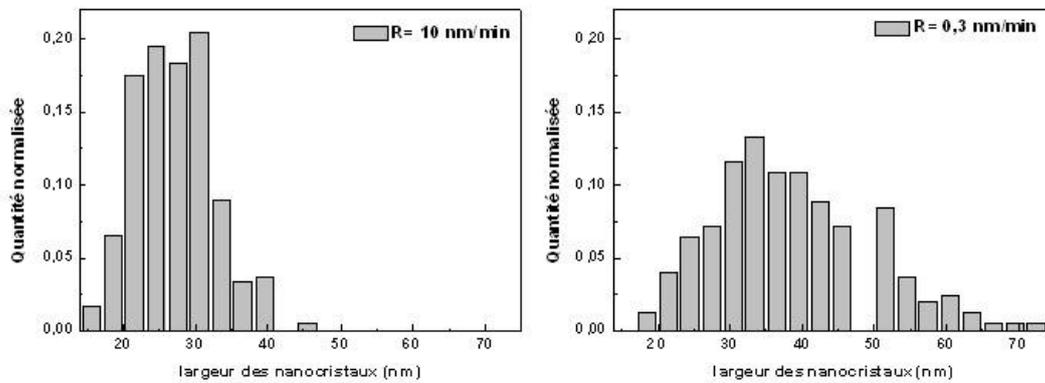


Figure 3-5 : Distribution de largeur des nanocristaux de ZnPc sur substrat de PC orienté à $T_S = 100^\circ\text{C}$ pour $\tau = 0,3 \text{ nm/min}$ et $\tau = 10 \text{ nm/min}$. L'épaisseur des films est de 50 nm.

4. Description générale du mécanisme de croissance des nanocristaux de ZnPc

Au cours de cette étude, nous avons observés plusieurs phénomènes :

- i) L'orientation des nanocristaux dans le plan des films à $T_S = 100^\circ\text{C}$ apparaît lorsque l'épaisseur des films dépasse une épaisseur critique comprise entre 15 et 50 nm. Les résultats de dichroïsme d'absorption optique ont mis en évidence que seulement une fraction des nanodomains hémisphériques est bien orientée cristallographiquement sur la surface pour les faibles épaisseurs du film. Les nanocristaux orientés n'apparaissent que pour $e \geq 15 \text{ nm}$.
- ii) Il n'y a pas de correspondance stricte entre la taille des nanocristaux allongés observés par AFM et la taille des domaines cohérents d'un point de vue cristallographique tel qu'observé par HR-TEM. Les nanocristaux de ZnPc peuvent être formés par des nanodomains ayant des orientations différentes dans le plan du substrat.
- iii) La cohérence structurale en termes d'orientation des colonnes de ZnPc peut englober plusieurs nanocristaux voisins.

Chapitre 4 : Aspects cinétique et thermodynamique de la croissance de ZnPc sur substrat de PC

- iv) L'étude de l'effet de la vitesse d'évaporation sur la structure des films a montré que les nanocristaux voisins peuvent apparemment « coalescer » ou fusionner dans la direction parallèle et perpendiculaire aux colonnes de ZnPc.
- v) L'énergie d'activation apparente sur PC semi-cristallin est plus élevée que pour un substrat amorphe de PC.

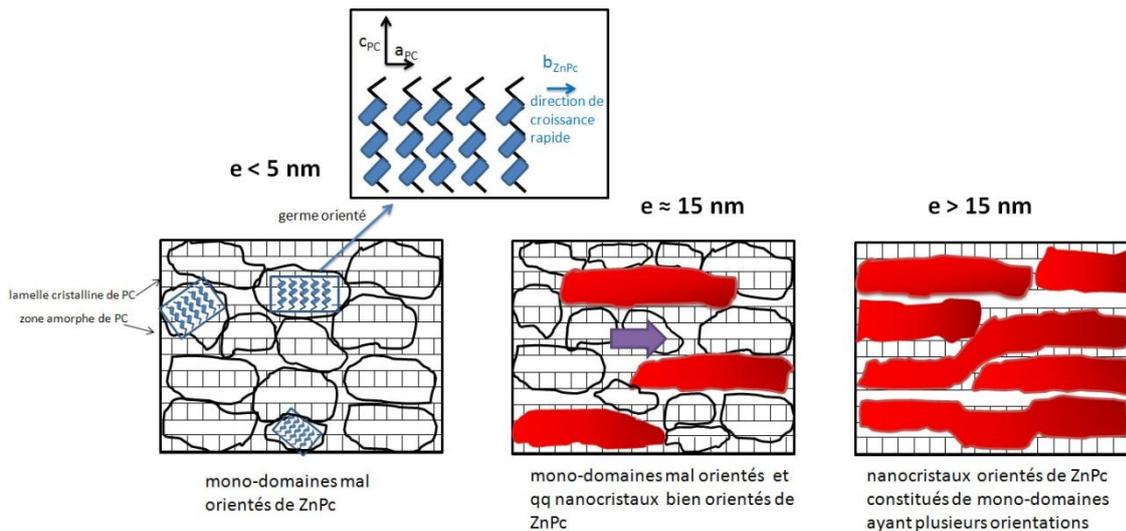


Figure 4-1 : Schéma représentant l'évolution de la morphologie des films de ZnPc en fonction de l'épaisseur. Pour $e < 5 \text{ nm}$, on observe des germes orientés de ZnPc, dont les molécules sont orientées par la structure en zig-zag des chaînes de PC. Pour $e \approx 15 \text{ nm}$, on observe la coexistence de nanodomaines de ZnPc et de nanocristaux qui croissent par coalescence. Pour $e > 15 \text{ nm}$, le film de ZnPc est constitué de nanocristaux formés par coalescence de nanodomaines dans les directions parallèle et perpendiculaire aux lamelles de PC.

Dans le chapitre précédent, nous avons cherché à comprendre l'orientation des nanocristaux de α -III ZnPc sur un substrat de PC orienté et nanostructuré en comparant les structures des surface de PC (plan (\vec{a}, \vec{c})) et du plan de contact de ZnPc (plan (\vec{a}, \vec{b})). Nous avons montré que l'orientation dans le plan du substrat du plan moléculaire de ZnPc était vraisemblablement guidée par les sillons formés pas les chaînes en zig-zag de PC. Les faits expérimentaux complémentaires suggèrent que seulement une fraction des nanodomaines en contact avec le substrat possèdent une bonne orientation sur le substrat pour $e \leq 15 \text{ nm}$.

Chapitre 4 : Aspects cinétique et thermodynamique de la croissance de ZnPc sur substrat de PC

Ainsi, l'explication proposée au chapitre 3 ne suffit pas pour rendre compte de l'orientation dans les films de ZnPc de 50 nm. Il s'avère que l'orientation des domaines dans le plan de ZnPc s'amplifie au cours de la croissance ainsi que l'orientation des axes cristallins. Une sélection des nanocristaux bien orientés, i.e. parallèles à \mathbf{a}_{PC} apparaît lors de la croissance des films. Ces nanocristaux sont formés de sous-domaines qui n'ont pas forcément la même orientation des empilements colonnaires. C'est un phénomène de mûrissement par coalescence de domaines voisins qui favorise l'apparition de nanocristaux allongés et ayant une largeur caractéristique proche de l'épaisseur déposée. Ainsi, on observe une transition de la morphologie des domaines de ZnPc depuis des nanodomains ou îlots quasi-2d vers des nanocristaux allongés. La sélection de l'orientation dans le plan des nanocristaux peut s'expliquer en termes de compétition cinétique. Comme suggéré au chapitre 3, la nano-corrugation associée à la structure lamellaire du PC en surface doit favoriser la diffusion des molécules parallèlement aux lamelles cristallines de PC. De plus elle doit agir comme une barrière à la croissance de domaines cristallins perpendiculairement aux lamelles de PC. Ainsi, il suffit qu'un certain nombre de domaines cristallins ait l'axe cristallographique orienté parallèlement à \mathbf{a}_{PC} pour que la croissance globale du film soit favorisée dans cette direction. De ce point de vue, la sélection d'une direction de croissance privilégiée s'apparente à un processus auto-catalytique (plus il y a de cristaux bien alignés, plus les cristaux voisins auront tendance à croître parallèlement aux premiers).

La différence d'énergie d'activation apparente de la densité des nanocristaux de ZnPc entre les substrats semi-cristallin et amorphe doit aussi tenir compte du caractère orienté de la croissance et du mécanisme de croissance par coalescence que nous avons mis en évidence. Dans un schéma classique de nucléation homogène, l'énergie d'activation de la densité de nanocristaux dépend des énergies d'activation de certains processus physique tels que la diffusion des molécules à la surface du substrat, l'énergie d'attachement d'une molécule à un îlot ou l'énergie de désorption des molécules du substrat. Dans le cas d'un substrat de PC semi-cristallin, le rôle important de la coalescence ne permet pas d'interpréter l'énergie d'activation en termes d'énergie d'activation de la nucléation, mais, en termes d'énergie d'activation de la coalescence des nanodomains de ZnPc. Ainsi, la différence entre substrat amorphe et semi-cristallin concerne la manière dont se fait la coalescence. Sur le substrat

Chapitre 4 : Aspects cinétique et thermodynamique de la croissance de ZnPc sur substrat de PC

orienté, la coalescence est facilitée entre domaines orientés par le substrat, i.e. qui partagent une orientation cristallographique proche. En conséquence, pour une température de substrat donnée, la densité des domaines de ZnPc est plus faible sur substrat orienté que sur substrat amorphe. Cette coalescence étant favorisée aux températures de substrat élevées, l'écart de la densité de nucléation entre les surfaces orientées et amorphes augmente avec T_s . Même si l'énergie d'activation pour ZnPc/PC ne relève pas d'un mécanisme de nucléation homogène, les valeurs obtenues restent du même ordre de grandeur que celles observées pour de nombreux systèmes moléculaires déposés à la fois sur des substrats inorganiques (SiO_2 , Al_2O_3 , mica,...) et polymères (PMMA, PS, PET,...).

Système étudié	Energie d'activation (eV)
sexithiényl / mica	$0,36 \pm 0,04$ [18]
hécathiophène/hécathiophène	$0,73 \pm 0,18$ [19]
pentacène / polystyrène	$0,42 \pm 0,05$ [20]
pentacène / poly(alpha-méthylstyrène)	$0,41 \pm 0,18$ [20]
pentacène/poly(methyl-métacrylate)	$0,47 \pm 0,18$ [13]
pentacène/ SiO_2	$0,64 \pm 0,18$ [13]

Tableau 17 : Récapitulatif de quelques énergies d'activation de systèmes organiques déposés sur des substrats organiques et inorganiques.

5. Conclusion

Ce chapitre a permis de mettre en évidence plusieurs aspects fondamentaux de la croissance de ZnPc sur PC semi-cristallin. La première partie de l'étude a montré que pour $T_s = 100^\circ\text{C}$, l'orientation des films de ZnPc apparaît lorsque l'épaisseur des films dépasse une épaisseur critique comprise entre 15 et 50 nm. L'étude par spectroscopie d'absorption indique que seule une fraction des domaines est orientée par le substrat pour $e \leq 15 \text{ nm}$. L'orientation des nanocristaux dans le plan du substrat est le résultat d'un phénomène de sélection des nanocristaux dont la direction de croissance rapide est parallèle aux lamelles de PC. Ces nanocristaux allongés ne sont pas des mono-domaines cristallins mais sont le résultat d'une croissance par coalescence de nanodomains voisins. La cohérence de l'orientation cristalline entre nanocristaux voisins a aussi été observée par HR-TEM.

L'étude en fonction de la vitesse d'évaporation a permis de confirmer ce mécanisme de croissance. Pour les taux d'évaporation faibles, on observe que les nanodomains peuvent aussi fusionner dans la direction perpendiculaire aux lamelles cristallines de PC. L'étude comparative de la croissance sur PC amorphe et semi-cristallin a montré que certains aspects tels que le polymorphisme et la transition morphologique des nanocristaux avec T_s sont indépendants de la nature amorphe ou semi-cristalline du substrat de PC. En revanche, le caractère semi-cristallin favorise la coalescence dans la direction de la largeur et de la longueur des nanocristaux.

Références

1. Biscarini, F., et al., *Scaling behavior of anisotropic organic thin films grown in high vacuum*. Physical Review Letters, 1997. 78(12): p. 2389-2392.
2. Brinkmann, M., et al., *Growth of mesoscopic correlated droplet patterns by high-vacuum sublimation*. Physical Review B, 2000. 61(24): p. 16339-16342.
3. Brinkmann, M., et al., *Highly ordered titanyl phthalocyanine films grown by directional crystallization on oriented poly(tetrafluoroethylene) substrate*. Chemistry of Materials, 2002. 14(2): p. 904-914.
4. Plank, H., et al., *Molecular alignments in sexiphenyl thin films epitaxially grown on muscovite*. Thin Solid Films, 2003. 443(1-2): p. 108-114.
5. Kankate, L., et al., *From clusters to fibers: Parameters for discontinuous para-hexaphenylene thin film growth*. Journal of Chemical Physics, 2008. 128(084709)
6. Wang, T., et al., *Weak Epitaxy Growth and Phase Behavior of Planar Phthalocyanines on p-Sexiphenyl Monolayer Film*. The Journal of Physical Chemistry B, 2008. 112(22): p. 6786-6792.
7. Wang, H.B., et al., *Weak epitaxy growth affording high-mobility thin films of disk-like organic semiconductors*. Advanced Materials, 2007. 19(16): p. 2168-2171.
8. Wang, T., et al., *Weak Epitaxy Growth of Copper Hexadecafluorophthalocyanine (F16CuPc) on p-Sexiphenyl Monolayer Film*. The Journal of Physical Chemistry B, 2009. 113(8): p. 2333-2337.
9. Hu, W.S., et al., *Highly oriented growth of p-sexiphenyl molecular nanocrystals on rubbed polymethylene surface*. Macromolecules, 2005. 38(23): p. 9617-9624.
10. Damman, P., et al., *What Is the Mechanism of Oriented Crystal Growth on Rubbed Polymer Substrates? Topography vs Epitaxy*. Journal of the American Chemical Society, 2002. 124(51): p. 15166-15167.
11. Berkebile, S., et al., *Diffusion versus sticking anisotropy: Anisotropic growth of organic molecular films*. Surface Science, 2006. 600(24): p. L313-L317.
12. de Oteyza, D.G., et al., *Structural rearrangements during the initial growth stages of organic thin films of F16CuPc on SiO₂*. Journal of Physical Chemistry B, 2006. 110(33): p. 16618-16623.
13. Pratontep, S., et al., *Comparison between nucleation of pentacene monolayer islands on polymeric and inorganic substrates*. Physical Review B, 2005. 72(885211).
14. Pratontep, S., et al., *Correlated growth in ultrathin pentacene films on silicon oxide: Effect of deposition rate*. Physical Review B, 2004. 69(165201).
15. Zeng, X.H., et al., *Homoepitaxy growth of well-ordered rubrene thin films*. Crystal Growth & Design, 2008. 8(5): p. 1617-1622.
16. Donohoe, A.J. and J.L. Robins, *Mobility and coalescence of nuclei in metal vapour deposition on alkali halide substrate*. Journal of Crystal Growth 1972. 17: p. 70-76.

Chapitre 4 : Aspects cinétique et thermodynamique de la croissance de ZnPc sur substrat de PC

17. Venables, J.A., G.D.T. Spiller, and M. Handbucken, *Nucleation and growth of thin films*. Reports on Progress in Physics, 1984. 47: p. 399-459.
18. Biscarini, F., et al., *Growth of Conjugated Oligomer Thin-Films Studied by Atomic-Force Microscopy*. Physical Review B, 1995. 52(20): p. 14868-14877.
19. Campione, M., et al., *Homoepitaxial Growth of α -Hexathiophene*. The Journal of Physical Chemistry C, 2007. 111(34): p. 12741-12746.
20. Ribic, P.R., et al., *Growth of ultrathin pentacene films on polymeric substrates*. Physical Review B, 2009. 80(11115307).

Chapitre 5. *Efficacité et généralité du pouvoir orientant des substrats orientés et nanostructurés de PC*

Afin de tester le caractère orientant des substrats de PC, nous avons réalisé une étude comparative de l'orientation de la phtalocyanine de zinc (ZnPc) et d'une phtalocyanine substituée de tétra-ter-butyle de zinc (ttb-ZnPc) sur un substrat de PC orienté et nanostructuré. Nous nous sommes concentrés sur l'impact de la température du substrat sur la morphologie, l'orientation dans le plan et les propriétés optiques des films de phtalocyanine. Pour les deux phtalocyanines, l'orientation dans le plan augmente lorsque T_s augmente. Cependant, contrairement à ZnPc, la forte orientation dans le plan de ttb-ZnPc ne s'accompagne pas de la croissance de nanocristaux allongés sur le substrat de PC : les groupes volumineux de tétra-ter-butyl empêchent la croissance de domaines cristallins étendus. Cependant les molécules de ttb-ZnPc forment des colonnes orientées parallèlement aux lamelles cristallines de PC. Dans un second temps, nous avons comparé le degré d'orientation obtenu sur un substrat de PC orienté et nanostructuré exposé 2 et 3 minutes aux vapeurs d'acétone et sur un substrat de PTFE, connu pour son pouvoir orientant de nombreuses molécules. Pour des conditions de dépôts identiques, nous avons montré que le substrat de PC exposé 3 minutes aux vapeurs d'acétone est une bonne alternative aux substrats de PTFE.

Sommaire

1. Etude comparative de l'orientation de molécules de ZnPc et de ttb-ZnPC sur un substrat de PC orienté et nanostructuré.....	234
1.1. Effet de Ts sur la morphologie des films de ttb-ZnPc et de ZnPc.....	237
1.1.1. Morphologie des films de ttb-ZnPc et de ZnPc par AFM.....	237
1.1.2. Morphologie des films de ttb-ZnPc et de ZnPc par TEM.....	238
1.2. Effet de Ts sur l'orientation dans le plan des films de ttb-ZnPc et de ZnPc.....	240
1.2.1. Mise en évidence de l'ordre dans le plan des films de ttb-ZnPc et de ZnPc par DE.....	240
1.2.2. Mise en évidence de l'ordre dans le plan des films de ttb-ZnPc par spectroscopie optique.....	242
1.3. Etude comparative du degré d'ordre dans les films de ttb-ZnPc et de ZnPc.....	245
2. Comparaison de la capacité d'orientation de différents substrats de PC et de PTFE.....	246
2.1. Mise en évidence de la capacité d'orientation des molécules de ttb-ZnPc sur des substrats de PC et de PTFE.....	247
2.2. Evolution du degré d'orientation dans le plan des films de ttb-ZnPc en fonction de TS pour les substrats de PC et de PTFE.....	248
3. Conclusion générale de la capacité d'orientation des substrats de PC et de PTFE.....	250

1. Etude comparative de l'orientation de molécules de ZnPc et de ttb-ZnPC sur un substrat de PC orienté et nanostructuré

Au cours de cette partie, nous souhaitons tester le caractère orientant des substrats de PC orientés et nanostructurés sur un autre type de phtalocyanine : la phtalocyanine de tétra-ter-butyl de zinc comportent un substituant périphérique de type tertiobutyl. En effet, si la phtalocyanine de zinc est un « macrocycle » simple, il existe de nombreuses autres phtalocyanines substituées en périphérie et qui donnent lieu dans certains cas (substituants n-alkyls) à des comportements liquides cristallins [1].

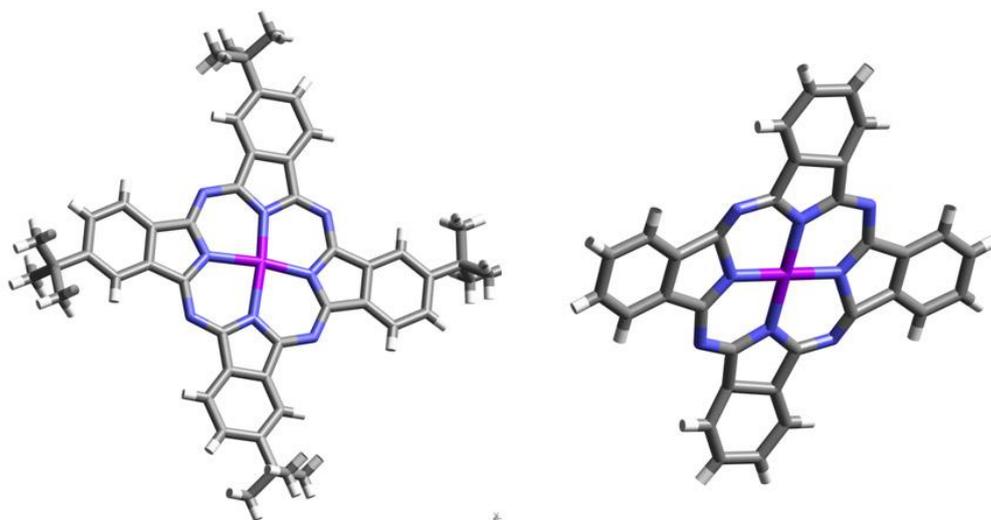


Figure 1-1 : Représentation schématique de la structure moléculaire (à gauche) de la phtalocyanine de tétra-ter-butyl de zinc et (à droite) de la phtalocyanine de zinc.

Les phtalocyanines sont couramment utilisées dans les capteurs chimiques car leurs propriétés semi-conductrices sont fortement modifiées lors de l'adsorption et de la désorption de molécules organiques. Des capteurs chimiques spécifiques à différents gaz sont obtenus en modifiant le métal du macrocycle ou bien les substituants organiques à la périphérie du macrocycle. De plus, les substituants organiques placés à la périphérie du macrocycle

induisent la formation de films où l'absorption et la désorption des gaz sont facilitées du fait d'une distance inter-colonne plus grande dans le cas de phtalocyanines substituées que dans celui des phtalocyanines non substituées ($d = 16,5 \text{ \AA}$ pour ttb-ZnPc et $12,3 \text{ \AA}$ pour ZnPc) [2]. L'utilisation de phtalocyanines substituées est également très intéressante pour fabriquer des dispositifs à faible coût et par spin-coating plutôt que par évaporation sous vide. En effet, les groupes périphériques favorisent la dissolution de la phtalocyanine dans des solvants apolaires, tel que le chloroforme.

La réponse de la conductivité des films de Pc exposés à un gaz dépend fortement de la morphologie et de la structure des films minces [3, 4]. Les défauts et le désordre dans les films minces affectent les sites d'absorption des molécules de gaz ainsi que le transport de charges. La morphologie et la structure des films peuvent être contrôlées par la méthode de préparation des films, i.e. par les paramètres de dépôt (T_s , épaisseur, vitesse d'évaporation) ou encore par des recuits thermiques après dépôt. Les substituants périphériques influent également sur la morphologie et la structure des films minces. Quelques travaux ont ainsi étudié la morphologie des films de ttb-CuPc préparés par évaporation sur des substrats de verre ou d'aluminium, mettant en évidence une morphologie granulaire [5, 6]. Les films de phtalocyanines substituées sont amorphes et un recuit thermique est nécessaire pour obtenir des films cristallisés [2]. Lee et al. [7] ont observé l'apparition d'un pic de diffraction des rayons X à $2\theta = 5,51^\circ$ soit $d = 16,04 \text{ \AA}$, correspondant à la distance inter-colonnes de ttb-CuPc après un recuit de 2 heures à 250°C . Cependant, les films de phtalocyanines substituées sont très peu cristallins même après recuit. Pour obtenir des films de ttb-ZnPc particulièrement bien cristallisés, nous avons préparé des films par évaporation sous vide sur un substrat de PC orienté et nanostructuré à $T_s = 170^\circ\text{C}$ et les avons exposés à une vapeur de méthanol pendant 60 minutes. La Figure 1-2 représente les images en haute résolution des films de ZnPc et de ttb-ZnPc. On observe la présence de domaines cristallins composés d'empilements de molécules, orientés parallèlement les unes aux autres. La distance inter-colonne des films de ttb-ZnPc mesurée est de $16,5 \pm 0,8 \text{ \AA}$ et de $12,3 \pm 0,6 \text{ \AA}$ pour les films de ZnPc. Ainsi, tout comme les molécules de ZnPc, les molécules de ttb-ZnPc forment également des empilements colonnaires.

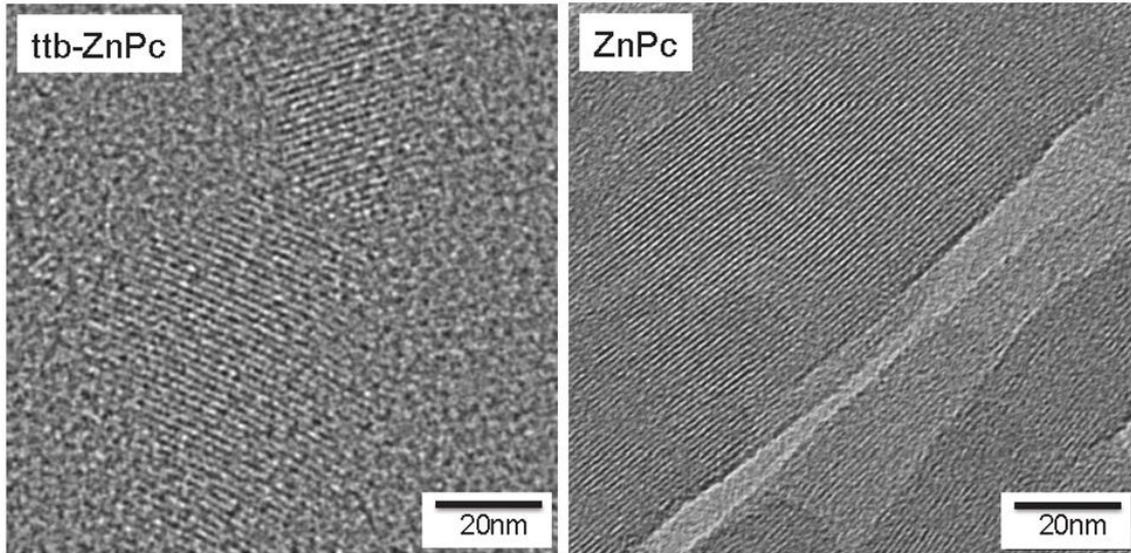


Figure 1-2 : Image de HR-TEM d'un film de ttb-ZnPc (à gauche) et de ZnPc (à droite) déposé sur un substrat de PC à $T_s = 100^\circ\text{C}$.

Dans le cas de ZnPc, nous avons donc choisi d'étudier l'impact de la présence d'un substituant du type tertibutyl sur la croissance des films minces sur un substrat orienté et nanostructuré de PC. La morphologie et l'orientation dans le plan des films de ttb-ZnPc en fonction de la température du substrat ont été étudiées. Afin de comparer le pouvoir orientant des substrats de PC orientés et nanostructurés pour les deux types de molécules de ZnPc : substituées et non substituées, les films de ZnPc et ttb-ZnPc sont préparés par évaporation sous vide. L'épaisseur des films est de 50 nm. La température du substrat (T_s) est comprise entre 125°C et 170°C , la vitesse d'évaporation est maintenue constante à 2 nm par minute. Au cours de cette étude, tous les substrats de PC utilisés sont exposés deux minutes à l'acétone afin d'obtenir des films de PC fortement orientés et cristallisés et ayant une rugosité de surface faible.

1.1. Effet de T_s sur la morphologie des films de ttb-ZnPc et de ZnPc

1.1.1. Morphologie des films de ttb-ZnPc et de ZnPc par AFM

Nous avons étudié par AFM l'évolution de la morphologie des films de ttb-ZnPc et de ZnPc pour des températures de substrat comprises entre 124°C et 170°C (cf. Figure 1-3).

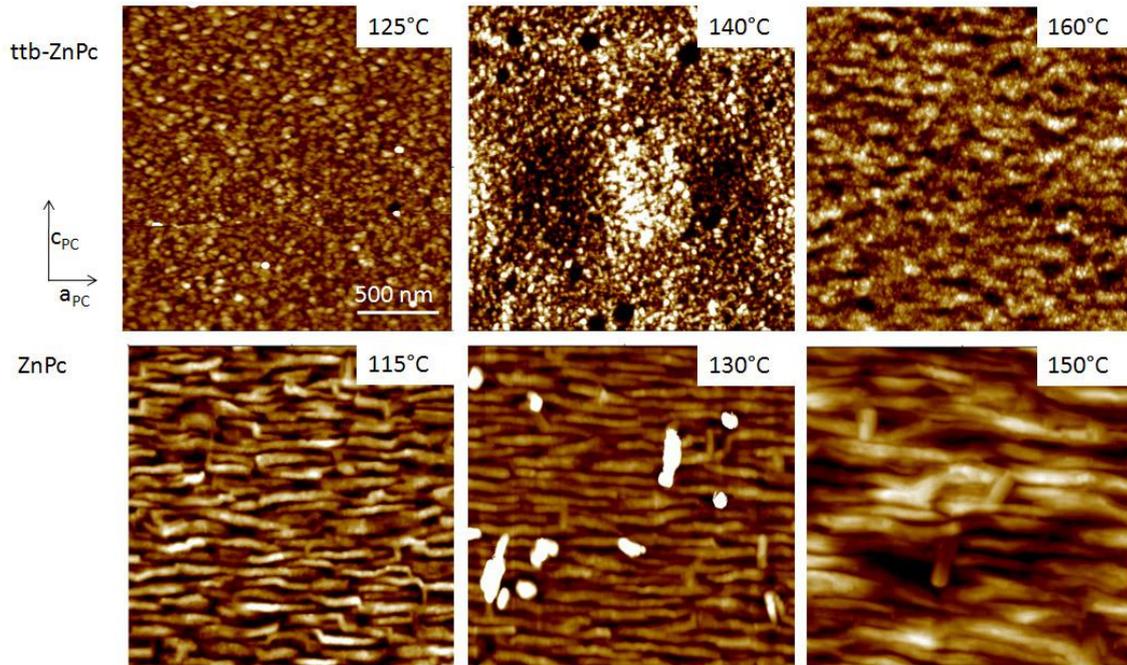


Figure 1-3 : Image de topographie AFM de films de (en haut) ttb-ZnPc et de (en bas) ZnPc déposés sur un substrat de PC orienté et nanostructuré à différents T_s .

A $T_s = 125^\circ\text{C}$, les films de ttb-ZnPc déposés sur le substrat de PC orienté et nanostructuré ont une morphologie granulaire avec des domaines hémisphériques de rayon moyen ≈ 30 nm. Ces films ressemblent aux films de ZnPc obtenus à $T_s = 33^\circ\text{C}$. La surface des films ne montre aucune orientation particulière alors qu'à cette même température les films de ZnPc sont déjà constitués de nanocristaux allongés orientés dans la direction des lamelles cristallines du substrat de PC. Lorsque $T_s = 140^\circ\text{C}$, la morphologie reste granulaire mais le film est plus rugueux qu'à $T_s = 125^\circ\text{C}$. Dans ce domaine de température, les films de ZnPc sont formés de nanocristaux orientés parallèlement aux lamelles cristallines du substrat de PC. A $T_s = 160^\circ\text{C}$, les films de ttb-ZnPc commencent à montrer une anisotropie de la

morphologie de surface dans la direction des lamelles cristallines du substrat de PC mais nous n'observons pas de domaines cristallins distincts, comme pour les films de ZnPc préparés à $T_S = 170^\circ C$.

Ainsi, la présence de substituants volumineux à la périphérie de la molécule de ZnPc semble empêcher la formation de domaines cristallins étendus.

1.1.2. Morphologie des films de ttb-ZnPc et de ZnPc par TEM

Nous avons également étudié l'évolution de la morphologie des films de ttb-ZnPc et de ZnPc par TEM en mode champs clair. La Figure 1-4 compare la morphologie des films de ttb-ZnPc et de ZnPc. A $T_S = 140^\circ C$, aucune orientation n'est observée dans le film de ttb-ZnPc alors que lorsque T_S augmente, on observe l'apparition d'une anisotropie de la morphologie dans la direction de \mathbf{a}_{PC} . Toutefois il convient de signaler que le contraste de l'image en champ clair doit être fortement amplifié en utilisant un petit diaphragme objectif et une défocalisation importante afin d'être observable. Dans les films de ZnPc, l'orientation des nanocristaux allongés dans la direction de \mathbf{a}_{PC} est présente dès $T_S = 130^\circ C$.

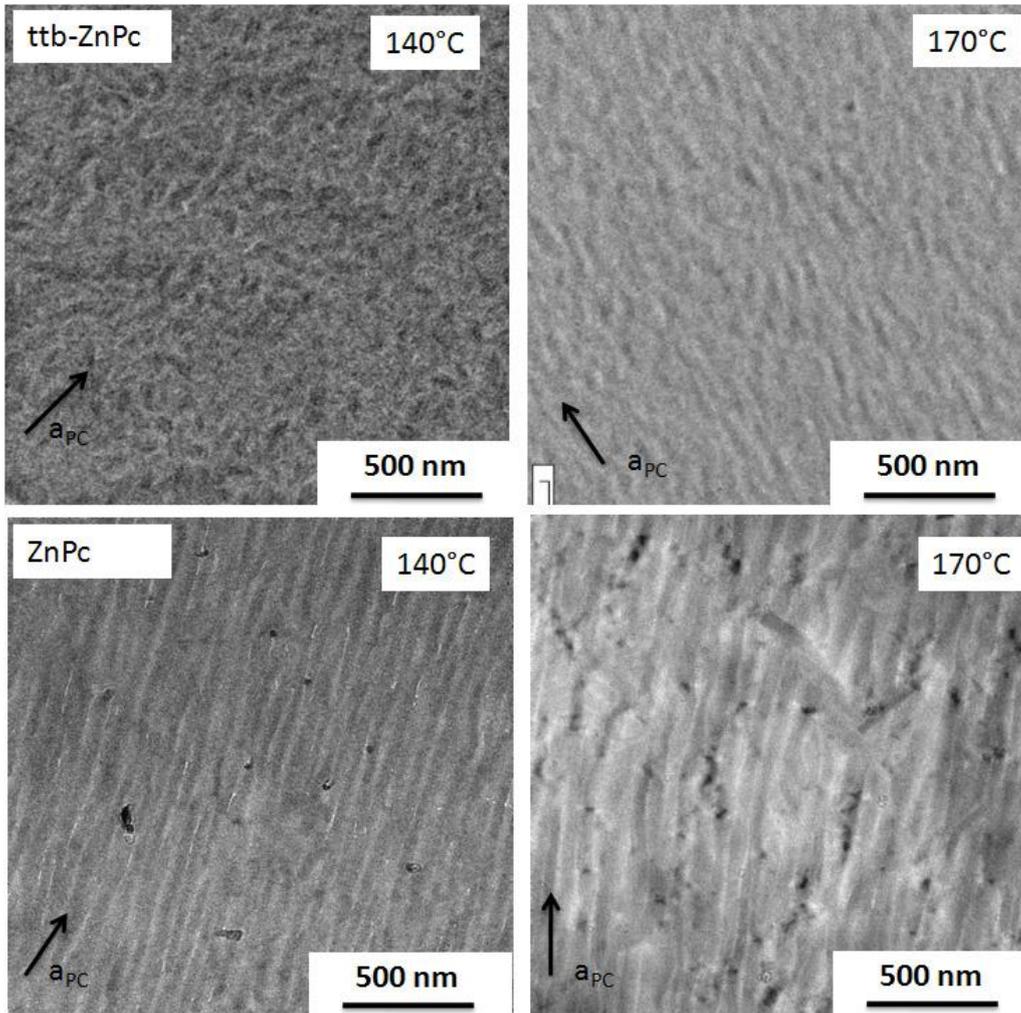


Figure 1-4 : Image de TEM en mode champ clair de films de ttb-ZnPc (en haut) et de ZnPc (en bas) déposés sur un substrat de PC orienté et nanostructuré à différents T_S . La flèche représente l'orientation des lamelles cristallines du substrat de PC.

La comparaison de l'image d'AFM pour $T_S = 160^\circ\text{C}$ et de TEM pour $T_S = 170^\circ\text{C}$ suggère que les modulations en épaisseur de ttb-ZnPc des films dans la direction \mathbf{a}_{PC} peuvent rendre compte du contraste observé par TEM en champ clair. Ainsi, l'augmentation de T_S induit des modifications morphologiques dans les films de ttb-ZnPc sans toutefois donner lieu à la formation de nanocristaux bien définis.

1.2. *Effet de T_s sur l'orientation dans le plan des films de ttb-ZnPc et de ZnPc*

Pour $125^\circ\text{C} < T_s < 170^\circ\text{C}$, la morphologie des films de ttb-ZnPc ne montre pas d'orientation particulière dans le plan des films. Une faible orientation apparaît seulement pour les films préparés à $T_s = 170^\circ\text{C}$. Nous allons étudier l'orientation dans le plan des films de ttb-ZnPc par DE et spectroscopie d'absorption optique et la comparerons à l'orientation dans le plan des nanocristaux de ZnPc.

1.2.1. *Mise en évidence de l'ordre dans le plan des films de ttb-ZnPc et de ZnPc par DE*

La Figure 1-5 représente les clichés de DE des films de ttb-ZnPc et de ZnPc pour $T_s = 130^\circ\text{C}$ et $T_s = 170^\circ\text{C}$.

A $T_s = 130^\circ\text{C}$, le cliché de DE obtenu pour un film de ttb-ZnPc montre la présence d'un anneau continu pour une distance réticulaire $d = 3,3 \pm 0,2 \text{ \AA}$. Cette distance correspond vraisemblablement à la distance d'empilement des molécules de ttb-ZnPc le long de l'axe **b**. L'observation d'un anneau continu sans renforcement d'intensité indique que les films de ttb-ZnPc préparés à $T_s = 130^\circ\text{C}$ ne sont pas orientés mais en partie cristallisés. Lorsque T_s atteint 170°C , le cliché de DE présente deux arcs fins indiquant une forte cristallinité et une importante orientation uniaxiale dans le plan du film. L'analyse de ces deux arcs de diffraction permet de remonter aux distances réticulaires : $d = 3,3 \pm 0,2 \text{ \AA}$, correspondant à la distance d'empilement des molécules de ttb-ZnPc le long de l'axe **b** et $d = 16,3 \pm 0,8 \text{ \AA}$ qui est associée à la distance entre les colonnes de ttb-ZnPc. De plus, aucun pic correspondant au second ordre n'est visible sur le cliché de diffraction suggérant l'absence d'ordre à très longue distance. Comme pour ZnPc/PC, les colonnes de ttb-ZnPc sont orientées parallèlement aux lamelles du substrat de PC.

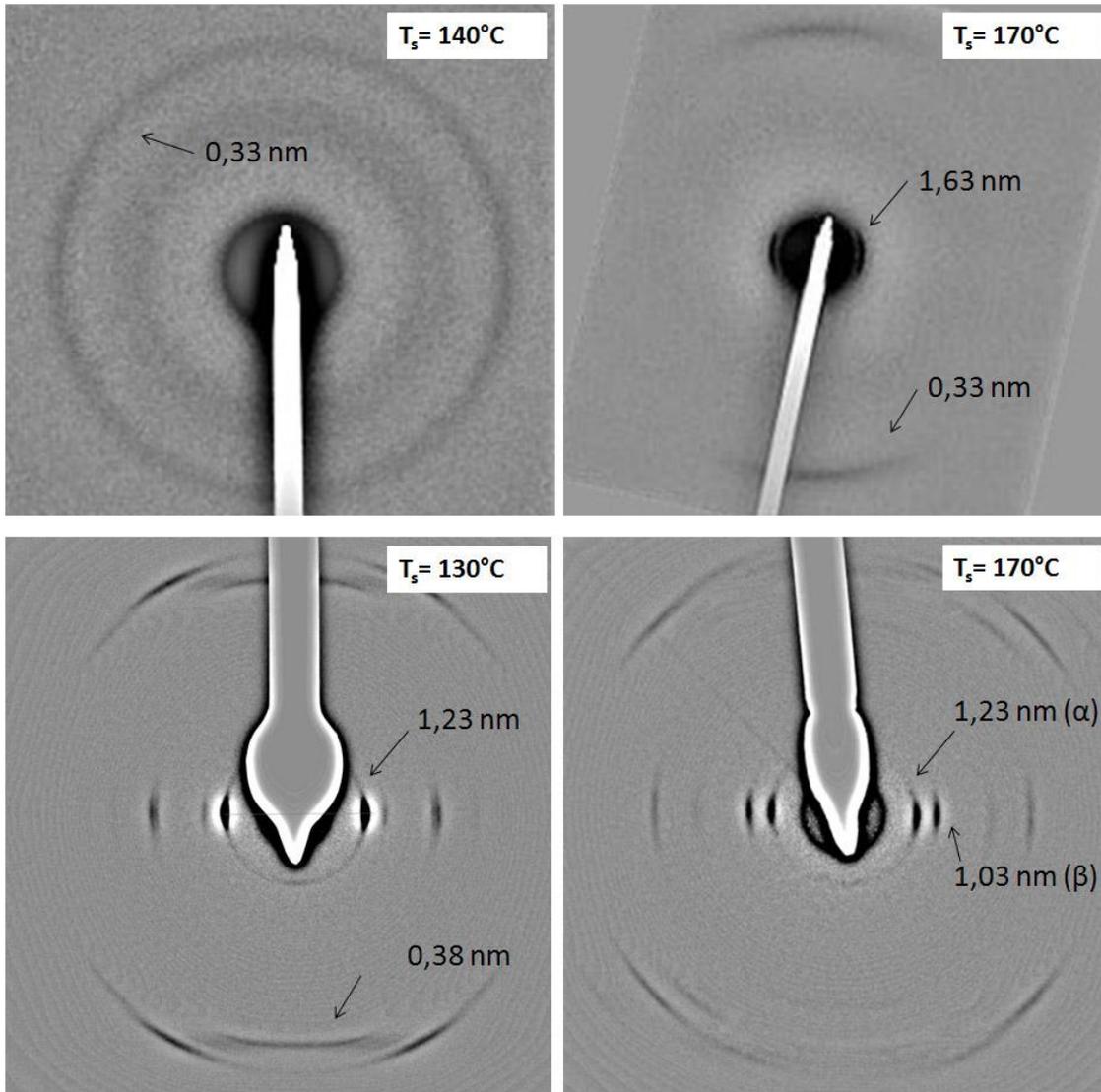


Figure 1-5 : Cliché de diffraction de film de ttb-ZnPc (en haut) et de ZnPc (en bas) déposés sur un substrat de PC orienté et nanostructuré à différentes températures de substrat.

Contrairement aux clichés de DE obtenus pour les films de ttb-ZnPc qui présentent des arcs de diffraction seulement pour $T_s = 170^\circ\text{C}$, les clichés de DE obtenus pour les films de ZnPc présentent des arcs de diffraction très fins dès $T_s = 130^\circ\text{C}$. Ceci indique que les films de ZnPc sont fortement cristallisés et orientés dès $T_s = 130^\circ\text{C}$. De plus, le cliché de diffraction obtenu pour des films de ZnPc à des températures supérieures à $T_s = 115^\circ\text{C}$ comporte des raies de diffraction de la forme α_{III} et de la forme β de ZnPc. Lorsque T_s augmente, la raie

caractéristique de la forme β devient de plus en plus intense : on observe une transition structurale progressive dans les films de ZnPc. Aucune transition structurale n'est observée dans le cas des films de ttb-ZnPc.

Ainsi, l'étude par DE montre que l'ordre dans le plan des films de ttb-ZnPc augmente lorsque T_s augmente. Cependant, pour observer un ordre « significatif », il faut utiliser des températures de substrat largement supérieures à celles utilisées pour les films de ZnPc. En effet, dans le cas des films de ttb-ZnPc une orientation préférentielle dans le plan apparaît pour $T_s = 170^\circ\text{C}$ alors qu'un ordre important est déjà observé dans les films de ZnPc préparés à $T_s = 130^\circ\text{C}$. De plus, contrairement aux films de ZnPc où l'on voit apparaître un nouveau polymorphe, aucune transition structurale dans le domaine de température étudié n'est observé pour les films de ttb-ZnPc.

1.2.2. Mise en évidence de l'ordre dans le plan des films de ttb-ZnPc par spectroscopie optique

Afin de quantifier l'évolution du degré d'ordre dans le plan des films de ttb-ZnPc et de ZnPc en fonction de T_s , nous avons calculé le rapport dichroïque R des films.

La Figure 1-6 représente l'évolution des spectres d'absorption optique des films de ttb-ZnPc et de ZnPc dans la direction parallèle et perpendiculaire pour $T_s = 130$ et 170°C . A $T_s = 130^\circ\text{C}$, les spectres d'absorption dans la direction parallèle et perpendiculaire sont semblables pour ttb-ZnPc. Le rapport dichroïque est égal à 1, indiquant qu'il n'y a aucune orientation de ttb-ZnPc dans le plan du film. Les spectres d'absorption optique des films de ZnPc, à cette même température, montrent une forte anisotropie : le maximum d'absorption est observé quand la direction de polarisation est parallèle à la direction de brossage des substrats de PC, avec un rapport dichroïque de 3. Lorsque $T_s = 170^\circ\text{C}$, l'anisotropie des spectres d'absorption optique du film de ttb-ZnPc augmente et atteint 2,8. Par contre concernant le film de ZnPc, le coefficient dichroïque diminue et atteint une valeur de 1,6.

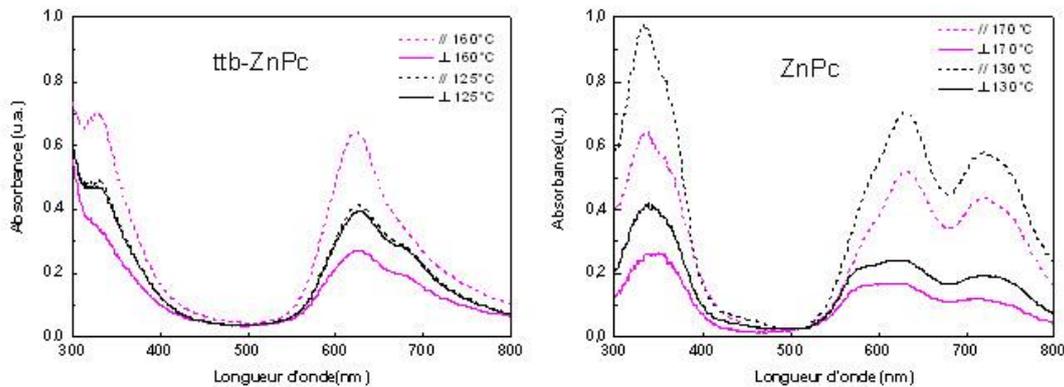


Figure 1-6 : Evolution de l'anisotropie du spectre d'absorption optique d'un film de ttb-ZnPc (gauche) et d'un film de ZnPc (droite) déposé sur un substrat de PC en fonction de T_s . Les spectres notés // et \perp ont été obtenus lorsque la polarisation de l'onde incidente est orientée respectivement parallèlement et perpendiculairement à la direction de broissage du PC des substrats de PC.

L'évolution du rapport dichroïque pour les films de ttb-ZnPc et de ZnPc en fonction de T_s est représentée sur la Figure 1-7. Le rapport dichroïque des deux phtalocyanines suit la même évolution :

- augmentation du rapport dichroïque : dans le cas de ZnPc, R passe d'une valeur de 1,5 à 4,2 dans le domaine de température $33^\circ\text{C} \leq T_s \leq 115^\circ\text{C}$ alors que dans le cas du ttb-ZnPc, on passe d'une valeur de 1 à 3,9 dans le domaine $125^\circ\text{C} \leq T_s \leq 150^\circ\text{C}$;
- diminution du rapport dichroïque : pour $T_s \geq 115^\circ\text{C}$ pour le film de ZnPc et $T_s > 150^\circ\text{C}$ pour les films de ttb-ZnPc, R diminue et atteint une valeur de 2 et de 2,8 dans le cas du film de ZnPc et de ttb-ZnPc respectivement. Cette baisse importante de R semblerait indiquer une faible orientation des nanocristaux de ttb-ZnPc et de ZnPc. Pourtant les résultats d'AFM, de TEM et de DE montrent clairement que l'orientation dans les films est importante et tend à augmenter avec T_s .

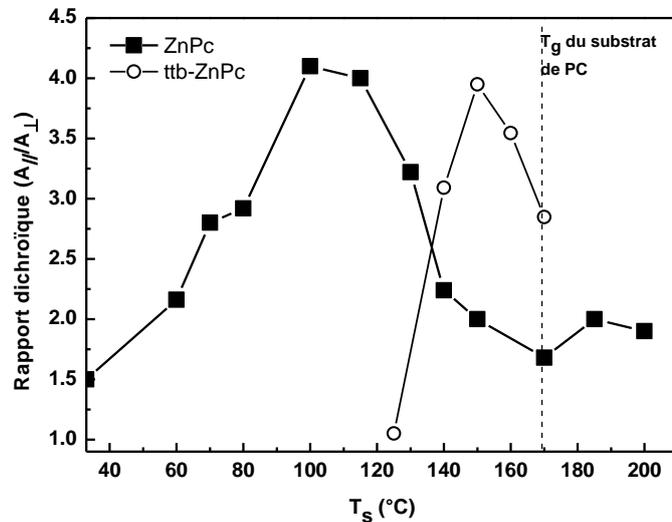


Figure 1-7 : Evolution du rapport dichroïque en fonction de T_s pour les films de ttb-ZnPc et de ZnPc. R est mesuré à $\lambda = 620$ nm pour les films de ttb-ZnPc et $\lambda = 640$ nm pour les films de ZnPc.

Nous avons déjà discuté de l'origine de la baisse de R lorsque T_s augmente pour les films de ZnPc. L'évolution du coefficient dichroïque ne reflète pas seulement le degré d'ordre dans le plan des films mais traduit également dans le cas de ZnPc l'apparition du polymorphe β . Cependant, dans le cas des films de ttb-ZnPc, il ne semble pas qu'un nouveau polymorphe apparaisse. En effet, nous n'avons pas observé de changement significatif dans le spectre d'absorption optique, ni l'apparition de nouvelles réflexions dans le cliché de diffraction. De ce fait, l'hypothèse déjà énoncée au cours du chapitre 3, qui supposait une diminution de R liée à des modifications du substrat de PC pour des températures de substrat élevées redevient plausible. Lorsque la température du substrat s'approche de la température de transition vitreuse du PC, le substrat exposé 2 minutes aux vapeurs d'acétone, qui est faiblement cristallisé en surface, peut être affecté par le « recuit » qui a lieu durant l'évaporation sous vide des films de ZnPc. Ainsi, le substrat pourrait perdre progressivement sa capacité d'orientation lorsqu'on dépasse T_g . Cette hypothèse sera confirmée dans la deuxième partie de ce chapitre. En effet, nous montrerons que lorsque le substrat de PC est exposé 3 minutes en

acétone, nous n'observons pas la baisse de R même pour des températures proches de T_g . Ce substrat, exposé 3 minutes, est cristallisé plus en profondeur et est donc moins affecté par le recuit. De ce fait, il ne perd pas sa capacité d'orientation.

1.3. Etude comparative du degré d'ordre dans les films de ttb-ZnPc et de ZnPc

Dans cette partie, nous avons observé plusieurs phénomènes :

- i) les films de ttb-ZnPc ne forment pas de longs nanocristaux, comme ceux observés dans le cas des films de ZnPc, même à haute température ;
- ii) contrairement aux films de ZnPc, les films de ttb-ZnPc ne montrent pas l'apparition d'un nouveau polymorphe lorsque T_s augmente ;
- iii) cependant, on observe par HR-TEM la présence de domaines cristallins composés d'empilements colonnaires de molécules ;
- iv) le rapport dichroïque atteint une valeur maximale égale à 4 aussi bien pour les films de ZnPc que pour les films de ttb-ZnPc.

Dans le chapitre 4, nous avons montré que les nanocristaux de ZnPc sont formés de sous-domaines qui n'ont pas forcément la même orientation des empilements colonnaires. C'est un phénomène de mûrissement par coalescence de domaines voisins qui favorise l'apparition des nanocristaux de ZnPc allongés. Ainsi, dans le cas des films de ttb-ZnPc pour $T_s > 140^\circ C$, les molécules forment des domaines cristallins orientés dans le plan du film mais à cause des quatre substituants de ter-butyl, ces domaines cristallins ne peuvent pas croître facilement pour donner des nanocristaux étendus. Cependant, bien que le film de ttb-ZnPc ne présente pas d'ordre à longue distance, on obtient malgré tout un rapport dichroïque maximal équivalent à celui obtenu pour les films de ZnPc. Ainsi, ce n'est pas l'orientation des nanocristaux qui est importante mais c'est l'orientation dans le plan du substrat des

empilements colonnaires qui donne lieu à un rapport dichroïque plus ou moins élevé, même en l'absence d'ordre à longue distance. Toutefois, on observe une baisse du rapport dichroïque, aussi bien dans le cas des films de ttb-ZnPc que de ZnPc lorsque T_s dépasse une température donnée (dans le cas de ZnPc, la baisse du coefficient dichroïque est observé dès $T_s = 115^\circ\text{C}$). Cette baisse est probablement liée à une baisse de la capacité d'orientation du substrat de PC lorsqu'on s'approche de la transition vitreuse du PC. Cependant, le substrat conserve malgré tout un pouvoir orientant des molécules de phtalocyanine. Cette diminution du coefficient dichroïque traduit à la fois la baisse du pouvoir orientant du substrat de PC mais également apparition du polymorphe β dans les films de ZnPc.

2. Comparaison de la capacité d'orientation de différents substrats de PC et de PTFE

Dans la partie précédente, nous avons montré que lorsque la température du substrat s'approche de la température de transition vitreuse du PC, les substrats exposés deux minutes en vapeurs d'acétone ne sont pas stables à haute température. Nous avons montré dans le chapitre 2 que les substrats de PC exposés 2 minutes aux vapeurs d'acétone sont cristallisés en extrême surface sur une épaisseur de quelques nanomètres. Cette épaisseur cristallisée ne semble pas suffisante pour permettre une stabilité des substrats à haute température. Ainsi, il est intéressant de comparer la capacité d'orientation à haute température pour des films dont l'épaisseur cristalline est plus importante. Nous avons donc préparé des substrats de PC exposés 3 minutes aux vapeurs d'acétone qui sont susceptibles d'être plus stables à température élevée. Nous avons également comparé la capacité d'orientation du PC avec celle des substrats de polytétrafluoroéthylène (PTFE) obtenus par friction d'un barreau de PTFE sur un substrat de verre [8]. Les substrats de PTFE ont déjà montré leur capacité d'orientation pour de nombreuses molécules telles que le sexithiophène [6], les oligomères de paraphénylène-vinylène [9]; le polydiacétylène [10], les phtalocyanines [11, 12] et autres colorants organiques [13].

2.1. Mise en évidence de la capacité d'orientation des molécules de ttb-ZnPc sur des substrats de PC et de PTFE

Nous avons étudié la capacité d'orientation de trois substrats différents : deux substrats de PC exposé 2 minutes (PC2) et 3 minutes (PC3) aux vapeurs d'acétone ainsi qu'un substrat orienté de PTFE. Les substrats de PC sont préparés suivant la technique développée par Brinkmann et Wittmann [14]. Le substrat de PTFE est préparé par la méthode décrite par Wittmann et Smith [15] (cf annexe). La Figure 2-1 représente les images AFM des substrats utilisés pour l'orientation des molécules de ttb-ZnPc. Les substrats de PC exposé 2 et 3 minutes aux vapeurs d'acétone montrent l'alternance des lamelles cristallines de PC. Le substrat PC2 est cristallisé en extrême surface, alors que le substrat PC3 est cristallisé sur une profondeur plus importante. L'image AFM de la surface de PTFE montre une succession de fibres de largeur quelques centaines de nm et de hauteur inférieure à 50 nm. Elles sont séparées par des régions plus ou moins étendues du substrat de verre non recouvertes par le PTFE. C'est d'ailleurs là l'un des défauts du PTFE, à savoir un taux de couverture incomplet des substrats. L'axe des chaînes des macromolécules de PTFE est orienté parallèlement à la direction de friction.

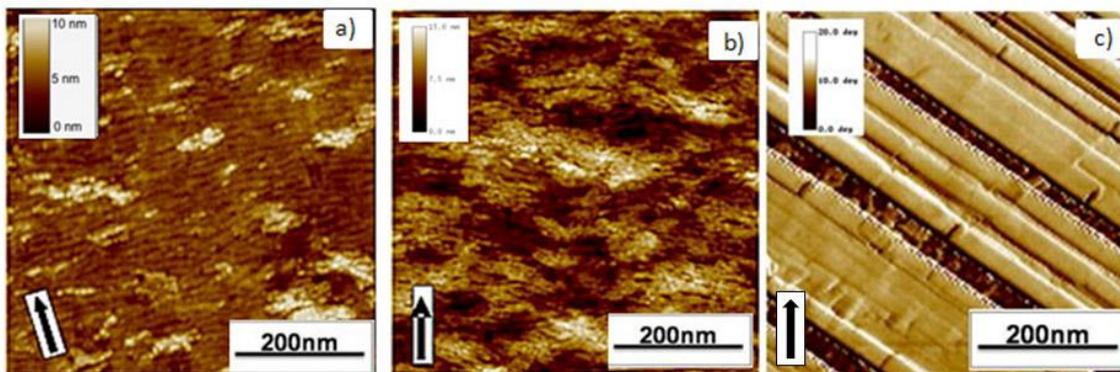


Figure 2-1 : Image AFM de topographie des substrats de PC(PC2 et PC3) et image AFM de phase du substrat de PTFE. Les flèches indiquent la direction de brossage des substrats de PC (PC1 et PC2) et la direction des fibres de PTFE.

Les films de ttb-ZnPc sont préparés dans les mêmes conditions à savoir une épaisseur de 50 nm et une vitesse d'évaporation de 2 nm/min. La température du substrat est comprise entre $125^{\circ}\text{C} \leq T_s \leq 170^{\circ}\text{C}$. La Figure 2-2 illustre la morphologie des films de ttb-ZnPc obtenus sur les différents substrats à $T_s = 170^{\circ}\text{C}$. Quel que soit le substrat, les films de ttb-ZnPc ont une morphologie granulaire. On observe une faible orientation dans la direction des lamelles cristallines de PC et des chaînes de PTFE. Les films de ttb-ZnPc déposés sur le substrat de PC3 suggère la formation de domaines de ttb-ZnPc plus grands que pour les deux autres substrats.

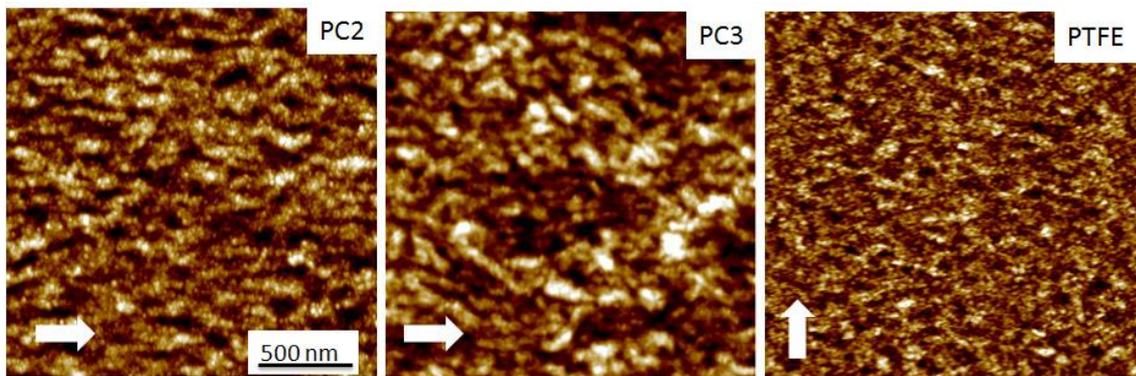


Figure 2-2 : Image AFM de topographie des films de ttb-ZnPc déposés sur des substrats de PC2 et PC3 et sur un substrat de PTFE à $T_s = 170^{\circ}\text{C}$. Les flèches indiquent la direction de broissage des substrats de PC (PC1 et PC2) et la direction des fibres de PTFE.

2.2. Evolution du degré d'orientation dans le plan des films de ttb-ZnPc en fonction de T_s pour les substrats de PC et de PTFE

Afin de quantifier le degré d'orientation dans le plan des films de ttb-ZnPc en fonction des substrats, nous avons étudié l'évolution du rapport dichroïque en fonction de la température du substrat pour les trois substrats (cf. Figure 2-3). Les rapports dichroïques obtenus pour les trois substrats augmentent lorsque T_s augmente. On observe une baisse du rapport dichroïque lorsque T_s dépasse 150°C uniquement pour les films de ttb-ZnPc déposés sur un substrat de PC2. Pour les autres substrats PC3 et PTFE, le rapport dichroïque augmente avec T_s .

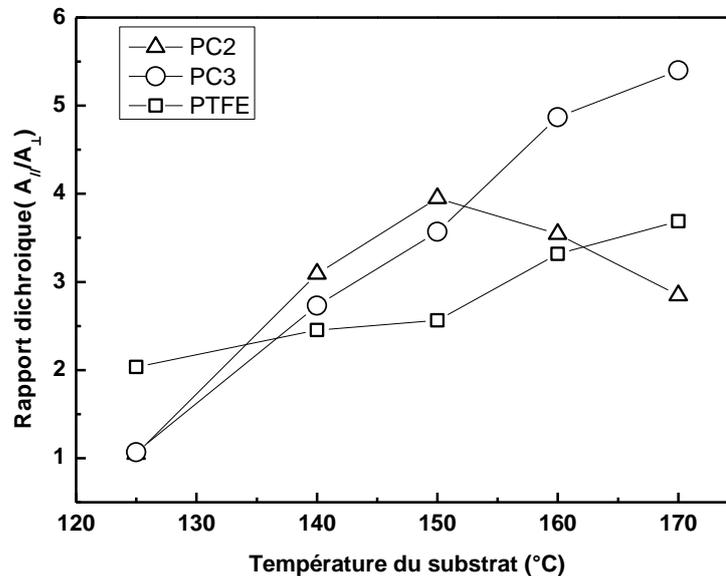


Figure 2-3 : Evolution du rapport dichroïque mesuré à $\lambda = 640 \text{ nm}$ en fonction de T_s pour les films de ttb-ZnPc déposés sur des substrats de PC (PC2 et PC3) et sur un substrat de PTFE.

Contrairement au rapport dichroïque mesuré pour un film de ttb-ZnPc déposé sur un substrat de PC exposé 2 minutes aux vapeurs d'acétone, le rapport dichroïque du film de ttb-ZnPc déposé sur un substrat exposé 3 minutes ne diminue pas lorsque l'on s'approche du T_g du PC. Il continue à augmenter pour atteindre une valeur proche de 5,5 à $T_s = 170^\circ\text{C}$. Cette observation permet de confirmer que les substrats de PC exposés 2 minutes en vapeur d'acétone ne sont pas suffisamment stables thermiquement pour conserver leur capacité d'orientation près de la température de transition vitreuse du PC. Par contre les films de PC ayant une couche cristallisée plus épaisse conservent leur pouvoir orientant pour $T_s \geq T_g$.

A $T_s \geq 140^\circ\text{C}$, les films de PC exposés 3 minutes aux vapeurs d'acétone montrent une meilleure capacité d'orientation des molécules de ttb-ZnPc dans le plan comparé à celle observée pour le substrat de PTFE. En revanche, les valeurs du rapport dichroïque des films

déposés sur le substrat de PC exposé 2 minutes aux vapeurs d'acétone sont très proches de celle du substrat de PTFE. Ainsi, les substrats de PC exposés 3 minutes aux vapeurs d'acétone semblent être une bonne alternative aux substrats de PTFE.

3. Conclusion générale de la capacité d'orientation des substrats de PC et de PTFE

Au cours de ce chapitre, nous avons mis en évidence la capacité d'orientation de deux types de substrats : les substrats de PTFE et les substrats de PC et avons pu montrer que les substrats de PC3 sont une bonne alternative aux substrats de PTFE couramment utilisés pour l'orientation de diverses molécules. Il est intéressant de comprendre l'origine de la croissance orientée en fonction de la nature des substrats :

Dans le cas des substrats de PTFE, Tanaka et al.[13] ou encore Brinkmann et al.[14, 16] ont montré que le plan moléculaire des molécules est orienté par les sillons atomiques formés entre les chaînes de PTFE. Par exemple, au cours de la croissance des films de pentacène, le rôle principal des fibres de PTFE et des sillons formés entre les fibres de PTFE est de favoriser la nucléation hétérogène et d'induire la croissance dans la direction des chaînes de PTFE. Pour le pentacène, le mécanisme d'épitaxie n'est pas observé. La croissance orientée étant favorisée par la nucléation dirigée par la topographie des sillons de PTFE et par la croissance confinée et orientée par le méso-relief du substrat de PTFE.

Dans le cas des substrats de PC, nous avons montré au cours des chapitres 3 et 4 que la croissance orientée des domaines cristallins dans les directions privilégiées peut être comprise en termes de i) diffusion anisotrope des molécules de ZnPc induite par la nano-corrugation de la surface semi-cristalline du PC et ii) l'existence de sillons à l'échelle atomique associés à la structure en zig-zag des chaînes de PC. Les sillons orientent le plan de la molécule de ZnPc et de ce fait la direction de croissance des colonnes de ZnPc dans le plan du substrat.

Chapitre 5 : Efficacité et généralité du pouvoir orientant des substrats orientés et nanostructurés de PC

Les mécanismes d'orientation sont donc très différents pour les deux types de substrats (PC et PTFE). De plus, la différence entre la capacité d'orientation des substrats de PTFE et des substrats de PC provient peut être du fait que les films de PTFE sont souvent plus rugueux que ceux du substrat de PC. Le substrat de verre n'est pas entièrement couvert par le PTFE et la croissance se fait non pas sur un substrat polymère pur mais sur une surface hétérogène de PTFE et de verre. C'est sur ce point que les films de PC présentent un avantage certain, à savoir la reproductibilité de la méthode de préparation par rapport aux substrats de PTFE. Les substrats de PC 3 semblent être une bonne alternative aux substrats de PTFE : ils sont faciles à mettre en œuvre, stables thermiquement même à haute température et permettent d'obtenir des rapports dichroïques importants.

Références

1. Tracz, A., et al., *Macroscopically aligned films of discotic phthalocyanine by zone casting*. Nanotechnology, 2007. 18(485303).
2. Lee, Y.L., et al., *Effects of heat annealing on the film characteristics and gas sensing properties of substituted and un-substituted copper phthalocyanine films*. Applied Surface Science, 2001. 172(3-4): p. 191-199.
3. Dogo, S., et al., *Gas-Sensing Properties of Metallo-Phthalocyanine Thin-Films as a Function of Their Crystalline-Structure*. Sensors and Actuators B-Chemical, 1992. 8(3): p. 257-259.
4. Hsieh, J.C., C.J. Liu, and Y.H. Ju, *Response characteristics of lead phthalocyanine gas sensor: effects of film thickness and crystal morphology*. Thin Solid Films, 1998. 322(1-2): p. 98-103.
5. Lee, Y.L., et al., *Effects of sensing temperature on the gas sensing properties of copper phthalocyanine and copper tetra-tert-butyl phthalocyanine films*. Sensors and Actuators B-Chemical, 2003. 94(2): p. 169-175.
6. Lang, P., et al., *Substrate dependent orientation and structure of sexithiophene thin films*. Synthetic Metals, 1997. 84(1-3): p. 605-606.
7. Lee, Y.L., et al., *Substrates effects on the growth behavior of Copper tetra-tert-butyl phthalocyanine films studied by atomic force microscopy*. Thin Solid Films, 2003. 423(2): p. 169-177.
8. Fenwick, D., et al., *Characterization of Friction-Deposited Polytetrafluoroethylene Transfer Films*. Journal of Applied Polymer Science, 1993. 50(7): p. 1151-1157.
9. Gill, R.E., et al., *Highly oriented thin films of a substituted oligo(para-phenylenevinylene) on friction-transferred PTFE substrates*. Advanced Materials, 1997. 9(4): p. 331-334.
10. Lemoigne, J., F. Kajzar, and A. Thierry, *Single Orientation in Poly(Diacetylene) Films for Nonlinear Optics - Molecular Epitaxy of 1,6-Bis(9-Carbazolyl)-2,4-Hexadiyne on Organic-Crystals*. Macromolecules, 1991. 24(9): p. 2622-2628.
11. Manaka, T., et al., *Highly aligned alpha-type copper phthalocyanine formed on rubbed polyimide alignment layer*. Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers, 2000. 39(8): p. 4910-4911.
12. Brinkmann, M., et al., *Highly ordered titanyl phthalocyanine films grown by directional crystallization on oriented poly(tetrafluoroethylene) substrate*. Chemistry of Materials, 2002. 14(2): p. 904-914.
13. Tanaka, T. and M. Ishitobi, *Atomic groove effect of aligned poly(tetrafluoroethylene) surfaces upon oriented growth of linear dye molecules*. Journal of Physical Chemistry B, 2002. 106(3): p. 564-569.

Chapitre 5 : Efficacité et généralité du pouvoir orientant des substrats orientés et nanostructurés de PC

14. Brinkmann, M., et al., *Oriented and nanostructured polycarbonate substrates for the orientation of conjugated molecular materials and gold nanoparticles*. *Macromolecules*, 2007. 40(26): p. 9420-9426.
15. Wittmann, J.C. and P. Smith, *Highly oriented thin films of poly(tetrafluoroethylene) as a substrate for oriented growth of materials*. *Nature*, 1991. 352: p. 414-417.
16. Brinkmann, M., et al., *Orienting tetracene and pentacene thin films onto friction-transferred poly(tetrafluoroethylene) substrate*. *Journal of Physical Chemistry B*, 2003. 107(38): p. 10531-10539.

Conclusion

Ce travail de thèse a cherché à comprendre les mécanismes de croissance à la base de l'orientation de molécules organiques de phthalocyanine de zinc sur des substrats orientés et nanostructurés de polycarbonate de bisphénol A (PC).

Dans un premier temps, nous avons étudié les substrats orientés et nanostructurés de polycarbonate de bisphénol A préparés par la méthode développée par Brinkmann et Wittmann.

Une partie de ce travail a consisté à analyser la microstructure des substrats orientés et nanostructurés de PC. La première étape a été de définir la structure du PC, structure jusqu'alors non complètement résolue. A partir d'un film de PC particulièrement bien cristallisé par épitaxie et de la structure du PC déjà définie par Bonart, nous avons déterminé une nouvelle structure plus complète du PC qui a pour caractéristiques : les paramètres de maille définis par Bonart, un groupe d'espace $P2/1c$ et une chaîne de PC ayant une conformation en zig-zag double. Ce résultat nous a ensuite permis d'étudier la microstructure des substrats de PC : les lamelles cristallines de PC présentent un plan cristallographique (**ac**) en surface des films.

Nous avons également pu comprendre le mécanisme de cristallisation des films de PC : au cours de l'exposition aux vapeurs d'acétone la cristallisation se propage de la surface vers l'intérieur des films, induisant la formation de films possédant une structure « bi-couche » i) la partie supérieure, d'une épaisseur maximale de 60 nm, présente une structure semi-cristalline, dont la périodicité est de 20 nm dans le plan du film et ii) une couche inférieure d'environ 200 nm de PC amorphe. L'épaisseur de la partie cristallisée peut être contrôlée via le temps d'exposition à la vapeur d'acétone, permettant ainsi d'obtenir des films dont la partie

Conclusion

crystallisée peut varier entre quelques nm et 60 nm d'épaisseur. De même la cinétique de cristallisation peut être ralentie en abaissant la température de cristallisation est réalisée.

Dans un second temps, nous avons étudié les mécanismes de croissance des molécules organiques de phtalocyanine de zinc (ZnPc) sur ces substrats orientés et nanostructurés de PC.

L'étude de l'influence de la température du substrat sur la morphologie et la structure des films de ZnPc a mis en évidence que l'évolution de la largeur et de la longueur moyenne des nanocristaux de ZnPc ne se fait pas de façon continue mais présente une transition morphologique à $T_s = 115^\circ\text{C}$, correspondant à l'apparition de la forme β . Pour $33^\circ\text{C} < T_s < 115^\circ\text{C}$, les films de ZnPc sont composés de nanocristaux de la forme α . Cependant, la forme α observée dans nos films n'est pas celle généralement étudiée lors de la croissance de films minces sur des substrats organiques et inorganiques (structure α définie par Kobayashi). Elle se rapproche de la forme α -III proposée par Kobayashi avec pour différence une maille orthorhombique et non monoclinique. Pour $115^\circ\text{C} < T_s < 200^\circ\text{C}$, les films de ZnPc ne sont pas complètement convertis sous la forme β : des domaines cristallins de forme α -III et β coexistent pour $115^\circ\text{C} < T_s < 200^\circ\text{C}$.

Les mécanismes de croissance, aussi bien des nanocristaux de ZnPc de la forme α -III que de la forme β sur les substrats de PC, ne peuvent pas être expliqués en termes d'épitaxie et de grapho-épitaxie. L'étude de l'influence de T_s sur la croissance des films de ZnPc a permis de montrer que la croissance orientée des nanocristaux dans les directions privilégiées peut être comprise en termes de i) diffusion anisotrope des molécules de ZnPc induite par une nano-corrugation de la surface semi-cristalline du PC et ii) existence de sillons à l'échelle atomique associés à la structure en zig-zag des chaînes de PC. Cette topographie dirige l'orientation du plan de la molécule de ZnPc et de ce fait la direction de croissance des colonnes de ZnPc dans le plan du substrat. Cependant, l'orientation dans le plan des films de ZnPc n'apparaît qu'après une épaisseur critique comprise entre 15 et 50 nm. En effet, une transition de la morphologie et du degré d'orientation est observée en fonction de l'épaisseur des films : i) lorsque $e \leq 15 \text{ nm}$, les films de ZnPc sont constitués de nanodomains ou d'îlots quasi-2d qui ensuite forment des nanocristaux allongés lorsque $e > 15 \text{ nm}$. La formation des

Conclusion

nanocristaux se fait par un mécanisme de coalescence des multiples nanodomains ayant des orientations des empilements colonnaires éventuellement différentes. ii) seule une fraction des nanodomains en contact avec le substrat possède une bonne orientation sur le substrat pour $e \leq 15 \text{ nm}$. L'orientation des films de ZnPc n'apparaît que lorsque $e > 15 \text{ nm}$. L'orientation des nanocristaux dans le plan du substrat est donc le résultat d'un phénomène de sélection des nanocristaux dont la direction de croissance rapide (axe b) est parallèle aux lamelles de PC. La sélection de l'orientation dans le plan des nanocristaux traduit une compétition cinétique. La nano-corrugation associée à la structure lamellaire du PC en surface favorise la diffusion des molécules parallèlement aux lamelles cristallines de PC. Elle agit donc comme une barrière à la croissance de domaines cristallins perpendiculairement aux lamelles de PC. Ainsi, il suffit qu'un certain nombre de nanocristaux soient orientés parallèlement à \mathbf{a}_{PC} pour que la croissance globale du film soit favorisée dans cette direction. De ce point de vue, la sélection d'une direction de croissance privilégiée s'apparente à un processus auto-catalytique : plus il y a de nanocristaux bien alignés, plus les nanocristaux voisins ont tendance à croître parallèlement aux premiers.

Notre étude de la croissance de ZnPc sur un substrat amorphe de PC a également permis de comprendre le rôle du caractère semi-cristallin du substrat de PC sur la croissance des films de ZnPc. Certains aspects tels que le polymorphisme et la transition morphologique sont indépendants de la nature amorphe ou semi-cristalline du substrat. En revanche, le caractère semi-cristallin favorise la coalescence dans la direction de la largeur et de la longueur des nanocristaux. En effet, la différence d'énergie d'activation apparente de la densité des nanocristaux de ZnPc observée entre les substrats semi-cristallin ($E_a = 0,39 \pm 0,04$) et amorphe ($E_a = 0,19 \pm 0,04$), est une conséquence du caractère orienté de la croissance et du mécanisme de croissance par coalescence. Ainsi, la différence entre substrat amorphe et semi-cristallin concerne la manière dont se fait la coalescence. Sur le substrat orienté, la coalescence est facilitée entre domaines orientés par le substrat, i.e. qui partagent une orientation cristallographique proche.

Pour finir, nous avons mis en évidence la généralité et l'efficacité du pouvoir orientant des films de PC orientés et nanostructurés. Nous avons dans un premier temps testé le pouvoir

Conclusion

orientant des substrats de PC pour des molécules de phtalocyanines substituées par des groupes périphérique volumineux du type tertio-butyl. Ainsi, les molécules de tétra-ter-butyl de zinc (ttb-ZnPc) forment des domaines cristallins orientés dans le plan du film mais à cause des substituants de ter-butyl, ces domaines cristallins ne peuvent pas croître facilement pour donner des nanocristaux étendus, comme c'est le cas pour les films de ZnPc. Cependant, bien que le film de ttb-ZnPc ne présente pas d'ordre à longue distance, on obtient malgré tout un rapport dichroïque maximal équivalent à celui obtenu pour les films de ZnPc. Ainsi, nous avons pu montrer que ce n'est pas l'orientation des nanocristaux qui est importante. C'est en fait l'orientation dans le plan du substrat des empilements colonnaires qui donne lieu à un rapport dichroïque plus ou moins élevé, même en l'absence d'ordre cristallin à longue distance.

Dans un second temps, nous avons comparé la capacité d'orientation des substrats de PC et de PTFE, ces derniers étant connus pour leur pouvoir orientant de nombreuses molécules. Nous avons montré que les substrats de PC sont une très bonne alternative aux substrats de PTFE, et permettent d'obtenir des films orientés avec des rapports dichroïques de l'ordre de 5,5 à $T_s = 170^\circ\text{C}$. Cependant, pour les températures supérieures à 115°C , il est nécessaire d'utiliser des substrats de PC dont la couche cristallisée est suffisamment épaisse pour rester stable thermiquement. En effet, les substrats de PC exposés 2 minutes en vapeur d'acétone ne conservent pas leur capacité d'orientation à l'approche de la température de transition vitreuse du PC. Par contre si la couche cristallisée du substrat de PC est plus épaisse, grâce à un temps d'exposition aux vapeurs d'acétone plus long (supérieure à 3 minutes), le substrat reste stable même pour $T_s \geq T_g$

En conclusion, cette thèse a permis de montrer que les substrats orientés et nanostructurés de PC préparés par la technique de Brinkmann et Wittmann sont une alternative intéressante aux substrats orientants de PTFE. Ces substrats ont pour avantage de pouvoir être préparés à température ambiante et sur de larges surfaces, d'être transparents et, surtout, d'être continus. Ces substrats peu rugueux, sont stables jusqu'à des températures de 180°C et permettent des degrés d'orientation dans le plan de molécules telles que ZnPc ou ttb-ZnPc supérieures à celles obtenues dans les mêmes conditions pour des substrats de PTFE.

Conclusion

La suite de ce travail consistera à réaliser des dispositifs électroniques de type OFETs : les substrats de PC serviront alors de couche isolante dans ces dispositifs électroniques et permettront de contrôler l'orientation et l'ordre des molécules semi-conductrices (ZnPc, ttb-ZnPc), en modifiant la température du substrat. Les propriétés de transport de charge au sein de ces films en fonction du degré d'orientation et d'ordre des molécules de ZnPc pourront alors être étudiées et optimisées.

Il sera également intéressant d'appliquer cette méthode simple de préparation de substrats orientés à d'autres polymères tels que le polyéthylène naphthalate (PEN) et le polyéthylène téréphtalate (PET). Leur capacité d'orientation sera alors étudiée. De plus, cette méthode d'orientation par des substrats orientés pourra être appliquée à d'autres matériaux moléculaires. En effet, nous avons montré que la seule présence de colonnes orientées suffit à induire un rapport dichroïque important pour l'absorption optique. D'autres systèmes colonnaires tels que l'héxabenzocoronène pourraient être de bons candidats pour former des films minces orientés servant à la fabrication de dispositifs électroniques. Les premiers résultats obtenus sur les systèmes d'héxabenzocoronène ont montré une forte orientation par le substrat de PC orienté et nanostructuré.

Annexe: Techniques expérimentales

Sommaire

1. Préparation des substrats de Polycarbonate et de Polytétrafluoroéthylène.....	262
1.1. Elaboration des films de polycarbonate de Bisphénol A	262
1.1.1. Etape 1 : Préparation du film de PC à l'état vitreux.....	263
1.1.2. Etape 2 : Pré-orientation des chaînes polymères par broissage.....	266
1.1.3. Etape 3 : Cristallisation en présence de vapeur de solvant.....	267
1.2. Elaboration des substrats de PTFE.....	269
2. Préparation des films minces de phtalocyanine de zinc par évaporation sous vide.....	270
3. Techniques de caractérisation des substrats de PC et des films minces de ZnPc.....	271
3.1. Mesures de biréfringence par microscopie optique.....	271
3.1.1. Principe physique de la birefringence	272
3.1.2. Méthode expérimentale	273
3.2. Diffraction de rayons X en mode « $\theta, 2\theta$ »	275
3.3. Réflectivité et diffraction des rayons X en incidence rasante à l' ESRF.....	275
3.3.1. Mesures de réflectivité de rayons X.....	277

Annexe : Techniques expérimentales

3.3.2.	Mesures de diffraction de rayons X	279
3.4.	Microscopie électronique à transmission	280
3.5.	Microscopie à force atomique	280
3.6.	Spectroscopie d'absorption UV-visible	281

1. Préparation des substrats de Polycarbonate et de Polytétrafluoroéthylène

1.1. Elaboration des films de polycarbonate de Bisphénol A

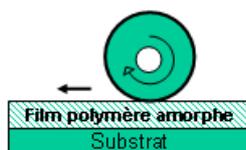
Le procédé développé par Brinkmann et Wittmann [1, 2] pour préparer les films de polycarbonate de bisphénol A (PC) orienté et nanostructuré comporte trois étapes principales :

Etape 1: Préparation d'un film polymère cristallisable à l'état vitreux



Polymère choisi :
Polycarbonate de
bisphénol (PC)

Etape 2: Pré orientation des chaînes polymères par broissage



Etape 3: Cristallisation en vapeur de solvant (SINC)

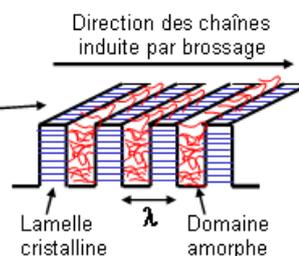
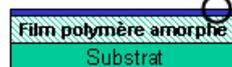


Figure 1-1 : Schéma de principe de la méthode de Brinkmann et Wittmann [1].

Etape 1 : un film polymère est déposé dans son état amorphe sur un support chimiquement inerte (lame de verre, plaquette de silicium, électrodes d'ITO, surface métallique, ...). Le dépôt peut être réalisé à la tournette, à l'aide d'une balayette, par extrusion du film polymère.

Etape 2 : La surface du polymère à l'état amorphe est ensuite broyée. Cette étape permet d'orienter en extrême surface le polymère dans une même direction.

Etape 3 : La surface de polymère brossé est exposée à une vapeur de solvant afin d'induire une cristallisation partielle du polymère, qui entraîne une nanostructuration de surface et modifie aussi la rugosité de la surface résultant de l'étape de brossage.

1.1.1. Etape 1 : Préparation du film de PC à l'état vitreux

1.1.1.1. Préparation des substrats

Avant de déposer le film polymère sur le substrat, il est important de s'assurer que ce dernier est propre. Pour les plaquettes de silicium, qui seront utilisées au cours des expériences de GIXRD à l'ESRF, aucun traitement n'est nécessaire. Les lames de verre nécessitent plusieurs étapes de nettoyage.

Les lames de verre sont stockées sous étuve à une température de 80°C afin d'éviter l'accumulation de poussières ou d'autres contaminations. La procédure de nettoyage des lames comprend quatre étapes d'une durée de 15 minutes chacune :

- un passage sous ultrasons dans un bain d'acétone, afin d'éliminer les corps gras,
- un second passage sous ultrasons dans un bain d'éthanol ;
- un nettoyage mécanique : les lames sont frottées à l'aide d'une brosse en nylon dans un mélange de surfactant (Hellmanex) dilué dans de l'eau désionisée ;
- trois passages successifs sous ultrasons dans de l'eau désionisée afin d'éliminer toutes traces de tensio-actifs des lames en verre ;

Les lames sont ensuite séchées à l'azote, avant que le polymère y soit déposé.

1.1.1.2. Préparation de la solution de Polycarbonate de Bisphénol

Le film polymère dans son état amorphe est préparé par dépôt à la tournette. Cette technique permet de réaliser simplement des films polymères d'épaisseur uniforme, de l'ordre de quelques microns.

Annexe : Techniques expérimentales

Le PC est dissout dans un solvant spécifique à chaud et sous agitation. Le choix du solvant se révèle essentiel pour deux raisons principales : i) il doit permettre de garder le polymère dans son état amorphe lors de la fabrication du film, sans induire sa cristallisation et ii) il doit permettre la formation d'un film polymère amorphe très peu rugueux. Heiss [3] a étudié les effets d'une centaine de solvants différents sur la cristallisation du polycarbonate parmi lesquels se trouvent des solvants capables de dissoudre les formes cristallines et amorphes du PC sans induire la cristallisation du PC. Nous avons ainsi testé les solvants suivants : dichlorométhane (CH_2Cl_2), chloroforme (CHCl_3), dichloroéthane ($\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$). Malheureusement, ces solvants ne permettent pas d'obtenir des films de PC amorphes peu rugueux. La rugosité des films de PC se développe au cours de la centrifugation : les solvants s'évaporent trop vite du fait de leur faible température d'ébullition (comprise entre 40°C et 84°C pour CH_2Cl_2 et $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$, respectivement). Afin de ralentir la vitesse d'évaporation, nous avons choisi un autre solvant avec une température d'ébullition plus importante: le tétrachloroéthane, dont la température d'ébullition est de 146°C . Nous pouvons ainsi préparer des films de PC amorphes de faible rugosité.

Nous préparons une solution de Polycarbonate de bisphénol A à 5% en masse, dissous dans le tétrachloroéthane. Cette solution est chauffée pendant 2 heures à 50°C afin de s'assurer que le polymère est bien dissous.

1.1.1.3. Dépôt du film polymère à la tournette



Figure 1-2 : Image d'une tournette

Le substrat (lame de verre ou silicium) est placé sur un disque où il est maintenu par aspiration. L'enceinte de l'appareil est maintenue sous flux constant d'azote. On dépose la solution de PC à l'aide d'une seringue munie d'un filtre en téflon, et on actionne ensuite la rotation du disque. Par centrifugation, le solvant s'évapore et il ne reste plus que le film de polymère sur le substrat. Afin d'obtenir des films d'épaisseur constante, nous déposons une quantité de 1 ml de solution de PC sur le substrat.

La durée, la vitesse et l'accélération de rotation peuvent être programmées en fonction du solvant et des caractéristiques du film que l'on souhaite obtenir. Les films de PC sont préparés dans les conditions suivantes :

- durée de spin-coating : 180s
- vitesse de spin-coating : 2000 RPM (RPM : tours par minute)
- accélération de spin-coating : 2000 RPM/s

Les films sont ensuite placés sous vide à température ambiante pendant une heure environ, afin que les résidus éventuels de solvant s'évaporent et qu'il ne reste plus que le polymère dans son état amorphe. Nous obtenons ainsi des substrats de PC dont l'épaisseur moyenne est de 250 nm.

1.1.2. Etape 2 : Pré-orientation des chaînes polymères par broissage

La seconde étape du procédé permet d'orienter en extrême surface le polymère dans une même direction. Pour orienter les films polymères amorphes obtenus on utilise la méthode dite de « broissage », qui consiste à broser la surface du film grâce à une feutrine enroulée autour d'un cylindre en rotation. Le broissage unidirectionnel est réalisé avec une machine de broissage fabriquée à l'ICS. Cette machine de broissage consiste en un cylindre de broissage d'un diamètre C de 4 cm, recouvert par un velours. Durant le broissage, le cylindre est en rotation à une vitesse de rotation constante ω d'environ 100-300 tours par minute. Le substrat recouvert du film de PC se déplace à une vitesse constante $v = 1\text{cm/s}$ sous le cylindre en rotation. La pression de mise en contact du cylindre avec le film de PC est contrôlée et est de 2 bars.

Un paramètre important est la densité de broissage R_d , définie comme étant égale à $[(\pi C\omega + v)/v]N$ où C est le diamètre du cylindre de broissage, ω la vitesse de rotation du cylindre, v la vitesse de translation du film de PC sous le cylindre et N le nombre de broissages cumulés. R_d peut être vu comme étant la longueur totale du tissu de broissage qui est en contact avec une unité de longueur du substrat au cours d'une séquence totale de broissage [4].

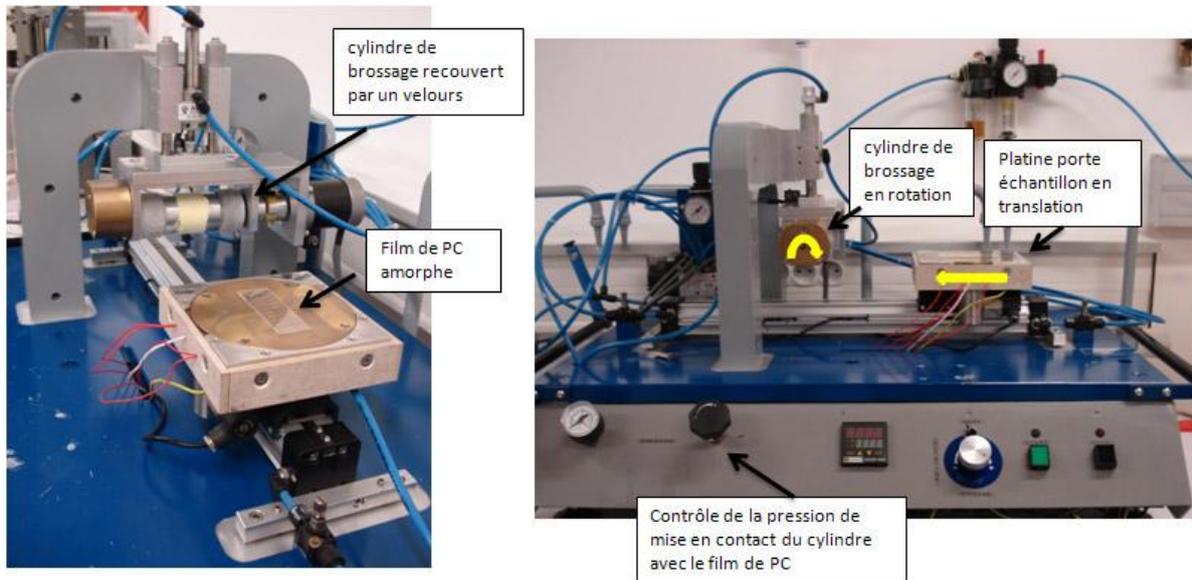


Figure 1-3 : Photos de la machine de brossage des films amorphe polymère. Le cylindre de brossage recouvert par un velours est en rotation à une vitesse de rotation constante ω . Le substrat recouvert du film de PC est translaté à une vitesse constante v sous le cylindre en rotation. La pression de mise en contact du cylindre avec le film de PC est également contrôlée.

1.1.3. Etape 3 : Cristallisation en présence de vapeur de solvant

Afin d'induire la cristallisation partielle du PC, le film de PC dans son état amorphe est exposé à une vapeur de solvant. Le choix est dicté par deux conditions relatives aux constantes de solubilité du solvant et du polymère [1]. Le solvant sera choisi de sorte que :

- 1) $|\delta_{PC} - \delta_{sol}|/[\delta_{PC} + \delta_{sol}/2] < 0,3$, δ_{PC} et δ_{sol} étant les paramètres de solubilité du PC et du solvant
- 2) $\gamma_{PC} < \gamma_{sol}$, avec γ_{PC} et γ_{sol} étant les énergies libres de surface du PC et du solvant.

La première équation traduit la condition nécessaire pour une affinité chimique adéquate entre le polymère et le solvant alors que la seconde équation représente la condition nécessaire à un bon mouillage du film polymère par la couche de condensation du solvant lors de l'exposition du film de PC au solvant.

Annexe : Techniques expérimentales

Parmi les nombreux solvants proposés par Heiss [3], capables de répondre aux deux conditions ci-dessus et d'induire la cristallisation du PC, l'acétone est le solvant que nous choisissons.

Afin de travailler dans des conditions expérimentales reproductibles, nous procédons toujours de la manière suivante :

- 5 ml d'acétone sont placés dans un cristallisateur de 50 cm³ ;
- le cristallisateur contenant l'acétone est placé à la température à laquelle l'étape de cristallisation T_C va être réalisée. Afin de permettre une mise en équilibre de l'acétone dans le cristallisateur, nous attendons 5 minutes à T_C ;
- pendant ce temps, le film de PC amorphe et brossé est maintenu à T_C ;
- lorsque le film de PC et l'acétone sont à T_C , le film de PC est placé dans le cristallisateur. Le temps d'exposition du film de PC aux vapeurs d'acétone varie entre 30 secondes et 30 minutes ;
- après exposition à l'acétone, le film de PC est maintenu pendant quelques minutes à T_C afin d'éviter des problèmes de condensation d'eau par exemple, particulièrement pour les manipulations à basse température.

Cette méthode permet ainsi d'obtenir une surface présentant une structure périodique comprenant une alternance de lamelles cristallines et de zones amorphes, ainsi que l'illustre la Figure 1-4 d'AFM en topographie ci-dessous. La périodicité caractéristique associée à une séquence lamelle cristalline/zone amorphe est d'environ 20 nm.

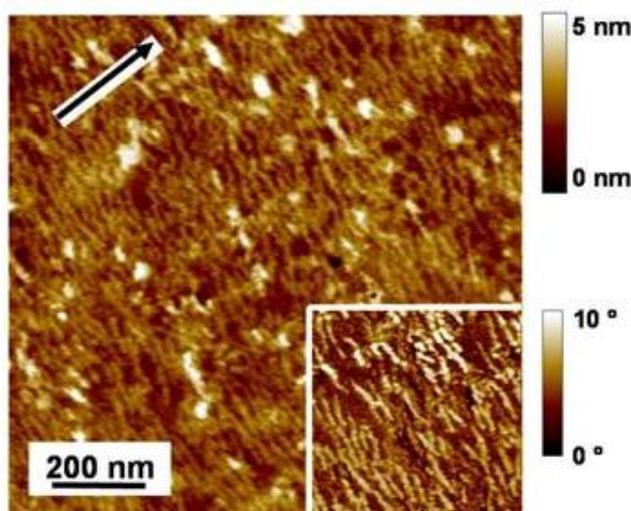


Figure 1-4 : Topographie et image de phase (coin droit inférieur) d'une surface de polycarbonate orientée et nanostructurée exposée 2 minutes aux vapeurs d'acétone à $T_C=24^\circ\text{C}$. La flèche indique la direction de brossage du film de PC [1].

1.2. Elaboration des substrats de PTFE

Les substrats orientés de poly(tétrafluoroéthylène) (PTFE) sont fabriqués à partir d'une méthode décrite par Wittmann et Smith [5]. C'est une technique de transfert par friction d'un barreau de PTFE sur une surface plane (silice, verre ITO, plaquette de silicium).

La méthode est simple : un barreau de PTFE est frotté à pression constante (5 bars) sur une lame de verre maintenue à $250\text{-}300^\circ\text{C}$, comme illustré dans la Figure 2-1. Le nettoyage des substrats de verre est identique à celui décrit au cours de la préparation des substrats de PC. Cette étape est importante car elle permet de supprimer les micro-particules qui pourraient perturber le transfert par friction du PTFE. On obtient ainsi un film mince de PTFE fortement orienté (Figure 2-1). L'épaisseur des films obtenus peut varier entre 2 et 100 nm en fonction de la pression, de la température et de la vitesse de glissement.

Cette méthode permet de préparer des substrats de PTFE ultra-orienté sur de très grandes distances (quelques cm^2). L'image de topographie AFM (cf. Figure 2-1) fait apparaître une succession de fibres de largeur quelques centaines de nm et de hauteur inférieure à 50 nm et séparées par des régions plus ou moins étendues du substrat de verre

recouvert par le PTFE. L'axe des chaînes des macromolécules de PTFE est orienté parallèlement à la direction de friction.

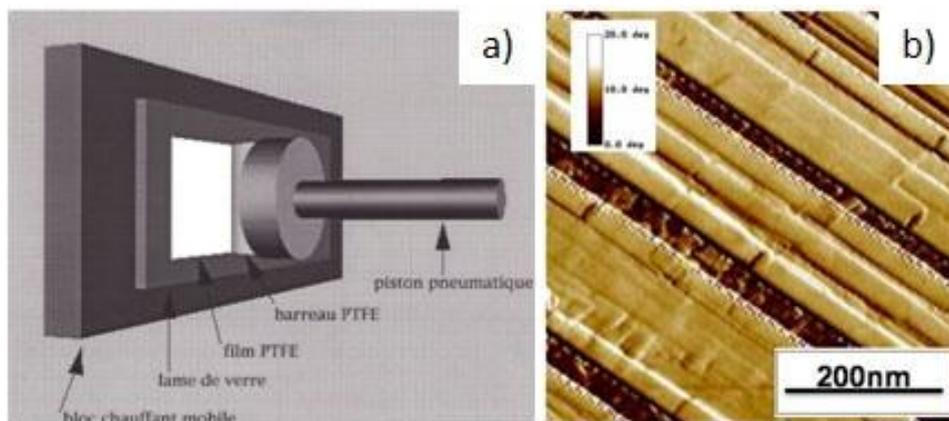


Figure 1-5 : (a) Schéma de principe de la technique de transfert par friction d'un film de PTFE (b) image AFM en topographie d'un film de PTFE orienté ($1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$) [6].

2. Préparation des films minces de phtalocyanine de zinc par évaporation sous vide

Comme la plupart des phtalocyanines, la phtalocyanine de zinc présente une stabilité thermique remarquable jusqu'à la température de sublimation souvent supérieure à 400°C . Cette stabilité thermique permet la réalisation par évaporation sous vide secondaire de films minces. Pour déposer les molécules de ZnPc nous avons utilisé un évaporateur Edwards Auto 306.

Au cours de ce travail de thèse, nous avons utilisé des poudres de phtalocyanines fournies par Acros Organics, pures à 96%. Nous les avons ensuite purifiées par sublimation sous vide dans un creuset de quartz.

Afin de réaliser des films minces avec des caractéristiques reproductibles, nous avons retenu les conditions standard d'évaporation suivantes :

- un vide secondaire de l'ordre de $9 \times 10^{-7} \text{ mbar}$ avant évaporation se réduisant à $5 \times 10^{-6} \text{ mbar}$ durant l'évaporation
- une température de creuset constante afin de maintenir un taux d'évaporation constant. La vitesse d'évaporation est comprise entre $0,3 \text{ nm/min}$ et 10 nm/min . En règle générale, nous utilisons un taux d'évaporation égal à 2 nm/min
- la température du substrat est comprise entre 30°C et 200°C . Les températures supérieures à 200°C induisent une forte ré-évaporation de la phtalocyanine sur les substrats.
- après dépôt, le substrat est rapidement refroidi par injection d'azote liquide au niveau du porte échantillon pour atteindre la température ambiante. Cette étape est importante afin de limiter les modifications de la morphologie des films par recuit après dépôt.

3. Techniques de caractérisation des substrats de PC et des films minces de ZnPc

Dans cette annexe nous décrivons les différentes techniques de caractérisation utilisées. Toutefois, ces techniques étant la plupart du temps utilisées dans des conditions standard, nous nous contentons de détailler celles originales ou utilisées dans des conditions non conventionnelles. La préparation des échantillons pour les différentes techniques expérimentales est également décrite.

3.1. Mesures de biréfringence par microscopie optique

Pour des systèmes suffisamment biréfringents, on peut utiliser un compensateur optique afin de mesurer le déphasage optique induit par le film mince. Dans le cas des films de PC broyés et exposés aux vapeurs d'acétone, la biréfringence induite par la trans-cristallisation est faible, et ne peut pas être mesurée à l'aide d'un compensateur optique. Ainsi, afin de bénéficier d'une mesure précise, nous avons utilisé une mesure de l'intensité

transmise à 45° de la direction de polarisation grâce au capteur CCD d'un appareil-photo numérique (Nikon, Coolpix995).

3.1.1. Principe physique de la biréfringence

La biréfringence observée sous microscope optique entre polariseurs croisés pour les films de PC exposés à l'acétone peut avoir deux origines possibles : soit elle est due à la présence de sillons à la surface qui polarisent partiellement la lumière (avant exposition en présence de vapeur d'acétone), soit elle traduit la présence d'un film de PC cristallisé et orienté.

En effet, l'orientation des chaînes polymères conduit à la génération d'un déphasage optique, dû à la différence entre l'indice de réfraction parallèle n_{\parallel} et perpendiculaire n_{\perp} par rapport à l'axe d'orientation. La biréfringence du polymère $\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp}$ peut s'écrire $\Delta n = f\Delta n_0$ où Δn_0 est la biréfringence intrinsèque du polymère parfaitement orienté et f , la fonction d'orientation de Hermans est $f = \frac{1}{2}(3\overline{\cos^2(\theta)} - 1)$ où θ qui représente la direction de l'axe des chaînes par rapport à la direction de référence. f est nulle pour un milieu isotrope. Quand le polymère est semi-cristallin, on tient compte d'une biréfringence intrinsèque Δn_a de l'amorphe et Δn_c du cristallin, la biréfringence du polymère peut alors s'écrire, en négligeant la biréfringence de forme [7]:

$$\Delta n = (1 - \chi)\Delta n_a f_a + \chi\Delta n_c f_c$$

où χ est le degré de cristallinité du film de polymère.

Nous faisons également l'hypothèse que $f_a \approx 0$ et donc que $\Delta n \approx \chi\Delta n_c f_c$.

Dans notre cas, la distribution d'orientation θ a pu être évaluée au cours des expériences de diffraction aux petits angles en incidence rasante (valeur proche de $\pm 10^\circ$). Cet angle ne variant pas au cours de la cristallisation, on peut donc en déduire que f_c est constant et que la biréfringence Δn nous renseigne directement sur l'évolution du degré de cristallinité du film de PC.

Dans notre cas, la biréfringence est estimée à partir de la mesure de l'angle de déphasage optique exprimé par l'équation suivante :

$$\delta = \int_0^h \frac{2\pi}{\lambda} \Delta n(z) dz$$

où $\Delta n(z)$ est la biréfringence à une distance z de la surface, h est l'épaisseur totale du film et λ est la longueur d'onde de la lumière utilisée lors de la mesure.

3.1.2. Méthode expérimentale

L'évolution du degré de cristallinité a été analysé par des études de biréfringence réalisées à l'aide d'un microscope Leica DM-RX en mode polarisant entre polariseur et analyseur croisés. L'échantillon de PC est placé de telle manière que la direction de brossage soit à 45° de la direction du polariseur et de l'analyseur, ce qui correspond à des amplitudes égales dans les directions parallèle et perpendiculaire. L'intensité lumineuse est mesurée à l'aide du détecteur CCD.

Nous avons tout d'abord mesuré la courbe de calibration de l'angle de déphasage optique en fonction de l'intensité I mesurée par le détecteur CCD à partir d'un film de PC amorphe. Dans ce cas, s'il n'y a pas de biréfringence, ce que nous supposons être le cas pour l'échantillon de PC amorphe. Puisqu'il n'est pas soumis à des contraintes mécaniques, le détecteur CCD ne doit détecter aucun signal. Par contre, si l'on tourne l'analyseur d'un angle α par rapport à sa position initiale, l'amplitude reçue par la caméra sera proportionnelle à $\sin(\alpha)$ et l'intensité sera de la forme $I = I_0 \sin^2(\alpha)$. Dans notre cas, nous mesurons l'intensité en niveau de gris pour la longueur d'onde 630 nm. Le début de la courbe obtenue (cf. Figure 3-1) peut être simulé par la formule précédente, pour des angles inférieurs à 30° avec $I_0 = 900$. Pour des valeurs plus importantes, la simulation n'est pas possible à cause de la saturation du détecteur CCD ou de la non linéarité des polariseurs optiques, malgré la présence de filtres atténuateurs. Cependant, l'angle de déphasage optique observé pour les films de PC cristallisé même pour des temps longs est toujours inférieur à 12° .

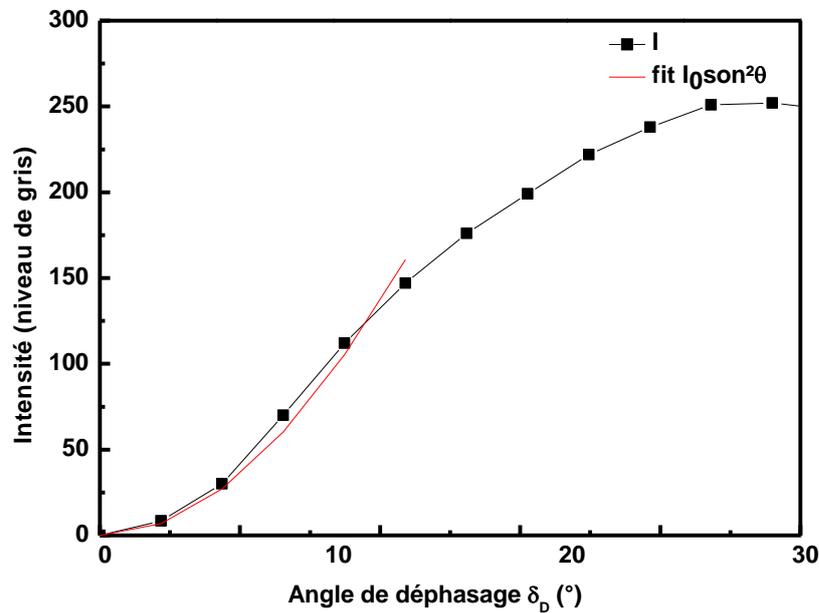


Figure 3-1 : Calibration de l'angle de déphasage en fonction de l'intensité I mesurée par le détecteur CDD.

Dans le cas d'un échantillon brossé ou comportant une phase cristallisée, donc biréfringente, produisant un déphasage δ entre les directions parallèle et perpendiculaire, l'intensité mesurée est proportionnelle à $I = I_0 \sin^2(\delta_D)$. Ayant déterminé la valeur de I_0 par la calibration ci-dessus, la mesure de l'intensité I nous permet de déterminer l'angle de déphasage optique δ_D . Cet angle aurait pu être également déterminé par lecture graphique sur la Figure 3-1. Nous avons ainsi mesuré l'intensité I pour des échantillons uniquement brossés et exposés pendant différents temps aux vapeurs d'acétone. Cette valeur est ensuite traduite en angle de déphasage.

3.2. Diffraction de rayons X en mode « $\theta, 2\theta$ »

La technique de diffraction de rayons X est un outil d'analyse non destructive et systématique, adaptée à l'étude structurale des films minces de ZnPC. Nous avons utilisé un diffractomètre Siemens D500 fonctionnant en mode $\theta, 2\theta$. Ce mode de fonctionnement implique que seuls les plans cristallographiques parallèles au plan du substrat sont en position de diffraction. Il est donc possible de déterminer, outre la ou les phases cristallines présentes dans les films, si les domaines cristallins sont orientés préférentiellement par rapport au plan du substrat. Toutefois l'usage d'un diffractomètre de RX dans l'analyse structurale de films minces requiert un certain nombre de précautions. En particulier, la position du film mince par rapport au faisceau incident de RX est capitale dans la mesure où les pics de diffraction peuvent être décalés si l'épaisseur du verre n'est pas adéquate. Ce phénomène est très important pour les pics situés aux faibles valeurs de 2θ (< 10 degrés).

Il convient donc de réaliser un étalonnage qui consiste à visualiser simultanément les pics de diffraction liés au film mince de phtalocyanine et un ou plusieurs pics de diffraction de référence. Dans notre cas, nous avons déposés des cristaux de NaCl sur le film de phtalocyanine qui nous permettent de calibrer les pics de diffraction obtenus pour le film de ZnPc. Cette calibration est essentielle pour distinguer les distances inter-colonnes des phases α et β de ZnPc qui sont très proches l'une de l'autre.

Ainsi, nous avons enregistré dans un premier temps les diagrammes de diffraction RX des films minces dans le domaine $5^\circ < \theta < 60^\circ$ avec un pas angulaire de $0,02^\circ$ et un temps de comptage de 60 secondes par pas afin de calibrer la position des films de ZnPc à partir de du pic de diffraction du NaCl. Dans un second temps, un second diagramme de diffraction RX est réalisé dans le domaine $5^\circ < \theta < 10^\circ$ avec un pas angulaire de $0,01^\circ$ et un temps de comptage de 60s pour obtenir une plus grande précision sur le diagramme de diffraction.

3.3. Réflectivité et diffraction des rayons X en incidence rasante à l'ESRF

Nous avons également réalisé des mesures de réflectivité et de diffraction des rayons X en incidence rasante à l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility, à Grenoble).

Annexe : Techniques expérimentales

Toutes les mesures de réflectivité et de diffraction de rayons X présentées dans ce travail de thèse ont été effectuées sur la ligne de lumière ID10B (aussi appelée Troïka II).

La combinaison de mouvements de plusieurs moteurs permet l'inclinaison du faisceau par rapport à l'horizontale. L'élément clé du dispositif est un monochromateur constitué d'un cristal de germanium Ge (111) en position de Bragg, tournant autour d'un axe parallèle au faisceau (D sur la figure ci-après). Ainsi, au cours de cette rotation, le cristal reste en position de Bragg et le faisceau émergent, incliné par rapport à l'horizontale, décrit un cône.

Pour obtenir un faisceau incliné sur l'échantillon, trois mouvements sont effectués :

- 1 : rotation du monochromateur D,
- 2 : réglage de la hauteur du goniomètre
- 3 : recentrage horizontal du goniomètre

Pour accomplir ces deux derniers mouvements, l'échantillon est fixé au centre d'un goniomètre monté sur coussin d'air. Cet ensemble de mouvements, à priori assez simples, nécessite plusieurs moteurs et de nombreuses heures d'ajustement en raison de la très haute collimation du faisceau synchrotron monochromatique.

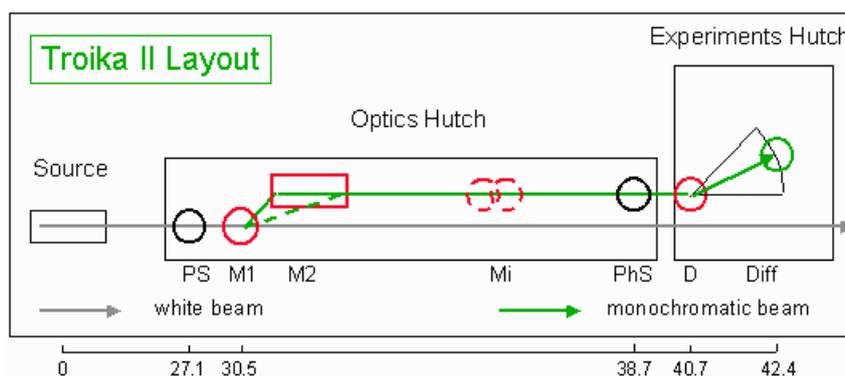


Figure 3-2 : Schéma du dispositif de la beamline ID 10B : fentes primaires, M1 et M2 monochromateurs (diamant (111)), Mi double miroir (absorbe les harmoniques d'ordres supérieurs), PhS obturateur, D cristal déflecteur, Diff diffractomètre.

La taille du faisceau est ajustée par des fentes placées juste avant l'échantillon : il est très fin verticalement (100 μm) et large horizontalement (1mm) pour avoir un maximum d'intensité.

L'intensité réfléchie est recueillie soit par un détecteur linéaire, soit par un détecteur multicanaux, selon le type d'expérience que l'on souhaite réaliser. Dans notre cas, nous avons utilisé le détecteur bidimensionnel lors des expériences de diffraction, et le détecteur linéaire lors de celles de réflectivité. Les données (positions des moteurs et intensités des détecteurs) sont enregistrées par le programme de contrôle « SPEC ». Comme l'intensité mesurée chute très vite avec l'angle d'incidence, un jeu d'absorbeurs en aluminium d'épaisseurs variables est placé entre le faisceau de rayons X et l'échantillon. Une série de mesures angulaires peut ainsi être réalisée en diminuant le coefficient d'absorption du filtre d'aluminium quand l'angle augmente. Les manipulations et les réglages préliminaires à toute utilisation du rayonnement synchrotron diffèrent selon le type d'expérience à effectuer.

3.3.1. Mesures de réflectivité de rayons X

Dans le cas de la réflectivité de rayons X, l'expérience consiste à mesurer l'intensité du faisceau de rayons X réfléchi par la surface à étudier, en fonction de l'angle d'incidence. Le but de cette expérience est d'analyser l'épaisseur et la rugosité d'une couche nanométrique de polymère déposée sur une surface plane. L'échantillon est incliné par rapport au faisceau incident. Les échantillons et le détecteur sont placés sur des platines de rotation pilotées par ordinateur, mais en laissant à l'utilisateur le soin de programmer chaque séquence de mesures.

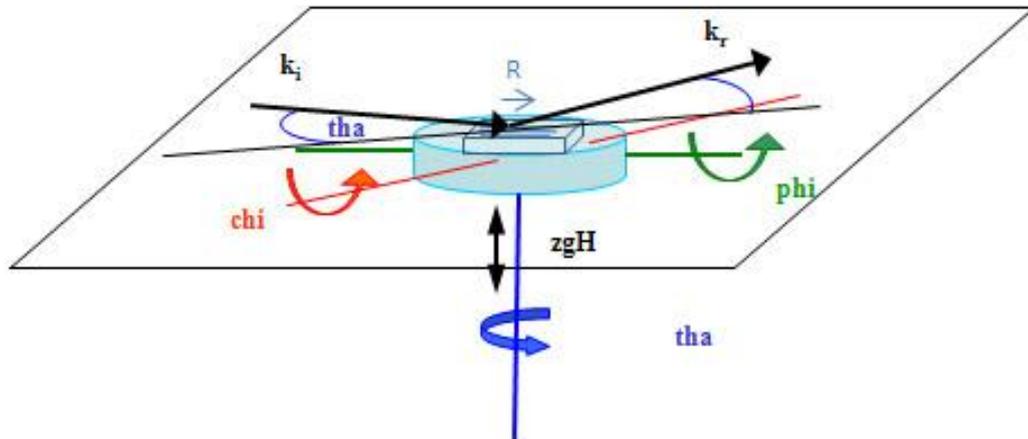


Figure 3-3 : Schéma simplifié du montage expérimental, représentant l'échantillon dans son plan et les différents angles permettant son orientation. k_i représente le vecteur d'onde incident et k_r le vecteur d'onde réfléchi. R est la direction de broyage du film de PC.

Avant de pouvoir tracer la courbe de réflectivité $I_{mes} = f(\chi)$ qui nous intéresse dans cette étude, il faut effectuer deux réglages préliminaires : on trace donc des courbes de réflectivité en fonction de la hauteur de l'échantillon (nommée z_gH) et en fonction de son inclinaison face à la source (donnée par l'angle χ).

- pour z_gH : on aligne la source en face du détecteur, et on monte l'échantillon jusqu'à ce que la courbe de réflectivité chute brusquement. Cela veut dire que l'échantillon est arrivé en face du faisceau. Cependant, comme nous sommes en présence de polymère, le faisceau peut le traverser partiellement. On initialise donc z_gH en prenant la valeur à mi-hauteur de cette courbe.

- pour χ : on veut s'assurer de l'horizontalité de l'échantillon, on le bascule donc jusqu'à avoir un pic d'intensité, ce qui signifie qu'il est bien horizontal (s'il est un peu penché vers la source ou vers le détecteur, la lumière ne passe quasiment pas). On règle χ_0 à la valeur de ce pic.

Ces deux réglages sont à faire de façon itérative, et on peut alors tracer la courbe de réflectivité finale $I_{mes} = f(\chi)$.

La détermination de l'angle critique χ_c va permettre de réaliser le programme pour l'expérience de diffraction, que nous réalisons en second lieu, après celle de réflectivité.

3.3.2. Mesures de diffraction de rayons X

Dans le cas de la diffraction de rayons X, il nous suffit de reprendre les réglages effectués auparavant, afin de s'assurer de l'horizontalité de l'échantillon et de sa hauteur. Ceci fait, l'expérience de diffraction en elle-même peut commencer. Les rayons X parviennent sur l'échantillon en "incidence rasante", c'est-à-dire que l'on peut considérer qu'ils arrivent dans le plan de l'échantillon. Les rayons X incidents étant fixes, c'est à nouveau l'échantillon que nous allons bouger, tout comme pour la réflectivité. Ici, l'échantillon va subir une rotation autour de l'axe vertical de la platine tournante qui le supporte, et cette rotation s'effectue selon l'angle θ . Ainsi, les rayons X incidents font un angle θ par rapport aux chaînes de l'échantillon, et ce toujours dans le plan. La position de départ de l'échantillon ($\theta = 0^\circ$) est réglée de sorte que le faisceau incident soit parallèle à la direction de brossage. Le détecteur multicanaux détecte ensuite l'intensité diffractée (sa direction dépend de l'orientation des plans) : on tourne ce détecteur autour de l'échantillon dans le plan, afin de conserver l'angle θ . Cette manipulation, dite " $\theta, 2\theta$ " est à reproduire en modifiant légèrement la valeur de l'angle χ , de façon à sonder différentes profondeurs de pénétration de l'onde évanescente, et ce tout en restant proche de la valeur de χ_c mesurée.

Nous obtenons ainsi plusieurs figures de diffraction (une pour chaque valeur de χ) sous forme de cartes colorées en 2D, dans une portion restreinte de l'espace. De fait, les canaux du détecteur formant un angle Δ entre eux, on peut assimiler chaque ligne verticale composant la figure comme une mesure du détecteur pour une valeur de θ donnée. Les représentations sont donc comprises entre Δ en ordonnée et θ en abscisse, et un code de couleurs montre l'intensité détectée.

Toutes ces expériences peuvent s'effectuer en plaçant l'échantillon sous hélium, dans une enceinte hermétique munie de deux fenêtres en Kapton (un polymère "transparent" aux rayons X), ce qui protège le film polymère d'une éventuelle présence d'humidité qui pourrait fausser les mesures.

3.4. Microscopie électronique à transmission

L'étude morphologique et structurale des films minces de ZnPc a été réalisée par microscopie électronique à transmission (MET). Nous avons utilisé les microscopes CM 12 Philipps de 120kV et Technai G2 de 200kV. La morphologie des films a été caractérisée en mode champ clair et la structure des films en mode diffraction et haute résolution.

Les films minces préparés sur un substrat de verre sont recouverts d'un film de carbone évaporé, servant de support au film mince. Les films sont ensuite décollés du support de verre par action d'une solution d'acide fluorhydrique à 5% diluée dans l'eau distillée et sont récupérés sur des grilles de cuivre de 200 mesh.

Nous utilisons le logiciel AnalySIS (Soft Imaging System) pour le traitement des images. La structure cristalline et les clichés de diffraction sont étudiés et générés à partir du logiciel Cerius² (Accelrys).

3.5. Microscopie à force atomique

La morphologie des films est étudiée par microscopie à force atomique en mode « tapping ». Nous utilisons le microscope Nanoscope III avec un cantilever de Si₃N₄ oscillant à une fréquence comprise entre 250-300 kHz. Nous obtenons ainsi les images de topographie des films ainsi que des images en contraste de phase qui permettent d'observer les zones présentant des coefficients visco-élastiques différents [8].

Les images AFM obtenues sont ensuite analysées avec le logiciel AnalySIS (Soft Imaging System).

3.6. Spectroscopie d'absorption UV-visible

Le degré d'orientation des films minces de ZnPc a été quantifié par des mesures d'absorption optique UV-visible (300-900 nm) à partir du spectromètre Shimadzu UV-2101PC avec une lumière polarisée incidente et une résolution spectrale de 1 nm. L'orientation des films par rapport à l'onde incidente est contrôlée par un goniomètre : l'orientation parallèle est obtenue lorsque le film de ZnPc est placé de telle manière que la direction de brossage du substrat de PC est parallèle au polariseur optique. Pour chaque film, le spectre d'absorption optique est mesuré dans les directions parallèle et perpendiculaire. Pour chaque spectre d'absorption optique ainsi obtenu, nous avons soustrait le spectre d'absorption optique mesuré pour le substrat de PC afin d'obtenir le spectre d'absorption réel du film de ZnPc.

Références

1. Brinkmann, M., et al., *Oriented and nanostructured polycarbonate substrates for the orientation of conjugated molecular materials and gold nanoparticles*. *Macromolecules*, 2007. 40(26): p. 9420-9426.
2. Brinkmann, M. and J.C. Wittmann, *Méthode de préparation d'une surface polymère orientée et nanostructurée*. 2006: France.
3. Heiss, H.L., *The classification of solvents for bis-Phenol-A Polycarbonate*. *Polymer Engineering and science*, 1979. 19(9): p. 625-637.
4. Vanaerle, N.A.J.M., M. Barentlo, and R.W.J. Hollering, *Effect of Rubbing on the Molecular-Orientation within Polyimide Orienting Layers of Liquid-Crystal Displays*. *Journal of Applied Physics*, 1993. 74(5): p. 3111-3120.
5. Wittmann, J.C. and P. Smith, *Highly oriented thin films of poly(tetrafluoroethylene) as a substrate for oriented growth of materials*. *Nature*, 1991. 352: p. 414-417.
6. Kim, Y.B., et al., *Rubbed Polyimide Films Studied by Scanning Force Microscopy*. *Applied Physics Letters*, 1995. 66(17): p. 2218-2219.
7. Stein, R.S., *Optical Studies of Stress-Induced Crystallization of Polymers*. *Polymer Engineering and Science*, 1976. 16(3): p. 152-157.
8. Sheiko, S.S., *Imaging of polymers using scanning force microscopy: From superstructures to individual molecules*. *New Developments in Polymer Analytics II*, 2000. 151: p. 61-174.