

N° d'ordre : 2380

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX I

ÉCOLE DOCTORALE DE SCIENCES PHYSIQUES ET DE L'INGENIEUR

par **EMMANUEL HUGONNOT**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : LASERS ET MATIERE DENSE

**PRECIPITATION INDUITE PAR LASER :
CINETIQUE DE PHOTODEPOSITION ET APPLICATION A LA
REALISATION DE RESEAUX DE DIFFRACTION PERMANENTS**

Soutenue le : 07 décembre 2001

Après avis de :

**M. Eric Millon
M. Jean-Paul Pocholle**

**Professeur Université de Metz
Ingénieur Thomson-Thalès**

Rapporteurs

Devant la commission d'examen formée de :

**M. Jacques Boulmer
M. Jean-Marie Turllet
M. Jean-Pierre Delville
M. André Ducasse
M. Eric Millon
M. Jean-Paul Pocholle**

**Directeur de recherche au CNRS
Professeur Université Bordeaux I
Chargé de recherche au CNRS
Professeur Université Paris XI
Professeur Université de Metz
Ingénieur Thomson-Thalès**

**Président
Rapporteur
Examineurs**

Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire a été effectué au Centre de Physique Moléculaire Optique et Hertzienne à l'université Bordeaux I. Je tiens tout d'abord à remercier Claude Rullière de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire.

Je remercie également Eric Millon et Jean-Paul Pocholle qui ont acceptés d'être rapporteurs de cette thèse ainsi que Jacques Boulmer et Jean-Marie Turlet pour avoir participé au jury.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à André Ducasse et à Jean-Pierre Delville qui m'ont fait venir au laboratoire et qui ont dirigé ce travail de thèse. Le travail au quotidien avec Jean-Pierre Delville a été des plus agréables et des plus enrichissants. Ses compétences scientifiques, sa grande disponibilité, sa confiance, son soutien et l'ambiance amicale qu'il a su faire régner entre nous m'ont permis de passer avec plaisir ces trois années.

Je remercie toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à ce travail, c'est à dire Marie-Hélène Delville pour sa participation active à la partie chimique de ce travail, Christine Labrugère pour les expériences d'XPS, Eric Lebrau pour la diffraction X, Laurent Nony et Touria Bouhacina pour l'AFM, Joël Plantard, Philippe Maire, Max Winckert et William Behnarbone pour l'électronique, Claude Lalaude, Alain Le Goff, Touati Douar et Eddy Maillard pour la mécanique.

Je souhaite également remercier tous ceux qui ont partagé mon bureau durant ces trois années, notamment Alexis, Laurent, Hervé et Sébastien.

De façon générale, je souhaite remercier l'ensemble des personnes du CPMOH et de CELIA pour l'amitié qu'ils m'ont toujours témoigné. Je remercie plus particulièrement les personnes qui sont devenues beaucoup plus que des collègues de travail notamment Anne, Christine, Dominique, Frédéric, JR, Marie-Caroline, Olivier, Sophie et Suzanne.

Et pour finir, un grand merci à tous mes amis hors laboratoire, c'est à dire Antoine, Fred, Jeff, Léon, Marie et Richard (qui m'a tout appris), et ainsi qu'à toute ma famille.

Table des matières

1	Introduction	9
2	Microfabrication par laser et photodéposition	13
2.1	Microfabrication par laser.....	13
2.2	Précipitation et photoprécipitation	16
2.2.1	La précipitation.....	16
2.2.1.1	La précipitation sans réaction chimique: solubilité.....	16
2.2.1.2	La précipitation avec réaction chimique: produit de solubilité.	18
2.2.2	Déposition chimique	19
2.2.3	Photoprécipitation	20
2.2.4	Photodéposition du Cr^{3+} sur un substrat de verre	23
2.2.4.1	Ecriture directe	25
2.2.4.2	Utilisation d'un masque	26
2.2.4.3	Interférences	27
3	Déposition photochimique dans les solutions chromatéées	31
3.1	Procédure expérimentale.....	31
3.1.1	Solutions	31
3.1.2	Fabrication de la cellule d'analyse et montage expérimental.....	33
3.2	Caractérisation du dépôt	34
3.2.1	Spectroscopie de photoélectrons X.....	34
3.2.2	Spectre de diffraction des rayons X.....	39
3.3	Photoréduction du Cr^{6+} en Cr^{3+} : Mécanisme de réaction.....	40
3.4	Seuil de précipitation	42
3.5	Adsorption du dépôt de Cr^{3+} sur différents substrats	44
3.5.1	Dépôt sur un substrat de verre. Influence du pH.....	45
3.5.2	Dépôt sur une lame de verre silanisée.	49
3.5.3	Dépôt sur un substrat de Silicium.....	50
3.5.4	Dépôt sur polyméthyl méthacrylate (PMMA).....	51

3.5.5	Dépôt sur un métal. Exemple: Inox	51
3.5.6	Dépôt sur une surface d'ITO (Tin-doped Indium Oxide)	52
3.6	Evolution de la concentration	53
3.6.1	Comportement du seuil de précipitation	56
3.6.2	Variation de la concentration induite par un faisceau gaussien	58
3.7	Elévation de température induite dans le milieu, modification de la solubilité et convection	62
4	<i>Croissance transverse du dépôt.....</i>	67
4.1	Croissance transverse: résultats expérimentaux.....	67
4.1.1	Description de l'expérience et du traitement d'image	67
4.1.2	Résultats expérimentaux	69
4.1.2.1	Mélange en présence d'acide chlorhydrique	69
4.1.2.2	Mélange en présence d'acide acétique et de trimethyl acide acétique	70
4.2	Modélisation de la croissance transverse.....	72
4.3	Mise à l'échelle des données expérimentales	76
4.3.1	Echantillons en présence d'acide chlorhydrique	77
4.3.2	Echantillons en présence d'acide acétique et de trimethyl acide acétique	79
4.3.3	Comparaison des différents systèmes	80
4.3.4	Discussion sur les approximations utilisées	82
4.3.4.1	Mesures de croissance pour des « faibles puissances »	82
4.3.4.2	Mesure de croissance pour des « faibles » rayons de faisceau	86
4.3.5	Evolution de la hauteur du dépôt photoinduit	89
4.4	Application à l'écriture directe	93
4.5	Instabilités et formations de structures	96
4.5.1	Instabilités en écriture directe.....	96
4.5.2	Instabilités hydrodynamiques	97
5	<i>Croissance longitudinale du dépôt.....</i>	101
5.1	Réalisation de réseaux holographiques.....	102
5.1.1	Description de l'expérience et du traitement de la figure de diffraction.....	102
5.1.2	Evolution temporelle de la figure de diffraction.....	104
5.2	Croissance de réseaux induits.....	107
5.2.1	Concentration induite par un réseau sinusoïdal d'intensité.....	107
5.2.2	Croissance du réseau photoinduit.....	111
5.2.3	Evolution temporelle de la figure de diffraction.....	115
5.2.4	Résultats expérimentaux	118

6	<i>Conclusion et perspectives</i>	125
	<i>Bibliographie</i>	129

1 Introduction

La réalisation de structures hétérogènes organisées et modulables à l'échelle sub-micrométrique constitue depuis quelques années un axe de recherche en plein essor. En effet, les potentialités de ces nouveaux matériaux sont considérables tant du point de vue fondamental qu'appliqué, notamment en holographie et en optique diffractive. Ainsi, l'utilisation de SAM ("self assembled monolayers") pour développer des réseaux de diffraction ou pour organiser la nucléation de cristallites¹ est un exemple des méthodes chimiques d'assemblage utilisées. On peut également citer les systèmes holographiques basés sur les PDLC² ("polymer dispersed liquid crystals"), et les revêtements anti-reflets de surfaces optiques réalisés à partir de la nano-séparation de phases induite par cisaillement dans des films de polymères³, qui dérivent d'une approche thermodynamique. Tous ces systèmes sont basés sur une auto-organisation du matériau sous l'influence d'un champ extérieur modulable, qu'il soit d'origine chimique ou physique.

Si les avancées dans ce domaine sont importantes, il n'en demeure pas moins vrai que d'une part la majorité de ces organisations mésoscopiques sont quasi-bidimensionnelles, et donc asservies à une surface, et que d'autre part les défauts de structure (polydispersité et organisation des gouttes de cristaux liquides dans les PDLC par exemple) représentent encore un facteur limitant important, notamment dans le domaine optique où ces matériaux sont les plus prometteurs.

L'alternative consiste donc à développer des matériaux composites volumiques qui présentent l'avantage de pouvoir combiner à la fois des efficacités de diffraction importantes et de grandes sélectivités angulaire et spectrale⁴.

Compte tenu des difficultés expérimentales sous-jacentes, l'élaboration d'une nouvelle génération de matériaux 3D n'est que très récente. Différentes voies telles que la LCVD ("Laser Chemical Vapor Deposition") induite par le balayage d'un faisceau laser focalisé⁵ ou la photopolymérisation à deux photons⁶ commencent à être analysées. Ces méthodes étant relativement lentes (les structures se construisent localement couche par couche), des démarches plus globales ont été

mises en place (généralisation de la lithographie holographique au volume⁷ ou réalisation de matériaux macro-poreux induits par émulsification de mélanges complexes⁸). Les milieux artificiels résultant d'une transition de phases représentent aussi une autre voie très prometteuse. En effet, en induisant une séparation de phases dans un mélange, le milieu devient intrinsèquement inhomogène compte tenu de la nucléation et de la croissance de domaines constitués de la phase minoritaire en coexistence. Cependant, même si les principes de base concernant la réalisation de ce type d'hétérogénéités sont relativement simples, toute application nécessite un contrôle rigoureux des structures souhaitées. Il ne suffit pas de savoir nucléer des particules, même si cela constitue la première étape, encore faut-il pouvoir piloter leur croissance et leur organisation puisque la réponse optique du matériau va non seulement dépendre de la taille et de la forme des cristallites mais aussi de leur répartition spatiale.

Le travail présenté dans ce mémoire se situe dans ce cadre. Il s'agit d'étudier une voie peu connue d'élaboration de structures hétérogènes dans lesquelles le champ extérieur induit, manipule et contrôle l'organisation du matériau. Cette méthode fait appel au pilotage de la cinétique de précipitation (transition de type Liquide/Solide) induite par l'excitation localisée d'une onde résonante dans une solution. En effet, si une réaction de type $A \rightarrow A^*$ (où A^* est l'espèce excitée) et $A^* + B \rightarrow C$ peut être induite par l'onde, alors la nouvelle espèce C sera créée irréversiblement par l'onde et, au-delà d'un seuil en concentration, précipitera dans la distribution d'intensité. La réalisation de structure 2D sur surfaces planes ou courbes et l'extension à des structures 3D dans un gel devient alors possible.

Les potentialités de cette micro-lithographie seront illustrées dans des mélanges à base de chromates afin de réaliser des édifices solides structurés constitués d'hétérogénéités diélectriques ($\text{Cr}(\text{OH})_3$). Outre la manipulation laser d'une transition résonnante, une originalité de ces expériences est qu'elles sont réalisées dans l'eau, solvant universel et peu coûteux, et sans processus de révélation des structures induites. A titre de comparaison, on peut noter que l'utilisation bien connue de gélatines bichromatées pour la réalisation de réseaux holographiques est tout d'abord beaucoup plus onéreuse, notamment à cause des gélatines, et qu'un développement des structures induites est nécessaire à l'élaboration du matériau fini⁹. Si nous avons particularisé notre étude aux chromates, il n'en demeure pas moins vrai qu'elle est généralisable à bien d'autres matériaux diélectriques (CuCrO_4 ,

PbCrO_4 ou HgI_2)¹⁰ ou semi-conducteurs (Ag_2S , PbS , NiS ou CuS)¹¹. De plus, outre la possibilité d'une excitation résonante dans le domaine visible, les dérivés du chrome présentent d'autres avantages indéniables: les oxydes du chrome sont facilement adsorbés sur de nombreux substrats diélectriques et métalliques. Ainsi, même si ceux-ci sont diélectriques, il devient possible de réaliser des motifs conducteurs via l'adsorption d'un métal sur les structurations photo-induites elles-même adsorbées sur le substrat initial; l'application la plus connue est certainement celle de l'utilisation d'un oxyde de chrome comme intermédiaire à la fixation du cuivre sur la silice¹². La démarche que nous nous proposons de développer présente donc à la fois un caractère très général et une grande versatilité.

Afin d'illustrer ces deux aspects, nous nous sommes toujours efforcés d'apporter un regard théorique et de le confronter aux expériences. En effet, même si la photoprécipitation est de temps à autres présentée comme une démarche possible vers la réalisation de matériaux organisés, il n'en demeure pas moins vrai qu'une description théorique restait à faire. Réaliser de tels matériaux est en soi très excitant ; les prédire serait encore plus formidable car cela permettrait de faire le lien entre le fondamental et l'appliqué.

2 Microfabrication par laser et photodéposition

2.1 Microfabrication par laser

La microfabrication par laser tire partie des caractéristiques uniques des faisceaux laser: grande cohérence spatiale, sélectivité en longueur d'onde, forte focalisation, importante densité d'énergie. Lorsqu'un tel champ intercepte une surface, il peut induire des transformations physico-chimiques¹³. On sépare généralement les mécanismes d'interaction en deux grandes familles: ceux de nature physique et ceux liés à un processus chimique.

Les processus physiques sont souvent d'origine thermique. Dans ce cas, l'absorption de l'énergie déposée par le laser sur une surface conduit à un fort accroissement de la température. Des transformations de phase telles que la cristallisation, la liquéfaction ou la vaporisation peuvent alors se produire.

Ces changements de phase sont mis à profit par exemple pour le durcissement des matériaux¹⁴ (recuit laser) ou bien pour le stockage de données¹⁵. Pour de fortes intensités, le seuil de vaporisation peut être atteint et l'on obtient un effet abrasif. De la matière est enlevée sous forme vapeur ou plasma (ablation laser) et le laser devient ainsi un outil de marquage¹⁶.

Les processus chimiques correspondent quant à eux, à l'activation de réactions chimiques, soit photochimiquement soit photothermiquement (Laser-induced Chemical Processing), et sont utilisés pour la gravure¹⁷, la modification de surfaces (dopage, oxydation, réduction, métallisation), la synthèse de matériaux¹¹, la polymérisation ou bien encore la déposition sur une surface¹⁸. Des exemples de réactions¹⁶ sont donnés dans le Tableau 2-1.

Comme on vient de le voir brièvement, de part la variété des techniques et des applications envisageables, la microfabrication par laser est un domaine vaste et en

plein essor. Ces différentes techniques rentrent en concurrence avec des technologies plus standard telles que la gravure plasma¹⁹ (PE: plasma etching), la déposition chimique en phase vapeur²⁰ (CVD : Chemical Vapor Deposition) ou en phase plasma¹⁹ (PlasmaCVD), la fabrication par faisceau d'électrons¹⁴ (EB: Electron Beam processing), etc. Par rapport à ces techniques, le laser présente des avantages certains. Ainsi, le laser permet une forte localisation des processus. Il permet également la fabrication de structures 3D²¹ contrairement aux méthodes classiques qui sont exclusivement dirigées vers de la structuration bidimensionnelle. Les faisceaux peuvent se propager ou au contraire être absorbés dans une plus grande variété de milieux que les faisceaux d'électrons ou d'ions. Toutefois, la microfabrication par laser se prête mal à la production de masse et reste, pour l'instant, plus un objet d'étude mais qui conquiert peu à peu l'industrie.

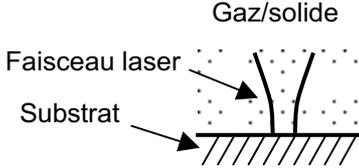
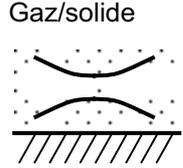
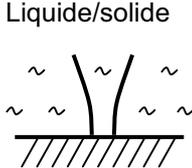
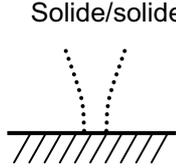
	Gaz/solide	Gaz/solide	Liquide/solide	Solide/solide
				
Déposition	$Ni(CO)_4 \leftrightarrow Ni \uparrow \downarrow + 4CO$	$SiH_4 \leftrightarrow a-Si:H$ LCVD: films minces	$NiSO_4 + H_2O \leftrightarrow Ni \uparrow \downarrow$	
Gravure	$SiCl_4 \leftrightarrow Si \uparrow \downarrow + 2Cl_2$ $Si + SF_6 \rightarrow SiF_4 \uparrow$		$Si + KOH \leftrightarrow Si \uparrow$ Gravure électrochimique	
Synthèse	Poudres $SiH_4 + 2NO_2 \rightarrow SiO_2 \downarrow$ $Al_2(CH_3)_6 + 3N_2O \rightarrow Al_2O_3 \downarrow$			$Cu + In + 2Se \rightarrow CuInSe_2$
Dopage	$Si + BCl_3 \rightarrow Si:B$			$Si + Me \rightarrow Si:Me$
Oxydation	$Si + O_2 \rightarrow SiO_2$			
Azotation			$2Ti + N_2 \rightarrow 2TiN$	
Réduction	$YBa_2Cu_3O_7 + H_2 \leftrightarrow YBa_2Cu_3O_{7-x} + O_2$			
Métallisation	$CuO + CO \rightarrow Cu + CO_2$			
Polymérisation				$MMA \rightarrow PMMA$

Tableau 2-1: Exemples de microfabrications induites par laser¹⁶. ↓ se réfère à la déposition ou à la condensation des produits et ↑ à la désorption d'espèces ou à la gravure de surface. Me: métal. MMA: methyl-méthacrylate. PMMA: polyméthylméthacrylate

Dans ce mémoire, nous nous intéressons plus particulièrement à la photodéposition. Elle est utilisée pour la croissance de films minces^{16,22} et pour fabriquer des microstructures^{16,18} (réalisation de cellules photoélectriques ou en microélectronique: réparations et réalisation d'interconnexions de circuits intégrés,

réparation de masques lithographiques). Il existe plusieurs techniques de déposition induite par laser: la déposition chimique^{14,16,18,22} en phase vapeur (Laser CVD) ou liquide, ou la PLD^{13,16,18,23} (Pulsed Laser Deposition). Ces différentes techniques sont schématisées en Figure 2-1.

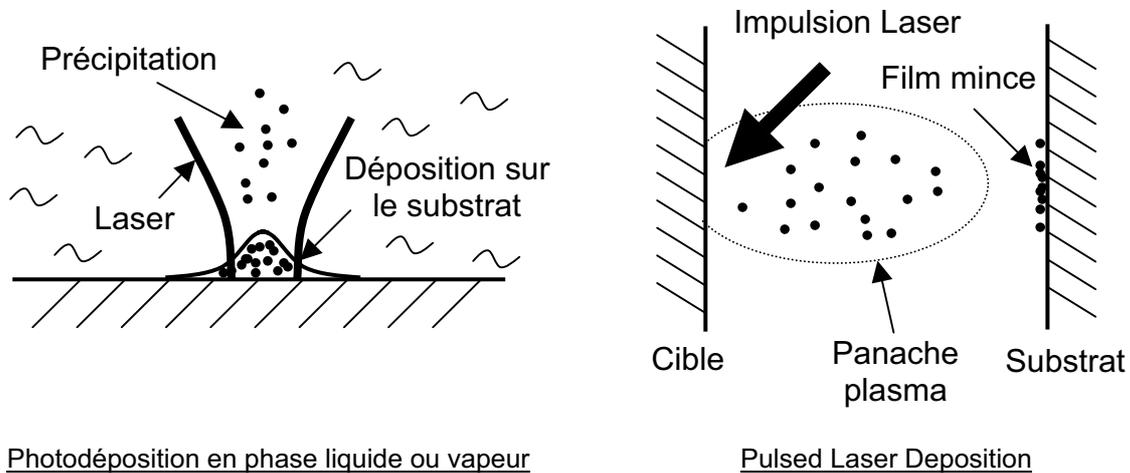


Figure 2-1: différentes méthodes de photodéposition

Comme évoqué précédemment, la photodéposition peut être provoquée thermiquement (déposition pyrolytique), optiquement (déposition photolytique) ou par une combinaison des deux (déposition photophysique) et s'applique à une grande variété de produits: métaux (Al^{24} , Au^{25} , Cr^{26} , Cu^{27} , Pt^{28} , $\text{W}^{29,30,31}$, Se^{32} , ...), semiconducteurs (CdS^{33} , CuO^{34} , ZnS^{35} , Silicium³⁶, ...) ou autres (InO^{37} , C^{38} , chlorophylle³⁹, ...).

Quels que soient le mécanisme et le produit formé, la photodéposition est un exemple de processus non linéaire hors équilibre, et en ce sens, présente un intérêt particulier. Quelques études cinétiques ont été réalisées, tant du point de vue expérimental^{18,30,40} que théorique (dans le cas pyrolytique^{16,41}). Toutefois, une meilleure compréhension des mécanismes mis en jeu permettrait de mieux appréhender le contrôle des structurations induites et la versatilité de la technique vis-à-vis des matériaux utilisés.

Notre but est, ici, de mettre en place, de réaliser et d'interpréter une étude cinétique générale du processus de photodéposition. Devant la diversité des résultats d'expériences, il nous est en effet apparu important de pouvoir disposer d'un outil permettant de les interpréter dans leur globalité. Nous avons également voulu tester l'hypothèse d'une universalité (au sens thermodynamique) de la dynamique de photodéposition.

Néanmoins, avant d'aborder cet aspect, il nous a paru utile d'introduire à la fois quelques idées générales sur la précipitation et quelques illustrations réalisées dans le cadre de nos expériences. Ainsi ce chapitre d'introduction permettra-t-il d'offrir une vision du champ d'investigation que nous nous sommes fixés.

2.2 Précipitation et photoprécipitation

2.2.1 La précipitation

2.2.1.1 La précipitation sans réaction chimique: solubilité.

Dans le cas le plus simple, une solution est le mélange d'une substance minoritaire A (soluté) dans une substance majoritaire B (solvant). Le potentiel chimique du composé γ (solvant ou soluté) s'écrit :

$$\mu_{\gamma} = \mu_{0\gamma} + RT \ln a_{\gamma} \quad (2.1)$$

où R est la constante du gaz parfait, T est la température, $a_{\gamma} = f_{\gamma} N_{\gamma}$ est l'activité, N_{γ} est la concentration et f_{γ} est le coefficient d'activité ($f_{\gamma} = 1$ pour un composé idéal). $\mu_{0\gamma}$ est le potentiel chimique du corps γ pur.

L'affinité A_{γ} du transfert du composé γ d'une phase ' à une phase " s'écrit :

$$A_{\gamma} = \mu'_{\gamma} - \mu''_{\gamma} = \mu'_{0\gamma} - \mu''_{0\gamma} + RT \ln \left(\frac{f'_{\gamma} N'_{\gamma}}{f''_{\gamma} N''_{\gamma}} \right) \quad (2.2)$$

A l'équilibre, l'égalité des potentiels chimiques ($A_{\gamma} = 0$) entraîne:

$$\mu''_{0\gamma} - \mu'_{0\gamma} = RT \ln K_{\gamma}, \text{ avec } \left(\frac{f'_{\gamma} N'_{\gamma}}{f''_{\gamma} N''_{\gamma}} \right) = K_{\gamma}. \quad (2.3)$$

De plus :

$$\delta \left[\ln \left(\frac{f'_{\gamma} N'_{\gamma}}{f''_{\gamma} N''_{\gamma}} \right) \right] = \delta \left[\ln K_{\gamma} \right] = \frac{\partial (\ln K_{\gamma})}{\partial p} \delta p + \frac{\partial (\ln K_{\gamma})}{\partial T} \delta T = -\frac{r_{Tp}^S(\gamma)}{RT^2} \delta T - \frac{\Delta_{Tp}^S(\gamma)}{RT} \delta p \quad (2.4)$$

où $r_{Tp}^S(\gamma) = L_{f\gamma}$ est la chaleur latente de fusion et $\Delta_{Tp}^S(\gamma)$ représente la variation du volume au changement de phase.

Si on considère d'une part un équilibre entre la solution (') et la phase solide pure (") et d'autre part que c'est le composé A qui est transféré de la solution à la phase solide, alors:

$$\begin{cases} N_A'' = 1 & f_A'' = 1 \\ N_B'' = 0 \end{cases} \Rightarrow \delta \ln(f_A' N_A') = \frac{L_{fA}}{R} \frac{\delta T}{T^2} \text{ à } p \text{ constant.} \quad (2.5)$$

En intégrant, on obtient

$$\ln(f_A' N_A') = \frac{L_{fA}}{R} \left(\frac{1}{T_{A0}} - \frac{1}{T} \right) \quad (2.6)$$

où T_{A0} est la température de fusion ($N_A' = 1$ $f_A' = 1$). De même, pour le composé

B:

$$\ln(f_B' N_B') = \frac{L_{fB}}{R} \left(\frac{1}{T_{B0}} - \frac{1}{T} \right) \quad (2.7)$$

Les formules (2.6) et (2.7) permettent alors de tracer le diagramme de phase du mélange (Figure 2-2); le point d'intersection E qui correspond à l'équilibre triphasique Liquide+S_A+S_B, est l'eutectique.

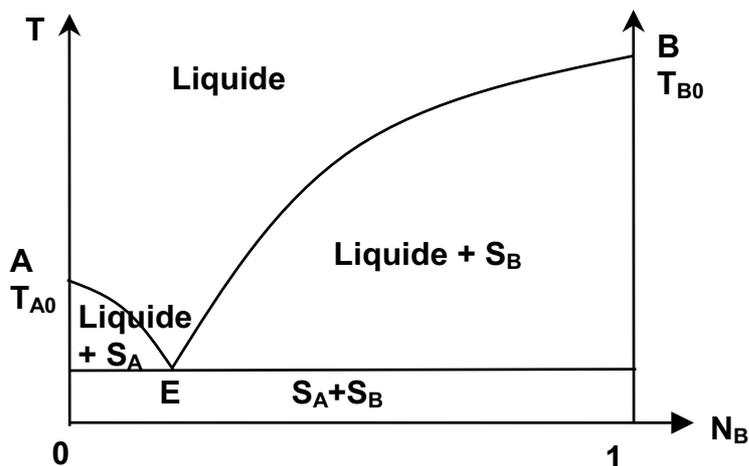


Figure 2-2: Diagramme de phase liquide/solide pour un mélange binaire

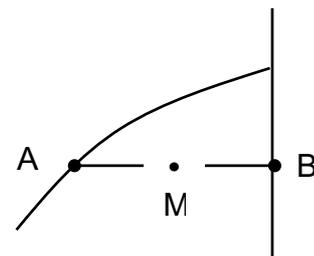


Figure 2-3: Séparation de phase

La courbe EB est appelée *courbe de solubilité* (ou courbe de cristallisation). Elle représente la quantité maximale de soluté que l'on peut solubiliser dans un solvant. En effet, la zone Liquide+S_B est une zone métastable où se produit une séparation de phase (Figure 2-3). La composition du point M se sépare en deux phases distinctes, une solution saturée A et un dépôt solide B. C'est la précipitation. En présence de gravité, il y a ségrégation; la phase solide (généralement plus dense) se retrouve au fond du récipient où le mélange a été effectué (Figure 2-4).

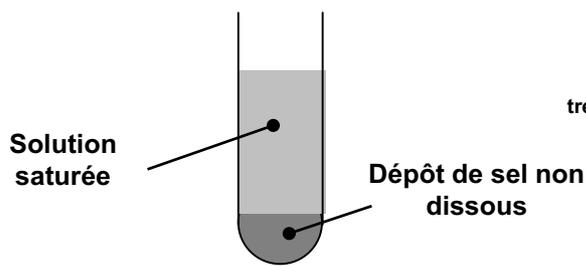


Figure 2-4: Ségrégation du précipité

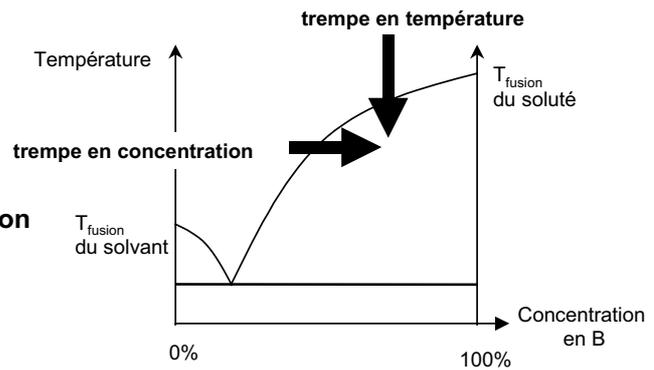


Figure 2-5: Trempe en température et concentration

Ainsi, lorsque la concentration en soluté augmente progressivement, celui-ci est tout d'abord dissous et ensuite se met à précipiter à partir du seuil de solubilité. C'est une trempe en concentration. Cette trempe peut être réalisée en ajoutant progressivement le soluté ou en évaporant le solvant. Il est également possible d'effectuer une trempe en température, c'est à dire en refroidissant une solution, comme représenté sur la Figure 2-5.

2.2.1.2 La précipitation avec réaction chimique: produit de solubilité.

Le paragraphe précédent concernait la précipitation dans un mélange binaire (solution). Lorsque plusieurs solutions sont mélangées, des réactions chimiques peuvent avoir lieu entre les différents constituants X_i en présence. On s'intéresse donc maintenant à un équilibre chimique de type: $\nu_1 X_1 + \nu_2 X_2 + \dots \rightleftharpoons \nu'_1 X'_1 + \nu'_2 X'_2 + \dots$

Les coefficients ν_i et ν'_i sont les coefficients stœchiométrique de la réaction. Plus simplement, l'équilibre chimique peut s'écrire:

$$\sum_i \nu_i X_i = 0. \quad (2.8)$$

Si l'on considère une composition initiale quelconque, le nombre de particules du constituant X_i est: $N_i = N_{i0} + \nu_i \xi_i$ où ξ_i est l'avancement de la réaction.

L'état d'équilibre est obtenu en minimisant l'énergie libre F par rapport à ξ_i :

$$\left(\frac{\partial F}{\partial \xi} \right) = \sum_i \left(\frac{\partial F}{\partial N_i} \right) \left(\frac{\partial N_i}{\partial \xi_i} \right) = 0 \quad (2.9)$$

Avec $\frac{\partial N_i}{\partial \xi_i} = \nu_i$ et $\frac{\partial F}{\partial N_i} = \mu_i$, on obtient :

$$\sum_i \nu_i \mu_i = 0 \quad (2.10)$$

L'équation (2.10) est appelée *loi d'action de masse*.

Pour la réaction $A + B \rightarrow C_{solide}$, on a donc $\mu_A + \mu_B - \mu_C = 0$ où $\mu_\gamma = \mu_{0\gamma} + RT \ln a_\gamma$.

L'activité $a_\gamma = f_\gamma N_\gamma$ peut être remplacée par la concentration dans le cas d'un liquide et est égale à 1 pour un solide.

Parallèlement, l'enthalpie libre de la réaction s'écrit:

$$\Delta_r G_0 = \mu_{0A} + \mu_{0B} - \mu_{0C} \quad (2.11)$$

On obtient donc :

$$[A][B] = e^{-\frac{\Delta_r G_0}{RT}} = K_S \quad (2.12)$$

Le produit $[A][B] = K_S$ s'appelle *produit de solubilité* et correspond à la condition d'équilibre. $[A][B] > K_S$ est impossible thermodynamiquement; il faut que les concentrations diminuent. On a alors précipitation.

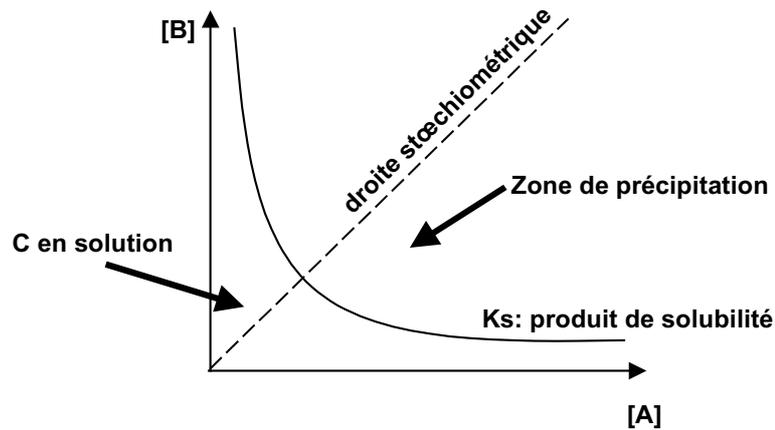


Figure 2-6: Produit de solubilité

2.2.2 Dépôt chimique

Une des applications des réactions de précipitation est le traitement de surface. Par exemple, afin de traiter l'aluminium contre la corrosion, des plaques sont plongées dans une solution chromatée. De l'alumine se forme alors à la surface de la plaque et fournit des électrons et des protons aux ions dichromates (Figure 2-7). Le produit de la réaction est du trihydroxyde de chrome qui précipite et est adsorbé par l'aluminium formant ainsi une couche protectrice inhibant la corrosion⁴².

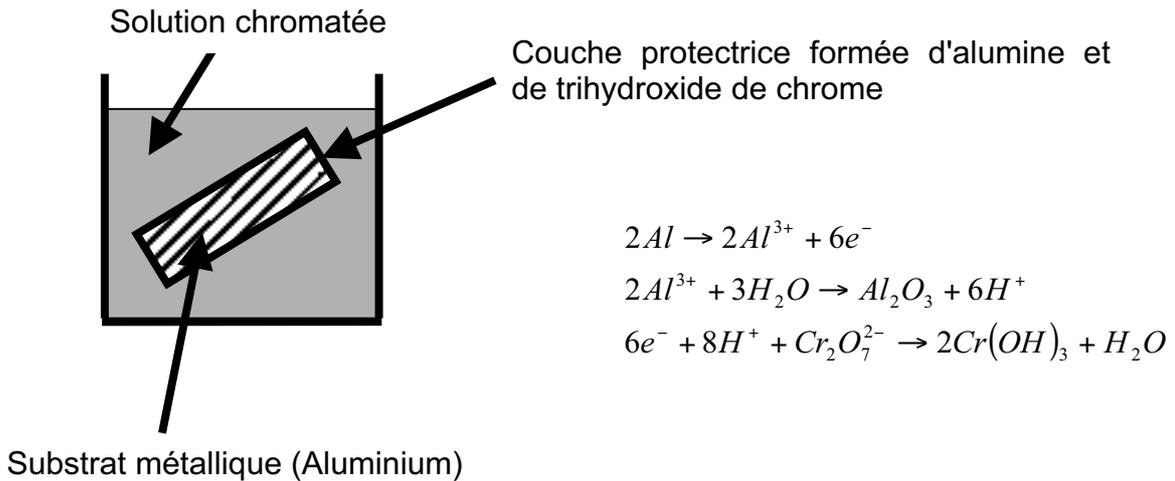


Figure 2-7: Réaction d'oxydo-réduction entre une surface d'aluminium et une solution chromatéée

Les caractéristiques de la couche déposée (épaisseur, homogénéité) dépendent essentiellement des taux de réaction et du temps d'exposition au liquide. Le seul moyen de maîtriser la couche produite est de jouer sur la concentration de la solution ou sur la température. Une autre méthode de déposition permettant un meilleur contrôle des taux de réaction va alors consister à utiliser une réaction électrochimique. C'est le principe de l'électrodéposition. Une électrode est plongée dans une solution et la plaque métallique à traiter joue le rôle de l'autre électrode. Les réactions d'oxydo-réduction ne sont alors obtenues que lorsque une différence de potentiel est appliquée et leur taux est déterminé par l'amplitude du champ extérieur. Ainsi, le mécanisme de déposition va être contrôlé par un champ extérieur. Plutôt qu'une différence de potentiel, un champ lumineux peut aussi être utilisé. En effet, certaines réactions chimiques sont provoquées par la lumière (réactions photochimiques) et peuvent conduire à une réaction de précipitation. C'est ce que l'on appelle la photoprécipitation.

2.2.3 Photoprécipitation

La photoprécipitation correspond donc à une réaction de précipitation induite en présence de lumière. La Figure 2-8 représente schématiquement une cellule utilisée pour l'étude de la photoprécipitation en phase liquide. La lumière incidente fournie par une lampe ou par un laser induit la réaction de précipitation à la fois en volume et à la surface de la cellule avec, toutefois, une prédominance de la nucléation

hétérogène en surface. En effet, les impuretés et les défauts sont présents en plus grand nombre en surface qu'en volume⁴³. Si le précipité adhère correctement (voir paragraphe 3.5), on obtient un dépôt sur la surface et l'on parle alors de photodéposition. On peut noter que la déposition s'effectue sur la fenêtre d'entrée et sur celle de sortie. Toutefois, la solution étant absorbante, l'onde lumineuse est atténuée durant sa propagation dans la cellule et le dépôt sur la fenêtre de sortie est plus petit que celui sur la fenêtre d'entrée.

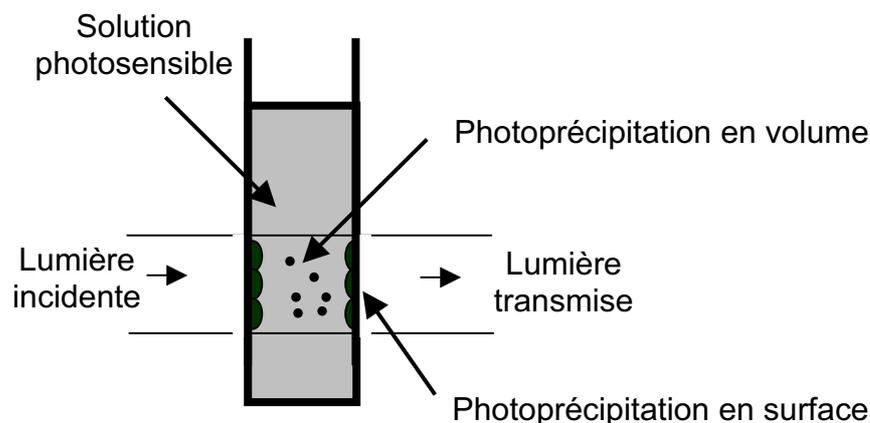
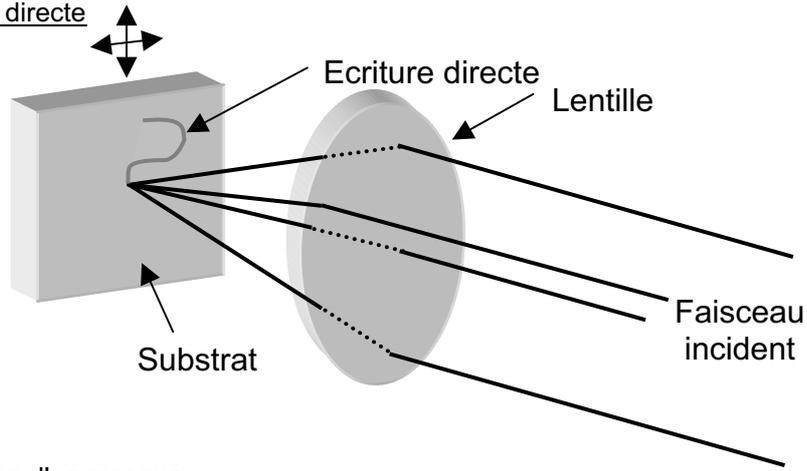


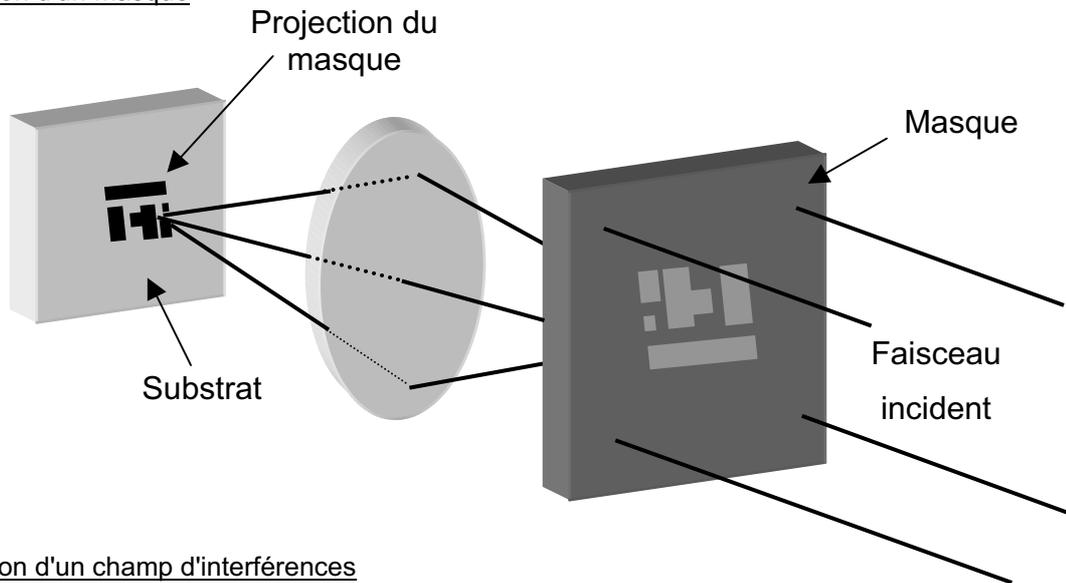
Figure 2-8: Représentation schématique de la photoprécipitation

L'avantage de ce procédé de déposition consiste, on l'a vu, dans le contrôle aisé du dépôt obtenu. Les taux de réaction sont contrôlés par le champ lumineux, donc par la puissance ou l'intensité et lorsque le faisceau lumineux est interrompu, la précipitation stoppe également. Ceci implique donc la possibilité de réaliser des structures plus élaborées qu'un simple film. Par exemple, en imageant dans la cellule un masque placé sur le trajet de la source lumineuse, certaines zones de la surface seront éclairées et d'autres non. La quasi-localité du processus de précipitation (voir les paragraphes 3.6.2 et 5.2) va permettre ainsi de créer un dépôt modulé sur la surface. Plusieurs méthodes d'écriture sont envisageables à l'aide d'un faisceau laser (Figure 2-9).

a) Ecriture directe



b) Utilisation d'un masque



c) Utilisation d'un champ d'interférences

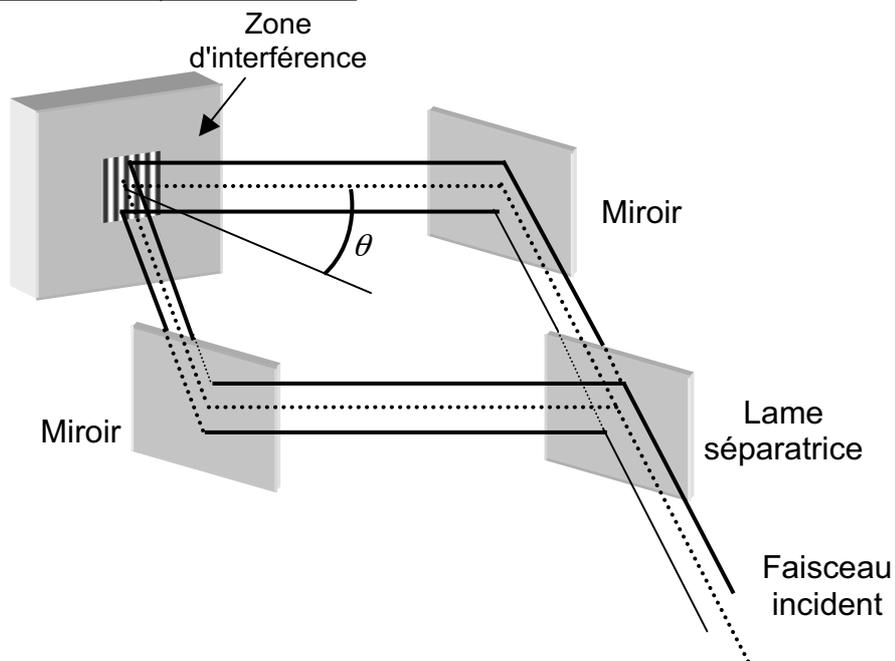


Figure 2-9: Différentes méthodes d'écriture sur une surface

En écriture directe (Figure 2-9 a), le faisceau (généralement continu) est étendu transversalement puis focalisé à incidence normale sur la surface. La cellule est alors translatée par rapport au faisceau afin d'obtenir l'écriture désirée. La taille minimale du faisceau est limitée par diffraction, donc de l'ordre de $\lambda/2$ (environ 0,2-0,3 μm pour un laser Argon). En pratique, les tailles minimales sont plus grandes car, afin d'éviter les aberrations, une combinaison de lentilles doit être utilisée (objectif de microscope par exemple) et la taille maximale du faisceau entrant est alors limitée par l'ouverture du système.

La résolution de l'écriture est améliorée quelque peu dans le cas de la projection d'un masque (Figure 2-9 b). La plus petite distance entre deux points résolus est donnée par le critère de Rayleigh, $d = \xi\lambda/NA$ où NA est l'ouverture numérique du système d'imagerie et ξ est un facteur dépendant de la cohérence de la source ($\xi = 0.6$ à 0.8 pour un laser). Un masque de contact peut également être utilisé. Dans ce cas, le masque est posé sur la surface à traiter.

L'interférence de faisceaux laser (Figure 2-9 c) permet aussi de fabriquer des réseaux de diffraction et de générer des hologrammes. La période spatiale du réseau d'interférence induit par deux faisceaux cohérents se croisant avec un angle θ est:

$$\Lambda = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}$$

En fait, les différentes techniques d'écriture présentées Figure 2-9 sont des techniques de lithographie optique utilisées dans l'industrie des semi-conducteurs et du stockage d'information. Quelle que soit la technique d'écriture utilisée, on peut voir que la résolution est déterminée par la longueur d'onde. C'est pourquoi, actuellement, de grands efforts sont faits pour développer la lithographie optique à 157 nm grâce aux laser F_2 . La gravure peut alors être obtenue en dessous de 50 nm de résolution⁴⁴.

Dans la suite de ce chapitre, nous illustrons brièvement ces aspects, dans le cadre des expériences que nous avons réalisées.

2.2.4 Photodéposition du Cr^{3+} sur un substrat de verre

Le système utilisé dans ce travail va être décrit plus précisément dans le chapitre 3. Il s'agit d'une solution photosensible de chromate de potassium, dissous dans un

mélange d'eau, d'éthanol et d'acide chlorhydrique dont la composition massique typique est la suivante:

$$[K_2CrO_4] = 10\%, [ethanol] = 8\%, [HCl_{37\%}] = 10\%, [H_2O] = 72\%$$

Cette solution est contenue dans une cellule de 30 μm de trajet optique, fabriquée à partir d'une lame en verre, d'une cale en mylar, d'une lamelle de microscope et étanchéifiée avec de la colle néoprène.

Un laser Argon continu est focalisé sur une face de la cellule. L'illumination à la longueur d'onde d'excitation ($\lambda=514,5$ nm) entraîne la photoréduction du Cr^{6+} en Cr^{3+} . Le produit de la photoréaction est quasiment insoluble, ce qui induit la nucléation de domaines solides dans la zone illuminée. Le Cr^{3+} va être adsorbé sur la face irradiée de la cellule et forme un dépôt. La Figure 2-10 en donne une illustration pour une puissance incidente $P=35$ mW un col de faisceau $a=150$ μm et un temps d'irradiation $t_{\text{irr}}=30$ s. La Figure 2-11 montre un détail du dépôt. Les irrégularités visibles sur l'image sont en fait les défauts de la tache du laser sur la fenêtre (speckle) ce qui montre bien le caractère "photographique" de la photodéposition.

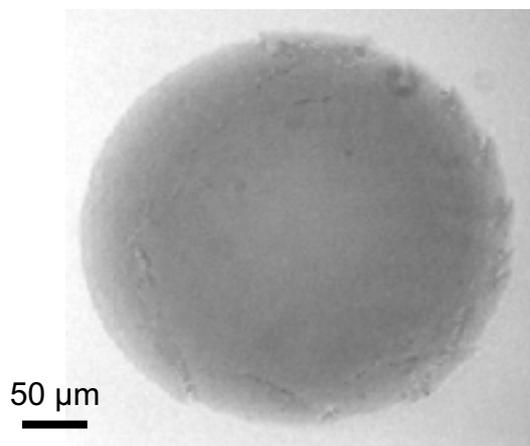


Figure 2-10: dépôt de Cr^{3+}
 $P=35$ mW, $a=150$ μm , $t_{\text{irr}}=30$ s.

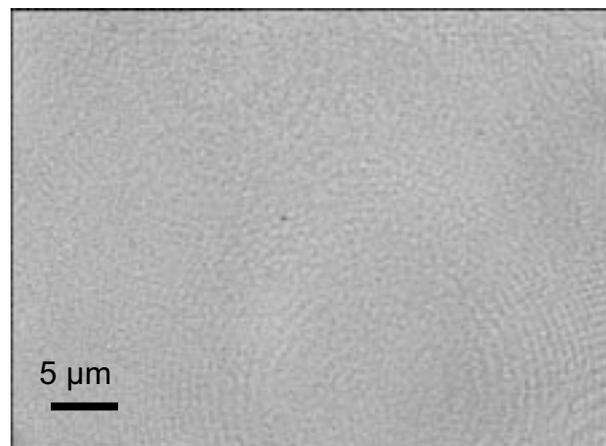


Figure 2-11: détail du dépôt (id Figure 2-10)

Comme nous l'avons vu au paragraphe 2.1, nous pouvons parler de *déposition photolytique en phase liquide*. Les dépôts obtenus selon cette technique tendent à être poreux avec une surface grossière, ce qui limite leur utilité en microélectronique⁴⁵. Toutefois, nous avons choisi ce système pour sa simplicité de mise en œuvre. Dans le cas de la PLD, une enceinte à vide et un système laser lourd (excimère ou Q-switched Nd-Yag) sont nécessaires tandis que la LCVD nécessite une enceinte à gaz. La photodéposition en phase liquide permet de

s'affranchir de ces systèmes. Une cellule en verre remplie d'une solution photosensible, dont le produit de réaction est insoluble et "s'accroche" aux parois, dans laquelle un faisceau laser est focalisé, suffit à obtenir un dépôt. Plusieurs systèmes liquides ayant ces caractéristiques existent^{16,18,33}. Nous avons choisi la photoréduction du Cr^{6+} pour diverses raisons.

Tout d'abord, nous verrons dans le chapitre 3 que ce système présente un intérêt chimique intrinsèque car la photoréduction du Cr^{6+} en Cr^{3+} est assez mal connue et ceci bien qu'elle soit largement employée en lithographie optique⁴⁶. Ensuite, nous verrons au paragraphe 3.2.1 que le dépôt de Cr^{3+} est identique à celui obtenu en déposition chimique traditionnelle, dans le cas du traitement anticorrosion des surfaces métalliques⁴². De plus, d'un point de vue technologique, déposer du chrome sur un substrat de verre a son intérêt. En effet, certaines applications telles que les systèmes d'affichage à matrice active nécessitent de déposer du cuivre sur un substrat vitreux¹². Or, le cuivre adhère peu au verre. Une solution consiste à utiliser un motif de chrome imprimé par le faisceau laser sur la silice. En effet, le cuivre adhère bien au chrome et très peu à la silice. Via un traitement adéquat, il est alors possible de se servir du chrome comme d'une colle entre le substrat de verre et le cuivre et, donc, de créer des motifs conducteurs⁴⁷.

Les trois paragraphes suivants sont les illustrations des différents systèmes d'écriture de la Figure 2-9.

2.2.4.1 Ecriture directe

Un montage similaire à celui de la Figure 2-9 a) est réalisé. Un objectif de microscope focalise le faisceau sur la cellule, montée sur des platines motorisées (détails en paragraphe 4.4). Un dépôt est alors induit dont la largeur est contrôlée par la taille du faisceau a , la puissance du laser P et le temps d'exposition t_{exp} (Figure 2-12 et Figure 2-13).

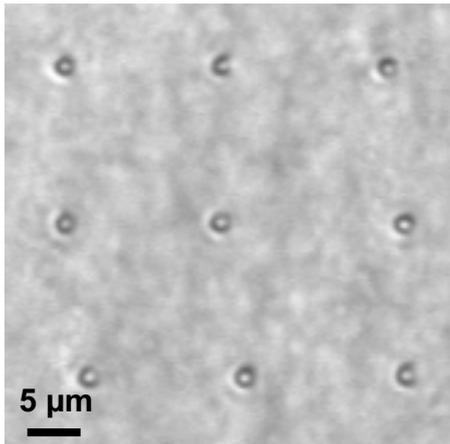


Figure 2-12: $a=0,9 \mu\text{m}$, $P=0,3 \text{ mW}$, $t_{\text{irr}}=2\text{s}$

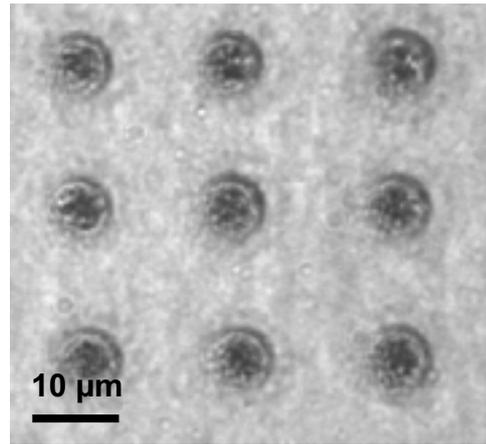


Figure 2-13: $a=0,9 \mu\text{m}$, $P=0,3 \text{ mW}$, $t_{\text{irr}}=10\text{s}$

Les différents points sont obtenus en déplaçant la cellule faisceau obturé. En effet, un déplacement de la cellule durant l'irradiation donne alors des traits (Figure 2-14) dépendant des caractéristiques du faisceau et de la vitesse de déplacement. Différentes structures (par exemple une grille sur la Figure 2-15) peuvent alors bien entendu être réalisée par cette méthode.

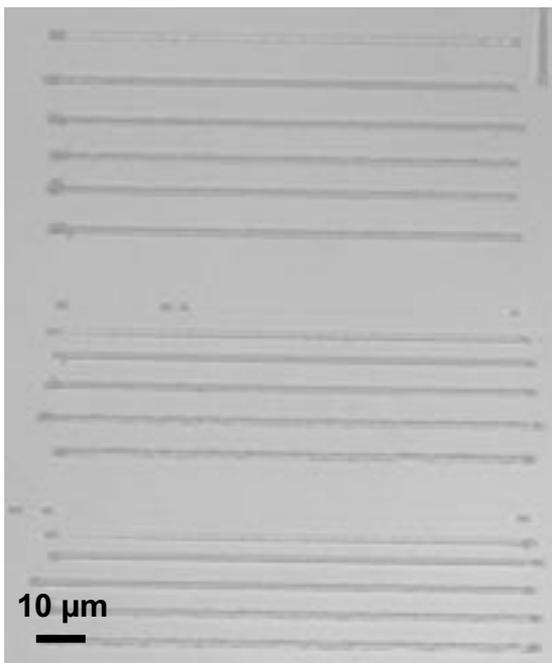


Figure 2-14: traits de différentes épaisseurs en écriture directe
 $a=0,9 \mu\text{m}$, $P=0,16 \text{ à } 0,55 \text{ mW}$, $v=1 \text{ à } 5 \mu\text{m/s}$

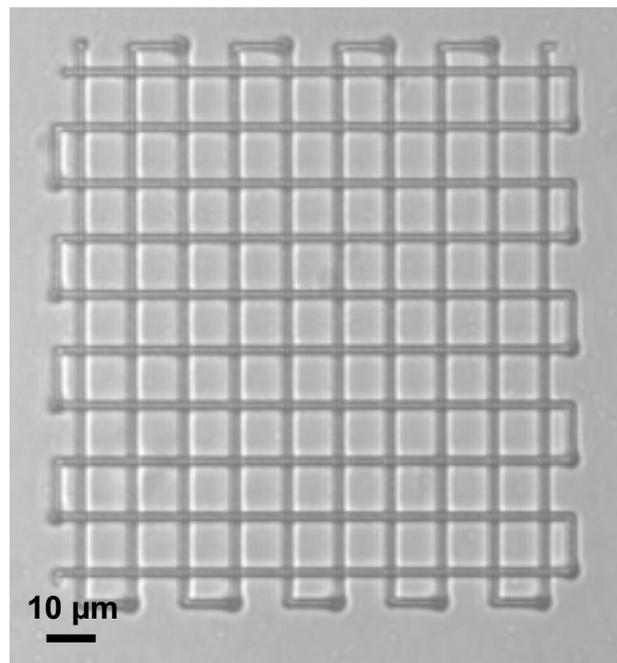


Figure 2-15: Grille réalisée par écriture directe
 $a=0,9 \mu\text{m}$, $P=0,3 \text{ mW}$, $v=5 \mu\text{m/s}$

2.2.4.2 Utilisation d'un masque

La projection d'un masque sur le substrat (Figure 2-9 b) s'apparente à de la photographie. Ainsi, l'utilisation du masque de la Figure 2-16 donne le dépôt négatif

de la Figure 2-17, les zones claires de la photographie donnant un dépôt plus important que les zones foncées.



Figure 2-16: Masque positif

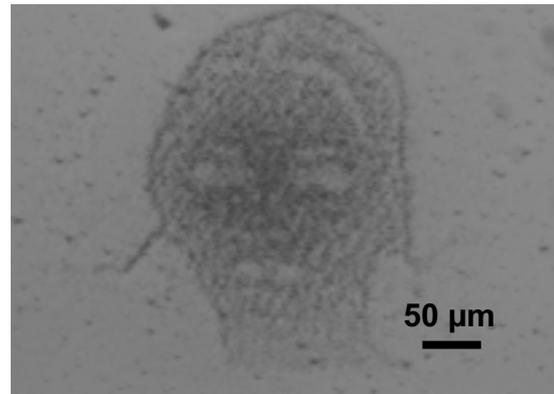


Figure 2-17: Dépôt négatif. P=25 mW, t_{irr} =600s

Inversement, le masque de la Figure 2-18 redonne une reproduction de l'image originelle (Figure 2-19).



Figure 2-18: Masque négatif

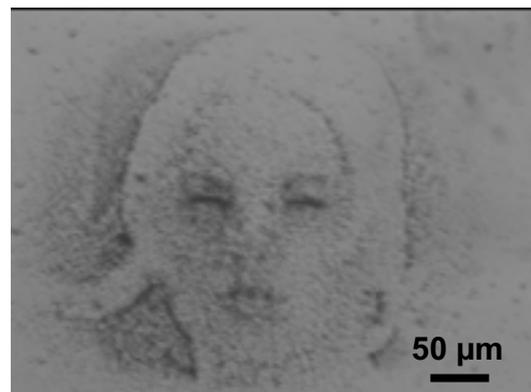


Figure 2-19: Dépôt positif. P=80 mW, t_{irr} =35min

La résolution des images précédentes peut être améliorée en utilisant des masques de meilleure qualité. En effet, les masques ont été réalisés tout simplement sur des transparents pour une imprimante jet d'encre et leur taille a été déterminée par la taille maximale du faisceau étendu avant projection (de l'ordre du cm).

2.2.4.3 Interférences

L'interférence de deux faisceaux issus d'un laser Argon continu donne un réseau sinusoïdal d'intensité sur la surface de la cellule. Un réseau induit se construit alors sur les franges brillantes. L'observation se fait grâce à un laser He-Ne (le chromate de potassium n'est pas absorbant à $\lambda = 632,8 \text{ nm}$) sondant le réseau induit.

Un exemple de réseau obtenu est présenté en Figure 2-20 et Figure 2-21. Le réseau est un réseau de phase épais (voir paragraphe 5.2). Plusieurs ordres de diffraction sont alors observés (Figure 2-22 et Figure 2-23).

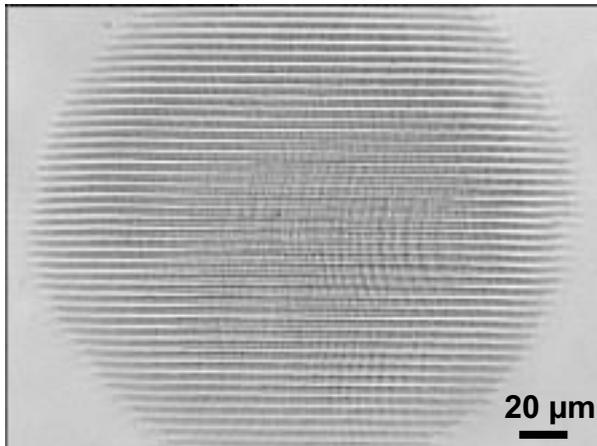


Figure 2-20: Réseau induit
 $P=10 \text{ mW}$, $a=156 \text{ μm}$; $\Lambda=5 \text{ μm}$ $t_{\text{irr}}=20\text{s}$

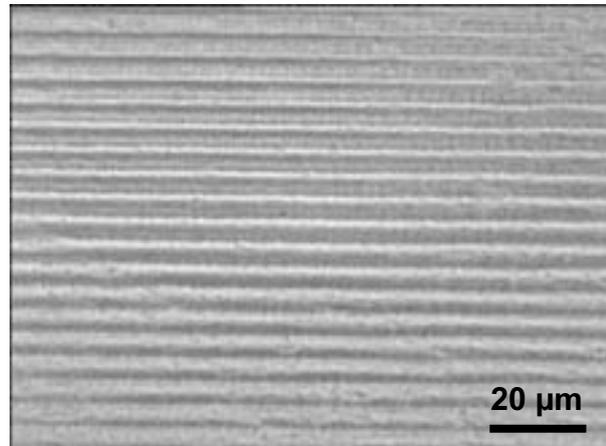


Figure 2-21: Détail du réseau de la Figure 2-20

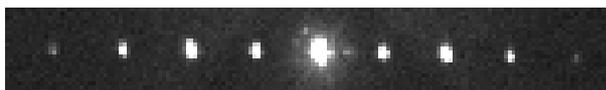


Figure 2-22: Diffraction d'un laser He-Ne
 par le réseau de la Figure 2-20

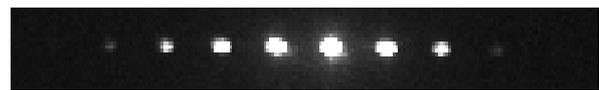


Figure 2-23: Autodiffraction du laser Ar^+
 par le réseau de la Figure 2-20

On peut obtenir une grille par la même méthode interférométrique en déposant tout d'abord un réseau, en faisant pivoter de 90° la cellule puis en redéposant un nouveau réseau. Le résultat est montré sur les images de la Figure 2-24 à la Figure 2-27.

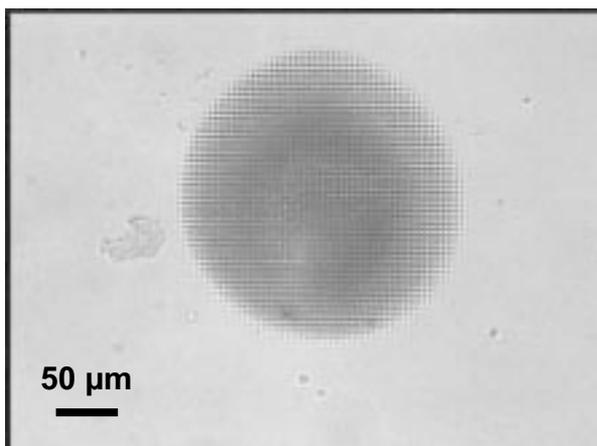


Figure 2-24: grille réalisée par interférence
 $P=56\text{mW}$, $a=156 \text{ μm}$, $\Lambda=5 \text{ μm}$, $t_{\text{irr}}=25\text{s}$

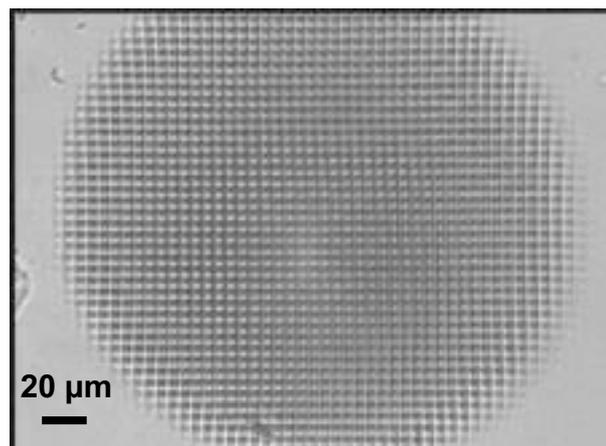


Figure 2-25: agrandissement de la Figure 2-24

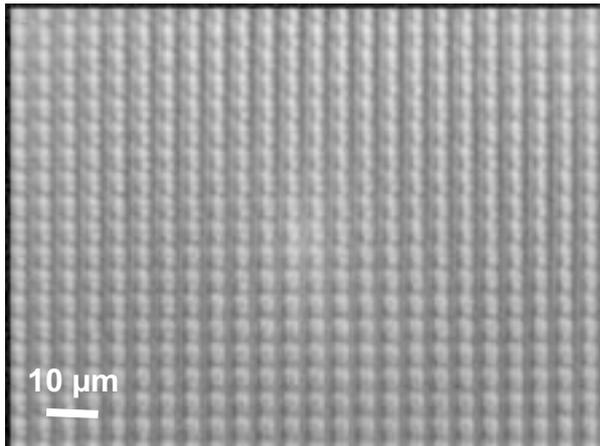


Figure 2-26: agrandissement de la Figure 2-25

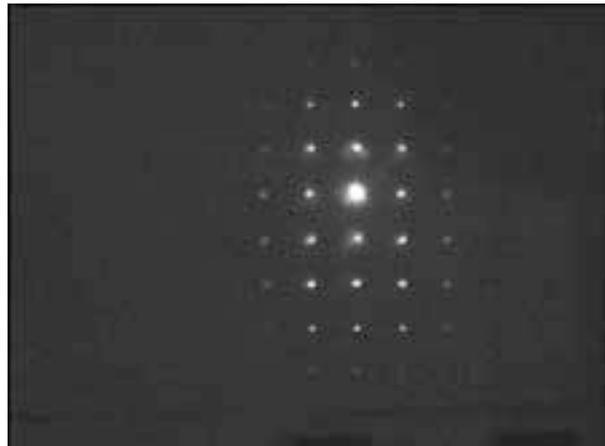


Figure 2-27: Figure de diffraction de la grille de la Figure 2-24

De même, en déposant trois réseaux à 60° l'un de l'autre, on obtient la structure de la Figure 2-28.

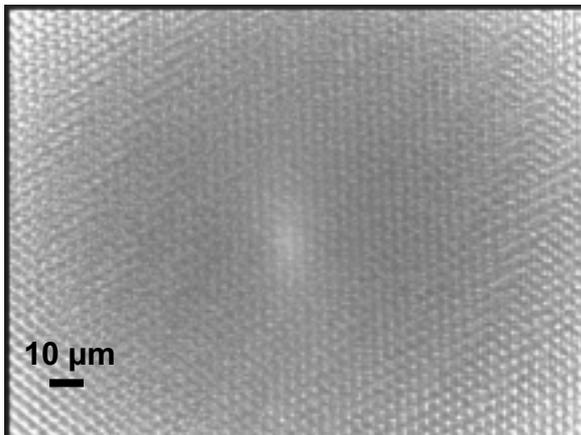


Figure 2-28: structure comprenant trois réseaux à 60° l'un de l'autre. $P=50$ mW, $a=156$ μm , $\Lambda=5$ μm $t_{\text{ir}}=20$ s

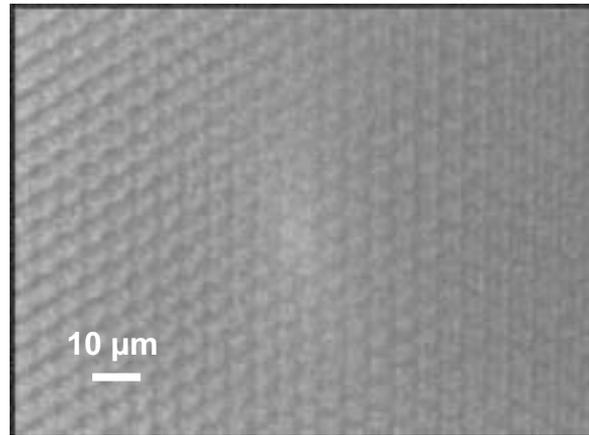


Figure 2-29: détail de la Figure 2-28



Figure 2-30: Figure de diffraction de la structure de la Figure 2-28

Enfin, en diffractant un faisceau monomode transverse, des anneaux peuvent aussi être obtenus.

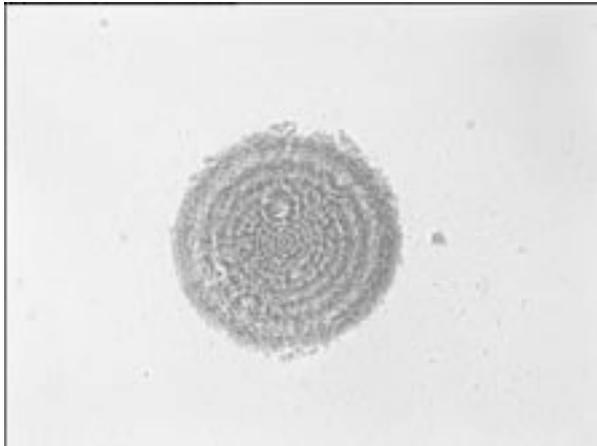


Figure 2-31: Anneaux de diffraction

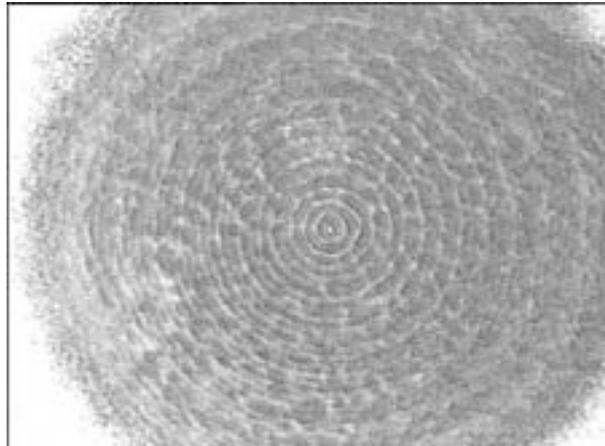


Figure 2-32: Agrandissement de la Figure 2-31

Après cette première illustration, au cours des chapitre suivants, nous allons reprendre l'ensemble de ces points en insistant sur les aspects cinétiques de la photoprécipitation. En effet, aucune véritable théorie, prenant en compte à la fois l'excitation du champ et la description thermodynamique du dépôt induit n'a été proposée. Or la connaissance de cette dynamique est essentielle si l'on souhaite contrôler, voir prédire, la forme et l'amplitude des structurations souhaitées. Enfin, à la vue des résultats présentés dans la littérature, il semble que la dynamique de photodéposition dépende du système choisi. Il n'est pas du tout évident de constater une cohérence globale des cinétiques mesurées. Un modèle thermodynamique devrait permettre de répondre à cette question cruciale puisque, à l'image des transitions de phase, une description universelle des mécanismes mis en jeu se traduirait par une transposition des cinétiques d'un système à l'autre et conduirait à une démarche prédictive des phénomènes observés.

3 Dépôt photochimique dans les solutions chromatéées

Nous avons vu précédemment au paragraphe 2.2.4 que la photoréduction du Cr^{6+} en Cr^{3+} est largement utilisée depuis de nombreuses années en lithographie optique⁴⁶, car les ions Cr^{6+} de $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ou de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ absorbent la lumière, se transforment en Cr^{3+} et forment des liaisons avec la gélatine. Cette transformation reste cependant assez mal caractérisée. Dans ce chapitre, nous allons montrer que le dépôt de Cr^{3+} formé lors de l'illumination est principalement constitué de trihydroxyde de chrome sous forme amorphe. L'étude du seuil de précipitation en puissance en fonction du pH de différentes solutions à base de K_2CrO_4 nous confirmera la nature du dépôt. Un modèle de photoréaction et de diffusion sera ensuite développé et nous en déduirons l'évolution de la concentration en Cr^{3+} lors de l'illumination.

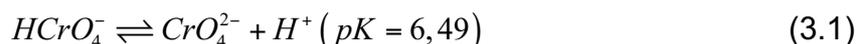
3.1 Procédure expérimentale

3.1.1 Solutions

Les mélanges utilisés sont composés de chromate de potassium (K_2CrO_4 , ALDRICH, 99% ACS reagent) dilué dans une solution. Celle-ci est constituée d'eau ultra-pure (résistivité de 18.2 M Ω .cm à 20°C), d'un composé organique (éthanol) nécessaire à la photoréduction (comme nous le verrons plus tard au paragraphe 3.4) et d'un acide (acide chlorhydrique HCl, acide acétique $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ ou acide triméthylacétique $(\text{CH}_3)_3\text{CO}_2\text{H}$) en proportions variées permettant le contrôle du pH (mesuré avec un pHmètre). Notre but étant de réaliser une étude cinétique du processus de photodépôt, l'intérêt d'utiliser plusieurs acides est de modifier les taux de réactions, afin de comparer ensuite le comportement observé dans plusieurs systèmes. Le mode opératoire de fabrication est le suivant: une première solution

contenant seulement du chromate de potassium, de l'eau et de l'éthanol, dans les proportions souhaitées, est réalisée. Puis le pH est ajusté par l'ajout d'acide. Différentes dilutions d'acide sont employées de manière à garder le rapport des concentrations en chromate et en éthanol constant quel que soit le pH (voir par exemple la Figure 3-11).

En solution aqueuse, le Cr^{6+} existe sous différentes formes⁴⁸: $HCrO_4^-$ et CrO_4^{2-} suivant l'équilibre acido-basique:



La concentration en ions $HCrO_4^-$ dépend donc du pH de la solution. Comme ce sont eux qui absorbent principalement la lumière aux longueurs d'onde d'excitation d'un laser Ar^+ émettant dans le visible⁴⁹, on s'attend à une variation de l'absorption (et également des taux de photoréduction comme nous le verrons en 3.4) en fonction du pH. Cela se traduit par une variation de la couleur. Ainsi, les solutions obtenues sont de couleur jaune pour un pH supérieur à 7, orange pour un pH variant de 3 à 7 et brune pour un pH inférieur à 3.

Durant ce travail, nous avons utilisé plusieurs solutions. Les concentrations massiques de ces différentes solutions sont données dans le Tableau 3-1.

Concentrations massiques des différents constituants	Acide	K_2CrO_4	Ethanol	Eau	pH obtenu
Solution 1	10% (HCl 1N)	9%	8%	73%	0,6
Solution 2	10% (Acide acétique)	9%	8%	73%	6,2
Solution 3	10% (acide Triméthyl acétique)	9%	8%	73%	6,2

Tableau 3-1 : Concentrations massiques des solutions utilisées

L'absorbance $Abs = \log\left(\frac{1}{T}\right)$, où T est la transmission en fonction de la longueur d'onde, a été mesurée pour ces solutions avec un spectrophotomètre d'absorption CARY 5G dans des cellules en verre de 1 mm de trajet optique. Les résultats sont représentés sur la Figure 3-1.

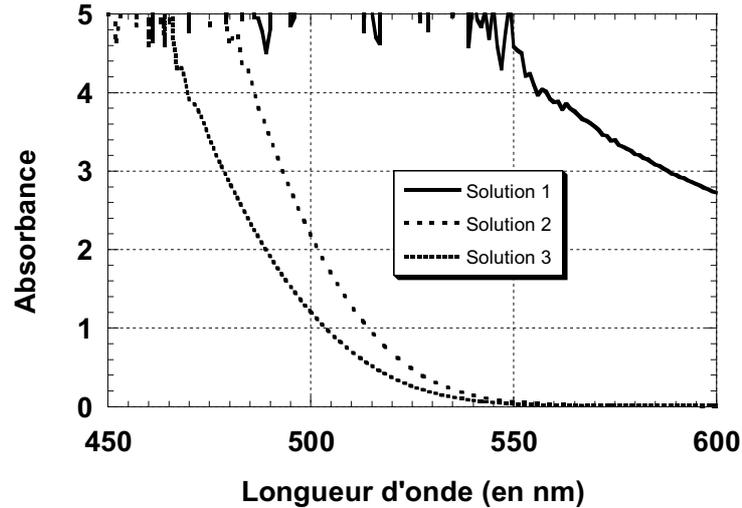


Figure 3-1: Absorbance des solutions du Tableau 3-1

Pour la longueur d'onde d'excitation $\lambda=514,5$ nm, le coefficient d'absorption est $\sigma = 13 \text{ mm}^{-1}$ pour la solution 1, $\sigma = 2,3 \text{ mm}^{-1}$ pour la solution 2 et $\sigma = 1,2 \text{ mm}^{-1}$ pour la solution 3.

3.1.2 Fabrication de la cellule d'analyse et montage expérimental

La cellule est préparée suivant le mode opératoire suivant: une goutte de la solution initiale est déposée sur une lame de microscope puis recouverte d'une lamelle posée sur une cale en mylar d'épaisseur contrôlée (environ $30 \mu\text{m}$). L'étanchéité de l'ensemble est assurée par un ruban de colle néoprène.

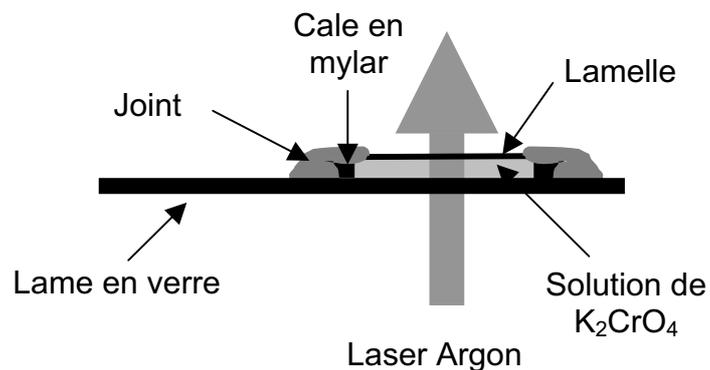


Figure 3-2 : Cellule utilisée pour la photodéposition

Cette cellule est ensuite placée dans un faisceau laser Ar^+ continu polarisé linéairement selon le montage de la Figure 3-3. La lentille L_1 focalise l'onde dans la

cellule. La lentille L_2 (un oculaire de focale 35 mm) est utilisée pour l'observation. Le cube séparateur 1 sert à injecter l'éclairage en lumière blanche et le séparateur 2 sert à éjecter le faisceau laser polarisé à l'entrée. Ce montage, similaire à celui d'un microscope, permet d'obtenir un dépôt dans la cellule et de l'observer in situ.

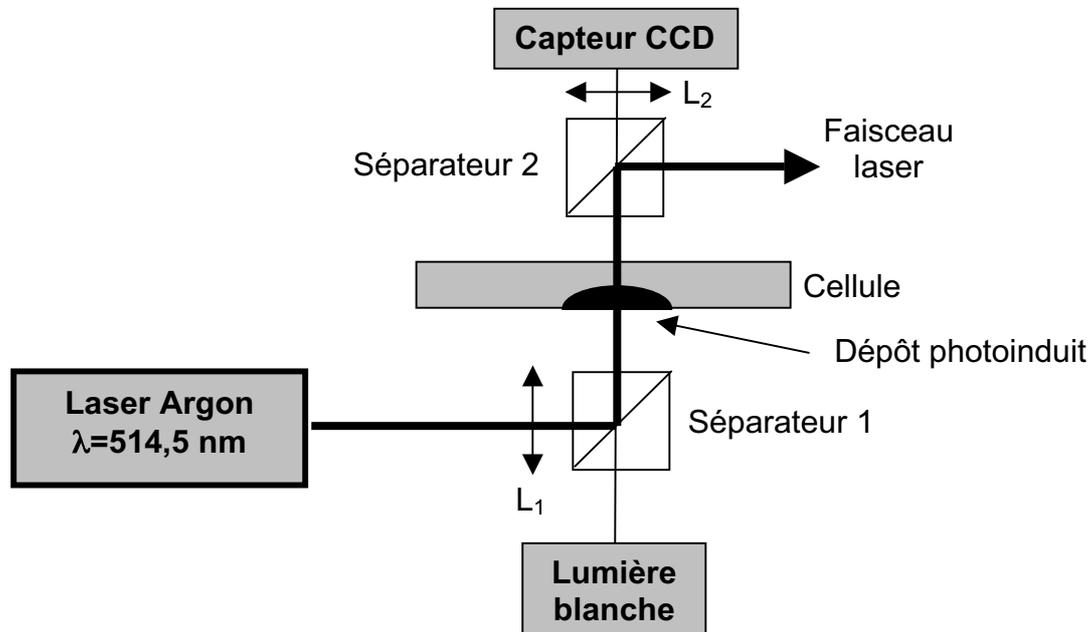


Figure 3-3: Montage optique

3.2 Caractérisation du dépôt

Le dépôt obtenu après l'illumination laser a été analysé par deux techniques différentes : l'XPS et la diffraction X.

3.2.1 Spectroscopie de photoélectrons X

La spectrométrie de photoélectrons X appelée XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) ou ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) est basée sur l'émission de photoélectrons suite à une irradiation de type X, raie K_{α} de l'aluminium ou du magnésium. Depuis deux décennies, cette spectrométrie s'est imposée comme un des outils principaux en analyse de surface, en raison notamment de ces deux atouts majeurs : analyse semiquantitative des éléments à partir du lithium et information sur l'environnement chimique des atomes.

Rappelons brièvement le principe de la photoémission X. En absorbant un photon X de fréquence ν , un atome reçoit une quantité d'énergie $h\nu$. Il émet alors un

électron qui emporte la totalité de l'énergie du photon incident. Cet électron se libère de l'atome, puis de la matière et se déplace grâce à son énergie cinétique excédentaire. En XPS, les photons incidents possèdent généralement une énergie de 1 à 2 keV.

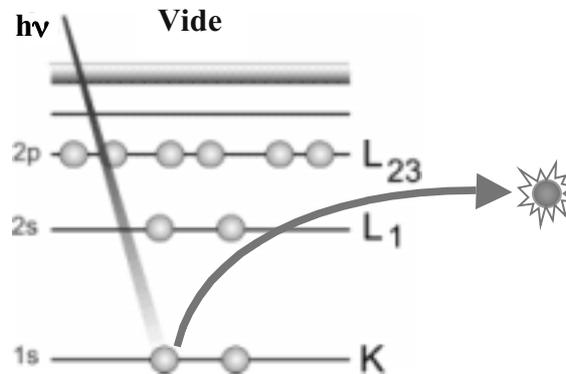


Figure 3-4 : Expulsion d'un électron par un photon incident

Les sources X fréquemment utilisées, le magnésium et l'aluminium, émettent par exemple respectivement à 1253,6 et 1486,6 eV. L'énergie relativement élevée du rayonnement incident provoque l'émission d'un électron appartenant à une couche interne de l'atome. Après ce type d'émission, il reste des atomes ayant une vacance sur l'orbitale d'origine du photoélectron. La désexcitation de cet état ionique peut s'effectuer par émission radiative (fluorescence) ou par transition Auger. Le principe de la conservation de l'énergie permet d'écrire le bilan énergétique suivant, lors de l'absorption d'un photon d'énergie $h\nu$.

$$h\nu = E_{\text{cinétique}} + E_{\text{liaison}} + \phi_{\text{travail de sortie}} \quad (3.2)$$

où $h\nu$ est l'énergie incidente du faisceau de rayon X, $E_{\text{cinétique}}$ l'énergie cinétique de l'électron à la sortie de l'échantillon, E_{liaison} l'énergie de liaison de l'électron dans l'atome et $\phi_{\text{travail de sortie}}$ l'énergie de travail de sortie de l'électron de la couche inférieure.

Les grandes étapes d'une analyse XPS sont les suivantes : il faut dans un premier temps préparer l'échantillon, puis l'introduire dans une première enceinte appelée chambre d'entrée. Cette enceinte est mise sous vide grâce à un pompage secondaire permettant d'atteindre dans la chambre un vide inférieur à 10^{-7} mbar. Une fois le vide atteint, l'échantillon est transféré en chambre d'analyse et l'étude XPS

peut commencer. Le vide dans cette chambre d'analyse est alors de 10^{-8} à 10^{-11} mbar. Le dessin suivant résume d'une manière schématique le principe de l'acquisition d'un spectre XPS (Ce schéma n'est pas à l'échelle).

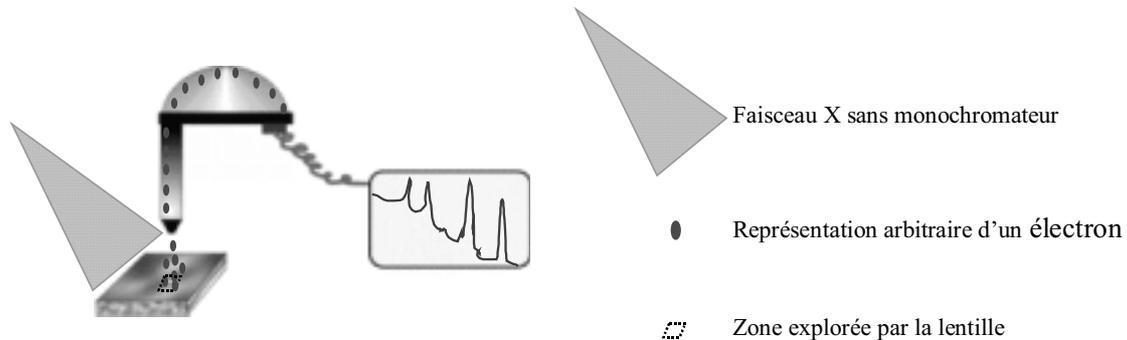


Figure 3-5 : Principe de l'acquisition d'un spectre XPS

Le photoélectron, comme nous venons de le voir, lorsqu'il possède une énergie cinétique suffisante, quitte la matière. Pour déterminer l'énergie de liaison qu'il avait dans cette matière, nous devons connaître son énergie cinétique à la sortie. Un système de lentille attire l'électron vers un analyseur hémisphérique. Cet analyseur est constitué de deux plaques portées à un certain potentiel. L'électron en entrant dans l'analyseur est soumis à un champ électrique qui lui fait décrire une trajectoire d'équation $F = qE = \frac{mv^2}{R}$ où F est la force, v la vitesse, R le rayon de la trajectoire, E le champ électrique résultant du potentiel U , m et q respectivement la masse et la charge de l'électron. D'après cette équation, à un champ électrique donné et donc à un potentiel U , correspond une énergie cinétique. Ainsi, pour divers rayons de trajectoire, l'analyseur hémisphérique se comporte en filtre d'énergie.

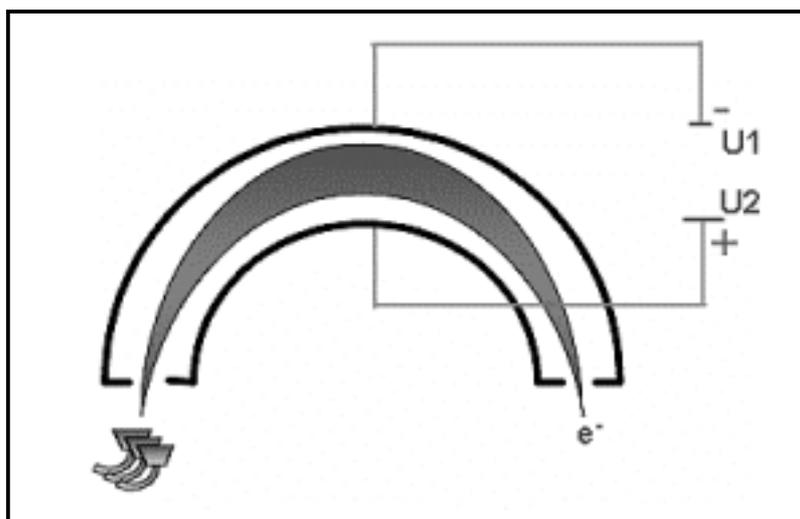


Figure 3-6 : analyseur hémisphérique

La première étape dans la caractérisation d'un échantillon, quelle que soit la technique utilisée, est l'enregistrement du spectre large bande. Sur le spectre XPS, à chaque raie correspond une énergie de liaison et des tables permettent de connaître l'orbitale associée à cette énergie de liaison. Il se peut qu'il y ait plusieurs solutions pour une même raie. Or, pour un même élément, le spectre XPS comporte une raie principale et des raies secondaires. Aussi, pour s'assurer de la bonne attribution d'une raie (d'une énergie de liaison) à un élément (une orbitale), on vérifiera les positions et les intensités de ces raies secondaires. L'acquisition du spectre large bande permet d'identifier les différentes composantes chimiques de l'échantillon. Pour étudier la nature des liaisons chimiques, nous devons définir pour chacune de ces composantes une fenêtre d'acquisition. Dans chacune de ces fenêtres, on lance une nouvelle acquisition avec un pas de 0,1 eV, cette résolution permet alors d'étudier, par désomation, les différentes contributions chimiques de chaque élément.

Les analyses XPS ont été réalisées au sein du Centre de Caractérisation des Matériaux Avancés (CeCaMa), ICMCB-CNRS, UPR 9048 à Pessac par Christine Labrugère. Les spectres sont obtenus en utilisant un spectromètre VG 220i-XL Escalab. La source Mg K_{α} ($h\nu = 1253,6$ eV) est monochromatique. Le canon à électrons fonctionne sous une tension de 10 kV et un courant de 20 mA. Le vide dans la chambre d'analyse est de 10^{-8} Pa. Le spectre global est obtenu en mode

énergie constante de 150 eV. La région analysée correspond à une zone de 150 μm de diamètre.

Le résultat est représenté en Figure 3-7. Les pics du chrome et de l'oxygène se démarquent nettement ce qui indique que le dépôt est principalement formé d'oxyde de chrome.

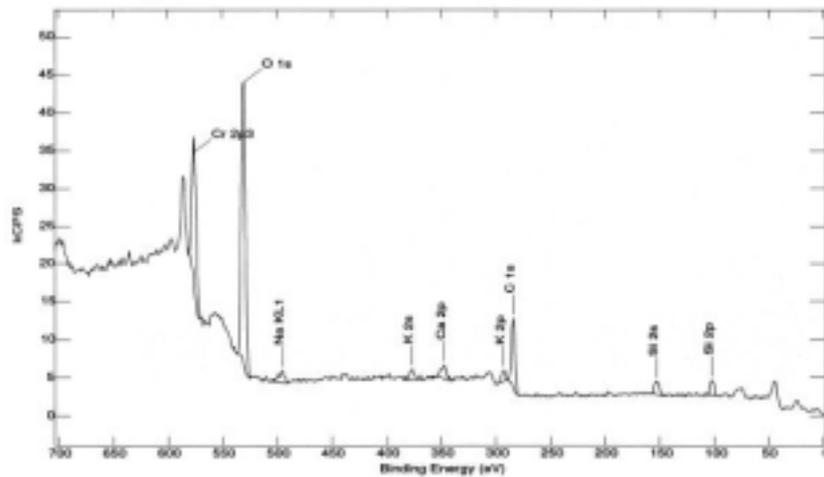


Figure 3-7: spectre XPS du dépôt (solution 2, t=30min, a=122 μm , P=35 mW)

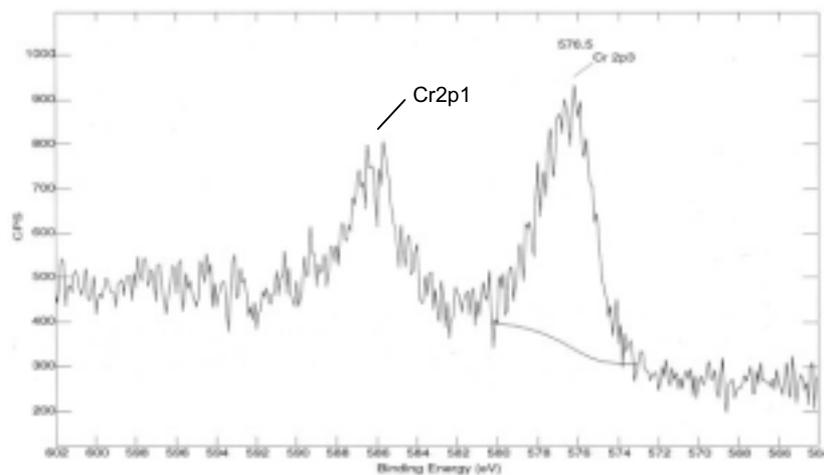


Figure 3-8: spectre XPS des pics du chrome

La nature chimique du chrome peut être déterminée à partir d'un agrandissement sur les pics du chrome (Figure 3-8). Le niveau $2p_{3/2}$ du chrome a pour énergie de liaison 576,8eV, ce qui correspond au résultat attendu⁵⁰ pour des ions Cr^{3+} .

La technique XPS permet d'obtenir une information quantitative sur la composition du dépôt. Les résultats déduits du spectre de la Figure 3-7 sont présentés dans le Tableau 3-2.

Pics	Quantification
Cr	13%
O	52%
K	1%
C	29%
Si	5%

Tableau 3-2: Composition du dépôt

La pollution carbonée est inhérente à la technique, ce qui explique la grande quantité de carbone obtenue même si la couche de surface a été supprimée par jet d'Argon afin d'analyser le volume du dépôt. De plus, la présence de Si dans ces données provient du fait que, lors de l'analyse, le dépôt était légèrement plus petit que le faisceau de rayons X incident. La surface de verre autour du dépôt a donc été également analysée, et du SiO_2 a ainsi été trouvé. Si dans le Tableau 3-2, on enlève $2 \times 5\% = 10\%$ au pourcentage d'oxygène présent, on obtient un rapport $Cr/O = 0,31$. Par analogie au dépôt obtenu lors de la réduction du Cr^{6+} en Cr^{3+} sur des surfaces métalliques⁵¹, on peut donc considérer que le produit formé est du trihydroxyde de chrome, $\text{Cr}(\text{OH})_3$.

3.2.2 Spectre de diffraction des rayons X

L'analyse par diffraction des rayons X permet de déterminer les distances interatomiques et l'arrangement des atomes dans les réseaux cristallins. Comme les rayons X sont diffractés de façon différente par les éléments du réseau suivant la construction de ce dernier, l'irradiation de la matière par rayons X permet de connaître sa nature cristallographique.

Les méthodes d'analyse par rayons X font intervenir une profondeur de pénétration des rayons X comprise entre le micromètre et le millimètre. Par contre, en incidence rasante, la profondeur irradiée diminue proportionnellement à l'angle d'incidence du faisceau de rayons X. L'analyse en incidence rasante s'effectue à angle fixe, seul le détecteur se déplace. La position des pics sur le spectre obtenu permet de remonter aux caractéristiques cristallographiques de l'échantillon.

Un diagramme de diffraction X en incidence rasante ($\theta = 2,5^\circ$) d'un dépôt a été réalisé à l'ICMCB (Bordeaux) par Eric Lebrau. Il est représenté sur la Figure 3-9.

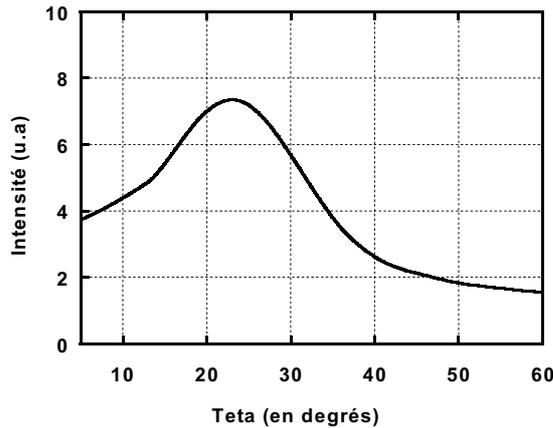


Figure 3-9: diagramme de diffraction X

Aucun pic n'est présent dans le spectre. Seule une bosse est observée, indiquant que le dépôt possède une structure amorphe⁵².

3.3 Photoréduction du Cr^{6+} en Cr^{3+} : Mécanisme de réaction

Comme nous venons de le voir, le dépôt est formé de Cr^{3+} sous forme amorphe alors que nous sommes partis d'une solution de Cr^{6+} . La formation d'un dépôt durant l'illumination semble donc provenir de la photoréduction du Cr^{6+} en Cr^{3+} . Celle-ci est largement utilisée en lithographie optique et est donc étudiée depuis de nombreuses années⁵³. Malgré cela, le processus de passage du Cr^{6+} au Cr^{3+} reste peu compris et les explications diffèrent selon les auteurs. Toutefois, il est relativement admis que, sous l'effet de la lumière, le Cr^{6+} excité est tout d'abord réduit en Cr^{5+} en présence d'un composé organique⁵⁴ puis se transforme en Cr^{3+} indifféremment avec ou sans lumière. Il est également possible d'obtenir du Cr^{5+} en l'absence d'illumination ; toutefois ce processus étant beaucoup plus lent, le chemin principal est le passage en Cr^{5+} sous l'effet de la lumière⁵⁵. Ces différents chemins sont représentés sur la Figure 3-10.

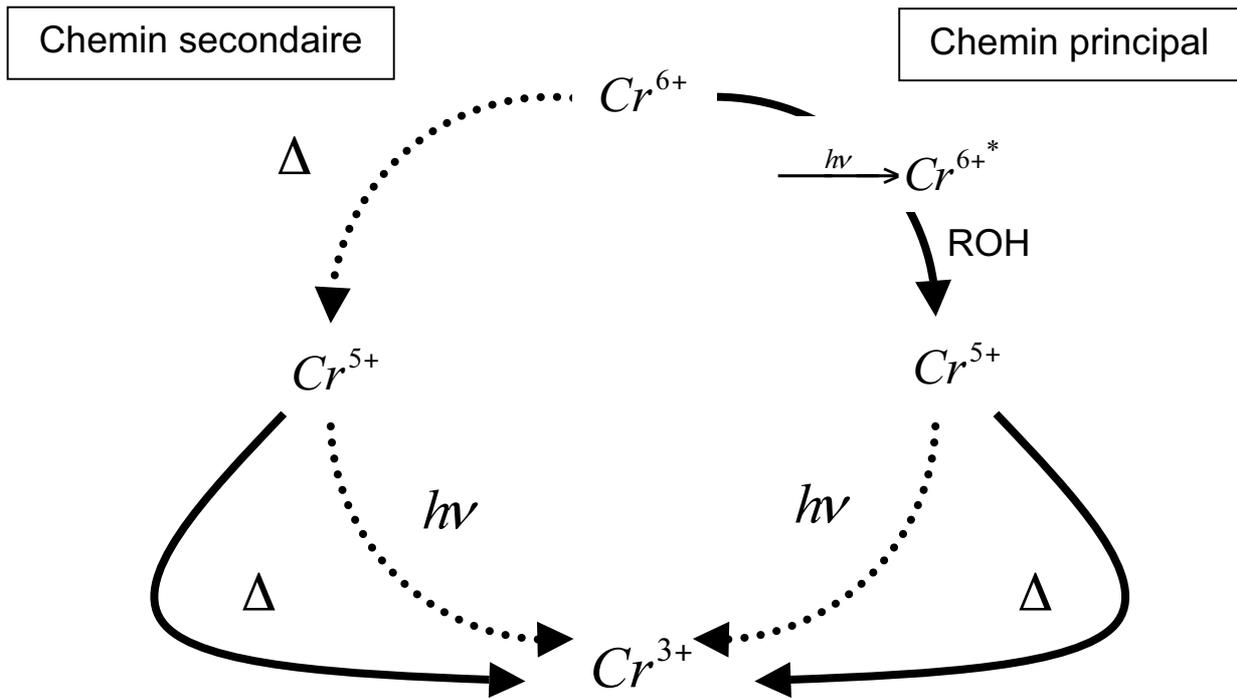
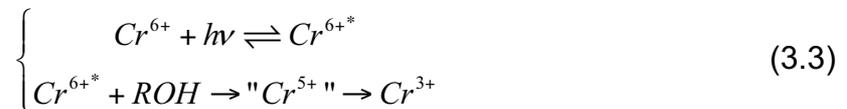


Figure 3-10: Mécanisme de la réaction de photoréduction du Cr^{6+} en Cr^{3+} . ROH est un composé organique et $h\nu$ et Δ représentent des réactions induites en présence et en absence de lumière

En fait, dans la suite, nous considérerons simplement la réaction prépondérante qui est donc :



où $h\nu$ est l'énergie d'un photon absorbé.

Cependant, le Cr^{3+} formé existe alors en solution sous différentes formes. En effet, la chimie de l'état du Cr^{3+} en solution est assez compliquée⁵⁶ et dépend fortement du pH de la solution. Dans notre cas il nous suffit de savoir que le Cr^{3+} existe principalement sous forme d'hydroxydes et/ou d'oxyhydroxydes mal définis, tant sur le plan de la composition que de la structure. Suivant le pH, lorsque le seuil de solubilité est atteint, les complexes du Cr^{3+} condensent et conduisent à la précipitation de gels d'hydroxydes hydratés de chrome. Ces phases solides métastables évoluent ensuite par vieillissement à température ordinaire ou par chauffage à 60°C (Nous verrons par la suite que de telles températures peuvent être atteintes localement suite à l'absorption du rayonnement laser par les solutions) et se déshydratent afin de donner des gels de chrome (sous forme d'hydroxydes puis d'oxyhydroxydes en fonction du taux de déshydrations)

3.4 Seuil de précipitation

La concentration en Cr^{3+} en un point de la cellule est déterminée totalement par la compétition entre sa production durant l'illumination, sa destruction (retour à la forme Cr^{6+}) et sa diffusion. La précipitation ne se produisant que lorsque la concentration en Cr^{3+} atteint la solubilité (paragraphe 2.2.1.1), un certain seuil de production doit être atteint afin de contrebalancer l'effet de la diffusion et de la destruction. Ainsi pour un temps d'illumination et une taille de faisceau fixés, une certaine puissance laser est nécessaire pour obtenir la précipitation. Bien évidemment, sa valeur dépend de la solution utilisée. Nous avons donc mesuré ce seuil en puissance en fonction du pH pour 5 solutions différentes: 3 solutions de concentrations différentes en éthanol et chromate et dont le pH est ajusté avec de l'acide chlorhydrique et 2 solutions avec et sans éthanol dont le pH est modifié avec de l'acide acétique (voir Tableau 3-3).

Concentrations massiques	Chromate	Ethanol	Acide utilisé
Solution a	9%	8%	HCl
Solution b	9%	2%	HCl
Solution c	2%	8%	HCl
Solution d	9%	8%	Acide acétique
Solution e	9%	0%	Acide acétique

Tableau 3-3 : Composition des solutions utilisées

Nous avons fixé le temps d'irradiation maximal à 1h, de sorte que si, au bout d'une heure, aucun dépôt n'est observé, alors le seuil est considéré comme non atteint. Remarquons enfin qu'en l'absence d'alcool, aucun précipité n'est obtenu dans l'acide chlorhydrique. Les résultats sont regroupés sur la Figure 3-11.

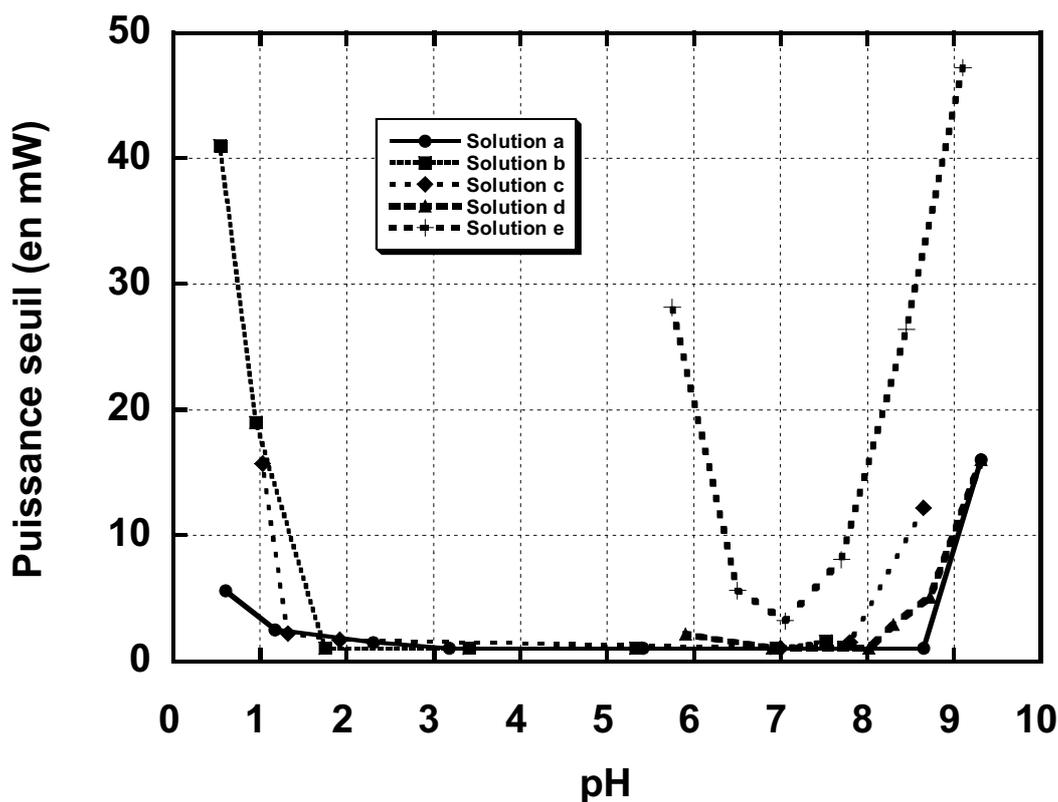


Figure 3-11: Seuil de précipitation en puissance en fonction du pH pour différentes concentrations en chromate et en éthanol

Plusieurs remarques peuvent être faites sur ces courbes.

Tout d'abord, une composante organique est essentielle. Le seuil de précipitation est abaissé quel que soit le pH lorsque de l'éthanol est ajouté. L'alcool sert en fait de piègeur par rapport aux espèces chromées photoactivées⁵⁷ et permet la réduction du Cr^{6+} et facilite l'accès au complexe de Cr^{3+} . Dans le cas de l'acide acétique, l'alcool est inutile car on a déjà en solution un substrat organique susceptible de piéger l'électron activé du Cr^{6+} excité. L'ajout d'alcool facilite tout de même la réaction car il est sous une forme organique moins oxydée que l'acide acétique.

Pour un pH supérieur à 7, la concentration en ions HCrO_4^- , espèce absorbante, diminue fortement (équation (3.1)). Afin de compenser la diminution de l'absorption qui en résulte et, donc, des taux de réaction, une plus grande puissance devient nécessaire⁵⁸.

Il faut ajouter à ceci la modification de la solubilité du Cr^{3+} en fonction du pH. En effet, on peut voir sur la Figure 3-12 que la solubilité du $\text{Cr}(\text{OH})_3$ évolue en fonction du pH⁵⁶. Il est soluble pour des zones de pH très acides ou très basiques et précipite

dans la zone intermédiaire. Cette courbe suit la même évolution que celles présentées sur la Figure 3-11. L'augmentation de la puissance nécessaire à la photoprécipitation à fort pH et à faible pH est liée d'une part au taux de $HCrO_4^-$ dans le milieu et d'autre part à cette modification de la solubilité du Cr^{3+} en fonction du pH.

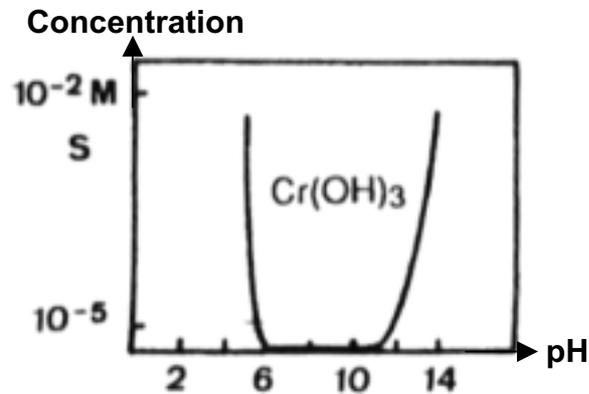


Figure 3-12 : Solubilité du Cr^{3+} en fonction du pH (d'après la référence 56)

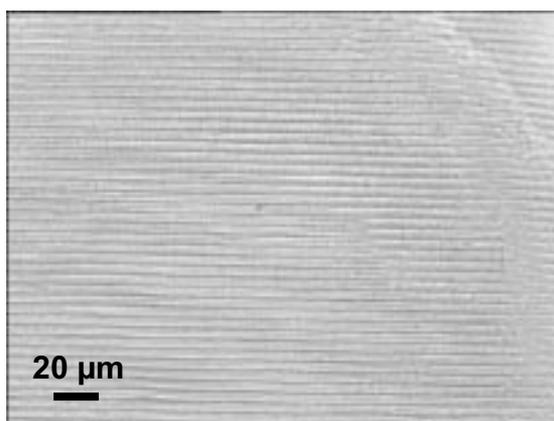
3.5 Adsorption du dépôt de Cr^{3+} sur différents substrats

Jusqu'à présent, nous nous sommes peu préoccupés du substrat utilisé pour la photodéposition. Et pourtant, les propriétés d'adsorption du dépôt sur la surface sont primordiales⁴⁷. Ce sujet est très complexe car de nombreux paramètres rentrent en jeu: nature de la surface elle-même (métal, semi-conducteur, polymère, ...), propreté, température¹⁶, pH des solutions⁵⁹, ... Une étude complète sort bien évidemment du cadre de ce mémoire. Néanmoins, afin de choisir un système convenable pour l'étude cinétique du chapitre 4, des dépôts sur différents substrats (diélectriques, métalliques et polymères) pour différentes solutions ont été réalisés. La "qualité" des dépôts formés est généralement jugée en comparant la structure de l'onde incidente et la résolution du dépôt induit. Pour notre part, par analogie avec l'utilisation des systèmes dichromatés dans la fabrication d'éléments holographiques (chapitre 5), nous avons choisi d'utiliser le champ d'interférence de deux ondes continues ($a=156 \mu m$) pour photodéposer des réseaux en relief de $5 \mu m$ d'interfrange. Ce choix ne nous permet pas de mesurer réellement la limite de résolution mais donne toutefois une bonne information qualitative comme nous le verrons par la suite. Une autre propriété extrêmement importante du dépôt photoinduit est sa solidité. Pour la sonder, une expérience couramment utilisée consiste d'une part à sécher le dépôt et d'autre part à coller un morceau de bande

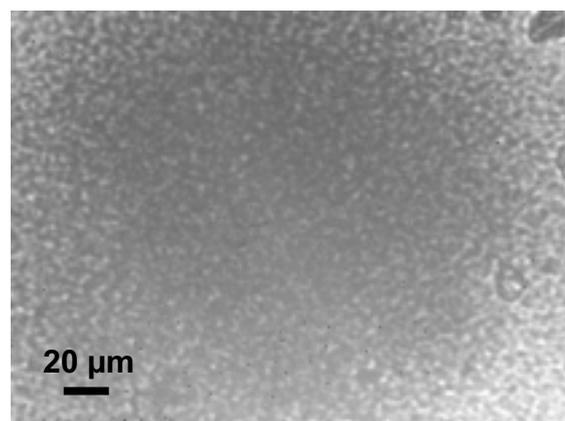
adhésive sur le dépôt puis à l'arracher³⁴. Malgré sa simplicité et son aspect très rudimentaire, cette expérience est intéressante car la force d'adhésion de la bande est tout de même relativement importante et le fait que le dépôt adhère mieux au substrat est un bon gage de solidité.

3.5.1 Dépôt sur un substrat de verre. Influence du pH.

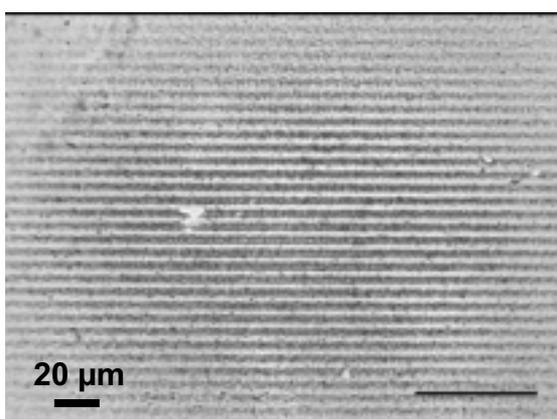
L'étude de la structuration et de l'adhésion du dépôt sur une surface de silice en fonction du pH a été effectuée pour différentes solutions (Figure 3-14) selon les méthodes décrites précédemment. Lorsque le réseau déposé est clairement visible (Figure 3-13), on considère qu'une structuration est possible. Sur cette figure, l'influence du pH est tellement grande que la puissance du laser a dû être divisée par dix entre les figures a et b pour pouvoir observer autre chose qu'un énorme dépôt noir.



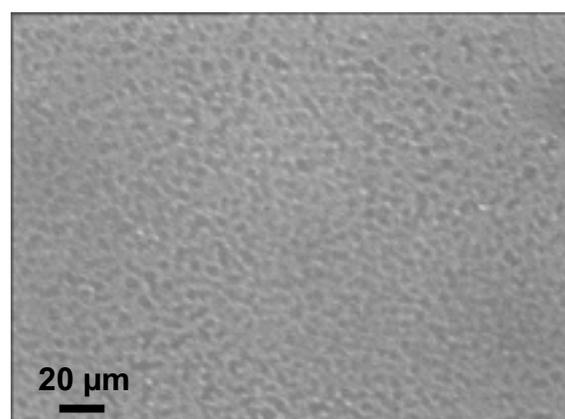
a) solution a, pH=0,6, P=35 mW, t_{irr} =150s



b) solution a, pH=6,8, P=3,5 mW, t_{irr} =300s

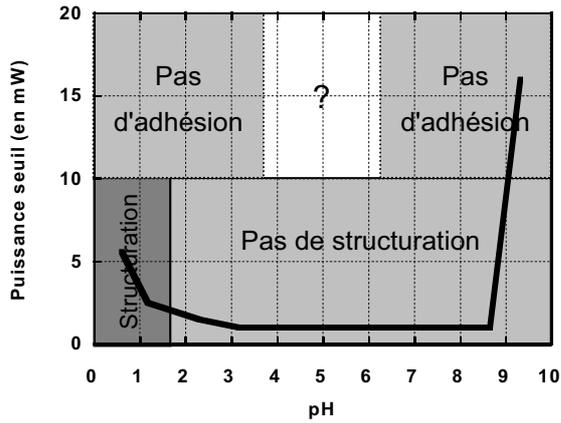


c) solution d, pH=6,2, P=30 mW, t_{irr} =300s

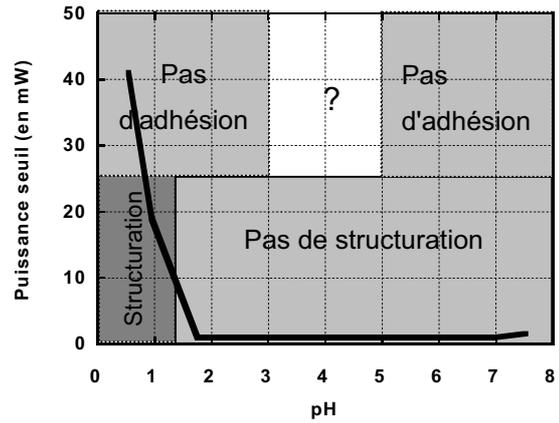


d) [solution d, pH=7,2, P=30 mW, t_{irr} =200s

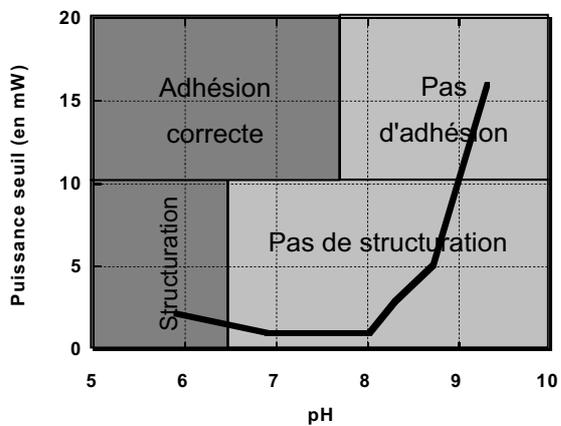
Figure 3-13: Influence du pH et de la nature des solutions sur la structuration du dépôt



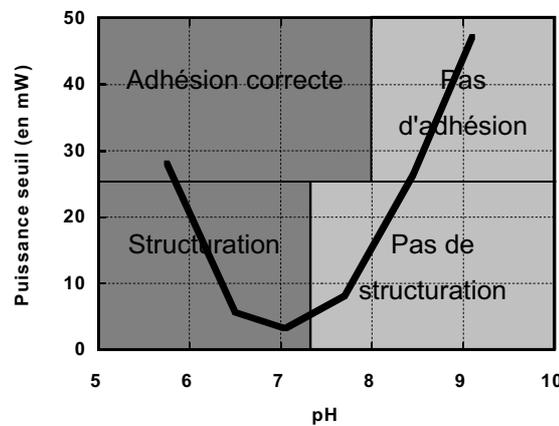
a) Solution a



b) Solution b



c) Solution d



d) Solution e

Figure 3-14: Influence du pH sur l'adhésion au substrat et sur la structuration

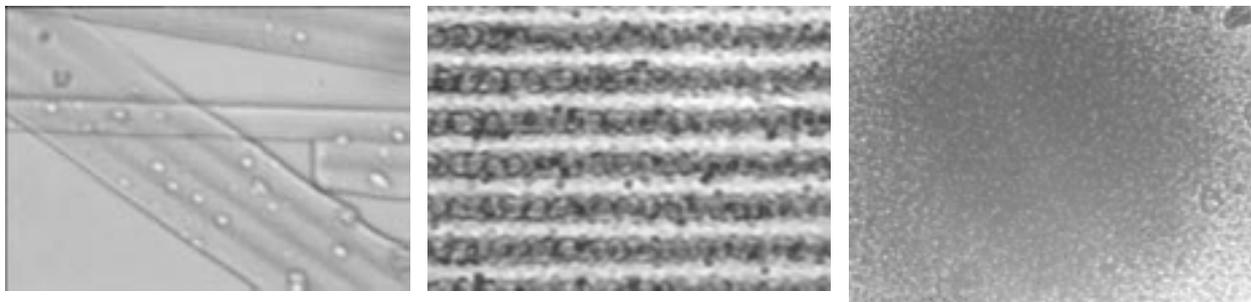
Plusieurs aspects peuvent être discutés à partir de ces différentes courbes. La variation de la puissance en fonction du pH a déjà été présentée au paragraphe 3.4. Nous allons donc analyser les problèmes de l'adhésion⁵⁶ et de la structuration⁶⁰.

Dans le cas de l'utilisation d'acide chlorhydrique (solutions a et b), il n'y a pas adhésion sur la surface pour un faible pH. Ceci s'explique par le fait que la surface de silice à ces pH est sous forme $SiOH_2^+$, donc chargée positivement tout comme le dépôt de chrome (qui est sous forme $Cr(H_2O)_6^{3+} 3Cl^-$). L'adhésion est alors nulle. Quand le pH augmente ($pH > 2$), les groupements à la surface de silice sont de la forme SiO^- et le Cr^{3+} existe principalement sous forme neutre $Cr(OH)_3(H_2O)_3$. Ces complexes condensent et conduisent à des gels d'hydroxydes très hydratés. Les groupements O^- de la surface sont beaucoup plus nucléophiles que les groupements OH^- de complexe et une réaction de substitution nucléophile dans la sphère de

coordination du Cr^{3+} permet d'engendrer des liaisons $Si-O-Cr$. Dans cette gamme de pH intermédiaires, le dépôt devrait donc adhérer au substrat. Malheureusement, les expériences effectuées ne nous ont pas permis de le vérifier de façon certaine. A pH basique, on a redissolution des espèces oxydo-hydroxyde de Cr^{3+} pour conduire à des systèmes de type $Cr(OH)_4(H_2O)_2^-$. Le complexe est donc négatif et la surface étant également négative, il y a répulsion électrostatique et absence d'adhésion sur le substrat.

On observe le même comportement dans l'acide acétique (Figure 3-14 c et d) mais comme il est impossible de solubiliser le Cr^{6+} à faible pH, seuls les comportements aux pH intermédiaires et grands sont observés.

Les deux zones (structuration/pas de structuration) proviennent de la nature du dépôt formé. Lorsque l'on forme un gel, à faible pH, la structuration est aisée et la manipulation optique est facilitée. On a alors une croissance de type croissance de film (Figure 3-13 a et c) tandis qu'à fort pH, on a plutôt formation de particules colloïdales et le dépôt est de nature granulaire (Figure 3-13 b et d). La structuration en devient alors plus difficile même s'il est néanmoins possible d'obtenir des réseaux (Figure 3-15 b) mais avec une résolution inférieure à celle obtenue dans le cas d'un gel (Figure 3-15 a).



a) Aspect film (utilisation d'HCl à pH<2)

b) Aspect intermédiaire (utilisation d'acide acétique à pH 6)

c) Aspect granulaire (utilisation d'HCl à pH 7)

Figure 3-15: Morphologie des dépôts

Ainsi, les structurations obtenues dans les solutions à base d'acide chlorhydrique ou d'acide acétique ne sont pas identiques comme on peut le constater sur les Figure 3-13 a et Figure 3-13 c. Les franges et les bords du dépôt obtenus en utilisant de l'acide chlorhydrique sont beaucoup plus marqués et, comme nous le verrons au chapitre 4, la cinétique de formation est beaucoup plus rapide.

Un autre aspect intervient lorsque la cellule est ouverte et que le dépôt se retrouve à l'air libre. Un dessèchement peut se manifester de manière dramatique comme on peut le voir sur la Figure 3-16 a.

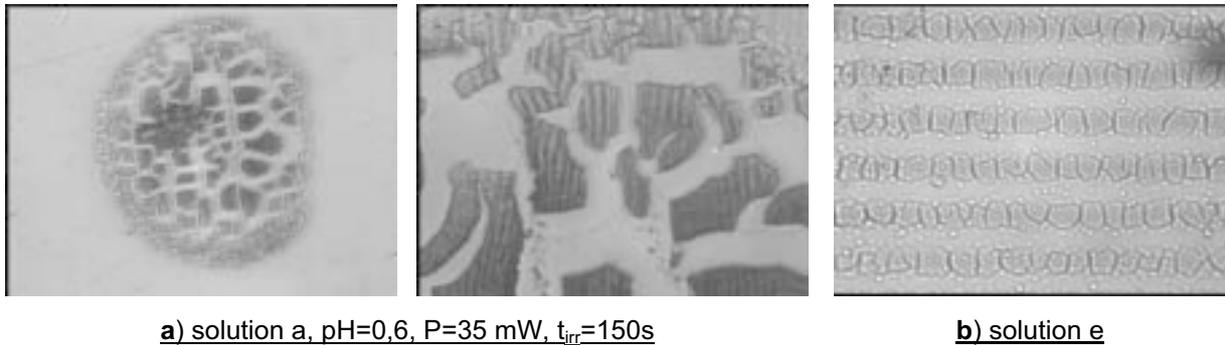


Figure 3-16: dessèchement des dépôts à l'air libre

Le dessèchement est moins marqué dans le cas de l'utilisation de l'acide acétique mais existe néanmoins (Figure 3-16 b). En fait, ces comportements sont liés à l'hydratation du gel. Comme nous l'avons vu, le gel formé a tendance à se déshydrater pendant le vieillissement et ce d'autant plus que le temps d'irradiation est élevé car il induit une augmentation de la température. Si la déshydratation intervient de manière trop brutale, il y a craquèlement suite aux contraintes endurées. On peut noter que ce craquèlement intervient également dans le cas de l'utilisation d'acide acétique (Figure 3-16 b) mais de manière moins violente compte tenu des pH utilisés. Il est alors possible d'obtenir une image en microscopie à force atomique du dépôt induit.

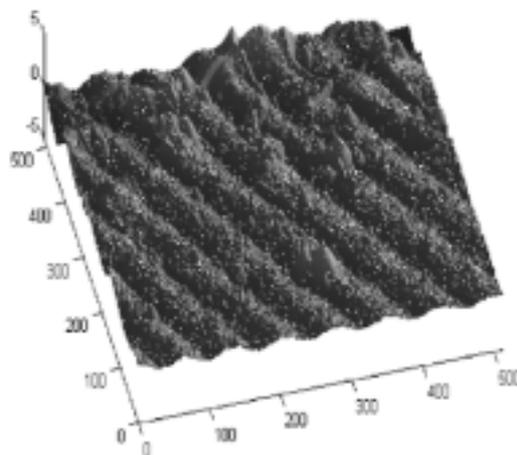


Figure 3-17 : Image d'un réseau induit (solution d, pH=6,2, P=30 mW, t_{irr} =300s) obtenue en microscopie à force atomique. Echelle horizontale: 500 pixels=40 μ m. Echelle verticale en microns.

Notons enfin que le craquèlement du dépôt peut devenir un avantage au niveau des applications. En effet, en présence d'une solution, le dépôt reste intact et ne se craquèle qu'à l'air libre. Un tel comportement peut être mis à profit dans le domaine de la propriété industrielle. Par exemple, afin d'éviter la contrefaçon des parfums, la marque du fabricant peut être déposée à l'intérieur d'un flacon. Le craquèlement du dépôt, une fois la bouteille de parfum vide, la rend irrécupérable pour des faussaires.

3.5.2 Dépôt sur une lame de verre silanisée.

Afin de montrer l'influence de la surface de verre sur l'adhésion du dépôt, des cellules ont été fabriquées avec des lames silanisées. La silanisation consiste à déposer une couche de molécules de silane organique $(CH_3)_3SiCl$ ⁶¹ à la surface de la lame de verre afin de bloquer les liaisons SiOH (Figure 3-18). La surface devient ainsi non mouillante.

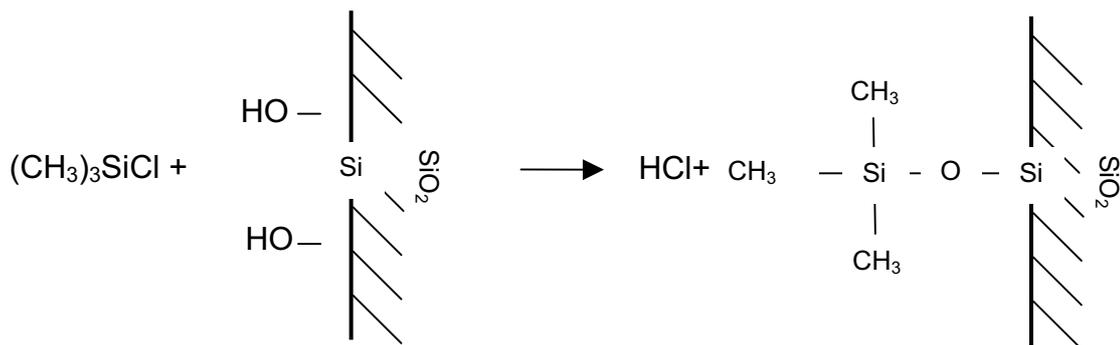
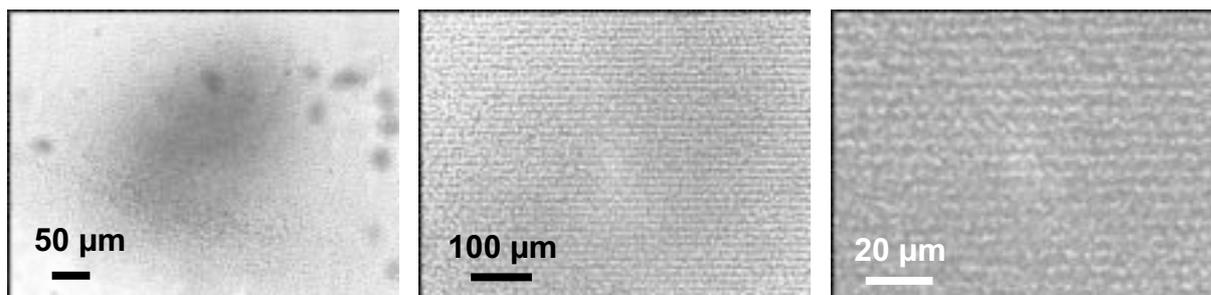
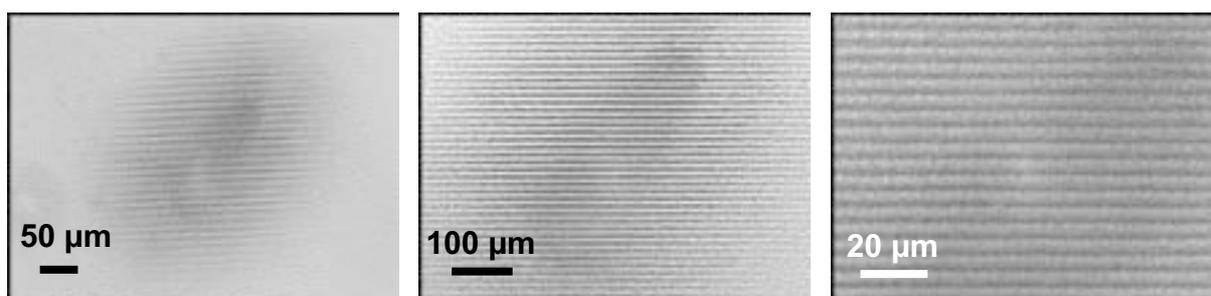


Figure 3-18: Silanisation

Les résultats obtenus sont montrés sur la Figure 3-19. Le dépôt n'adhère pas du tout sur la surface et un brouillage est observé sur les franges du réseau.



Cellule silanisée: P=17,5 mW, t_{irr} =150s, solution d, pH=6.4

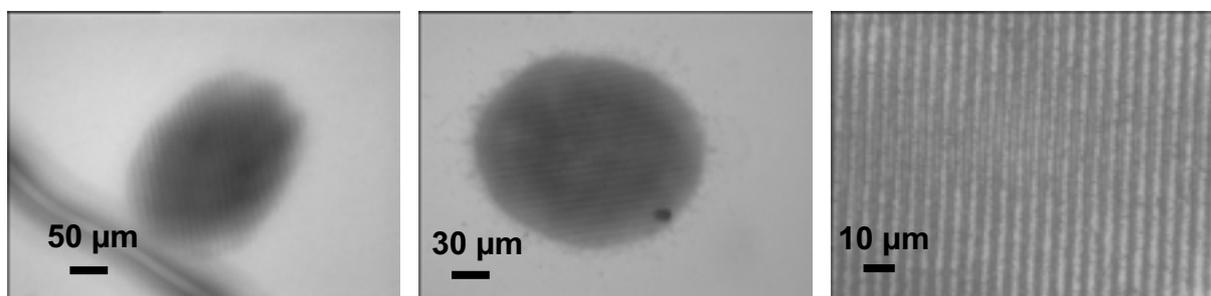


Cellule non silanisée: P=35 mW, t_{irr} =150s, solution d, pH=6.4

Figure 3-19: Comparaison entre une surface silanisée et une surface de verre

3.5.3 Dépôt sur un substrat de Silicium

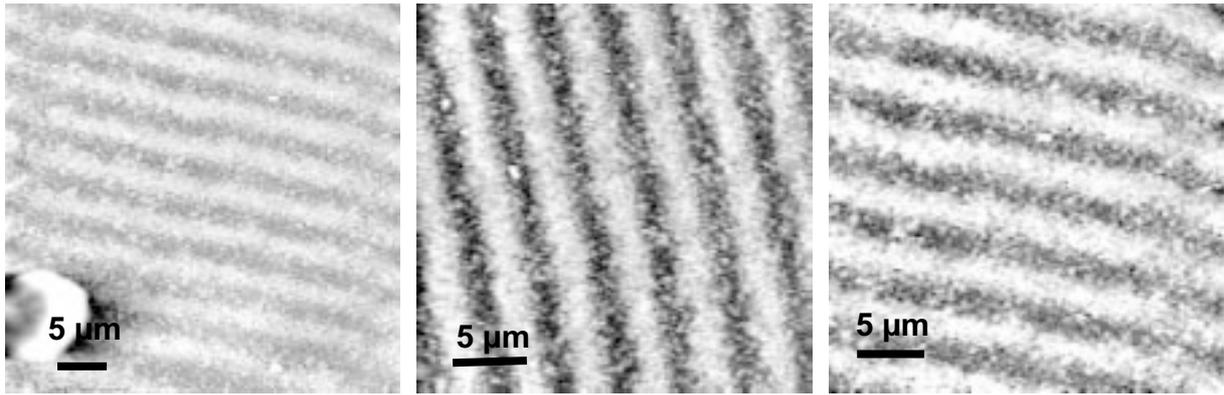
Un dépôt a également été obtenu sur un substrat de Silicium (type P). Celui-ci présente un excellent contraste (Figure 3-20 a) mais, de manière identique à la déposition sur une lame de verre, ne tient pas au rinçage dans le cas de l'utilisation d'acide chlorhydrique. Des images en microscopie à force atomique (AFM) ont été réalisées par Touria Bouhacina et Laurent Nony (CPMOH Bordeaux) dans le cas d'utilisation d'acide acétique et sont représentées sur la Figure 3-20 d. Celles-ci permettent d'obtenir le relief du réseau induit (Figure 3-21) et on peut également noter la structure granulaire dans ce cas précis.



a) Solution a, pH=0,6
P=35 mW, t_{irr} =10s

b) solution d, pH=6,4
P=35 mW, t_{irr} =120s

c) Détail du réseau de la figure b



d) Images du réseau de la figure b) prises par un microscope à force atomique

Figure 3-20: Réseau déposé sur un substrat de Silicium

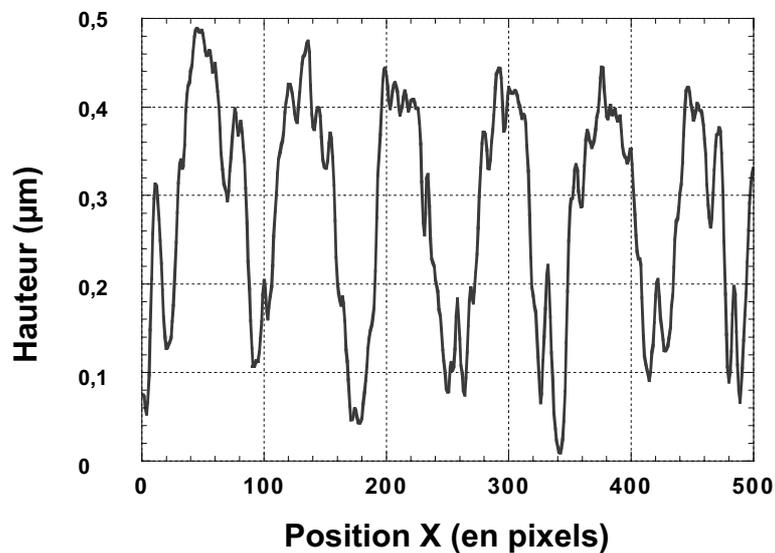


Figure 3-21: Topographie du réseau induit (500 pixels=35 μm)

3.5.4 Dépôt sur polyméthyl méthacrylate (PMMA)

Le dépôt obtenu sur une surface de PMMA se comporte exactement de la même manière qu'une surface silanisée. La surface étant lipophile (le PMMA est un polymère), le dépôt ne peut adhérer aux parois de la cellule.

3.5.5 Dépôt sur un métal. Exemple: Inox

Nous avons utilisé une surface d'inox comme substrat. Comme nous l'avons vu au paragraphe 2.2.2, la précipitation du Cr^{3+} est obtenue sans illumination, compte tenu de la présence d'électrons libres en grande quantité (Figure 3-22 a et b).

L'illumination par un faisceau laser augmente toutefois les taux de réaction et permet d'obtenir un dépôt plus important (Figure 3-22 c) qui se craquèle néanmoins

après séchage. La diffusion des particules de Cr^{3+} vers la zone d'illumination entraîne un dépeuplement autour de celle-ci et le dépôt devient alors moins homogène.

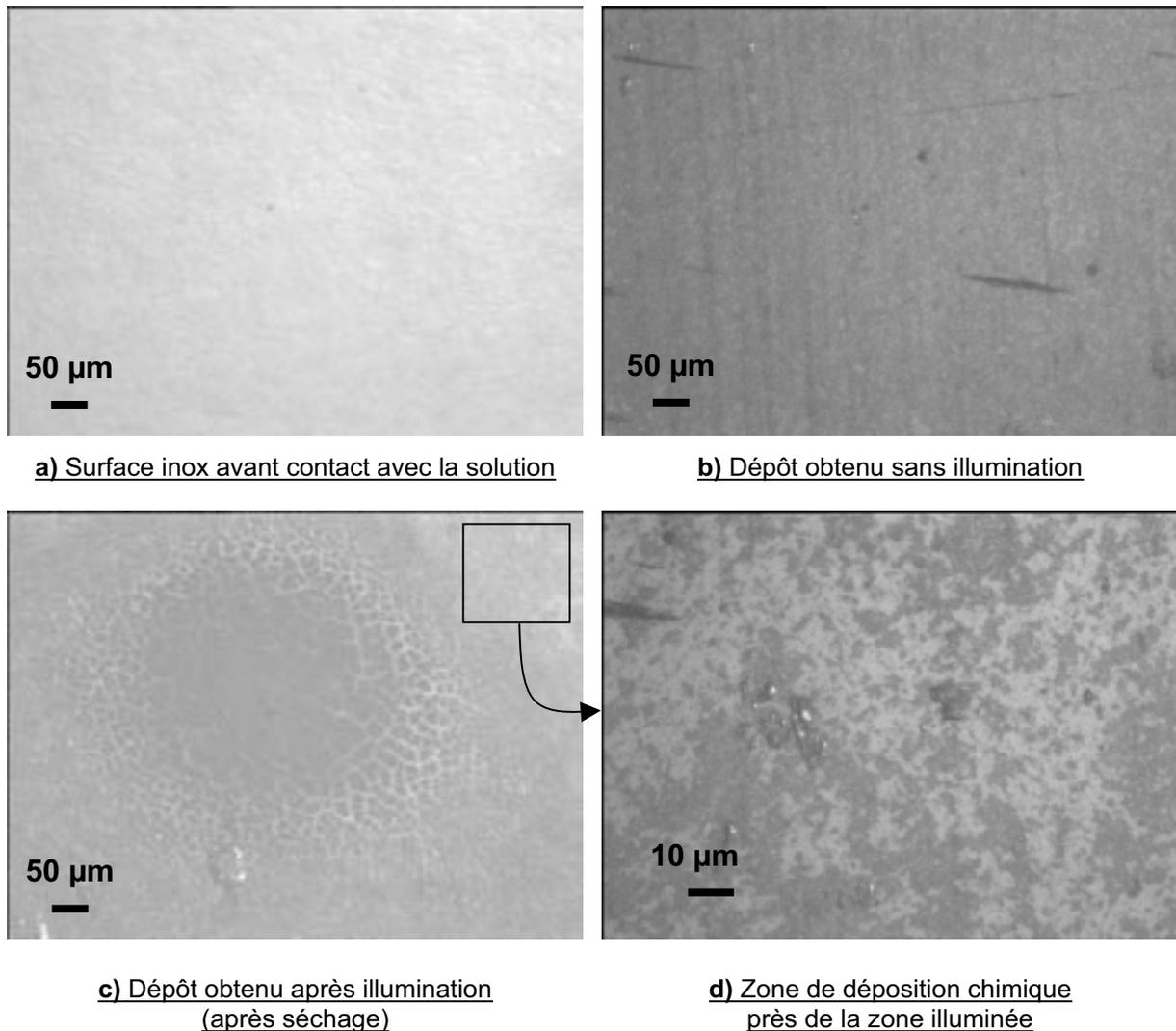


Figure 3-22: dépôt sur une plaque d'inox. Solution a, pH=0.6

3.5.6 Dépôt sur une surface d'ITO (Tin-doped Indium Oxide)

Jusqu'à présent, des substrats diélectriques et métalliques ont été utilisés. Nous avons vu qu'une surface métallique provoque la déposition sans illumination suite à la présence en grand nombre d'électrons libres. La photodéposition semble donc difficile à réaliser sur un matériau conducteur. Comme nous allons le voir, un type de matériau particulier, l'ITO, permet de résoudre ce problème. Il s'agit d'une lame de verre avec une couche conductrice de 300 nm d'oxyde indium (In_2O_3) dopé à 1% en SnO_2 (résistivité 10 ohm carré). L'intérêt d'une telle lame conductrice réside dans son caractère transparent ce qui peut être utile pour des applications en affichage ou

pour des fenêtres dégivrantes, etc... Nous avons déposé un réseau sur cette surface et le résultat est représenté sur la Figure 3-23.

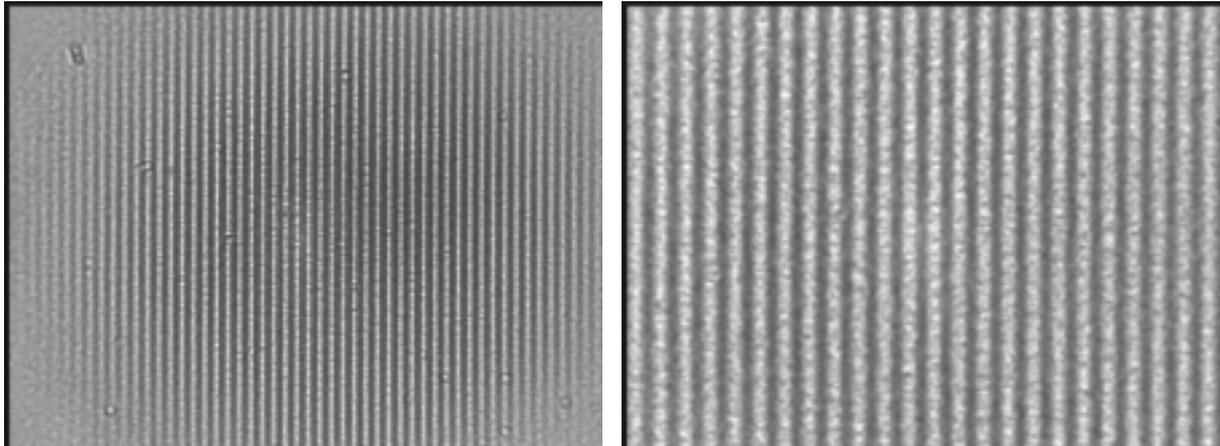


Figure 3-23: Réseau déposé sur de l'ITO
solution a, pH=0,6, P=35 mW, t_{irr} =10s

Comme nous pouvons le voir, le réseau photodéposé est d'excellente qualité et aucune déposition n'apparaît sans illumination. Ceci montre bien que les électrons libres présents en surface sont en nombre beaucoup moins important que pour un métal. La faisabilité d'un dépôt sur une surface conductrice a donc tout de même été démontrée.

3.6 Evolution de la concentration

Afin de décrire plus quantitativement les processus mis en jeu, nous allons décomposer le schéma réactionnel. Cette démarche nous permettra d'analyser l'influence du champ laser et de mettre en valeur les spécificités liées à la forme de l'onde, aspects généralement négligés dans le cadre classique d'une expérience de photochimie. On verra notamment que la prise en compte de la diffusion massique des espèces acquiert toute son importance dans une description des mécanismes de croissance en photoprécipitation.

Afin d'alléger les écritures, l'équation (3.3) peut être écrite de façon plus condensée:



où A , A^* , B et C représentent respectivement le Cr^{6+} , le Cr^{6+} excité, l'éthanol et le Cr^{3+} et k_{\uparrow} , k_{\downarrow} , k_{A^*B} et k_C sont les différents taux de réaction.

Les concentrations volumiques en A et A^* (ϕ_A et ϕ_{A^*}) sont déterminées à partir du modèle d'Einstein pour des systèmes à deux niveaux (Figure 3-24). W et τ y représentent respectivement la probabilité de transition et la durée de vie de l'état excité.

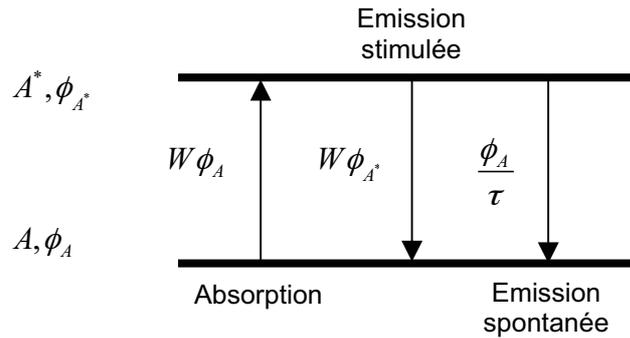


Figure 3-24: Système à deux niveaux

Le temps caractéristique d'excitation/désexcitation est généralement beaucoup plus court que celui associé à la diffusion moléculaire. Nous pouvons donc négliger celle-ci à ce stade et les évolutions des populations s'écrivent alors :

$$\begin{cases} \frac{d\phi_{A^*}}{dt} = -W(\phi_{A^*} - \phi_A) - \phi_{A^*}/\tau \\ \frac{d\phi_A}{dt} = W(\phi_{A^*} - \phi_A) + \phi_{A^*}/\tau \end{cases} \quad (3.5)$$

De plus, la probabilité de transition est $W = \frac{\sigma_A I}{\hbar \omega}$ où σ_A est la section efficace d'absorption et I est l'intensité du faisceau laser incident. L'intensité de saturation s'écrit $I_s = \frac{\hbar \omega}{2\sigma_A \tau}$, où ω est la fréquence de l'onde excitatrice. Nous en déduisons

$$2W\tau = I/I_s. \text{ Ainsi, à l'état stationnaire, on obtient } \frac{\phi_{A^*} - \phi_A}{\phi_{A^*} + \phi_A} = -\frac{1}{1 + 2W\tau} = -\frac{1}{1 + I/I_s}.$$

On en déduit le rapport des taux de réaction:

$$\frac{k_{\uparrow}}{k_{\downarrow}} = \frac{\phi_{A^*}}{\phi_A} = \frac{I}{2I_s} \frac{1}{1 + \frac{I}{2I_s}} \quad (3.6)$$

Pour $I \ll I_s$, l'équation (3.6) s'écrit:

$$\frac{k_{\uparrow}}{k_{\downarrow}} = \frac{N_{\uparrow}}{N_{\downarrow}} = \frac{I}{2I_S} \quad (3.7)$$

De plus, l'excitation de l'espèce A entraîne une diminution de l'intensité du faisceau exciteur le long de l'échantillon. Si on considère un faisceau laser se propageant dans la direction z, son intensité suit alors la loi suivante:

$$\frac{dI}{dz} = -\sigma_A (\phi_A - \phi_{A^*}) I \quad (3.8)$$

La concentration en C, ϕ_C , est décrite par l'équation de réaction/diffusion suivante:

$$\frac{\partial \phi_C}{\partial t} = D_C \nabla^2 \phi_C - k_C \phi_C + k_{A^*B} \phi_{A^*} \phi_B \quad (3.9)$$

où D_C est la constante de diffusion massique de C et ϕ_B est la concentration volumique en B. Le premier terme de droite décrit la diffusion de l'espèce photoinduite, le second sa destruction et le troisième sa production à partir des espèces A^* et B.

La conservation de la masse totale au cours de la réaction entraîne:

$$\phi_A + \phi_{A^*} + \phi_B + \phi_C + \phi_{H_2O} = 1 \quad (3.10)$$

où ϕ_{H_2O} est la concentration volumique en eau jouant ici le simple rôle de solvant.

On peut donc écrire:

$$\phi_A + \phi_{A^*} = 1 - \phi_B - \phi_C - \phi_{H_2O} = \phi_A \left(1 + \frac{I}{2I_S} \frac{1}{1 + \frac{I}{2I_S}} \right) \quad (3.11)$$

ce qui donne:

$$\phi_A = \frac{1 + I/2I_S}{1 + I/I_S} (1 - \phi_B - \phi_C - \phi_{H_2O}) \quad (3.12)$$

L'équation (3.9) s'écrit alors:

$$\frac{\partial \phi_C}{\partial t} = D_C \nabla^2 \phi_C - k_C \phi_C + k_{A^*B} \phi_B \left(1 - \phi_B - \phi_C - \phi_{H_2O} \right) \frac{I}{2I_S} \frac{1}{1 + \frac{I}{I_S}} \quad (3.13)$$

Dans nos expériences, la taille du faisceau laser est toujours petite par rapport à l'extension transverse de l'échantillon. Ainsi, la concentration ϕ_B varie peu par rapport à sa concentration initiale ϕ_B^0 et comme $\phi_C \ll \phi_B^0$, on a $1 - \phi_B - \phi_C - \phi_{H_2O} \approx \phi_A^0$.

Moyennant ces approximations, l'équation (3.9) s'écrit finalement:

$$\frac{\partial \phi_C}{\partial t} = D_C \nabla^2 \phi_C - k_C \phi_C + k_{A^*B} \phi_A^0 \phi_B^0 \frac{I(r,z)}{2I_S} \frac{1}{1 + \frac{I(r,z)}{I_S}} \quad (3.14)$$

Cette équation va être utilisée tout au long de ce mémoire. Afin d'en percevoir rapidement les propriétés, nous allons tout d'abord la résoudre en négligeant la diffusion afin d'illustrer le comportement du seuil de précipitation. Ensuite nous la prendrons en compte afin de décrire la variation de la concentration en C lorsque celle ci est induite par un faisceau laser gaussien.

3.6.1 Comportement du seuil de précipitation

En négligeant la diffusion, et dans le cas stationnaire, l'équation (3.14) se réduit à :

$$\phi_C = \frac{k_{A^*B}}{k_C} \phi_A^0 \phi_B^0 \frac{I}{2I_S} \frac{1}{1 + I/I_S} \quad (3.15)$$

Pour que la précipitation ait lieu, il faut que la concentration en C dépasse la solubilité ϕ_S (Figure 3-25).

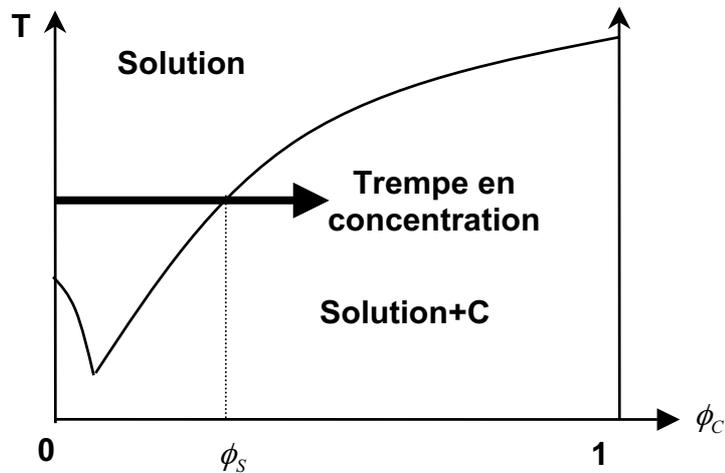


Figure 3-25 : Trempe en concentration et solubilité

On obtient alors :

$$\frac{k_{A^*B}}{k_C} \phi_A^0 \phi_B^0 \frac{I}{2I_S} \frac{1}{1 + I/I_S} > \phi_S \quad (3.16)$$

ce qui donne :

$$\frac{I}{I_S} > \frac{2k_C \phi_S}{k_{A^*B} \phi_B^0 \phi_A^0 - \frac{2k_C \phi_S}{k_{A^*B} \phi_B^0}} \quad (3.17)$$

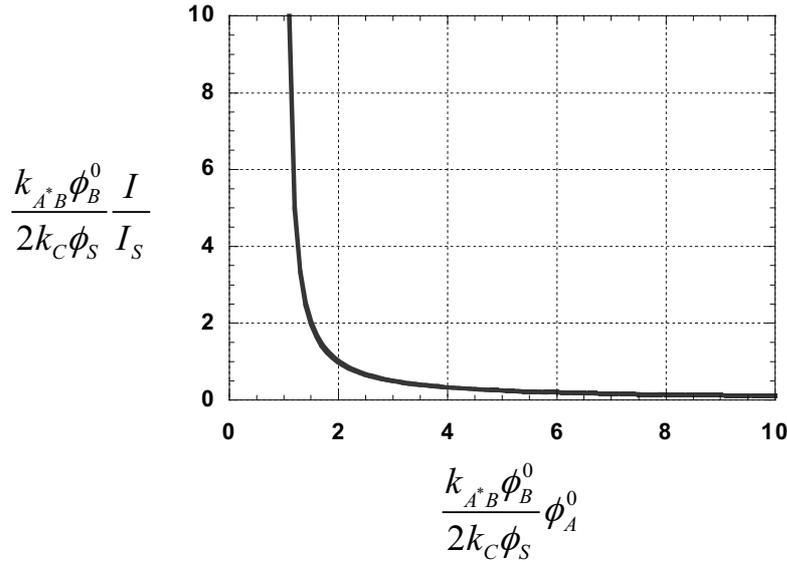


Figure 3-26: Seuil en intensité en fonction de la concentration en A

Cette figure illustre très clairement l'existence du seuil attendu. La présence d'une ligne de transition liquide/solide à franchir impose une valeur minimale de ϕ_A^0 en dessous de laquelle l'espèce C produite ne pourra précipiter et demeurera homogène en solution. Dans le paragraphe 3.4, nous avons mesuré le seuil de précipitation en puissance en fonction du pH (Figure 3-11). Le comportement à fort pH de cette courbe peut être retrouvé à partir de l'équation (3.17). En effet, l'équation (3.1) nous donne:

$$K = \frac{[HCrO_4^-]}{[CrO_4^{2-}][H^+]} = \frac{[A]}{[CrO_4^{2-}][H^+]} \quad (3.18)$$

La conservation de l'ion chrome au cours de la réaction photochimique conduit à: $[CrO_4^{2-}]_0 = [CrO_4^{2-}] + [HCrO_4^-]$ où $[CrO_4^{2-}]_0$ est la concentration initiale en chromate.

On a alors: $[A] = \frac{K[H^+][CrO_4^{2-}]_0}{1 + K[H^+]}$ que l'on peut réécrire sous la forme:

$$\phi_A^0 = \frac{K\phi_{H^+}\phi_{CrO_4^{2-}}}{1 + K\phi_{H^+}} \quad (3.19)$$

L'équation (3.17) devient alors:

$$\frac{I}{I_S} > \frac{2k_C\phi_S}{k_{A^*B}\phi_B^0} \frac{1}{\frac{K\phi_{H^+}\phi_{CrO_4^{2-}}}{1 + K\phi_{H^+}} - \frac{2k_C\phi_S}{k_{A^*B}\phi_B^0}} \quad (3.20)$$

On pose $A = \frac{2k_C\phi_S}{k_{A^*B}\phi_A^0\phi_{CrO_4^{2-}}^0 - 2k_C\phi_S}$ et on en déduit:

$$\frac{I}{I_S} > \frac{1 + K\phi_{H^+}}{\frac{K\phi_{H^+}}{A} - 1} \quad (3.21)$$

En utilisant la définition standard $pH = 10^{-[H^+]}$, le seuil devient:

$$\frac{I}{I_S} > A \frac{K \log_{10}(pH) - 1}{K \log_{10}(pH) + A} \quad (3.22)$$

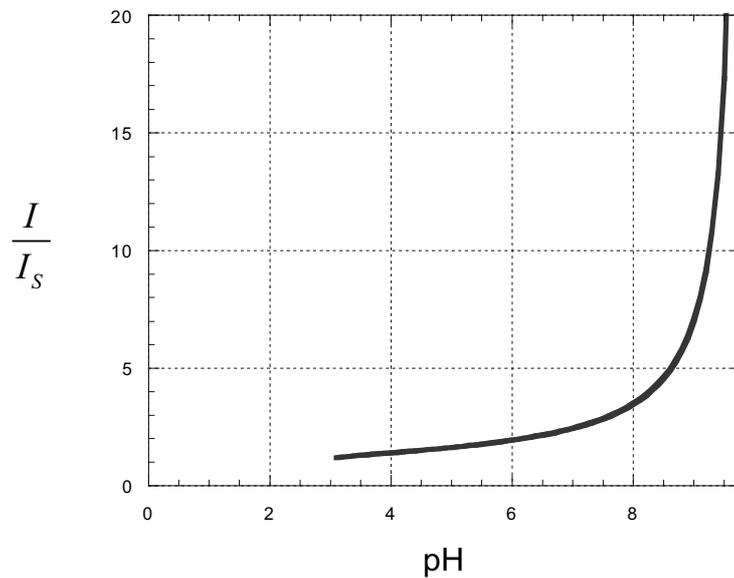


Figure 3-27: Seuil de précipitation en puissance (A=1 et K=1)

Ainsi, ce modèle stationnaire simple, sans diffusion, nous permet de retrouver qualitativement le comportement observé du seuil en puissance.

Nous allons maintenant résoudre l'équation (3.14) dans le cas général, c'est à dire dans le cas dynamique en considérant la diffusion de manière à faire apparaître non seulement les spécificités liées à la forme du champ exciteur mais aussi l'influence de la nature brownienne des particules de soluté.

3.6.2 Variation de la concentration induite par un faisceau gaussien

Compte tenu de l'équation (3.8), l'intensité d'un faisceau gaussien dans le milieu en coordonnées cylindriques s'écrit:

$$I(r, z) = \frac{P}{\pi a^2} e^{-(r^2/a^2 + \sigma z)} \quad (3.23)$$

avec a le rayon au col du faisceau laser, P la puissance et $\sigma \approx \sigma_A \phi_A$, l'absorption de la solution initiale car $\phi_{A^*} \ll \phi_A$ lorsque $I \ll I_S$.

Nous nous placerons dorénavant dans le cas $I \ll I_S$. En effet, expérimentalement seul ce cas est véritablement accessible, car de trop grandes intensités dans un milieu absorbant conduisent à des effets secondaires perturbateurs gigantesques (élévation de température au-delà de l'ébullition, convection, turbulence, ...). L'équation (3.14) s'écrit alors :

$$\frac{\partial \phi_C}{\partial t} = D_C \nabla^2 \phi_C - k_C \phi_C + k_{A^*B} \phi_A^0 \phi_B^0 \frac{I(r, z)}{2I_S} \quad (3.24)$$

En posant: $A = \frac{k_{A^*B} \phi_A^0 \phi_B^0}{2\pi I_S}$ et en normalisant toutes les longueurs caractéristiques

avec le rayon du faisceau : $R = \frac{r}{a}$, $Z = \frac{z}{a}$, $W = \sigma a$, cette équation se réécrit sous la

forme :

$$\frac{a^2}{D_C} \frac{\partial \phi_C(R, Z, t)}{\partial t} = \left(\nabla_R^2 + \frac{\partial^2}{\partial Z^2} - \frac{k_C a^2}{D_C} \right) \phi_C(R, Z, t) + \frac{AP}{D_C} e^{-R^2} e^{-ZW} \quad (3.25)$$

Pour la résoudre, on pose:

$$\tilde{\phi}_C(R, Z, s) = \int_0^\infty \phi_C(R, Z, t) e^{-st} dt \quad (3.26)$$

Cette transformation de Laplace nous donne:

$$\frac{a^2 s}{D_C} \tilde{\phi}_C = \left(\nabla_R^2 + \frac{\partial^2}{\partial Z^2} - \frac{k_C a^2}{D_C} \right) \tilde{\phi}_C + \frac{AP}{D_C} \frac{1}{s} e^{-R^2} e^{-WZ} \quad (3.27)$$

Dans un premier temps, on cherche une solution particulière de la forme $\tilde{\phi}_C(R, Z, s) = \tilde{\phi}_C^r(R, s) e^{-ZW}$ et on pose (transformation de Bessel)⁶² :

$$\begin{cases} \phi_C^r(\lambda, s) = \int_0^\infty \tilde{\phi}_C^r(R, s) J_0(R\lambda) R dR \\ \tilde{\phi}_C^r(R, s) = \int_0^\infty \phi_C^r(\lambda, s) J_0(R\lambda) \lambda d\lambda \end{cases} \quad (3.28)$$

où J_0 est la fonction de Bessel d'ordre 0. On obtient finalement la solution particulière suivante:

$$\tilde{\phi}_C(R, Z, s) = \frac{AP}{2D_C} e^{-WZ} \int_0^\infty \frac{J_0(R\lambda) e^{-\lambda^2/4} \lambda d\lambda}{s \left[\lambda^2 - \left(W^2 - \frac{a^2}{D_C} (k_C + s) \right) \right]} \quad (3.29)$$

D'autre part, l'équation homogène en R , Z et s est:

$$\left(\nabla_R^2 + \frac{\partial^2}{\partial Z^2} - \frac{a^2 (k_C + s)}{D_C} \right) \tilde{\phi}_C(R, Z, s) = 0 \quad (3.30)$$

et sa solution générale est⁶³:

$$\tilde{\phi}_C(R, Z, s) = \int_0^\infty \frac{\left[G(\lambda, s) e^{-Z \sqrt{\lambda^2 + \frac{a^2 (k_C + s)}{D_C}}} + H(\lambda, s) e^{Z \sqrt{\lambda^2 + \frac{a^2 (k_C + s)}{D_C}}} \right] J_0(R\lambda) \lambda d\lambda}{\lambda^2 - \left(W^2 - \frac{a^2 (k_C + s)}{D_C} \right)} \quad (3.31)$$

On souhaite que $\tilde{\phi}_C(R, Z, s)$ reste finie pour $Z \rightarrow \infty$, par conséquent $H(\lambda, s) = 0$.

De plus, la valeur de $G(\lambda, s)$ est déterminée en considérant que le flux sur la paroi d'entrée de la cellule contenant le mélange, c'est-à-dire en $Z=0$, doit être nul :

$$\left. \frac{\partial \phi_C}{\partial Z} \right|_{Z=0} = 0 \quad (\text{Cette condition correspond tout simplement au fait que l'espèce C ne}$$

peut pas traverser la paroi d'entrée). On obtient ainsi :

$$G(\lambda, s) = -\frac{WAP}{2D_C} \frac{e^{-\lambda^2/4}}{s \sqrt{\lambda^2 + \frac{a^2 (k_C + s)}{D_C}}} \quad (3.32)$$

La solution générale est donc:

$$\tilde{\phi}_C(R, Z, s) = -\frac{WAP}{2D_C} \int_0^\infty \frac{J_0(R\lambda) e^{-\lambda^2/4} e^{-Z \sqrt{\lambda^2 + \frac{a^2 (k_C + s)}{D_C}}} \lambda d\lambda}{s \sqrt{\lambda^2 + \frac{a^2 (k_C + s)}{D_C}} \left[\lambda^2 - \left(W^2 - \frac{a^2 (k_C + s)}{D_C} \right) \right]} \quad (3.33)$$

et la solution globale vérifiant les conditions aux limites imposées devient :

$$\tilde{\phi}_C(R, Z, s) = \frac{AP}{2D_C} \frac{1}{s} \int_0^\infty \frac{J_0(R\lambda) e^{-\lambda^2/4} \lambda d\lambda}{\lambda^2 - \left(W^2 - \frac{a^2 (k_C + s)}{D_C} \right)} \left[e^{-WZ} - \frac{W}{\sqrt{\lambda^2 + \frac{a^2 (k_C + s)}{D_C}}} e^{-Z \sqrt{\lambda^2 + \frac{a^2 (k_C + s)}{D_C}}} \right]$$

Afin d'illustrer simplement le comportement attendu dans un faisceau laser en présence de diffusion, nous décrivons seulement la variation de la concentration à l'entrée de la cellule en $Z=0$. On a alors :

$$\tilde{\phi}_c(R, Z = 0, s) = \frac{AP}{2D_c} \frac{1}{s} \int_0^\infty \frac{J_0(R\lambda) e^{-\lambda^2/4} \lambda d\lambda}{\sqrt{\lambda^2 + \frac{a^2(k_c + s)}{D_c}} \left(W + \sqrt{\lambda^2 + \frac{a^2(k_c + s)}{D_c}} \right)} \quad (3.34)$$

Un processus de photoprécipitation efficace exige de plus une grande stabilité du précipité. Le terme de retour k_c est alors généralement faible. Nous prendrons donc $k_c=0$. De plus, un bon rendement de conversion exige une forte absorption de l'onde dans le milieu ; aux temps longs le terme a^2s/D_c peut ainsi être négligé devant $W = \sigma a$ et on obtient alors :

$$\tilde{\phi}_c(R, Z = 0, s) = \frac{AP}{2D_c W} \int_0^\infty \frac{J_0(R\lambda) e^{-\lambda^2/4} \lambda d\lambda}{s \sqrt{\lambda^2 + \frac{a^2 s}{D_c}}} \quad (3.35)$$

La transformation de Laplace inverse de cette équation nous donne la variation temporelle de la concentration en C sur la paroi :

$$\phi_c(R, Z = 0, t) = \frac{AP}{2D_c W} \int_0^\infty J_0(R\lambda) e^{-\lambda^2/4} \operatorname{erf} \left(\lambda \sqrt{\frac{D_c t}{a^2}} \right) d\lambda \quad (3.36)$$

Au centre du faisceau laser, c'est-à-dire en $R=0$, la concentration est maximale et sa variation temporelle s'obtient analytiquement. On trouve :

$$\phi_c(R = 0, Z = 0, t) = \frac{AP\sqrt{\pi}}{2D_c W} \left[1 - \frac{2}{\pi} \operatorname{Arctg} \left(\frac{1}{2} \sqrt{\frac{a^2}{D_c t}} \right) \right] \quad (3.37)$$

La variation temporelle de la concentration au centre du faisceau est représentée sur la Figure 3-28.

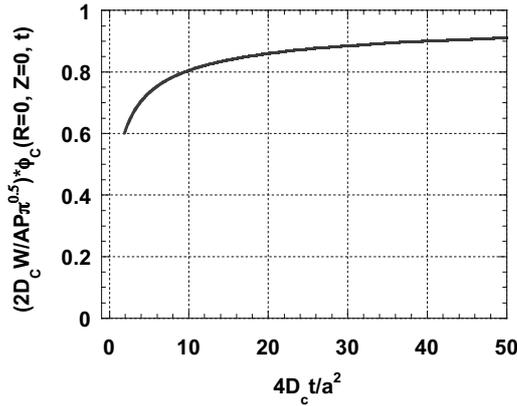


Figure 3-28 : Variation temporelle de la concentration au centre du faisceau laser

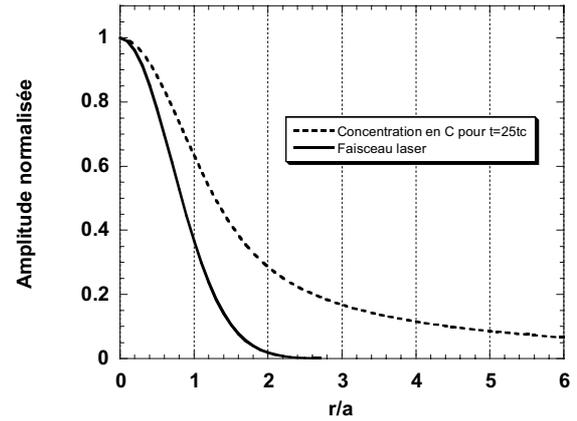


Figure 3-29 : Variation spatiale de la concentration à l'état stationnaire ($t=25t_D$)

On peut considérer que la concentration est égale à la concentration stationnaire,

$\phi_C^{stat} = \frac{AP\sqrt{\pi}}{2D_c W}$ au bout d'un temps de l'ordre de 20 à 25 fois le temps caractéristique

de diffusion $t_D = a^2/4D_c$. La distribution spatiale de la concentration en C autour du faisceau laser est obtenue à partir de l'équation (3.36) et est représentée pour un temps $t=25 t_D$ en Figure 3-29. On peut noter que cette distribution est beaucoup plus large que le faisceau. Cet effet provient de la nature dissipative du processus de production en C qui entraîne un élargissement analogue à celui provoqué par un effet d'origine thermique comme celui observé pour certains types de transitions liquide/liquide induites par laser⁶⁴. Nous sommes là en présence d'un couplage non local. Nous discuterons plus en détail de cette non localité du processus de photodéposition dans le paragraphe 5 mais auparavant, nous allons nous intéresser à l'élévation de température induite dans le milieu et le changement de solubilité qui en découle.

3.7 Elévation de température induite dans le milieu, modification de la solubilité et convection

L'élévation de température ΔT induite dans le milieu est due à l'absorption du rayonnement par la solution. Le calcul de ΔT a été effectué par Lax⁶³ et est similaire à celui que nous avons utilisé pour trouver l'évolution de la concentration dans un faisceau gaussien. Nous ne développerons donc pas les calculs. On a :

$$\Delta T = \Delta T_{\max} \times N(W) \quad (3.38)$$

$\Delta T_{\max} = \frac{P}{2\sqrt{\pi\kappa a}}$, où κ est la conductivité thermique de la solution, représente

l'élévation de température maximale au centre du faisceau laser et à l'interface substrat/solution lorsque l'atténuation du faisceau est si grande que la chaleur est entièrement générée sur une couche infinitésimale. La prise en compte d'une atténuation finie $W = \sigma a$ se fait via $N(W)$ qui s'écrit :

$$N(W) = \int_0^{\infty} F(\lambda) \frac{W}{W + \lambda} d\lambda \Bigg/ \int_0^{\infty} F(\lambda) d\lambda \quad (3.39)$$

où $F(\lambda) = \int_0^{\infty} f(R) J_0(\lambda R) R dR$.

Dans le cas d'une onde gaussienne $f(R) = e^{-R^2}$ et $F(\lambda) = \frac{1}{2} e^{-\lambda^2/4}$ et on obtient alors :

$$N(W) = WD(W/2) - \frac{W}{2\sqrt{\pi}} e^{-W^2/4} Ei(W^2/4) \quad (3.40)$$

avec $D(x) = e^{-x^2} \int_0^x e^{t^2} dt$ l'intégrale de Dawson et $Ei(x) = PP \int_{-\infty}^x \frac{e^t}{t} dt$ l'exponentielle intégrale (PP signifie que l'intégrale doit être prise en partie principale). Ces deux fonctions sont tabulées. On peut noter que lorsque W tend vers l'infini, $N(W)$ tend vers 1 et l'augmentation de température est bien égale à ΔT_{\max} .

Dans notre cas, nous ne connaissons pas la constante κ de notre solution. Nous pouvons néanmoins estimer qu'elle est proche de celle de l'eau ; nous prendrons alors $\kappa = 615 \text{ mW / Km}$. Pour $P = 30 \text{ mW}$, $a = 150 \mu\text{m}$ et $W = \sigma a \approx 2$, on obtient ainsi $\Delta T_{\max} = 91 \text{ K}$ et $N(W) \approx 0,6$. On en déduit donc que l'élévation de température induite dans notre échantillon est environ $\Delta T \approx 55 \text{ K}$. Cette valeur semble cohérente car durant nos expériences, nous avons pu remarquer que pour des puissances laser légèrement supérieures à $P = 30 \text{ mW}$, on peut atteindre l'ébullition.

Cette élévation de température va avoir plusieurs conséquences. Tout d'abord, comme nous l'avons déjà signalé auparavant (paragraphe 3.3), le vieillissement du dépôt photoinduit va être accéléré (thermohydrolyse). Ensuite, le changement de

température va induire un changement de solubilité du Cr^{3+} . Ce changement peut être estimé à partir de l'équation (2.7). On obtient :

$$\frac{\Delta\phi_S}{\phi_S} = \frac{L_f}{R} \frac{\Delta T_f}{T_f^2} \quad (3.41)$$

Nous ne connaissons pas les valeurs de L_f et T_f du complexe du Cr^{3+} mais comme illustration du changement de solubilité, si nous prenons l'exemple du chromate de plomb ($\phi_S = 5,8 \cdot 10^{-8}$ et $T_f = 1117 \text{ K}$), nous obtenons $\Delta\phi_S/\phi_S \approx 0,3$. Comme on le voit, le changement est notable mais en fait il nous importe peu de connaître exactement la valeur de cette solubilité. Dans ce qui suit, il nous suffira donc d'avoir à l'esprit que quand nous parlerons de solubilité, il s'agira de la valeur de la solubilité à la température $T_{\text{ambiante}} + \Delta T$ et non de la valeur à la température ambiante. Si nous parlons en terme de trempe en concentration, cela revient à considérer que la trempe en concentration à la température T accompagnée d'une trempe en température ΔT est équivalente à une trempe en concentration à la température $T + \Delta T$ (Figure 3-30).

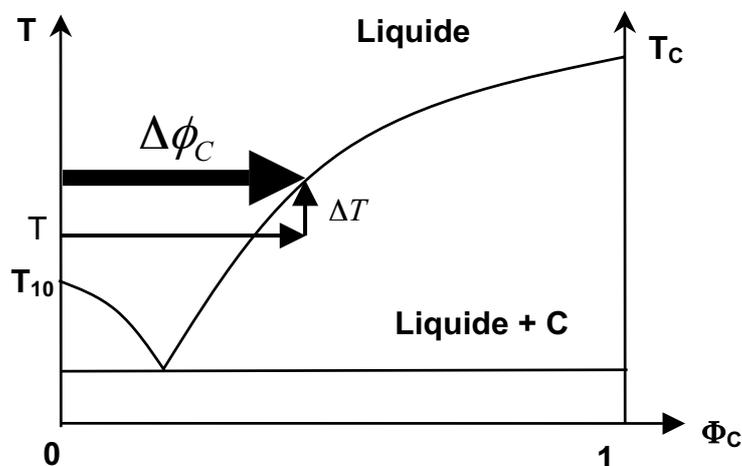


Figure 3-30 : Trempe en concentration et en température

Les éléments nécessaires aux études quantitatives des chapitres suivants sont maintenant mis en place. Nous avons décrit le processus photochimique en nous appuyant sur des travaux réalisés sur des gélatines bichromatées et caractérisé les propriétés du dépôt induit (XPS, RX). Bien que ces études ne soient pas

fondamentales pour la suite de ce mémoire, elles permettent d'obtenir une vision plus globale et d'entrevoir de potentielles applications comme par exemple la fabrication de réseaux holographiques que nous présenterons de manière détaillée au chapitre 6. Une telle perspective nous a motivé à explorer différentes conditions pour que le processus de photodéposition conduise à un matériau qui adhère au substrat et qui se conserve au séchage, donc qui soit potentiellement utilisable. Cette étude est profondément incomplète (l'adsorption est un sujet de recherche à part entière) mais elle permet d'illustrer des aspects bien souvent passés sous silence dans la littérature du fait de leur complexité.

Les premiers résultats théoriques concernant l'effet du champ laser sur une solution photosensible nous ont permis de décrire les effets de seuil observés et d'évoquer la nature non locale du profil de concentration induit par l'onde. Ce dernier aspect se révélera important lors de l'étude cinétique de la formation de réseaux holographiques. Auparavant, au chapitre suivant, nous allons analyser la cinétique de photodéposition pilotée par une onde laser gaussienne. Cette étude montrera que la photodéposition peut présenter un caractère universel de sorte que les résultats obtenus pourront être utilisés pour tout autre solution dont le mécanisme de photoprécipitation est lié à une transition à un photon.

4 Croissance transverse du dépôt

Le modèle développé dans le chapitre précédent nous a permis de déterminer l'évolution temporelle de la concentration en C durant l'illumination par le faisceau laser. Lorsque la concentration atteint la solubilité, le produit C précipite et l'on a alors apparition d'un dépôt. Comme nous l'avons mentionné auparavant (paragraphe 3.5.1), la croissance du dépôt peut se décomposer en trois grands régimes³²: Aux temps courts, des germes sont nucléés de manière hétérogène sur la surface puis croissent indépendamment. Aux temps intermédiaires, ces particules s'agrègent et les processus de restructuration interne amènent la formation d'une couche de densité croissante. Finalement, le dépôt semble croître par l'adsorption à ses frontières des particules du produit C qui diffusent dans la solution.

Dans ce chapitre, nous allons caractériser expérimentalement la croissance aux temps longs puis, en prenant en compte la variation la concentration en solution, nous allons développer un modèle cinétique, trouver une loi de croissance universelle et vérifier son accord avec l'expérience.

4.1 Croissance transverse: résultats expérimentaux

4.1.1 Description de l'expérience et du traitement d'image

Le montage expérimental utilisé pour observer la croissance est le même que celui décrit dans le chapitre 3 (Figure 3-3). Le capteur CCD est relié à un PC équipé d'une carte d'acquisition permettant la numérisation des images. Celles ci sont des images monochromes de 768 *576 pixels avec une résolution de 8 bits (ce qui donne 256 niveaux de gris). La croissance étant un phénomène diffusif, elle est rapide aux temps courts puis se ralentit. Il est donc inutile d'acquérir les images à intervalle fixe et nous avons choisi d'effectuer une acquisition logarithmique.

Le traitement des images s'effectue sous Matlab selon le principe de la Figure 4-1.

Tout d'abord, le fond (l'image enregistré à $t=0$) est soustrait afin de corriger l'image, c'est-à-dire de supprimer les défauts tels que les éventuelles poussières sur le pavé CCD ou bien corriger la non-uniformité de l'éclairage (Figure 4-1 b).

Par ailleurs, le dépôt formé ne possède pas une frontière bien définie. Il s'agit plutôt d'une distribution de particules comme on peut le voir sur la Figure 4-1 c.

Nous avons donc choisi un seuil fixe (5 niveaux de gris en dessous du fond) puis effectué un seuillage (Les niveaux de gris supérieurs au seuil prennent la valeur 0 et ceux en dessous prennent la valeur 255). Nous obtenons donc une image binaire (Figure 4-1 d) mais certains points de cette image n'appartiennent pas au dépôt. L'étape suivante consiste donc à sélectionner la zone qui nous intéresse et à ne conserver que celle ci (Figure 4-1 e). Sa surface S est alors assimilée à celle d'un disque compact de rayon $R = \sqrt{S/\pi}$ (Figure 4-1 f). On peut noter que le rayon ainsi défini correspond en fait plus à une densité surfacique moyenne de particules $N \propto 1/R^2$ qu'à un rayon géométrique.

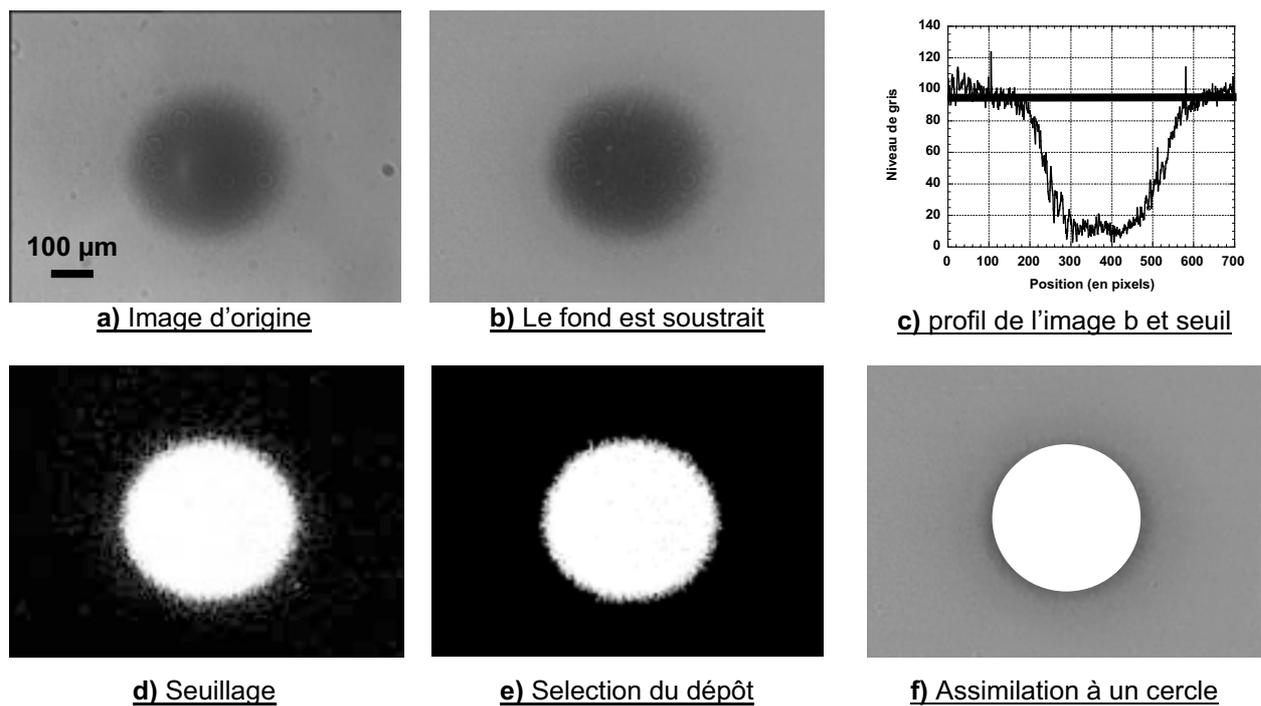


Figure 4-1 : Traitement d'images

L'acquisition des images au cours du temps et la mesure du rayon R va nous permettre de suivre la dynamique de croissance transverse du dépôt induit par l'onde.

4.1.2 Résultats expérimentaux

La cinétique de croissance a été enregistrée pour différents systèmes (mélange d'eau, de chromate de potassium et d'acide chlorhydrique, d'acide acétique ou d'acide triméthyl acétique) et pour différentes valeurs de la puissance et du rayon du faisceau.

4.1.2.1 Mélange en présence d'acide chlorhydrique

La Figure 4-2 illustre la croissance aux temps longs pour le premier système étudié dont la composition est la suivante: $[K_2CrO_4]=9\%$, $[éthanol]=8\%$, $[acide\ chlorhydrique]=10\%$ (Solution a du Tableau 3-3 et $pH=0,6$). Ce système a été choisi après notre étude du paragraphe 3.5.1 ; il correspond au système comprenant de l'acide chlorhydrique dont le seuil de précipitation est le plus faible à pH fixé et dont la structuration est la mieux définie (Figure 3-14).

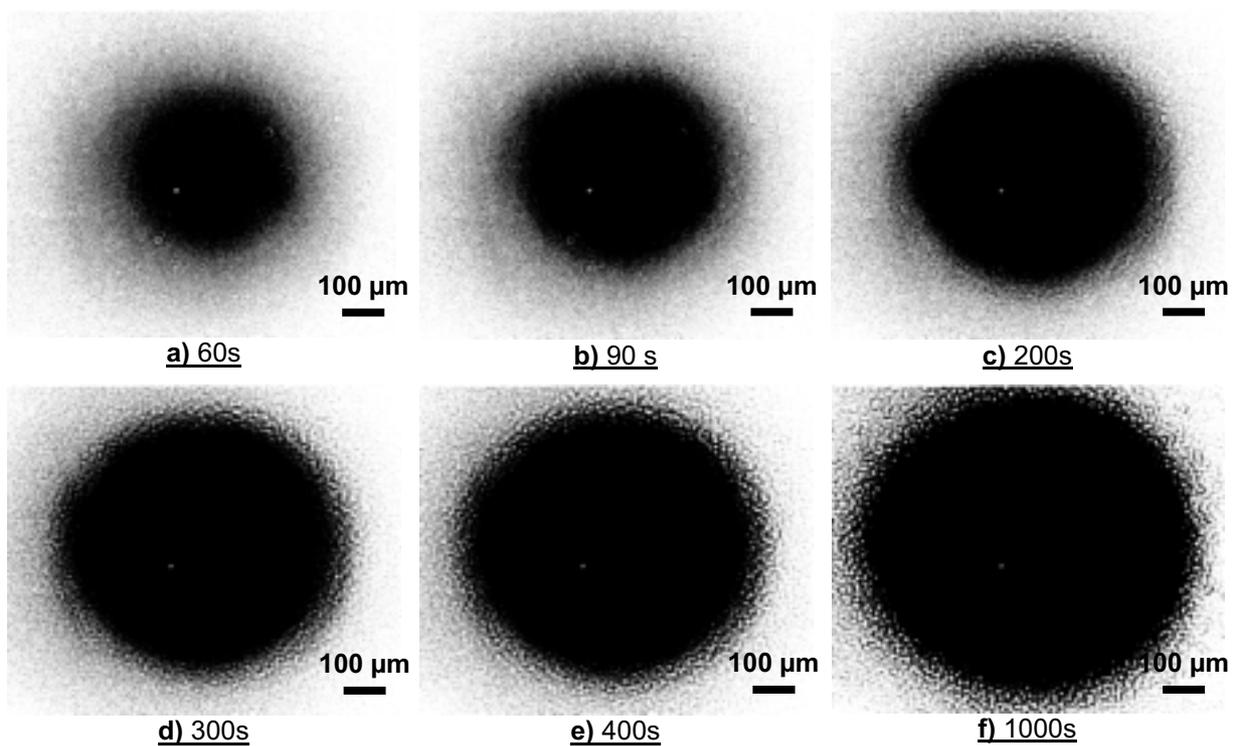


Figure 4-2 : $P=42\text{ mW}$, $a_0=156\text{ }\mu\text{m}$, $pH=0.6$ (solution a)

L'étude de la croissance a été effectuée sur une large plage des paramètres optiques : $7 \leq P \leq 42\text{ mW}$ et $81 \leq a_0 \leq 345\text{ }\mu\text{m}$ (ce qui correspond à deux ordres de grandeur en intensité)

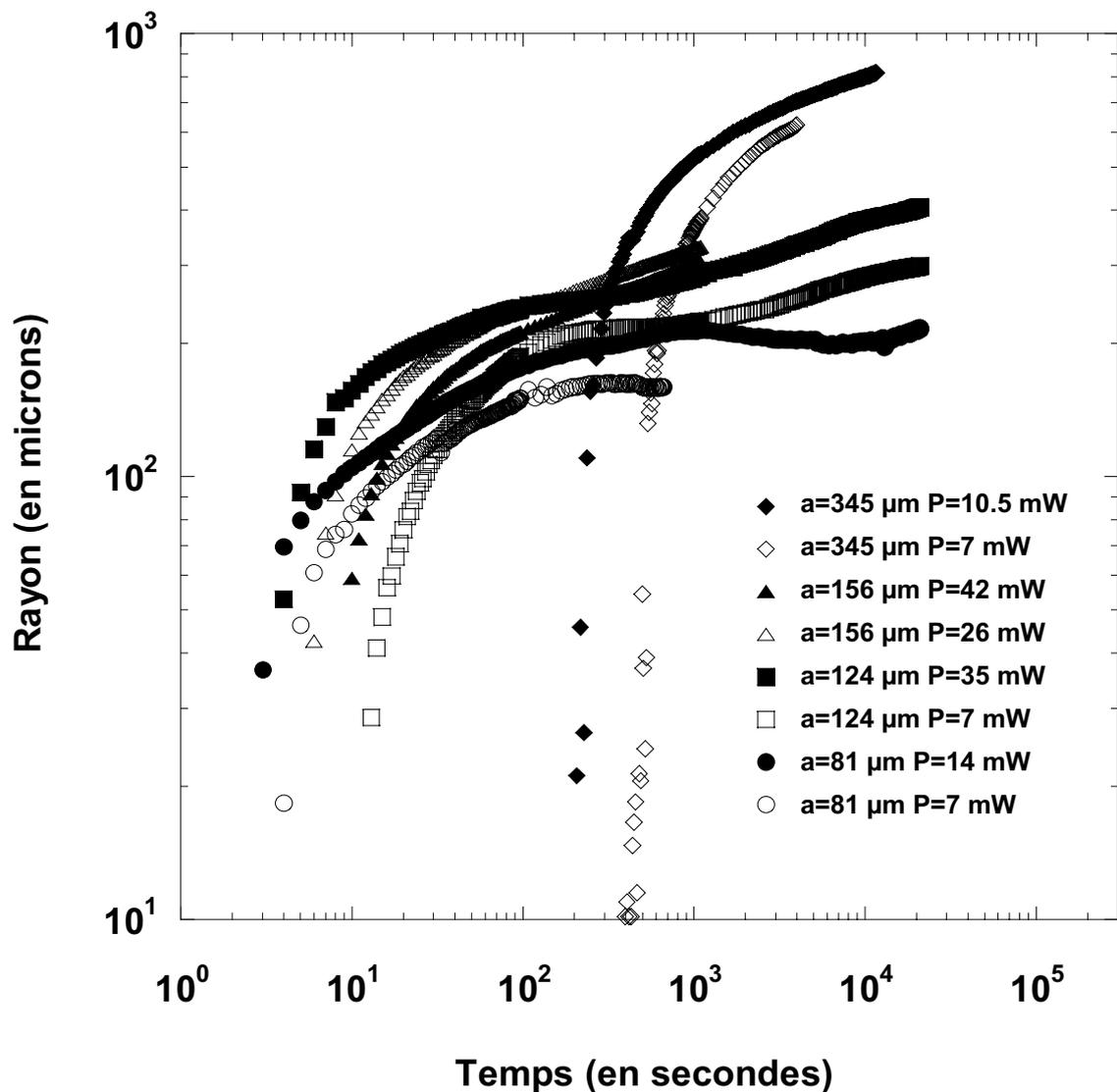


Figure 4-3 : Croissance du dépôt induit pour différents paramètres du faisceau (acide chlorhydrique)

Nous voyons que le taux de croissance augmente avec l'intensité mais aucune loi générale ne semble émerger sur ce graphe, mis à part une saturation provenant de la taille finie du faisceau excitateur. Bien que les mécanismes de croissance soient différents, cet effet de taille fini a déjà été observé et étudié en détail dans le cas d'une séparation de phase liquide-liquide induite par un faisceau laser⁶⁵.

4.1.2.2 Mélange en présence d'acide acétique et de triméthyl acide acétique

Pour les mêmes raisons que dans le paragraphe précédent (structuration et faible seuil de précipitation), la composition du système comprenant de l'acide acétique choisi est la suivante : $[K_2CrO_4]=9\%$, $[éthanol]=8\%$, $pH=6.2$ (solution d du Tableau

3-3). La Figure 4-4 illustre la croissance obtenue pour une puissance de 17,5 mW et un rayon de 81 μm .

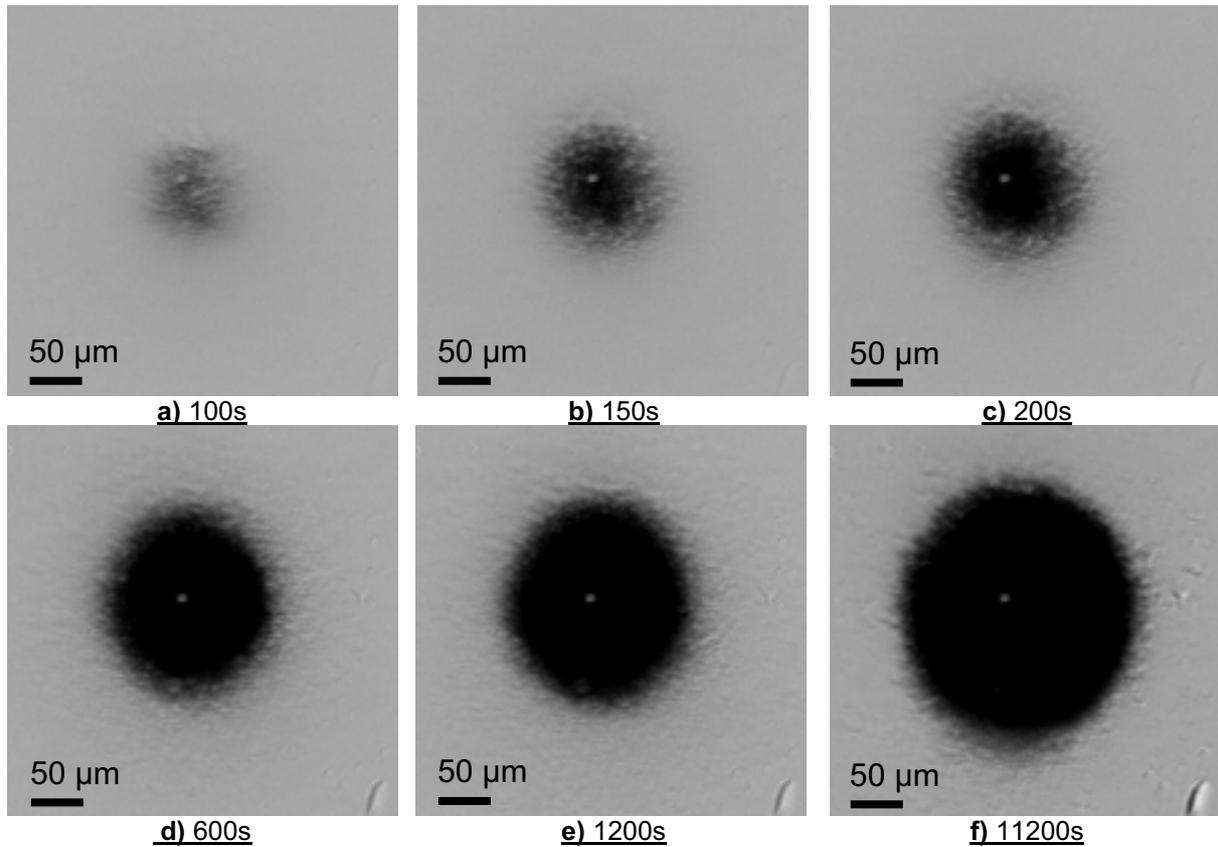


Figure 4-4 : $P=17,5 \text{ mW}$ $a=81 \mu\text{m}$ $\text{pH}=6.2$ (solution d)

Les lois de croissance obtenues dans cette solution pour deux puissances et deux rayons de faisceau sont représentées en Figure 4-5.

Dans le paragraphe précédent (présence d'acide chlorhydrique), en utilisant un rayon de 124 μm et une puissance de 35 mW, la croissance devenait perceptible dès 10s d'illumination. L'utilisation d'acide acétique augmente de façon nette le temps nécessaire avant que le rayon du dépôt devienne mesurable (de l'ordre de 150s pour une taille et une puissance de faisceau similaires). Cette différence de cinétique provient tout simplement des taux de réaction qui sont largement inférieurs comme nous l'avons déjà souligné dans le chapitre précédent.

La Figure 4-6 représente les résultats obtenus pour une solution de composition suivante : $[\text{K}_2\text{CrO}_4]=9\%$, $[\text{éthanol}]=8\%$, $\text{pH}=6.2$ (ajusté avec du triméthyl acide acétique). L'illumination laser a été effectuée avec un rayon de faisceau de 156 μm et des puissances de 28 mW, 35 mW et 70 mW.

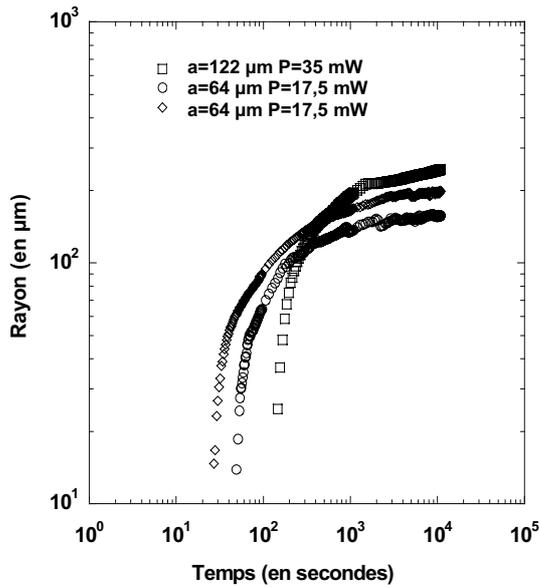


Figure 4-5 : Croissance du dépôt induit pour différents paramètres du faisceau (acide acétique)

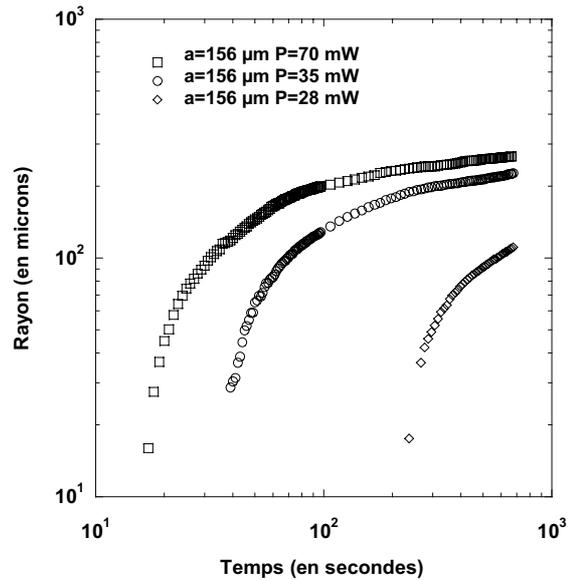


Figure 4-6 : Croissance pour différents paramètres du faisceau (acide triméthyl acétique)

4.2 Modélisation de la croissance transverse

A partir de l'expression de l'évolution de la concentration (équations (3.29) et (3.31)), nous allons déterminer la loi de croissance du dépôt aux temps longs en développant un modèle de « croissance de goutte »⁶⁶. L'utilisation d'un tel modèle se justifie par les images de la Figure 4-7. On voit en effet sur les images que la réorganisation conduit à une croissance relativement compacte (la croissance d'un dépôt par diffusion limitée par agrégation⁶⁷ aurait conduit à la formation d'une structure fractale). Le modèle de croissance de goutte intègre ainsi la réorganisation interne.

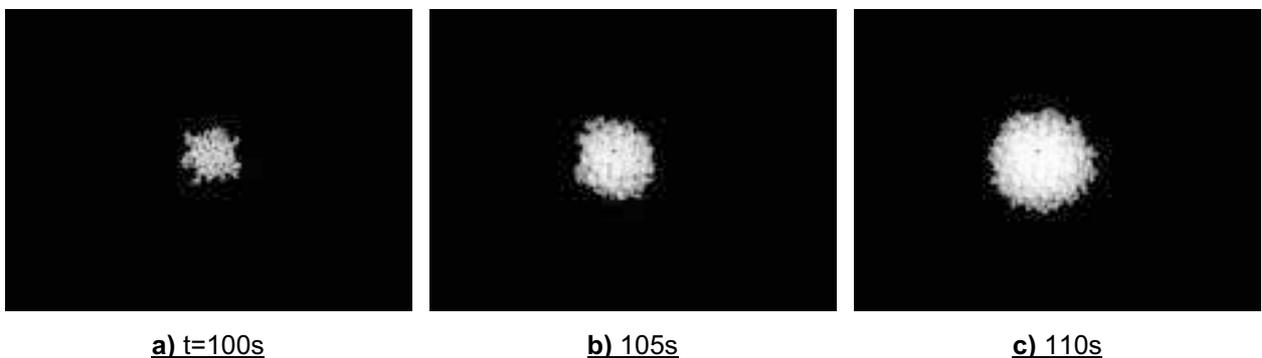


Figure 4-7 : Réorganisation interne lors de la croissance
P=3.85 mW, a=145 µm, solution identique à celle du paragraphe 4.1.2.1

Dans le cadre de ce modèle, le dépôt est représenté par une calotte sphérique (Figure 4-8). r_c est le rayon de la calotte sur la surface, s est le rayon de la sphère et θ est l'angle de contact. Un point situé sur la calotte a pour coordonnées r en x et h en z .

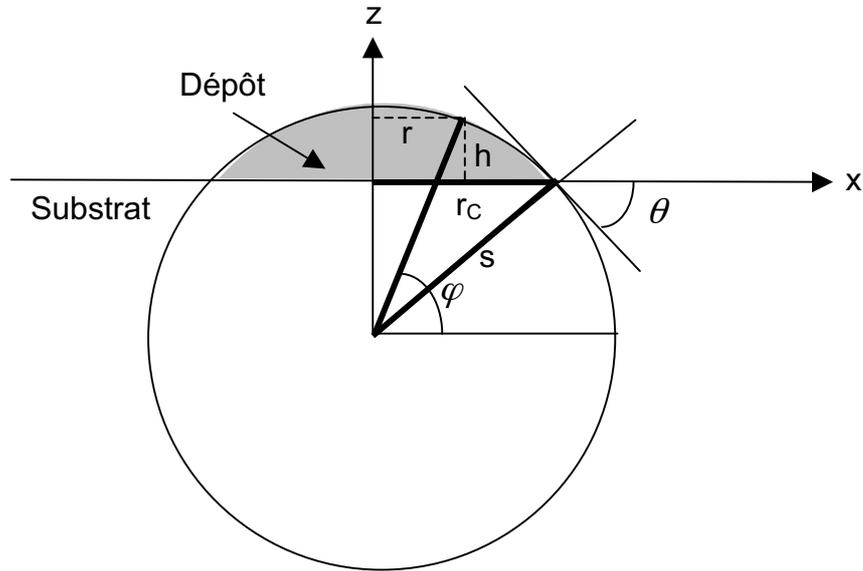


Figure 4-8 : Représentation du dépôt

La hauteur et le rayon de la calotte sphérique sont reliés entre eux par l'équation

suivante :

$$\frac{h}{r_c} = \frac{\sqrt{1 - (r/r_c)^2 \sin^2 \theta} - \cos \theta}{\sin \theta} \quad (4.1)$$

Si on pose $\rho = r_c/a$, $R = r/a$ et $H = h/a$, on obtient :

$$\frac{H(R, \rho, \theta)}{\rho} = \frac{\sqrt{1 - (R/\rho)^2 \sin^2 \theta} - \cos \theta}{\sin \theta} \quad (4.2)$$

Le sens de cette normalisation des variables d'espace au rayon a de l'onde excitatrice deviendra évident dans les développements qui suivent.

Pour croître, la variation de volume de la calotte sphérique ($V = \Gamma(\theta) \frac{4}{3} \pi r_c^3$ où $\Gamma(\theta) = \left(\frac{1 - \cos \theta}{\sin^2 \theta} \right)$) doit être égale au flux total de C sur la surface du dépôt

($S = \Gamma(\theta) 4\pi r_c^2$). Nous en déduisons $\frac{dV}{dt} = J_c \times S$ où J_c est la norme du flux de soluté

$$\vec{J}_c = D_c \vec{\nabla} \phi_c.$$

En considérant que l'angle de contact ne varie pas au cours du temps, on obtient alors la variation du rayon de la calotte en coordonnées sphériques :

$$\frac{dr_c}{dt} = D_c \left(\vec{\nabla} \phi_c \cdot \frac{\vec{r}}{r} \right)_h \quad (4.3)$$

où \vec{r}/r est un vecteur unitaire. En coordonnées cylindriques nous en déduisons :

$$\frac{dr_c}{dt} = D_c \left[\vec{\nabla} \phi_c \cdot (\sin \theta' \vec{u}_r + \cos \theta' \vec{u}_z) \right] \quad (4.4)$$

où θ' est l'angle entre \vec{r}/r et l'axe z. En coordonnées réduites, nous obtenons :

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{D_c}{a^2} \left(\sin \theta' \left. \frac{\partial \phi_c}{\partial R} \right|_H + \cos \theta' \left. \frac{\partial \phi_c}{\partial Z} \right|_H \right) \quad (4.5)$$

ϕ_c , la concentration en C, va être déterminée à partir de l'équation d'évolution de la concentration (3.31) en satisfaisant les nouvelles conditions aux limites à la surface du dépôt induit. Pour cela, on considère que les particules de C sont intégrées au dépôt par adsorption. Cette condition d'adsorption est $\phi_c(Z = H(R, \rho, \theta)) = 0$. Nous en déduisons la fonction $G(\lambda, s)$, ce qui donne :

$$\phi_c(R, Z, s) = \frac{AP}{2D_c} e^{-WH(R, \rho, \theta)} \int_0^\infty \frac{J_0(R\lambda) e^{-\lambda^2/4}}{\left[\lambda^2 - \left(W^2 - \frac{a^2}{D_c} (k_c + s) \right) \right]} \left[e^{-W(Z-H)} - e^{-(Z-H) \sqrt{\lambda^2 + \frac{a^2}{D_c} (k_c + s)}} \right] \lambda d\lambda \quad (4.6)$$

A ce stade, deux remarques peuvent être faites. Tout d'abord, jusqu'à présent nous écrivons l'intensité du faisceau exciteur comme $I(r, z) = I_0 e^{-r^2/a^2} e^{-\sigma z}$ alors que celui ci traverse une couche d'épaisseur h qui a un certain coefficient d'absorption σ' . On doit donc écrire : $I = I_0 e^{-r^2/a^2} e^{-\sigma' h} e^{-\sigma(z-h)}$. Cela revient à remplacer I_0 par $I_0 e^{-(\sigma' - \sigma)h}$ et c'est la raison pour laquelle apparaît le terme $\exp(-WH)$ dans l'amplitude de ϕ_c . Ensuite, on peut remarquer que, contrairement aux mécanismes diffusifs qui gouvernent la cinétique des transitions de phase liquide/liquide, la croissance est ici entièrement pilotée par le flux en z : $D_c (\partial \phi_c / \partial Z)_H$. En effet, la condition d'adsorption du soluté implique $(\partial \phi_c / \partial R)_H = 0$.

On a alors :

$$\left. \frac{\partial \phi_C(R, Z, s)}{\partial Z} \right|_{Z=H} = \frac{AP}{2D_C} e^{-WH(R, \rho, \theta)} \int_0^\infty \frac{J_0(R\lambda) e^{-\lambda^2/4} \lambda d\lambda}{s \left[\sqrt{\lambda^2 + \frac{a^2}{D_C} (k_C + s) + W} \right]} \quad (4.7)$$

La transformation de Laplace inverse de cette équation et l'équation (4.3) donnent finalement la loi de variation du rayon réduit de la calotte sphérique :

$$\frac{d\rho}{dt} = \cos \theta' \frac{AP}{2a^2} e^{-WH(R, \rho, \theta)} \int_0^\infty J_0(R\lambda) F(t, \lambda) e^{-\lambda^2/4} \lambda d\lambda \quad (4.8)$$

où:

$$F(t, \lambda) = \frac{1}{\lambda^2 - W^2 + \frac{k_C a^2}{D_C}} \left[-W + \sqrt{\lambda^2 + \frac{k_C a^2}{D_C}} \operatorname{erf} \left(\sqrt{\left(\lambda^2 + \frac{k_C a^2}{D_C} \right) \frac{D_C t}{a^2}} \right) + W e^{-\left(\lambda^2 - W^2 + \frac{a^2 k_C}{D_C} \right) \frac{D_C t}{a^2}} \operatorname{erfc} \left(\sqrt{\frac{W^2 D_C t}{a^2}} \right) \right] \quad (4.9)$$

L'observation s'effectuant en $R = \rho$, nous en déduisons $H = 0$ et $\theta' = \theta$ de sorte que l'équation (4.8) devient :

$$\frac{d\rho}{dt} = \cos \theta \frac{AP}{2a^2} \int_0^\infty J_0(\rho\lambda) F(t, \lambda) e^{-\lambda^2/4} \lambda d\lambda \quad (4.10)$$

Aux temps longs, c'est à dire pour t grand devant les temps caractéristiques a^2/D_C et $1/\sigma^2 D_C$, la croissance du dépôt peut être décrite de façon adiabatique et :

$$F(t, \lambda) \Big|_{\text{adiabatique}} = \frac{1}{\sqrt{\lambda^2 + \frac{k_C a^2}{D_C} + W}} \quad (4.11)$$

ce qui implique :

$$\left. \frac{d\rho}{dt} \right|_{\text{adiabatique}} = \cos \theta \frac{AP}{2a^2} \int_0^\infty \frac{J_0(\rho\lambda) e^{-\lambda^2/4} \lambda d\lambda}{\sqrt{\lambda^2 + \frac{k_C a^2}{D_C} + W}} \quad (4.12)$$

La résolution numérique de l'équation dynamique (4.10) et de l'équation stationnaire (4.12) a été effectuée à l'aide du logiciel de calcul Matlab. La condition initiale utilisée pour la résolution est $\rho(t_n) = 0$ où t_n est le temps de nucléation. Dans le cas d'une forte trempe optique en concentration, c'est à dire d'une puissance grande devant le seuil déterminé au paragraphe 3.4, on peut considérer que ce temps de nucléation est nul. Nous discuterons plus en détails de ce temps de nucléation au paragraphe 4.3.4. Un exemple de résolution est représenté sur la Figure 4-9.

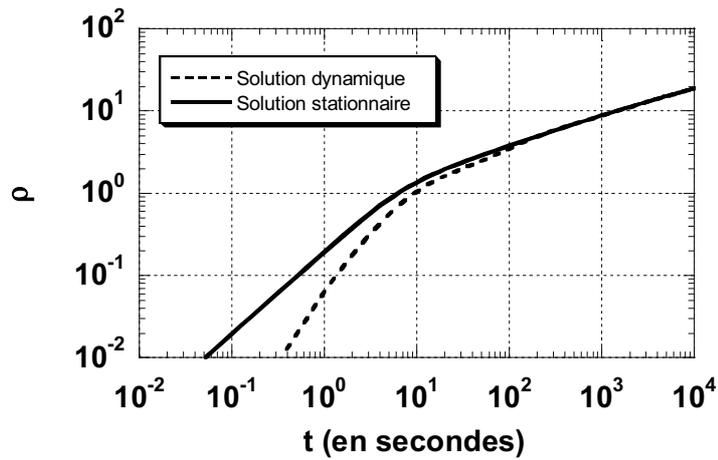


Figure 4-9 : Résolution numérique de l'équation dynamique (4.10) et comparaison avec la solution adiabatique. $A=0.1 \mu\text{m}^2/\mu\text{J}$, $P=10 \text{ mW}$, $a=11 \mu\text{m}$, $k_C=0 \text{ s}^{-1}$, $D_C=0.5 \cdot 10^2 \mu\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, $W=0.1$

On peut voir que la solution dynamique converge bien vers la solution adiabatique pour un temps de l'ordre d'une vingtaine de fois le majorant des temps caractéristiques. Comme nous ne nous sommes intéressés qu'à la croissance aux temps longs, la solution (4.12) est donc, a priori, satisfaisante pour décrire nos expériences.

4.3 Mise à l'échelle des données expérimentales

La modélisation du paragraphe précédent permet de suivre la cinétique de photodéposition de n'importe quel système et, comme nous l'avons vu, la solution adiabatique (4.12) est généralement satisfaisante. Nous allons voir que, moyennant quelques approximations légitimes sur ses différents paramètres, elle peut être réduite en une forme plus simple, et surtout universelle, qui permet de mettre à l'échelle toutes les expériences de photodéposition qui rentrent dans le cadre des approximations utilisées.

En effet, en général, le précipité obtenu dans des expériences de photodéposition est stable et ne se décompose pas une fois l'illumination arrêtée. Dans notre cas, les dépôts de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ont une « durée de vie » supérieure à plusieurs mois. Ceci signifie donc que le terme de « retour » k_C est extrêmement faible s'il existe et nous pouvons donc le prendre égal à zéro. Dans ce cas là, l'équation (4.12) s'écrit :

$$\frac{d\rho}{dt} \approx \cos\theta \frac{AP}{2a^2} \int_0^\infty \frac{J_0(\rho\lambda) e^{-\lambda^2/4} \lambda d\lambda}{\lambda + W} \quad (4.13)$$

De plus, on souhaite un bon rendement de conversion, et donc une forte absorption. A ce moment là, si on utilise des faisceaux de rayons relativement importants, le terme $\lambda + W$ de l'équation (4.13) peut être simplifié en négligeant λ devant W . En effet, le terme en $e^{-\lambda^2/4}$ devient très vite dominant et pour $\lambda \geq 2$, l'intégrant est quasiment nul. On a donc $0 \leq \lambda \leq 2$ et comme on satisfait en général la condition $W = \sigma a \gg 2$, on obtient alors :

$$\frac{d\rho}{dt} \approx \cos\theta \frac{AP}{2\sigma a^3} \int_0^\infty J_0(\rho\lambda) e^{-\lambda^2/4} \lambda d\lambda = \cos\theta \frac{AP}{\sigma a^3} e^{-\rho^2} \quad (4.14)$$

Ainsi, en posant un temps réduit $\tau = \cos\theta \frac{APt}{\sigma a^3} = \cos\theta \frac{k_{AB}^0 \phi_A^0 \phi_B^0}{2\pi\sigma I_S} \frac{P}{a^3} t$, on arrive à la forme universelle très simple suivante :

$$\boxed{\frac{d\rho}{d\tau} = e^{-\rho^2}} \quad (4.15)$$

Une mise à l'échelle des points expérimentaux apparaît donc clairement. La croissance aux temps longs du dépôt peut être réduite en une seule courbe maîtresse d'ordonnée un rayon réduit $\rho = R/a$ et d'abscisse le temps réduit τ et ce, quelles que soient les propriétés du faisceau laser excitateur.

4.3.1 Echantillons en présence d'acide chlorhydrique

La mise à l'échelle prédite en (4.15) est illustrée en Figure 4-10.

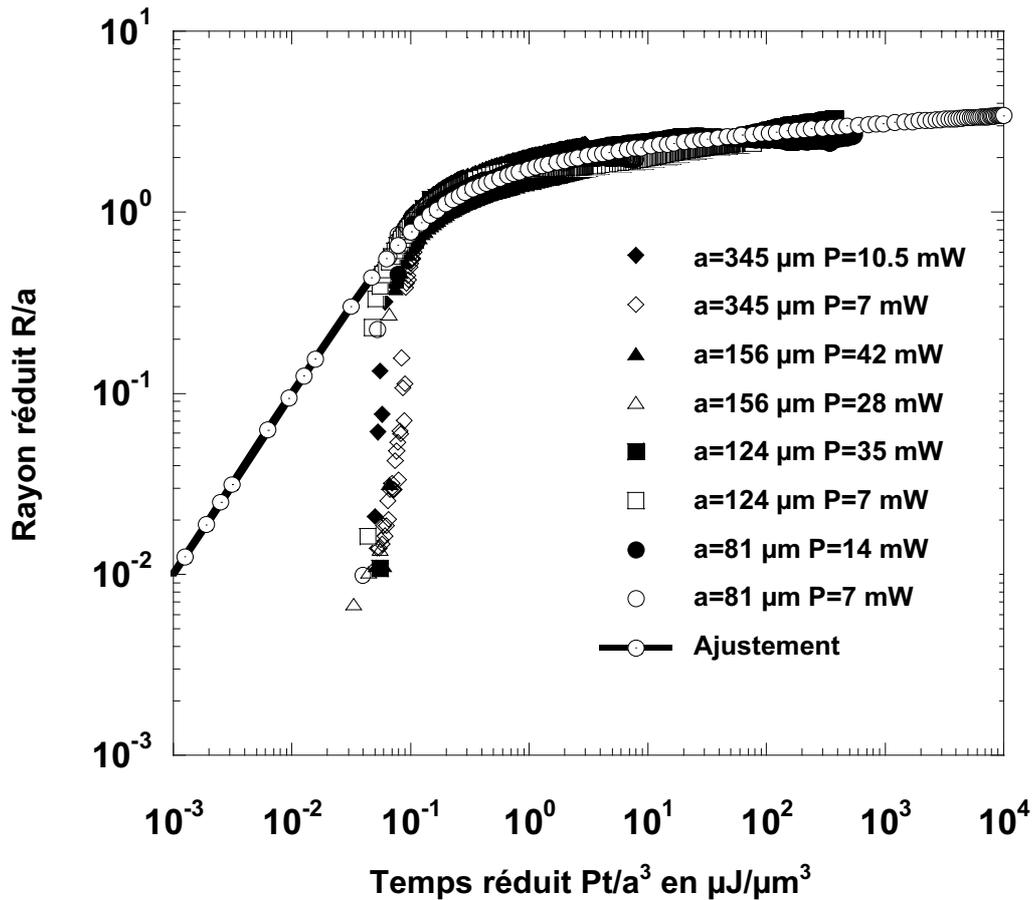


Figure 4-10 : Mise à l'échelle de la Figure 4-3 et solution numérique

Cependant, comme certaines caractéristiques de la solution nous sont inconnues (le taux de réaction et l'intensité de saturation notamment), une « véritable » mise à l'échelle ne peut pas être effectuée. Nous avons seulement tracé le rayon réduit en fonction de Pt/a^3 .

Comme on peut le voir sur la Figure 4-10, l'accord avec une courbe universelle une fois la mise à l'échelle effectuée est excellent. La « robustesse » est clairement mise en évidence sur quatre ordres de grandeur en temps réduit et trois en rayon normalisé.

Le comportement aux temps longs est retrouvé en utilisant $\frac{d\rho}{d\tau} = \alpha e^{-(\beta\rho)^2}$ afin d'ajuster les données expérimentales. On trouve $\alpha = 10 \pm 2 \mu\text{m}^3 / \mu\text{J}$ et $\beta = 1.1 \pm 0.1$. La valeur de β est très proche de 1, en accord avec l'équation (4.15). D'un autre côté, la phase initiale d'agrégation amène une surestimation de α et empêche toute

détermination des paramètres de la solution (le modèle donne $\rho \propto \tau$ aux temps courts alors qu'un taux de croissance quasi-infini provenant de la phase d'agrégation est mesuré). Ce comportement renforce l'idée de l'adsorption en tant que mécanisme principal de la croissance. Contrairement à ce qui se produit dans les expériences de séparation de phases liquide-liquide induite par laser⁶⁵, la réduction des données montre que l'effet Gibbs-Thomson⁶⁸ n'est plus requis pour piloter la croissance après la nucléation des germes.

Notre modèle n'est absolument pas restreint au cas particulier que nous venons de voir. Il est applicable à n'importe quel système de photodéposition induite par une absorption à un photon. Pour nous en convaincre, les systèmes utilisant d'autres acides ont été également mis à l'échelle.

4.3.2 Echantillons en présence d'acide acétique et de triméthyl acide acétique

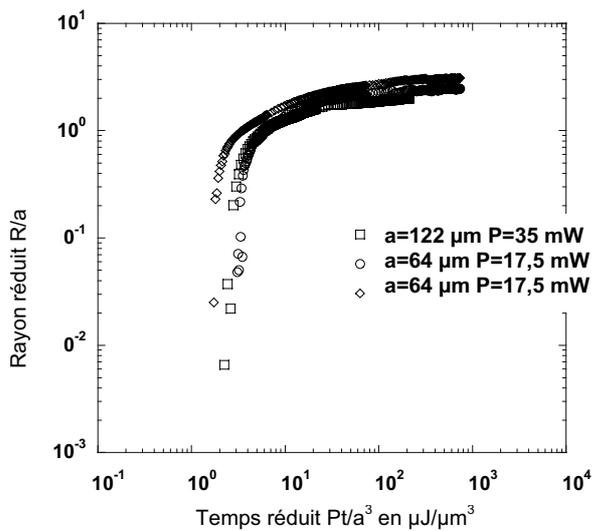


Figure 4-11 : Mise à l'échelle de la Figure 4-5 (acide acétique)

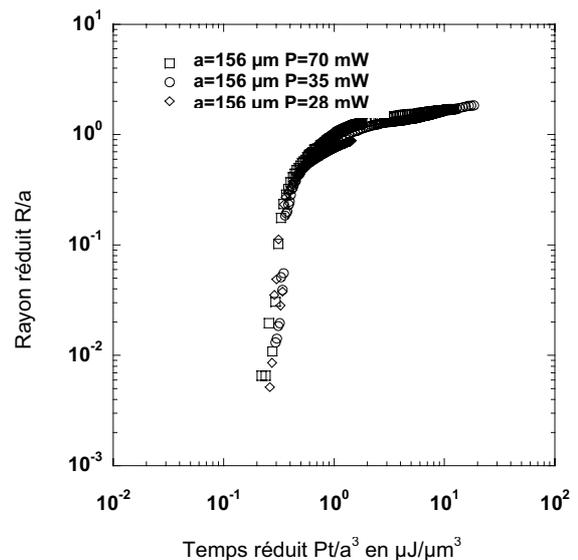


Figure 4-12 : Mise à l'échelle de la Figure 4-6 (triméthyl acide)

De façon identique à la mise à l'échelle de la solution contenant de l'acide chlorhydrique, ces deux solutions donnent une mise à l'échelle tout à fait satisfaisante.

4.3.3 Comparaison des différents systèmes

Si maintenant, nous comparons les différents systèmes, on voit sur la Figure 4-13 qu'ils ont le même comportement mais sont décalés en temps réduit.

Ce décalage provient du fait que nous n'avons pas effectué une mise à l'échelle totale et que les caractéristiques des différentes solutions (notamment les constantes de vitesse) n'ont pas été introduites dans le temps réduit. Il est toutefois possible de superposer les différentes courbes en appliquant un facteur multiplicatif sur les temps réduits. D'une certaine façon, cela revient à dire que l'on intègre les constantes de vitesse dans le temps réduit comme cela devrait être fait.

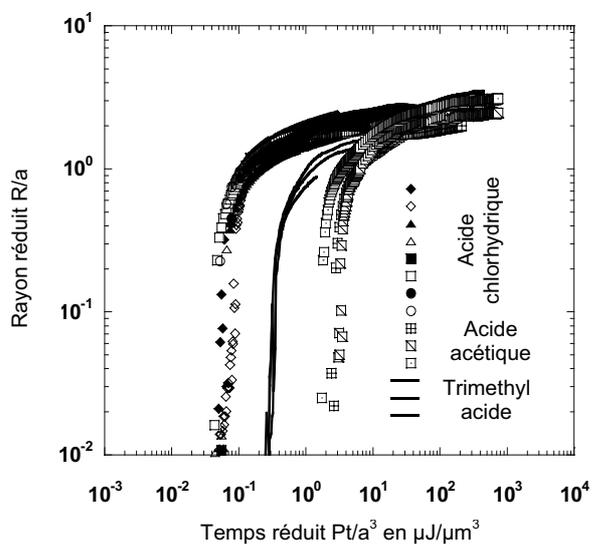


Figure 4-13 : Comparaison des différents systèmes

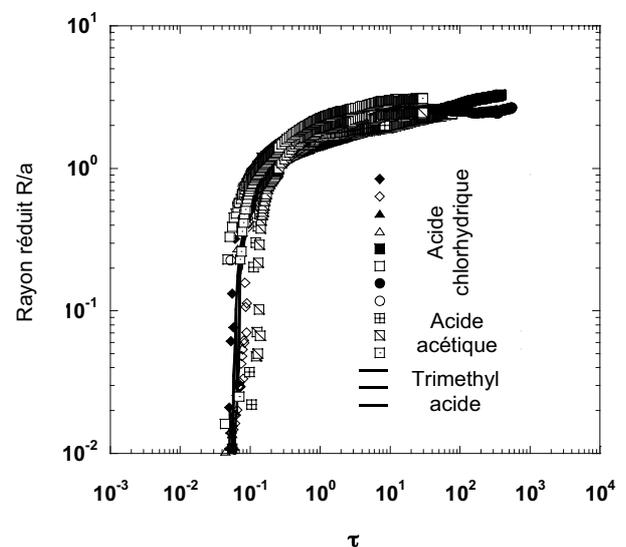


Figure 4-14 : Courbe universelle

On voit donc sur la Figure 4-14 que quel que soit le système, en ajustant a posteriori le temps réduit à cause de notre ignorance de certains des paramètres, nous obtenons une courbe universelle (dont la valeur absolue en τ devient alors définie à une multiplication près).

Nos expériences sont toutefois circonscrites à des systèmes à base de chromate. Afin d'évaluer l'universalité de notre modèle, nous pouvons néanmoins le tester grâce à d'autres expériences de croissance de dépôt. Ainsi, par exemple, la mesure du rayon d'un dépôt photoinduit de sélénium a été réalisée par Peled⁶⁰ en utilisant un faisceau issu d'un laser Ar^+ continu. Le rayon du faisceau à $1/e$ est 1,06 mm et les différentes raies ont été utilisées (457,9 nm, 476,5 nm, 488 nm, 496,5 nm). Deux expériences ont été réalisées. Dans la première, le rayon du dépôt est mesuré en fonction du temps, et la puissance utilisée est 150 mW. Dans la seconde au

contraire, le temps d'observation est fixé à 120s et le rayon est mesuré en fonction de la puissance. Les résultats avec la mise à l'échelle précédente sont représentés sur la Figure 4-15.

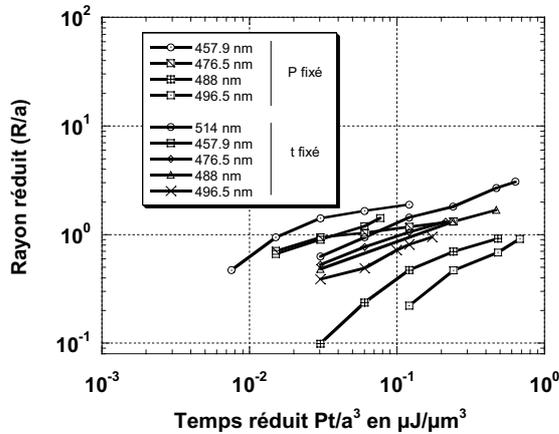


Figure 4-15 : résultats expérimentaux de Peled

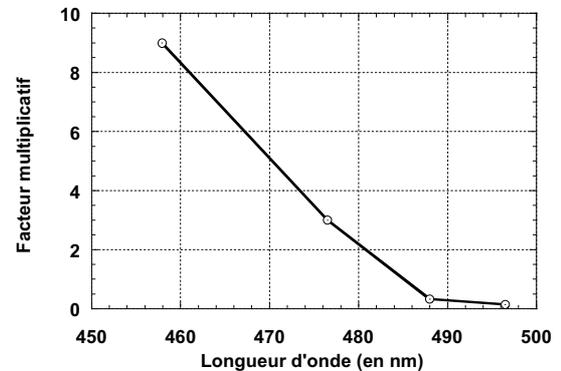


Figure 4-16 : Variation du facteur multiplicatif en fonction de la longueur d'onde

Les différentes expériences ont été réalisées à des longueurs d'onde différentes, ce qui implique une variation de l'absorption et des taux de réaction. L'application d'un facteur multiplicatif à chaque longueur d'onde devrait permettre de « compenser » ces variations afin de superposer les courbes sur le comportement universel attendu (paragraphe 4.3.1). La variation de ce paramètre en fonction de la longueur d'onde est représenté sur la Figure 4-16 (Il faut bien noter que seule sa variation compte et non sa valeur); elle est en accord avec le fait que la photoprécipitation est accrue pour des longueurs d'onde dans le proche UV.

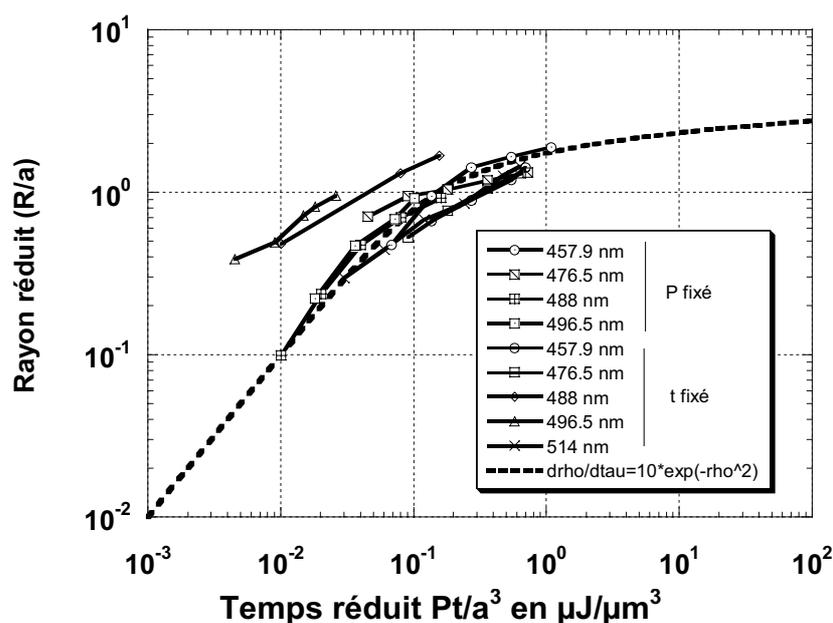


Figure 4-17 : Ajustement des expériences de Peled⁶⁰

Le résultat obtenu (Figure 4-17) semble corroborer notre modèle bien que les mesures ne permettent la comparaison que sur deux ordres de grandeur en temps réduit. On peut noter que deux courbes (488 nm et 496 nm) ne se superposent pas mais, en fait, il semblerait que cela provienne d'une imprécision expérimentale de leur auteur. En effet, pour un temps de 120s et une puissance de 150 mW, la valeur des rayons trouvés n'est pas la même selon que la mesure est faite en faisant varier la puissance ou bien en faisant varier le temps.

4.3.4 Discussion sur les approximations utilisées

L'équation (4.15) a été obtenue en considérant des faisceaux laser de « forte puissance » (afin d'obtenir une supersaturation en C importante et ainsi un temps de nucléation négligeable) et possédant un rayon important (afin que le terme $W = \sigma a$ rende négligeable la contribution de λ dans l'équation (4.13)). Dans ce paragraphe, nous allons regarder successivement ce qu'il se produit si ces conditions ne sont pas respectées.

4.3.4.1 Mesures de croissance pour des « faibles puissances »

Dans un premier temps, dans une solution identique à celle du paragraphe 4.3.1 (solution a avec pH=0,6) nous avons effectué des mesures de croissance pour des rayons de faisceau importants mais des puissances proches du seuil de précipitation (Figure 4-18).

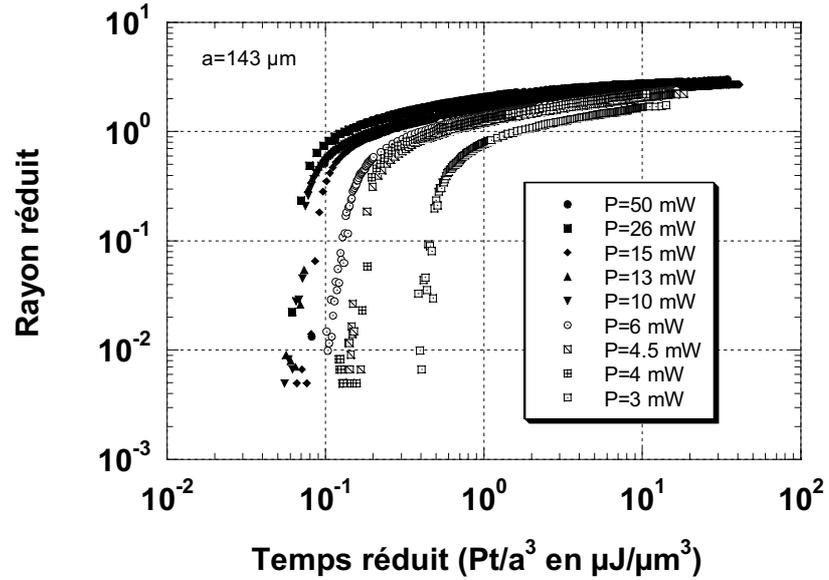


Figure 4-18 : Croissance du dépôt en coordonnées réduites pour des puissances proches du seuil de précipitation et $a=143 \mu\text{m}$

Comme on peut le constater, en coordonnées réduites, ces différentes courbes ne se superposent plus pour des puissances inférieures à 10 mW. Par contre, à l'image du paragraphe précédent, il est possible de multiplier les temps réduits par une constante afin de superposer l'ensemble de ces courbes. La variation de cette constante en fonction de la puissance est représentée sur la Figure 4-19.

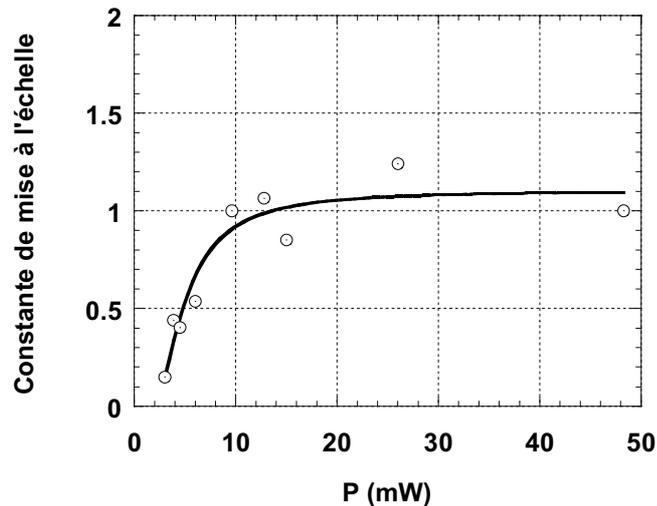


Figure 4-19 : Variation de la constante de mise à l'échelle en fonction de la puissance et ajustement par une loi en $e^{-\alpha/P^2}$ (équation (4.20))

Ce comportement unique montre que le décalage observé en réduisant la puissance d'excitation n'est pas dû à un temps de nucléation. En effet, une variation

significative du temps de nucléation aurait entraîné un comportement unique, après une translation de données et non après un changement de l'amplitude du taux de croissance. Pour justifier cette variation de l'amplitude, la première hypothèse qui vient à l'esprit est la dépendance en température de la constante de réaction k_{A^*B} , puisque d'une part $k_{A^*B} \sim e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}}$ (où ΔE est une énergie d'activation) et d'autre part l'onde peut échauffer notablement le milieu compte tenu de sa forte absorption. Dans ce cas, on en déduit $k_{A^*B} \sim e^{-\frac{\Delta E}{T_0 + \alpha P}}$ et donc $\frac{d\rho}{d\tau} \sim e^{-\frac{\Delta E}{T_0 + \alpha P}} e^{-\rho^2}$ où αP est l'élévation de température induite par l'onde. Le comportement attendu est qualitativement retrouvé (saturation de l'amplitude pour les « grandes puissances ») mais l'ajustement des données présentées en Figure 4-19 conduit à une élévation de température T_E estimée peu réaliste. On en déduit en effet $T_E = \alpha P \approx 200K$ pour $P=20$ mW alors que nos échantillons demeurent clairement liquides. Par conséquent, l'hypothèse d'une variation de k_{A^*B} en température au cours de nos expérimentations ne peut expliquer quantitativement le décalage observé.

La seconde hypothèse que nous pouvons avancer concerne la croissance elle-même. En effet, nous n'avons jamais tenu compte de la phase d'agrégation car nos observations se situent aux temps longs mais il faut rappeler que nous n'observons pas la croissance d'un objet unique mais celle d'un ensemble de particules nucléées dans le champ qui s'agrègent et se recombinent ensuite. Cela signifie que le rayon mesuré correspond à une surface couverte résultant d'un grand nombre de particules nucléées sur la fenêtre de la cellule d'analyse.

La nucléation d'une particule de précipité dans une phase homogène supersaturée suppose le franchissement d'une barrière de potentiel (liée à la métastabilité de cette phase) qui définit ainsi un rayon critique r^* correspondant au rayon minimal d'une particule solide au delà duquel elle grossira indéfiniment. Si

$\left(\frac{\delta\phi}{\Delta\phi}\right)$ désigne la supersaturation induite par le faisceau laser, $r^* = \frac{2d_0}{(\partial\phi/\partial\Phi)}$, où d_0

est une longueur capillaire⁶⁹. L'énergie d'activation est quand à elle définie par

$\frac{E(r^*)}{k_B T} = f_s \frac{4\pi\sigma_s r^{*2}}{3k_B T}$ où σ_s est la tension de surface entre la phase liquide et le

précipité et f_s est un facteur fonction de l'hétérogénéité du substrat (défauts,

rugosité) et de son interaction avec le précipité. On a $f_s = 1$ en nucléation homogène et $f_s \leq 1$ pour la nucléation hétérogène.

Afin d'évaluer le comportement du taux de nucléation J des particules de précipité, nous supposons que la nucléation est essentiellement hétérogène et que les hétérogénéités du substrat sont isotropes et caractérisées par une distribution centrée autour d'une taille et d'une interaction moyenne. Le nombre maximum de sites de nucléation $n(r^*)$ est alors fixé par le nombre d'emplacements où la barrière de nucléation vaut $E(r^*)$. En approximant le taux de nucléation à celui d'entités de taille r^* , nous obtenons :

$$J \propto e^{-\frac{E(r^*)}{k_B T}} \quad (4.16)$$

De plus, en nucléation hétérogène, la durée t_N de l'étape de nucléation est donnée par :

$$n(r^*) = \int_0^{t_N} J dt \approx t_N J \quad (4.17)$$

Au delà de $t = t_N$ aucune nouvelle particule n'est nucléée dans le faisceau de sorte que le rayon r_C mesuré expérimentalement aux temps plus longs de la croissance du précipité peut être décrit par $r_C = [n(r^*)]^{1/3} r$ (égalité des volumes) où r correspond au rayon d'une seule particule. Or, selon notre modèle, la dynamique d'une particule est décrite en conditions adiabatiques par :

$$\frac{dr/a}{d\tau} = e^{-(r/a)^2} \quad (4.18)$$

On en déduit donc

$$\frac{d(r_C/a)}{d\tau} = [n(r^*)]^{1/3} e^{-\frac{r_C^2}{a^2 [n(r^*)]^{2/3}}} \quad (4.19)$$

Cette équation n'a évidemment de sens qu'aux temps intermédiaires de la précipitation, c'est à dire tant que les réarrangements entre particules ne sont pas suffisamment significatifs pour ne plus pouvoir les différencier. Cependant cette différenciation implique $r \ll a$, de sorte que $\frac{d(r_C/a)}{d\tau} \approx [n(r^*)]^{1/3}$. On en déduit donc :

$$\frac{d(r_c/a)}{d\tau} \propto e^{-\alpha/P^2} \quad (4.20)$$

où $\frac{\alpha}{P^2} = \frac{f_s}{3} \frac{4\pi\sigma}{3k_B T} \frac{4d_0^2}{\phi_C^{stat^2}}$ et $\phi_C^{stat} = \frac{AP\sqrt{\pi}}{2D_C W}$ à l'entrée de la cellule et sur l'axe du

faisceau (équation (3.37)). On a considéré ici $\Delta\phi \approx 1$ et $\delta\phi \approx \phi_C$ compte tenu du très faible seuil de précipitation obtenu expérimentalement.

Pour un modèle en " ϕ^4 " des transitions de phases, $d_0 = \xi/12$ où ξ est la longueur de corrélation des fluctuations de densité dans la phase liquide⁶⁹. En utilisant le fait que $\sigma\xi^2 \approx k_B T$, on obtient $\alpha = f_s \frac{\pi}{81\phi_C^2}$. Il résulte donc de l'équation (4.20) un décalage temporel des lois de croissance en fonction de la puissance incidente du faisceau, qui se sature aux grandes puissances. C'est bien ce que nous observons expérimentalement, et cette saturation semble conduire au comportement universel observé en Figure 4-10 pour des puissances de l'ordre ou supérieure à 10 mW. L'ajustement des données de la Figure 4-19 à l'aide d'une loi de type $e^{-\alpha/P^2}$ nous fournit $\alpha = 18 mW^2$. En supposant $f_s \leq 0.1$ (domination de la nucléation hétérogène), $a=150 \mu m$ et $W=1$, nous en déduisons $\phi_C(r=z=0, t \approx \infty) \approx 15P$ avec P en Watts et $A = 1,65 \cdot 10^{-9} m^2/J$. Au chapitre 5, nous obtiendrons une estimation de ce paramètre par une autre méthode. La valeur qui sera trouvée ($A \approx 8 \cdot 10^{-9} m^2/J$) est cohérente avec celle que nous venons d'obtenir.

4.3.4.2 Mesure de croissance pour des « faibles » rayons de faisceau

Si maintenant, nous utilisons des petits rayons de faisceau, l'approximation $W = \sigma a \gg 2$ n'est plus valable et nous ne sommes plus dans le domaine d'application de la loi universelle (4.15). Nous avons mesuré la loi de croissance d'un dépôt pour des rayons de faisceau de $5\mu m$ et $11\mu m$, et pour des puissances de 0.9 mW à 3.5mW. L'ajustement des données a été effectué à l'aide des équations (4.10) dans le cas dynamique et (4.12) dans le cas stationnaire (Figure 4-20).

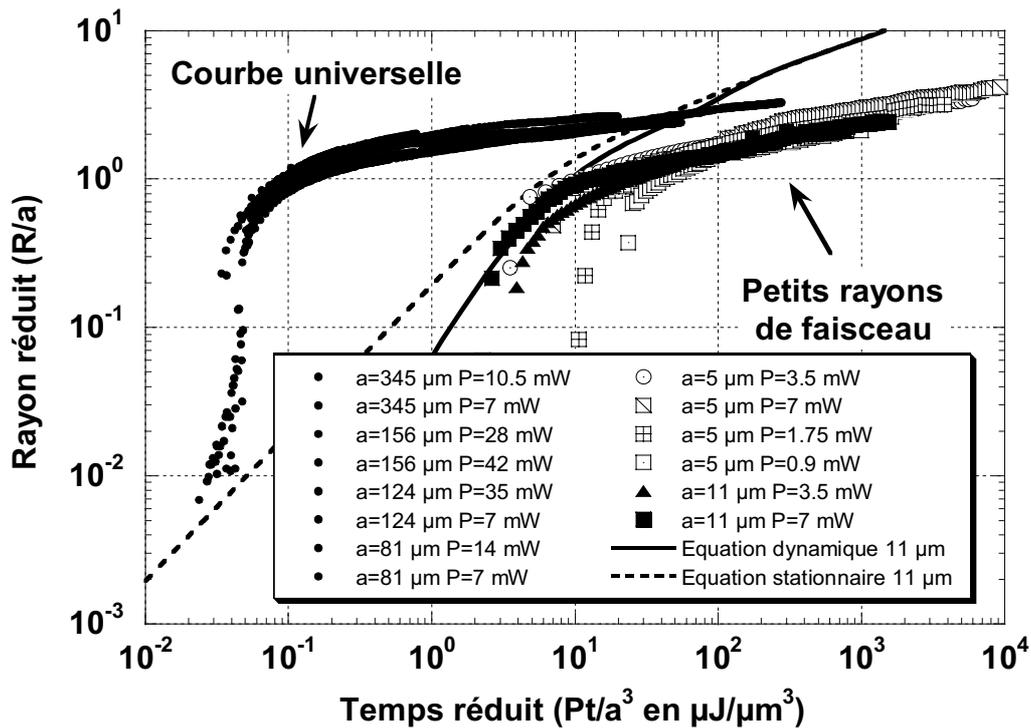


Figure 4-20 : Mesures de croissance avec des petits rayons de faisceau

Comme on peut le voir, la pente obtenue à petit rayon de faisceau est en désaccord avec la pente expérimentale mesurée aux temps longs. L'explication est qu'en fait, même si les puissances utilisées pour ces expériences sont plus petites que celles utilisées pour des rayons de 150 μm , l'intensité résultante est malgré tout beaucoup plus importante (de l'ordre de 10^3 plus grande). Ceci se traduit par l'apparition d'instabilités qui entraînent la disparition de matière durant l'illumination ainsi que l'on peut le voir sur la Figure 4-21.

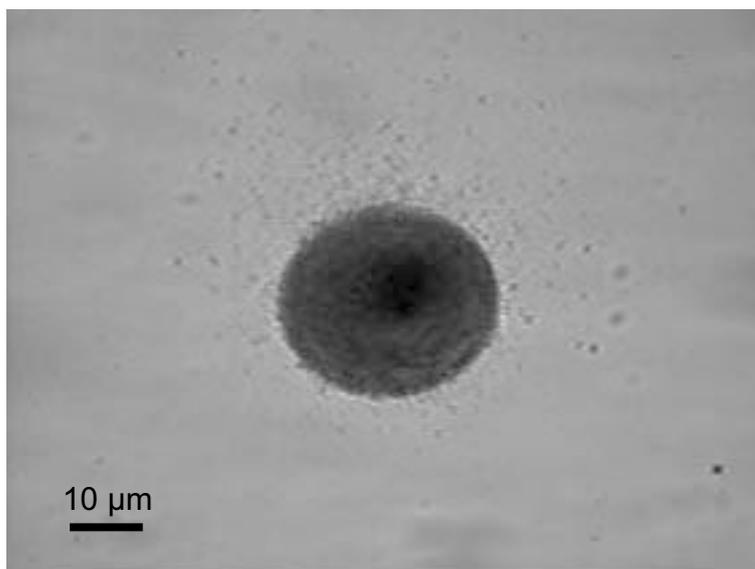


Figure 4-21 : Disparition de matière pendant la croissance à petit rayon de faisceau

Le taux de croissance va donc bien être inférieur à celui attendu par le modèle. Afin de supprimer ces instabilités, il faudrait pouvoir utiliser une intensité de l'ordre de grandeur des intensités utilisées précédemment et donc une puissance bien inférieure mais nous avons vu dans le paragraphe 3.6.2 que la concentration en C est proportionnelle à la puissance et qu'il existe donc un seuil en puissance en deçà duquel il est impossible d'avoir précipitation. Remarquons enfin que l'utilisation de ces faibles puissances d'excitation illustre le décalage observé en temps réduit entre les expérimentations à grand rayon de faisceau et celles à petit rayon. La dynamique est plus lente mais aussi plus instable.

Notre système ne nous permet donc pas d'observer correctement le comportement à petit rayon de faisceau. Afin d'illustrer le caractère prédictif de notre modèle, nous pouvons néanmoins utiliser les résultats présents dans la littérature. Ainsi, des expériences de croissance d'un dépôt de tungstène en fonction du temps ont été effectuées par Kullmer³⁰ et Szörényi³¹. Il s'agit d'expériences de déposition photophysique à partir d'un gaz. L'illumination s'effectue avec un laser Kr⁺ continu à $\lambda = 647 \text{ nm}$, avec un rayon de faisceau $a=0,75 \mu\text{m}$ et une puissance qui varie de 84 mW à 178 mW pour les expériences de Szörényi. Les mesures de Kullmer sont obtenues à $\lambda = 680 \text{ nm}$, $P=270 \text{ mW}$ et $a=5\mu\text{m}$. La mise à l'échelle de ces expériences ainsi que l'ajustement par l'équation (4.12) (en considérant une faible absorption) est représentée sur la Figure 4-22.

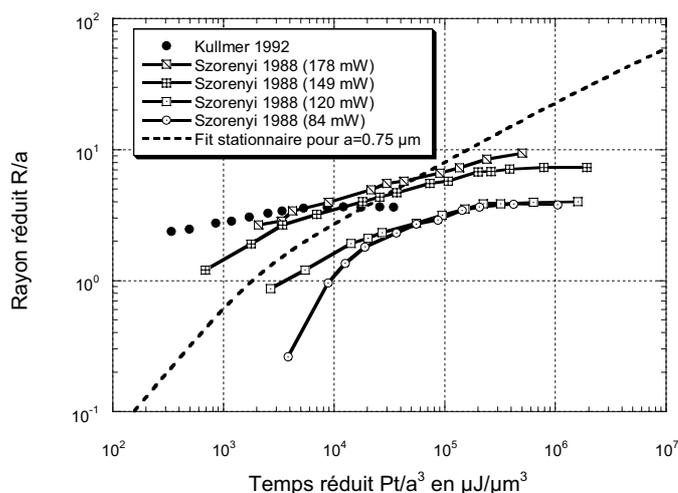


Figure 4-22 : Ajustement des expériences de Kullmer et Szorenyi

On remarque le même comportement que celui que nous avons observé : le taux de croissance mesuré aux temps longs est plus faible que celui prédit. Nous ne sommes donc pas en mesure de conclure sur cet aspect car ces auteurs ne fournissent pas d'images de la croissance des dépôts induits. Par conséquent, il nous est impossible de savoir si une instabilité analogue à celle que nous avons observé a aussi été induite. Deux hypothèses peuvent donc être avancées : soit des instabilités ont aussi été déclenchées par l'onde et auquel cas, notre modèle ne peut s'appliquer, soit c'est notre modèle qui est incomplet dans ce cas de figure.

4.3.5 Evolution de la hauteur du dépôt photoinduit

Le modèle développé précédemment permet non seulement d'obtenir la croissance transverse du dépôt, c'est à dire la variation du rayon en fonction du temps mais aussi d'obtenir la variation de la hauteur. En effet, si nous revenons à la représentation en calotte sphérique, la hauteur du dépôt est reliée au rayon par la formule (4.2). Pour $r=0$, c'est à dire au centre du dépôt, là où la hauteur est

maximale, on a : $h_c = \frac{1 - \cos \theta}{\sin \theta} r_c = f(\theta) r_c$. Ainsi, l'équation d'évolution de la hauteur s'écrit $\frac{d(h_c/a)}{dt} = f(\theta) \frac{d\rho}{dt}$ avec $\frac{d\rho}{dt}$ donné par la formule (4.8). Pour $k_c = 0$ et

$W = \sigma a \gg 2$, on obtient :

$$\frac{dh_c}{dt} = \cos \theta \frac{APf(\theta)}{\sigma a^2} e^{-\left(\frac{h_c}{af(\theta)}\right)^2} \quad (4.21)$$

La modélisation précédente implique donc que les croissances de la hauteur et du rayon suivent des lois identiques ce qui est évident car nous avons supposé que l'angle de contact n'est pas modifié au cours du temps. Cependant la conservation d'une forme sphérique du dépôt en présence d'une onde gaussienne qui s'atténue longitudinalement suppose que la tension de surface est suffisamment importante pour briser la symétrie de l'onde. Si dans le cas de la croissance des buées⁷⁰, une telle hypothèse est non seulement envisageable mais vérifiable, il n'en est pas de même en photodéposition par adsorption, où l'on peut tout simplement imaginer que le dépôt croît par « collage » des molécules de C en rapport avec leur distribution dans le faisceau. Afin d'illustrer ce propos, au lieu de considérer une calotte sphérique, nous supposerons que la forme du dépôt peut être représentée par une

surface S de section cylindrique et de hauteur h . Si nous ne regardons que l'évolution de h au voisinage de l'axe du faisceau, nous obtenons :

$$\frac{dV}{dt} \simeq S \frac{dh}{dt} = J \times S \quad (4.22)$$

et donc :

$$\frac{dh}{dt} = D_c \left(\vec{\nabla} \phi_c \cdot \frac{\vec{z}}{z} \right)_h \quad (4.23)$$

ϕ_c est donné par l'équation (4.6). En supposant $k_c = 0$ et en étudiant l'évolution de la hauteur au centre du dépôt ($R = 0$), on obtient :

$$\frac{dh}{dt} = \frac{AP}{2a} e^{-\sigma h} \int_0^\infty \frac{e^{-\lambda^2/4} \lambda d\lambda}{\lambda + \sigma a} \quad (4.24)$$

En prenant en compte l'absorption du dépôt (voir paragraphe 4.2), cette équation devient :

$$\frac{dh}{dt} = \frac{AP}{2a} e^{-\sigma h} \int_0^\infty \frac{e^{-\lambda^2/4} \lambda d\lambda}{\lambda + \sigma a} \quad (4.25)$$

Si $\sigma a \gg 2$, $\lambda + \sigma a \simeq \sigma a$ et l'équation (4.25) se simplifie en :

$$\frac{dh}{dt} = \frac{AP}{\sigma a^2} e^{-\sigma h} \quad (4.26)$$

dont la solution pour $h(t=0) = 0$ est :

$$h(t) = \frac{1}{\sigma'} \ln \left(\frac{AP\sigma'}{\sigma a^2} t + 1 \right) \quad (4.27)$$

Notons qu'une telle expression a été postulée empiriquement par Peled⁶⁰.

Une illustration de la variation de la hauteur en fonction du temps pour des paramètres équivalents à ceux utilisés au paragraphe 4.3.1 est représentée sur la Figure 4-23 pour le modèle sphérique et pour le modèle cylindrique.

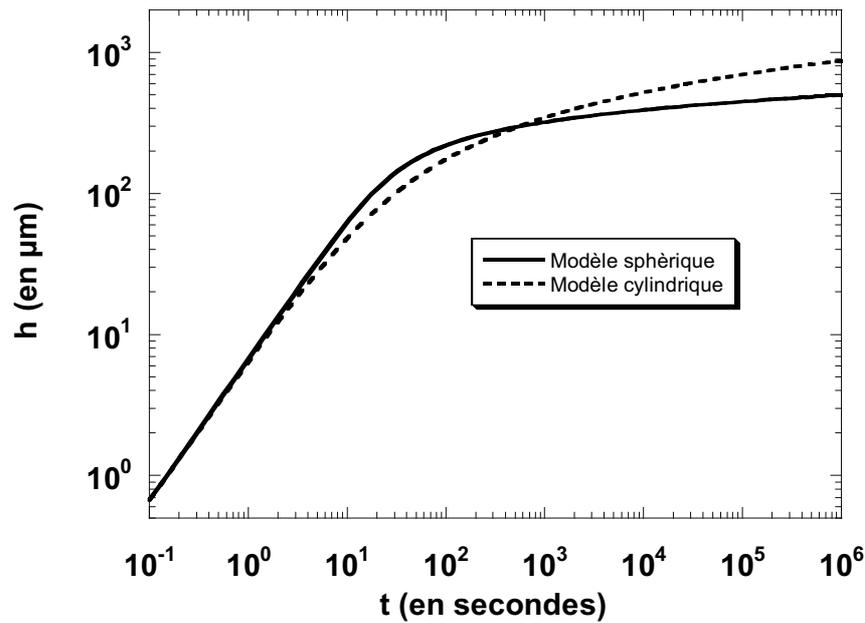


Figure 4-23 : Croissance en hauteur pour le modèle sphérique et pour le modèle cylindrique
 $A/\sigma=10 \mu\text{m}^3/\mu\text{J}$, $\sigma=\sigma'=13.10^{-3} \mu\text{m}^{-1}$, $P=15 \text{ mW}$, $a=150 \mu\text{m}$

Les deux modèles donnent un résultat identique aux temps courts et un taux de croissance plus important aux temps longs pour le modèle cylindrique. Malheureusement, notre dispositif expérimental ne nous permet pas d'accéder à la variation de la hauteur en fonction du temps. Afin de comparer les deux modèles, nous avons néanmoins utilisé les expériences de croissance en hauteur présentes dans la littérature. Les expériences de Weiss³³ ne peuvent pas réellement être utilisées car la source utilisée (fibre UV) est non monochromatique. Parallèlement, les résultats de Baum⁴⁰ se placent sur la partie linéaire de la variation de la hauteur et donc ne peuvent être utilisés pour comparer les deux modèles car ceux-ci donnent le même résultat aux temps courts. Par contre, les mesures de Kulmer³⁰ avec les paramètres décrits dans le paragraphe 4.3.4.2 peuvent être confrontés aux modèles. Un ajustement de ces données par une loi du type $h(t) = \alpha \ln(1 + \beta t)$ et par l'équation (4.21) a été réalisé et le résultat est montré sur la Figure 4-24.

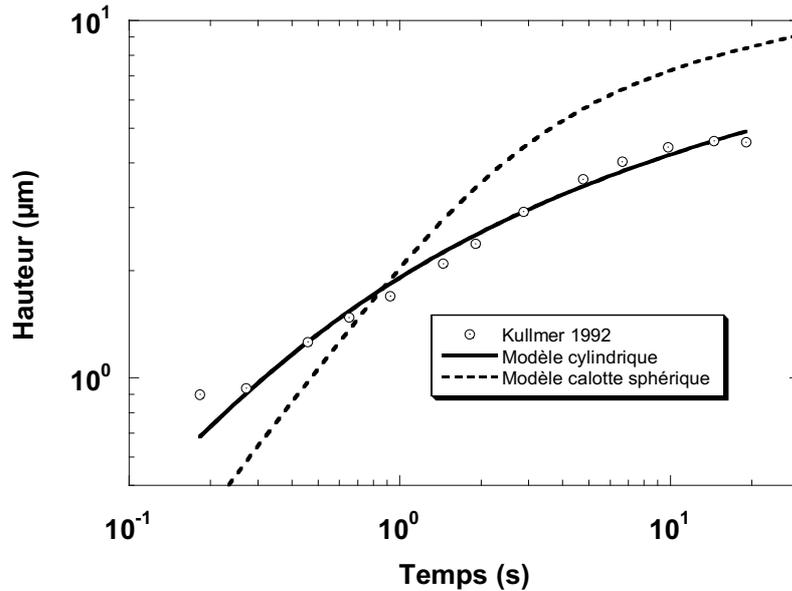


Figure 4-24 : Ajustement des expériences de Kulmer avec un modèle en calotte sphérique et un modèle en cylindre

Le modèle sphérique ne semble donc pas vraiment adapté à ces expériences alors que l'ajustement du modèle cylindrique à l'aide de $h(t) = \alpha \ln(\beta t + 1)$ fournit $\alpha = 1/\sigma' = 1 \mu\text{m}$ et $\beta = AP\sigma'/\sigma a^2 = 4,8 \text{ s}^{-1}$. La première valeur nous donne donc un coefficient d'absorption du dépôt σ' égal à 10^6 m^{-1} ce qui n'est pas du tout aberrant car le coefficient d'absorption du tungstène pur⁷¹ est d'environ $30 \cdot 10^6 \text{ m}^{-1}$. Le dépôt formé par Kulmer n'étant sûrement pas totalement pur et compact, il est normal que nous trouvions une absorption inférieure. La valeur de β , avec $a = 5 \mu\text{m}$ et $P = 270 \text{ mW}$, conduit à $A = (\sigma'/\sigma) 4,4 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{J}$. Nous ne connaissons pas le rapport des absorptions du dépôt de tungstène et du mélange ayant servi à obtenir celui-ci mais nous pouvons tout de même nous rendre compte que A reste du même ordre de grandeur que nos estimations précédentes. Ainsi, même si nous n'avons pu trouver que peu de données dans la littérature, il semble que nos modèles de croissance de photoprécipité offrent des perspectives de prédictibilités importantes. Même si beaucoup de travail reste à réaliser, cet aspect nous semble prometteur du point de vue des applications. L'universalité permettrait en effet d'obtenir une vision très globale des mécanismes et surtout de réduire considérablement le temps d'analyse nécessaire à la mise au point des protocoles expérimentaux système par système.

4.4 Application à l'écriture directe

Une application importante de la photodéposition est l'écriture directe que nous avons déjà illustrée brièvement dans le chapitre 2. L'écriture directe peut être mise à profit en microélectronique pour réaliser des connexions sur un circuit intégré, pour réparer des circuits imprimés ou bien des masques utilisés en photolithographie⁷². La Figure 4-25 montre un exemple de réparation de circuit. Une ligne d'or de 250 μm de long et 15 μm de large a été déposée sur un substrat en polyimide afin de rétablir la connexion.

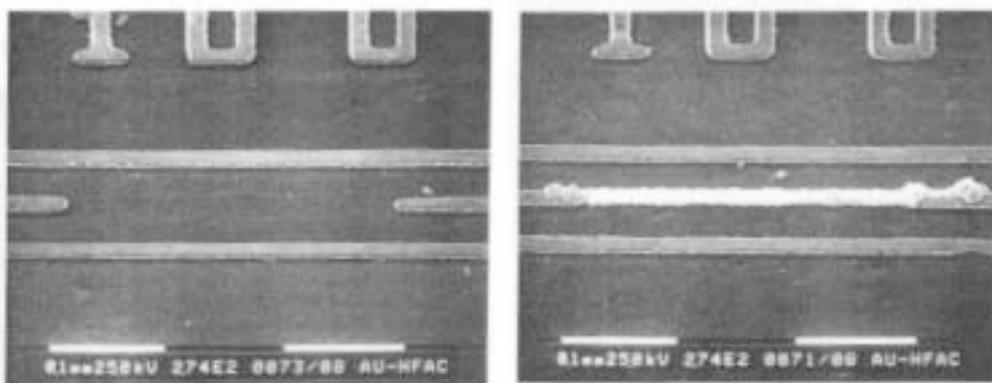


Figure 4-25 : réparation de circuit imprimé (photos provenant de la référence 72)

Afin d'étudier l'application de la photodéposition à l'écriture directe, nous avons tracé des lignes à partir de notre système chimique. Le montage optique utilisé est similaire à celui de la Figure 3-3. La cellule est montée sur des platines de translation permettant un déplacement dans les 3 directions x, y et z grâce des vérins mécaniques à moteur continu reliés à un boîtier de commande et à un ordinateur. Un programme de commande a été réalisé sous Labview et permet le pilotage des platines ainsi que l'acquisition vidéo. Ainsi, nous pouvons programmer le déplacement de la cellule afin de réaliser des structures complexes (voir par exemple l'illustration de la Figure 2-15). L'écriture directe permet de déposer ces structures sur des surfaces planes ou non-planes mais le moyen le plus simple d'étudier le processus consiste à déplacer le substrat perpendiculairement au faisceau laser incident. Ainsi, nous obtenons des lignes dont la taille va varier en fonction des caractéristiques du faisceau et de la vitesse de déplacement. Ceci est illustré en Figure 4-26 pour un échantillon de la solution a à un pH de 0,6.

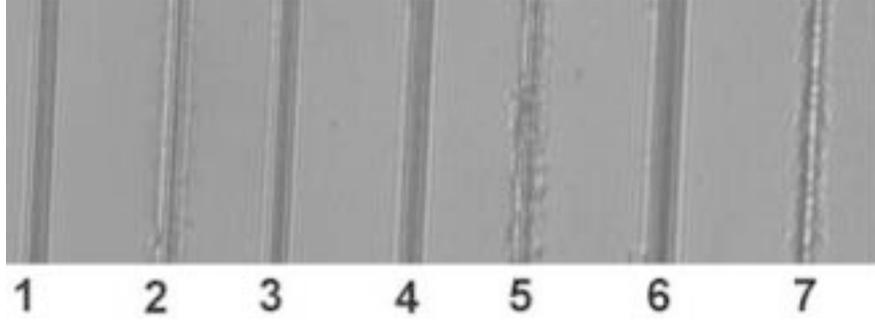


Figure 4-26 : exemples de traits formés par écriture directe
 1 : $P=0,55 \text{ mW}$, $v_{\text{scan}}=5 \text{ }\mu\text{m/s}$, 2 : $P=0,35 \text{ mW}$, $v_{\text{scan}}=2 \text{ }\mu\text{m/s}$
 3 : $P=0,45 \text{ mW}$, $v_{\text{scan}}=2 \text{ }\mu\text{m/s}$, 4 : $P=0,50 \text{ mW}$, $v_{\text{scan}}=2 \text{ }\mu\text{m/s}$
 5 : $P=0,30 \text{ mW}$, $v_{\text{scan}}=1 \text{ }\mu\text{m/s}$, 6 : $P=0,65 \text{ mW}$, $v_{\text{scan}}=2 \text{ }\mu\text{m/s}$
 7 : $P=0,35 \text{ mW}$, $v_{\text{scan}}=50 \text{ }\mu\text{m/s}$

Le col du faisceau utilisé est $a=11 \text{ }\mu\text{m}$, la puissance varie de $0,15 \text{ mW}$ à 1 mW et la vitesse de déplacement de la cellule v_s peut varier de $1 \text{ }\mu\text{m/s}$ à $200 \text{ }\mu\text{m/s}$. Nous nous situons donc dans le cas « petits faisceaux », c'est à dire dans une région où notre modèle ne s'applique pas comme évoqué au paragraphe 4.3.4.2. Toutefois, on peut considérer que la croissance s'effectue sur un temps $t_s = 2a/v_s$ qui définit le temps caractéristique de balayage d'un point donné par le faisceau laser ; cela correspond à un temps $t_s = 0,11 \text{ s}$ à la vitesse la plus rapide et $t_s = 22 \text{ s}$ à la plus lente. Sur cette plage de paramètres, le temps réduit $\tau_s = Pt_s/a^3 = 2P/a^2v_s$ va varier de $\tau_s \approx 0,01 \text{ }\mu\text{J}/\mu\text{m}^3$ à $\tau_s \approx 15 \text{ }\mu\text{J}/\mu\text{m}^3$. Comme on peut le voir sur la Figure 4-20, cet intervalle de temps réduits correspond aux temps courts de la croissance décrits par le modèle général dynamique.

Le rayon réduit de la ligne formée durant le déplacement est donné par $\rho_s = \rho(t = t_s)$ et ρ_s est obtenu en résolvant l'équation (4.10) avec

$$F(t, \lambda) \underset{t \text{ petit}}{\approx} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{D_c t}{a^2}} - W \frac{D_c t}{a^2}, \text{ ce qui donne :} \quad (4.28)$$

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{AP}{a^3} \left(\frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{D_c t}^{1/2} - \sigma D_c t \right) e^{-\rho^2}$$

Nous avons supposé ici que l'angle de mouillage θ est faible. En utilisant $\rho_s = \rho(t = t_s)$ et $\rho(t = 0) = 0$, on peut résoudre cette équation différentielle et on trouve :

$$\frac{\sqrt{\pi}}{2} \text{erf}(\rho_s) = \frac{AP}{a^3} \left(\frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{D_c} \frac{2}{3} t_s^{3/2} - \sigma D_c \frac{t_s^2}{2} \right) \quad (4.29)$$

qui est équivalent à :

$$\text{erf}(\rho_s) = \frac{16\sqrt{2}}{3\pi} \frac{A\sqrt{D_c}}{a^{3/2}} \frac{P}{v_s^{3/2}} - \frac{4}{\sqrt{\pi}} \frac{A\sigma D_c}{a} \frac{P}{v_s^2} \quad (4.30)$$

Le second terme du membre de droite est beaucoup plus faible que le premier terme car $v_s/a \gg D_c\sigma^2$ et on peut donc le négliger. Finalement, on obtient la formule suivante :

$$\text{erf}(\rho_s) = \frac{16\sqrt{2}}{3\pi} \frac{A\sqrt{D_c}}{a^{3/2}} \frac{P}{v_s^{3/2}} \quad (4.31)$$

Les résultats des mesures de la largeur de différents traits en fonction de la puissance utilisé et de la vitesse de déplacement sont représentés en coordonnées réduites sur la Figure 4-27.

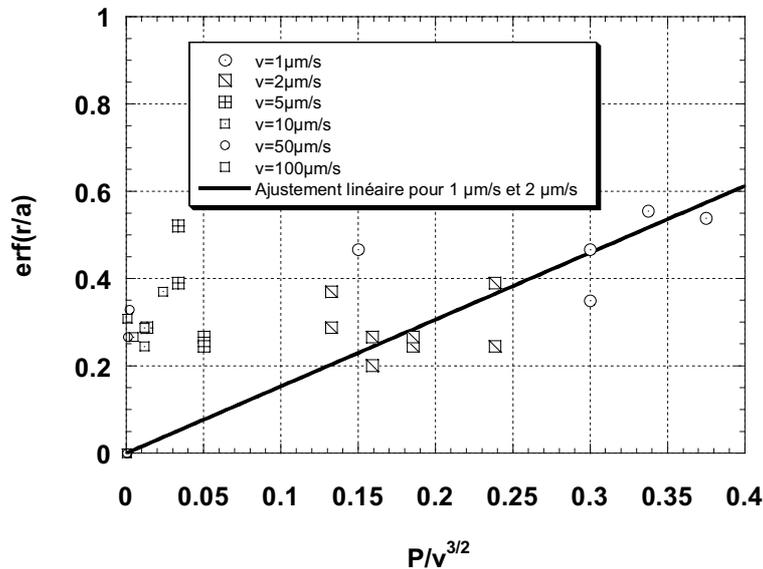


Figure 4-27 : Largeur réduite des traits en fonction du paramètre réduit $P/v^{3/2}$ pour différentes vitesses d'écriture

On voit immédiatement que la formule (4.31) ne semble fonctionner que pour de faibles vitesses de déplacement et encore la dispersion des mesures reste importante. L'ajustement linéaire effectué sur les données de vitesse $v_s = 1 \mu\text{m}/\text{s}$ et

$v_s = 2 \mu\text{m}/\text{s}$ nous donne : $\frac{16\sqrt{2}}{3\pi} \frac{A\sqrt{D_c}}{a^{3/2}} \approx 1,5 \cdot 10^{-6} \text{ m}^{3/2} / \text{Ws}^{3/2}$. Dans le paragraphe

4.3.4.1, nous avons estimé la valeur de A et nous avons trouvé $A = 1,65 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{J}$.

Une telle valeur donne $\frac{16\sqrt{2}}{3\pi} \frac{A\sqrt{D_c}}{a^{3/2}} \approx 7,5 \cdot 10^{-7} \text{ m}^{3/2} / \text{Ws}^{3/2}$. Comme on peut le voir, cette

valeur est cohérente avec celle trouvée précédemment (l'erreur est d'un facteur 2 ce qui, en fait, n'est pas énorme étant données les incertitudes expérimentales).

Pour $v_s \geq 5 \mu\text{m/s}$, les résultats ne correspondent absolument pas à la formule (4.31) mais cela semble provenir principalement de nos mesures. En effet, si on regarde la Figure 4-26, on peut voir que pour 50 $\mu\text{m/s}$ (trait 7), au lieu d'avoir des bords de trait bien délimités, on a une frontière mal définie dont la partie centrale est blanche. Cet effet provient de l'imagerie qui n'est pas assez précise et qui ne nous permet pas de mesurer correctement des traits inférieurs à 2 μm . Pour vérifier le comportement à grande vitesse de déplacement, il faudrait pouvoir mesurer des traits plus gros et, donc, mettre une puissance supérieure dans la cellule. Malheureusement, au delà des puissances utilisées, un échauffement trop important se produit et des bulles apparaissent, rendant impossible le contrôle de la photodéposition.

4.5 Instabilités et formations de structures

Durant nos expériences, dans des conditions expérimentales particulières, nous avons pu observer certains effets typiques d'instabilités. D'un point de vue scientifique, l'analyse des instabilités apporte des informations fondamentales sur l'interaction laser-matière tandis que d'un point de vue technologique, la plupart des applications nécessitent leur suppression.

4.5.1 Instabilités en écriture directe

En écriture directe, pour de grandes vitesses de déplacement, le trait obtenu devient non uniforme comme on peut le voir sur la Figure 4-28.



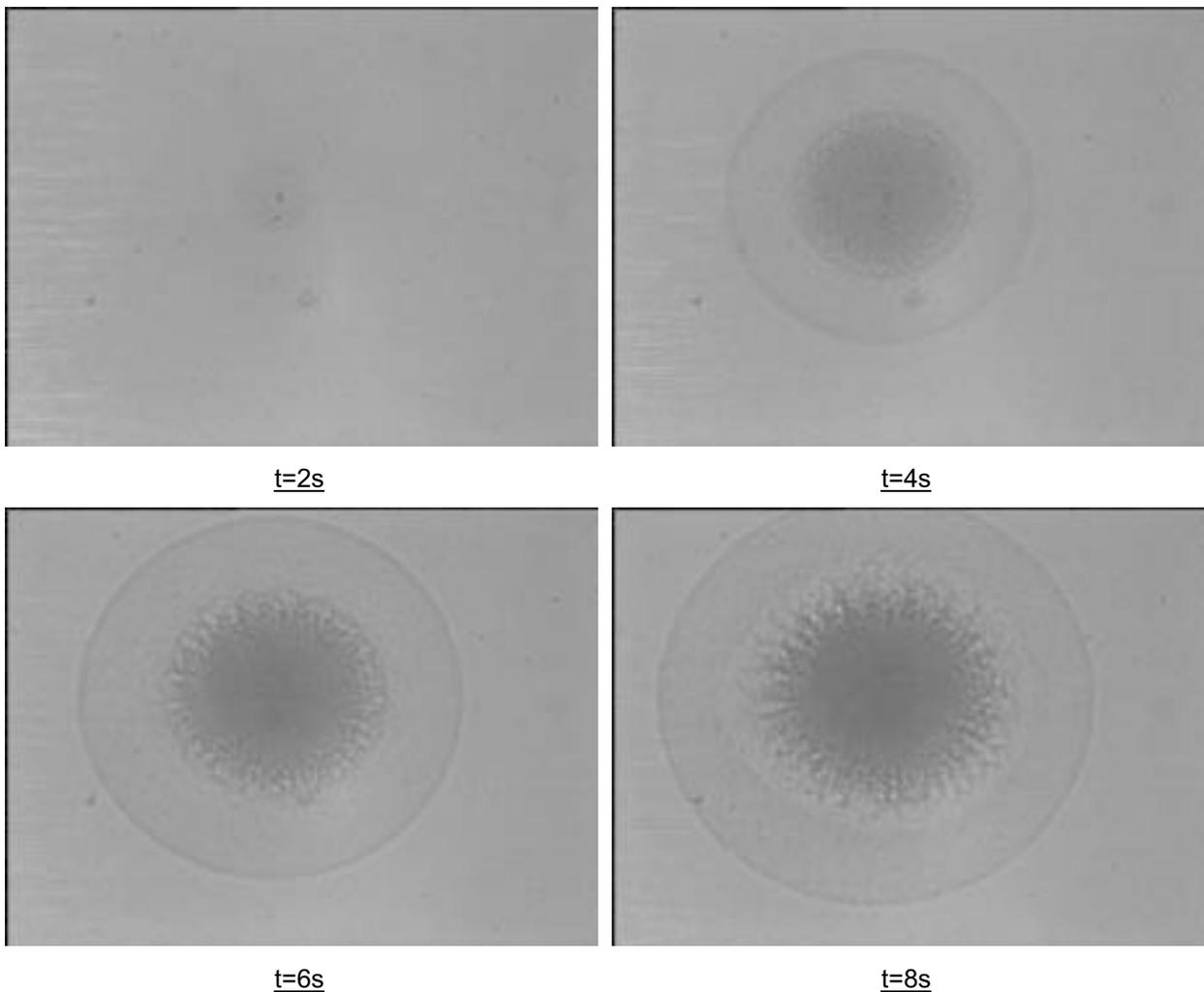
Figure 4-28 : Instabilité en écriture directe ($v=50 \mu\text{m/s}$, $P=0,8 \text{ mW}$)

Cette instabilité provient de la trop grande vitesse de déplacement qui empêche le système de se réorganiser. L'état de surface du substrat n'étant pas homogène,

certaines zones vont se développer plus vite que d'autres. On obtient ainsi une image relativement direct de la nucléation hétérogène sur la surface.

4.5.2 Instabilités hydrodynamiques

En Figure 4-29, l'allure de la croissance du dépôt à très forte puissance (environ 500 mW) est illustrée. On voit clairement à partir de $t=4s$ et jusqu'à $t=12s$, l'apparition d'anneaux (jusqu'à 4) qui vont ensuite se déformer. Le dépôt central développe des filaments relativement bien marqués mais à $t=20s$, l'échauffement est tel que le dépôt « explose » et le Cr^{3+} se répand dans toute la cellule.



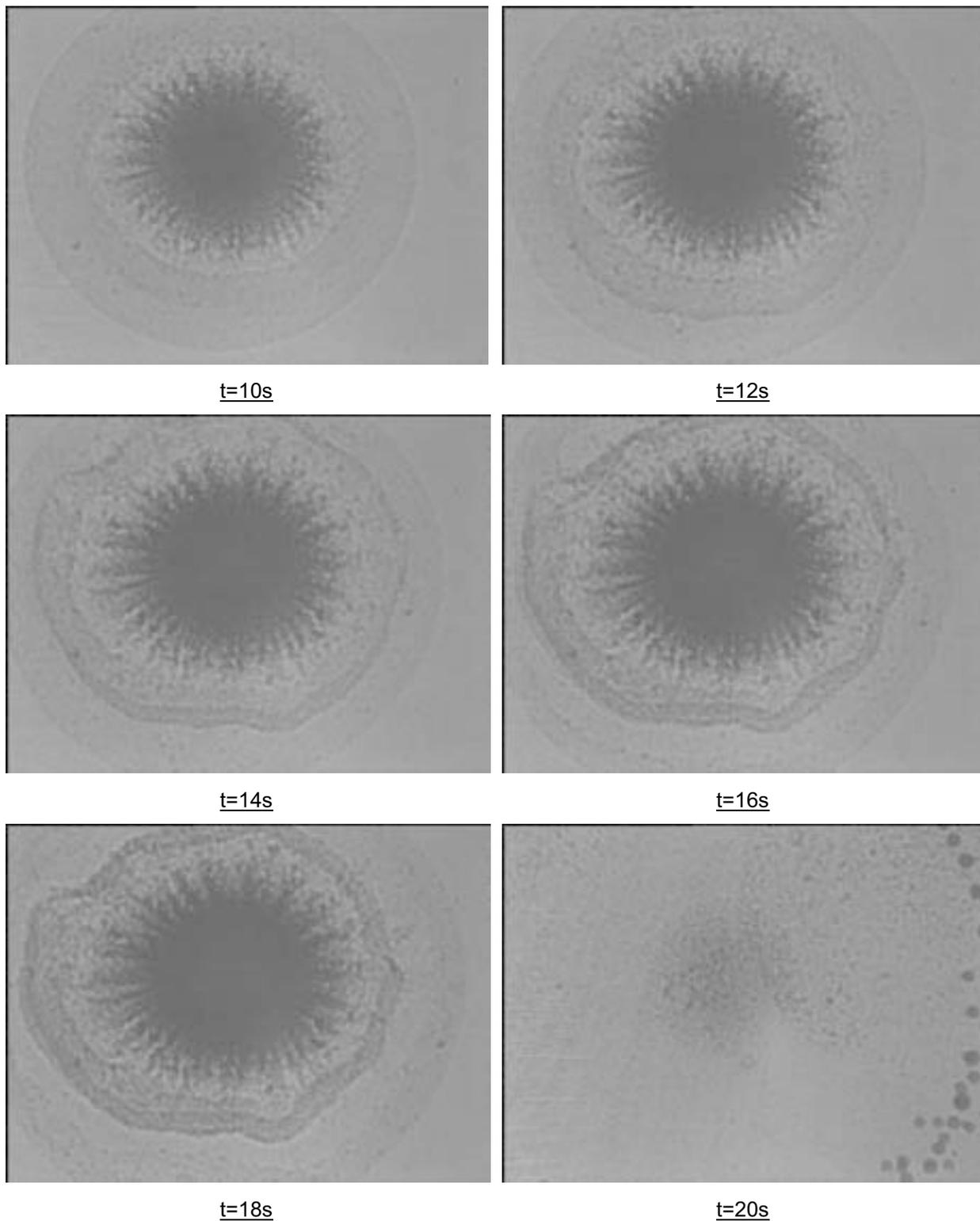


Figure 4-29 : croissance d'un dépôt à très forte puissance et apparitions d'instabilités

Les anneaux obtenus correspondent à une « onde de densité » qui est clairement visible sur les Figure 4-30 et Figure 4-31.

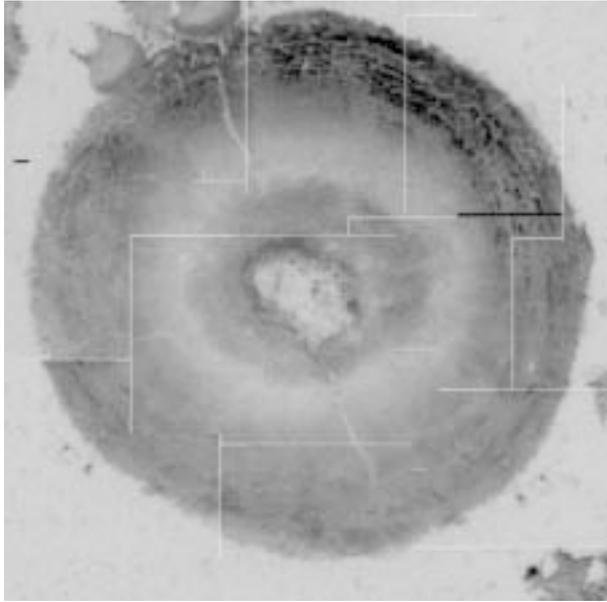


Figure 4-30 : dépôt cellule fermée

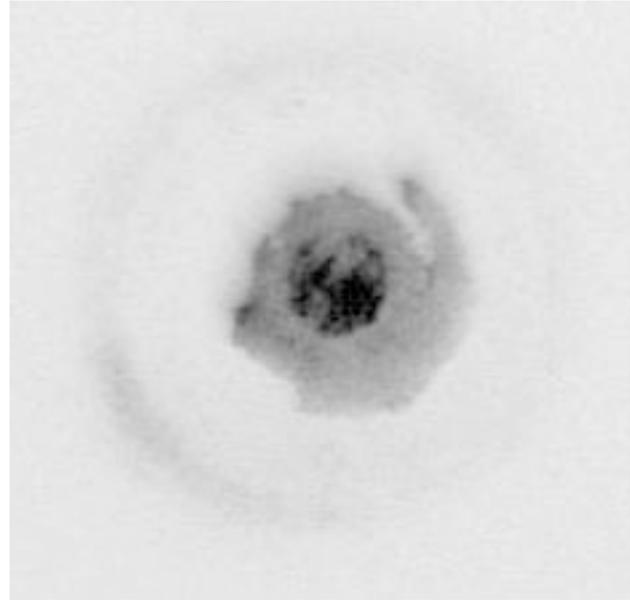


Figure 4-31 : dépôt après rincage

L'apparition de filaments semble être une structure en « étoile » similaire à celle obtenue en gravure induite par laser¹⁶. La formation d'étoiles (instabilité modulationnelle) y est probablement due aux contraintes due au chauffage induit par le laser. Un exemple d'une telle structure est représenté sur la Figure 4-32.

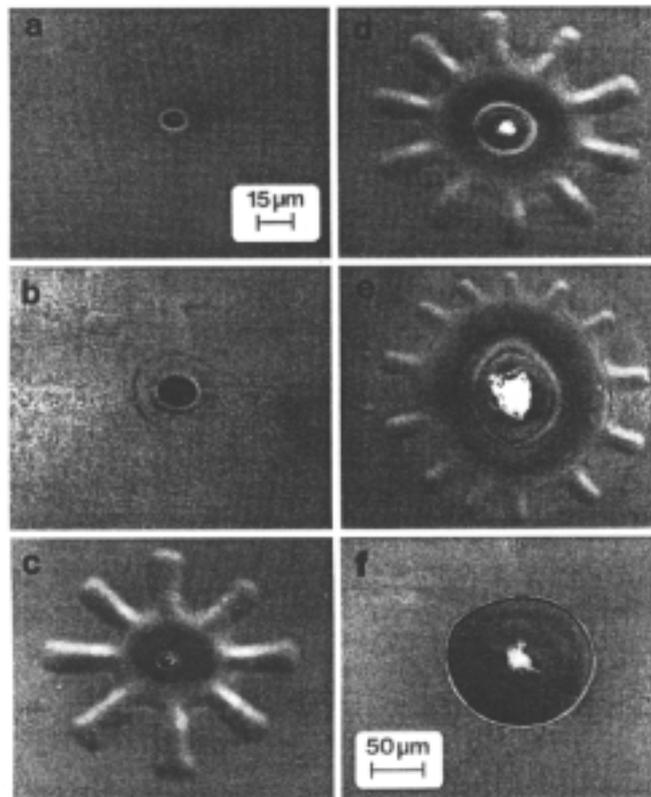


Figure 4-32 : Etoiles formées dans un film de molybdène⁷³ durant une gravure induite par un laser Ar^+ continu dans une atmosphère de Cl_2 (488 nm, $a=6 \mu m$)
 a) P=10 mW b) P=20 mW c) P=50 mW d) 100 mW e) 150 mW f) 500 mW

On voit clairement sur ces images que la formation d'étoiles dépend fortement de la puissance appliquée. Lorsque celle-ci augmente, le nombre de branches augmente alors que leur longueur diminue. Dans notre cas, on peut voir que la longueur des branches augmente en fonction du temps. La modélisation semble relativement complexe car un système de trois équations non-linéaires couplées (concentration, température, advection) doit être résolu. Mais dans un premier temps, une étude systématique en puissance est nécessaire afin de préciser les conditions d'apparitions de ces instabilités. Nous n'aborderons pas cet aspect car il dépasse largement le cadre des études que nous nous sommes imposées. Il n'en demeure pas moins vrai qu'une analyse de ces instabilités modulationnelles mériterait d'être développée car elles semblent fournir un nouvel exemple de mécanisme conduisant à de la digitation à grand rapport d'aspect⁷⁴.

5 Croissance longitudinale du dépôt

Les réseaux de diffraction sont des composants de plus en plus importants en optique intégrée⁷⁵. Pour développer de tels systèmes, les méthodes holographiques ou les masques de phase utilisant des sources lasers cohérentes ainsi que la photolithographie ont été largement employées⁷⁶. Plus récemment, une approche différente, utilisant les séparations de phases induites thermiquement dans les mélanges liquides, a permis de réaliser des réseaux permanents dans des films PDLC (polymer-dispersed-liquid-crystal) résultant de la photopolymérisation d'émulsions nématiques⁷⁷. Comme nous l'avons vu dans le chapitre 2, la photodéposition permet d'obtenir de tels réseaux de diffraction en faisant interférer deux faisceaux lasers cohérents (ondes pompes) dans le mélange photosensible. Un réseau induit se construit alors sur la modulation spatiale périodique d'intensité. La croissance du réseau induit se traduit par l'apparition successive d'ordres de plus en plus élevés. Une fois l'expérience terminée, l'évaporation de la solution restante permet, sans révélateur, de conserver le réseau sur le substrat et donc de l'utiliser comme élément diffractant autonome. Cette structure est totalement modulable puisqu'il est aisé de faire varier le pas (en modifiant l'interfrange), le nombre d'ordres souhaités (en interrompant l'excitation) et la hauteur de la modulation (en faisant varier l'intensité des ondes pompes).

L'intérêt de la réalisation de réseaux de diffraction ne réside pas seulement dans cet aspect. En effet, depuis une vingtaine d'années, les mélanges d'ondes se sont avérés être des méthodes très puissantes pour l'étude des propriétés de transport de grandeurs thermodynamiques dans des milieux très différents tels que des liquides ou des solides^{78, 79}, des mélanges binaires⁸⁰, des solutions de polymères⁸¹ ou encore des fluides magnétiques⁸² ainsi que pour la caractérisation de propriétés non-linéaires de mélanges liquides⁸³ ou bien encore de réactions photochimiques⁸⁴. Une expérience de réseau induit a également permis de suivre la cinétique aux temps courts d'une séparation de phase dans des mélanges liquides⁸⁵. Dans ce chapitre, nous allons étendre la théorie de croissance d'un dépôt développée au chapitre 4 au

cas d'un réseau sinusoïdal d'intensité afin de retrouver le comportement de l'évolution de la figure de diffraction au cours du temps.

5.1 Réalisation de réseaux holographiques

5.1.1 Description de l'expérience et du traitement de la figure de diffraction

Le schéma de l'expérience est représenté sur la Figure 5-1. Les ondes pompes \vec{E}_1 et \vec{E}_2 sont supposées monochromatiques et de même fréquence ω .

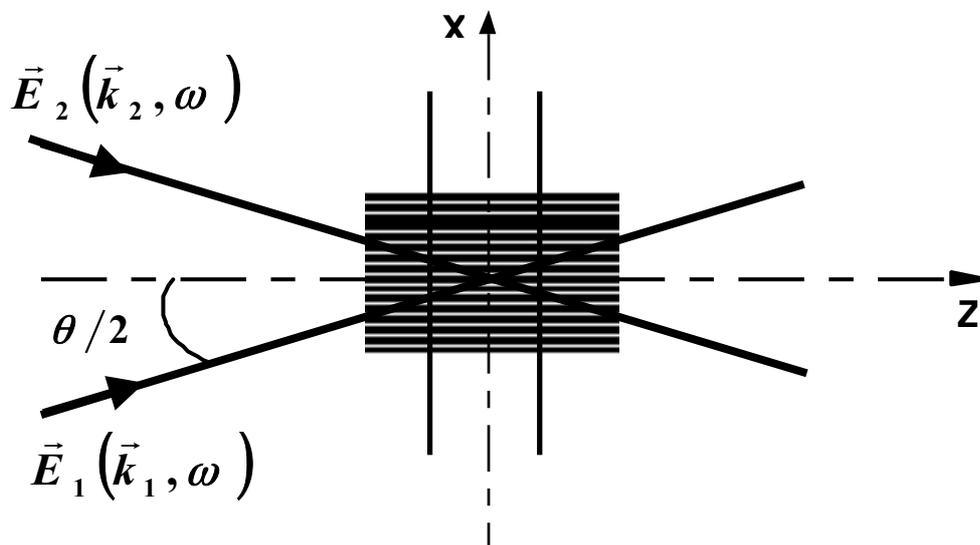


Figure 5-1 : Interférence de deux ondes

Afin de simplifier notre analyse, nous considérons des ondes planes de la forme :

$$E_{n=1,2} = \frac{1}{2} \left(E_{n=1,2}^0 e^{i(\omega t - k_{n=1,2} r)} + E_{n=1,2}^{0*} e^{-i(\omega t - k_{n=1,2} r)} \right) \quad (5.1)$$

$E_{n=1,2}^0$ sont les amplitudes lentement variables des différents champs et sont fonctions de z (l'axe Oz est la bissectrice de l'angle formé par les deux ondes pompes).

En supposant $|\vec{E}_1| = |\vec{E}_2| = |\vec{E}|$, la modulation d'intensité due aux interférences de \vec{E}_1 et \vec{E}_2 s'écrit alors :

$$I = nc\epsilon_0 |\vec{E}|^2 [1 + \cos(\vec{q} \cdot \vec{r})] \quad (5.2)$$

où $\vec{q} = \vec{k}_2 - \vec{k}_1$ et $|\vec{q}| = \frac{4\pi n}{\lambda_0} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$, c est la vitesse de la lumière dans le vide, n est

l'indice du milieu, λ_0 la longueur d'onde des ondes pompes dans le vide et θ l'angle de leurs vecteurs d'ondes.

Ainsi, le champ d'interférence est caractérisé dans le milieu par un réseau de pas $\Lambda = 2\pi/q$ soit :

$$\Lambda = \frac{\lambda_0}{2n \sin(\theta/2)} \quad (5.3)$$

On peut noter que l'effet de gradient longitudinal est négligeable dans notre cas car la zone d'interférence s'étend sur une longueur d'environ 1,5 mm alors que la cellule a une épaisseur d'environ 100 μm .

Afin d'obtenir le réseau d'intensité, nous avons utilisé la configuration expérimentale de la Figure 5-2.

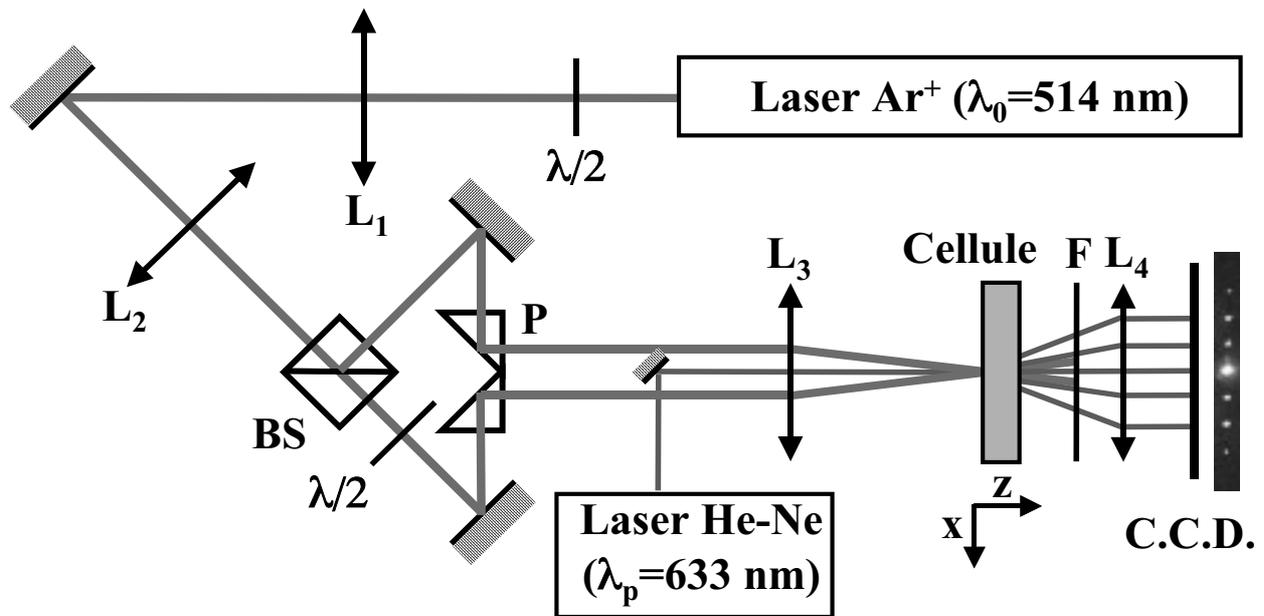


Figure 5-2 : configuration optique de l'expérience de réseaux induits

Le système réalisé permet de créer un col au point d'intersection des deux faisceaux laser dans l'échantillon. Pour cela, l'onde issue du laser Ar^+ est focalisée à l'aide d'une lentille L_1 de focale f_1 créant un col a_1 . Le système de deux lentilles L_2 et L_3 de focales respectives f_2 et f_3 séparées d'une distance $f_2 + f_3$ image a_1 et crée un col $a_3 = \frac{f_3}{f_2} a_1$. Le cube placé après a_2 sépare le faisceau incident en deux

faisceaux polarisés perpendiculairement. La lame $\lambda/2$ placée à la sortie du laser est réglée de manière à avoir une puissance égale sur les deux bras à la sortie du cube. Une seconde lame $\lambda/2$ est placée sur un des deux faisceaux de manière à ce que ceux-ci aient la même polarisation et puissent donc interférer dans l'échantillon. Le système P est constitué de deux prismes permettant de rendre parallèles les deux faisceaux ; la lentille L_3 permet de les faire se croiser dans l'échantillon au niveau du col a_3 . Le principal intérêt de ce système de deux prismes est que ceux-ci sont montés sur une platine de translation permettant de faire varier l'écartement entre les deux faisceaux et donc l'angle d'incidence des deux ondes pompes. Ainsi, nous pouvons faire varier l'interfrange du réseau d'intensité sans modifier le montage optique. Par contre, pour faire varier la taille du faisceau, il faut changer les lentilles L_2 et L_3 .

Des exemples de réseaux induits ont déjà été montré précédemment (Figure 2-20, Figure 2-21 et Figure 3-13 à Figure 3-23). Ceux-ci sont analysés par un faisceau (onde sonde) issu d'un laser He-Ne. Celui-ci a l'avantage d'être peu absorbé par la solution photosensible (Figure 3-1) et donc de ne pas influencer la photodéposition. De plus, son diamètre au croisement des faisceaux pompes est inférieur à a_3 de manière à ne sonder que la partie centrale du réseau induit. La figure de diffraction obtenue à la sortie de l'échantillon est filmée par une caméra CCD (un filtre orange permet d'éliminer la figure d'auto-diffraction provenant du laser Ar^+). La croissance se traduit par l'apparition successive d'ordres de plus en plus élevés. Toutefois comme le rapport des amplitudes d'un ordre à l'ordre suivant est d'environ un facteur 10, et que nous pouvons observer jusqu'à 6 ou 7 ordres de diffraction, la dynamique de la caméra et de la carte d'acquisition (8 bits donc 256 niveaux de gris) n'est pas suffisante pour les acquérir tous en même temps. Nous avons donc du intercaler des filtres entre l'écran et la caméra placés de telle manière que les intensités des différents ordres soient atténuées différemment et que la figure de diffraction complète puisse être acquise sans saturation. L'influence des différents filtres est ensuite prise en compte lors du traitement de l'image sous Matlab.

5.1.2 Evolution temporelle de la figure de diffraction

Comme nous l'avons déjà souligné à plusieurs reprises, la croissance du réseau se traduit par une évolution temporelle de la figure de diffraction. Suivre cette

évolution est, bien entendu, primordial pour les applications en stockage de données ou en optique diffractive. En effet, la caractérisation d'un hologramme s'effectue principalement en considérant l'efficacité de diffraction définie par $\zeta = I_d/I_i$ où I_d est l'intensité diffractée au premier ordre et I_i l'intensité incidente. Celle-ci dépend des différents paramètres optiques utilisés dans une expérience (longueur d'onde, pas du réseau, puissance et temps d'exposition). Ainsi, les différents auteurs s'intéressant à la caractérisation ou à l'amélioration des performances d'un réseau holographique se préoccupent tous de l'évolution temporelle de l'efficacité de diffraction ou du profil spatial du réseau (ce qui revient au même) et ceci que le réseau soit induit dans un verre photochromique⁸⁶, un cristal photoréfractif⁸⁷, une gélatine dichromatée⁸⁸, un film PDLC⁸⁹ ou même à une interface liquide\verre sous la forme de microbulles induites par le champ laser⁹⁰. Quelques études de réalisation de réseaux de diffraction par photodéposition ont aussi été effectuées^{91, 92, 93, 94} mais dans ces articles l'étude des réseaux induits se limitait à l'ordre 1 de diffraction. Ceci revient à approximer le réseau déposé par une forme sinusoïdale or, comme on peut le voir en AFM (Figure 3-21), la croissance de la modulation peut conduire à une forme plus complexe. Toujours dans le but de caractériser la croissance dans un processus de photodéposition, nous avons donc utilisé notre système de composition suivante: [K₂CrO₄]=9%, [éthanol]=8%, [acide chlorhydrique]=10% (solution a du Tableau 3-3 avec un pH=0,6).

Un exemple de morphologie de réseau induit au seuil d'apparition des trois premiers ordres est illustré en Figure 5-3.

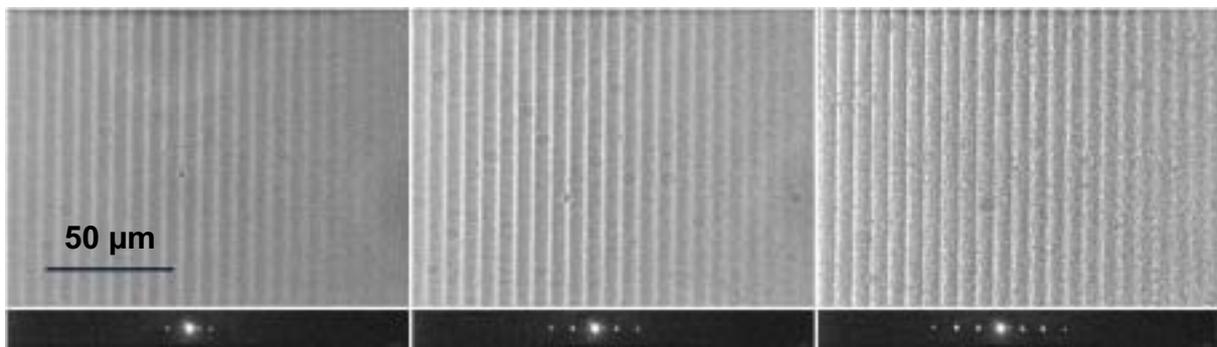


Figure 5-3 : Evolution de la morphologie d'un réseau induit lors de l'apparition des trois premiers ordres de diffraction du laser He-Ne. $a=156 \mu\text{m}$, $P=35 \text{ mW}$, $\Lambda=6 \mu\text{m}$

A l'échelle du micromètre, la structuration est homogène et d'une très grande régularité. Les pertes par diffusion sont donc considérablement réduites. L'évolution

temporelle de la figure de diffraction d'un tel réseau est représentée en Figure 5-4.

Les efficacités de diffraction ξ_n sont définies par :

$$\xi_n = (I_n + I_{-n}) / I_i \quad (5.4)$$

où I_n représente l'intensité de l'ordre n et I_i est l'intensité incidente de l'onde sonde.

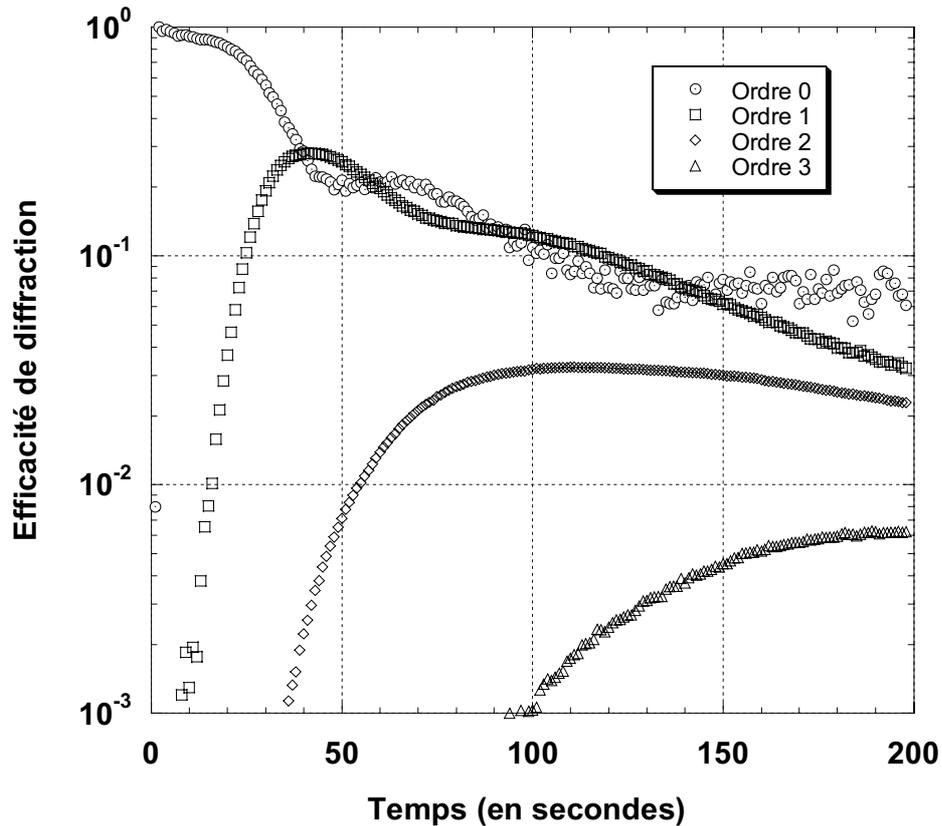


Figure 5-4 : Evolution temporelle des efficacités de diffraction
 $a=156 \mu\text{m}$, $P=35 \text{ mW}$, $\Lambda= 5 \mu\text{m}$

Comme on peut le voir, les différents ordres de diffraction apparaissent les uns après les autres. L'intensité de l'ordre zéro décroît en conséquence de la répartition de l'intensité totale sur les différents ordres mais également de pertes par diffusion et absorption. Aux environs de 40s, l'intensité de l'ordre 1 décroît également pour les mêmes raisons que pour l'ordre zéro de diffraction. Nous avons réalisé plusieurs expériences de croissance de réseaux induits en faisant varier la puissance incidente et l'interfrange Λ . Toutefois, nous présenterons ces résultats après avoir étendu le modèle développé au chapitre précédent au cas d'une répartition sinusoïdale d'intensité. Ceci nous permettra de mieux appréhender le comportement des réseaux induits.

5.2 Croissance de réseaux induits

5.2.1 Concentration induite par un réseau sinusoïdal d'intensité

D'une façon analogue à celle décrite en chapitres 3 et 4, nous devons donc résoudre l'équation d'évolution de la concentration suivante :

$$\frac{\partial \phi_C(x, z, t)}{\partial t} = D_C \nabla^2 \phi_C(x, z, t) - k_C \phi_C(x, z, t) + AI(x, z, t) \quad (5.5)$$

où, maintenant, $I(x, z) = \frac{P}{\pi a^2} (1 + \cos qx) e^{-\sigma z}$. En coordonnées réduites, on obtient :

$$\frac{\partial \phi_C(X, Z, t)}{\partial t} = \frac{D_C}{a^2} \left(\frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z^2} \right) \phi_C(X, Z, t) - k_C \phi_C(X, Z, t) + \frac{AP}{a^2} (1 + \cos qaX) e^{-Z} \quad (5.6)$$

En appliquant une transformation de Laplace temporelle (équation (3.26)) et une transformation de Fourier spatiale définie par $\tilde{\phi}(X) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \phi(\lambda) e^{-i\lambda X} d\lambda$, on obtient :

$$\phi_C(\lambda, Z, s) = \frac{AP}{D_C} e^{-Z} \frac{f(\lambda)}{s \left[\lambda^2 - \left(W^2 - \frac{(k_C + s)a^2}{D_C} \right) \right]} \quad (5.7)$$

$$\text{avec : } f(\lambda) = \int (1 + \cos qaX) e^{i\lambda X} dX = 2\pi \left[\delta(\lambda) + \frac{1}{2} \delta(\lambda - qa) + \frac{1}{2} \delta(\lambda + qa) \right] \quad (5.8)$$

$\delta(x - x_0)$ est la fonction de Dirac centrée sur $x = x_0$ et $f(\lambda)$ représente l'excitation dans l'espace de Fourier, c'est à dire une excitation localisée en $\lambda = 0$ qui représente la contribution des ondes pompes elles mêmes tandis que celles placées en $\lambda = +qa$ et $\lambda = -qa$ décrivent la modulation de la figure d'interférence. On peut d'ailleurs noter que la représentation en fonction de Dirac provient de l'assimilation des ondes pompes à des ondes planes. En effet, si nous avons pris en compte la nature gaussienne des ondes pompes, nous aurions obtenu la représentation de la Figure 5-5 (trait plein) qui correspond à des distributions gaussiennes d'intensité centrées sur les modes $\lambda = 0$ et $\lambda = \pm qa$ et dont les contributions ont la même amplitude dans le milieu⁶⁴. Toutefois, dans nos expériences, nous avons choisi $a/\Lambda > 10$ (plus particulièrement $qa \approx 200$) ; les distributions gaussiennes tendent alors vers des distributions de Dirac et donc l'approximation en ondes planes est parfaitement justifiée au centre du champ d'interférence.

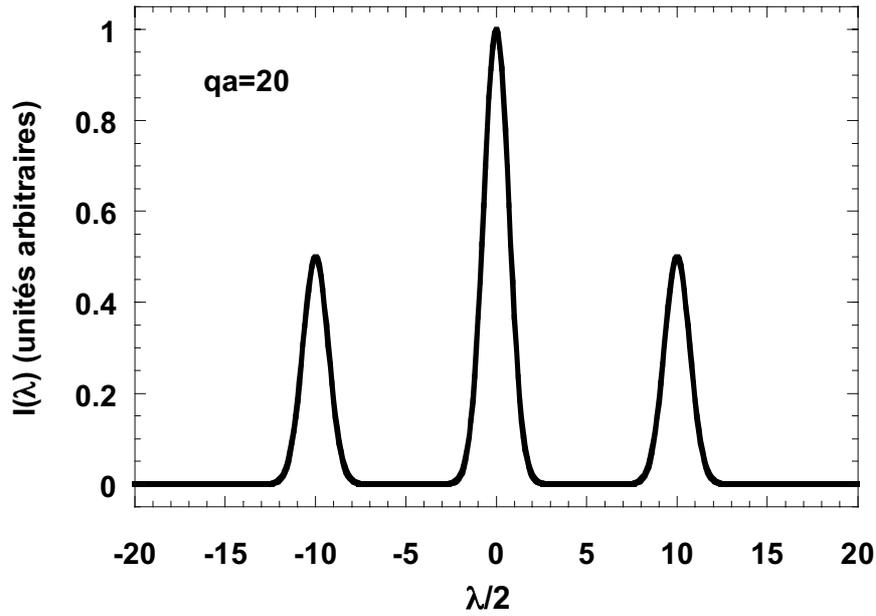


Figure 5-5 : Représentation de Fourier de l'excitation induite par deux ondes pompes gaussiennes interférant pour $qa=20$

La transformation de Fourier inverse de l'équation (5.7) donne la solution particulière suivante :

$$\tilde{\phi}_c(X, Z, s) = \frac{1}{2\pi} \frac{AP}{D_c} e^{-ZW} \int \frac{f(\lambda) e^{-i\lambda X} d\lambda}{s \left[\lambda^2 - \left(W^2 - \frac{a^2}{D_c} (k_c + s) \right) \right]} \quad (5.9)$$

La solution générale de l'équation homogène associée à l'équation (5.6) s'écrit :

$$\tilde{\phi}_c(X, Z, s) = \frac{1}{2\pi} \int \frac{\left[G(\lambda, s) e^{-Z \sqrt{\lambda^2 + \frac{a^2}{D_c} (k_c + s)}} + H(\lambda, s) e^{Z \sqrt{\lambda^2 + \frac{a^2}{D_c} (k_c + s)}} \right] e^{-i\lambda X} d\lambda}{\lambda^2 - \left(W^2 - \frac{a^2}{D_c} (k_c + s) \right)} \quad (5.10)$$

Comme $\tilde{\phi}_c$ doit rester finie pour $Z \rightarrow \infty$ on en déduit $H(\lambda, s) = 0$. De plus, le flux de concentration sur la paroi d'entrée de la cellule doit rester nul ($\left. \frac{\partial \phi_c}{\partial Z} \right|_{Z=0} = 0$). Ceci

permet d'en déduire $G(\lambda, s)$ à partir des équations (5.9) et (5.10). Nous obtenons :

$$G(\lambda, s) = - \frac{APW}{sD_c} \frac{f(\lambda)}{\sqrt{\lambda^2 + \frac{a^2}{D_c} (k_c + s)}} \quad (5.11)$$

$$\text{et } \phi_c(X, Z, s) = \frac{1}{2\pi} \frac{AP}{D_c} \frac{1}{s} \int \frac{e^{-i\lambda X} f(\lambda) d\lambda}{\lambda^2 - \left(W^2 - \frac{a^2(k_c + s)}{D_c} \right)} \left[e^{-ZW} - \frac{W e^{-Z \sqrt{\lambda^2 + \frac{a^2(k_c + s)}{D_c}}}}{\sqrt{\lambda^2 + \frac{a^2(k_c + s)}{D_c}}} \right] \quad (5.12)$$

En $Z = 0$, et pour $k_c = 0$, on a :

$$\phi_c(X, Z = 0, s) = \frac{1}{2\pi} \frac{AP}{D_c} \frac{1}{s} \int \frac{e^{-i\lambda X} f(\lambda) d\lambda}{\sqrt{\lambda^2 + \frac{a^2 s}{D_c}} \left(W + \sqrt{\lambda^2 + \frac{a^2 s}{D_c}} \right)} \quad (5.13)$$

Nous devons calculer la transformation de Laplace inverse de cette équation. Pour cela, on pose $\xi = \lambda^2 + \frac{a^2 s}{D_c}$ et $g(\xi) = \frac{a^2}{D_c} \frac{1}{W^2 - \lambda^2} \frac{W^2 - \lambda^2}{\sqrt{\xi} (\xi - \lambda^2) (\sqrt{\xi} + W)}$. La

transformation inverse de $\frac{b^2 - a^2}{\sqrt{s} (s - a^2) (\sqrt{s} + b)}$ est $e^{a^2 t} \left[\frac{b}{a} \operatorname{erf}(a\sqrt{t}) - 1 \right] + e^{b^2 t} \operatorname{erfc}(b\sqrt{t})$.

On en déduit ainsi :

$$\phi_c(X, Z = 0, t) = \frac{1}{2\pi} \frac{AP}{D_c} \int \frac{\left[\frac{W}{\lambda} \operatorname{erf}\left(\lambda \sqrt{\frac{D_c t}{a^2}}\right) - 1 + e^{\frac{(W^2 - \lambda^2) D_c t}{a^2}} \operatorname{erfc}\sqrt{D_c \sigma^2 t} \right] e^{-i\lambda X} f(\lambda) d\lambda}{W^2 - \lambda^2} \quad (5.14)$$

A ce stade, nous pouvons discuter de la non localité du processus de photoréaction (voir la fin du paragraphe 3.6.2). A l'état stationnaire,

$\phi_c(X, Z = 0) \sim \int \frac{e^{-i\lambda X} f(\lambda) d\lambda}{\lambda(\lambda + W)}$. Ainsi, le mode $\lambda = 0$ excité dans le milieu conduit à un

comportement divergent de la concentration aux temps longs. Ceci est typique d'un effet non local⁶⁴. La distribution de vecteurs d'onde centrée autour de $\lambda = 0$ finit toujours par dominer considérablement celle des modes forcés $\lambda \neq 0$. La Figure 5-6 illustre ceci en comparant $f(\lambda)$ et $f(\lambda)/\lambda(\lambda + W)$ pour $W = 1$. Ceci signifie qu'aux temps longs l'influence de la forme gaussienne des ondes pompes devient prépondérante sur la modulation sinusoïdale et le réseau de concentration finit par se « brouiller ».

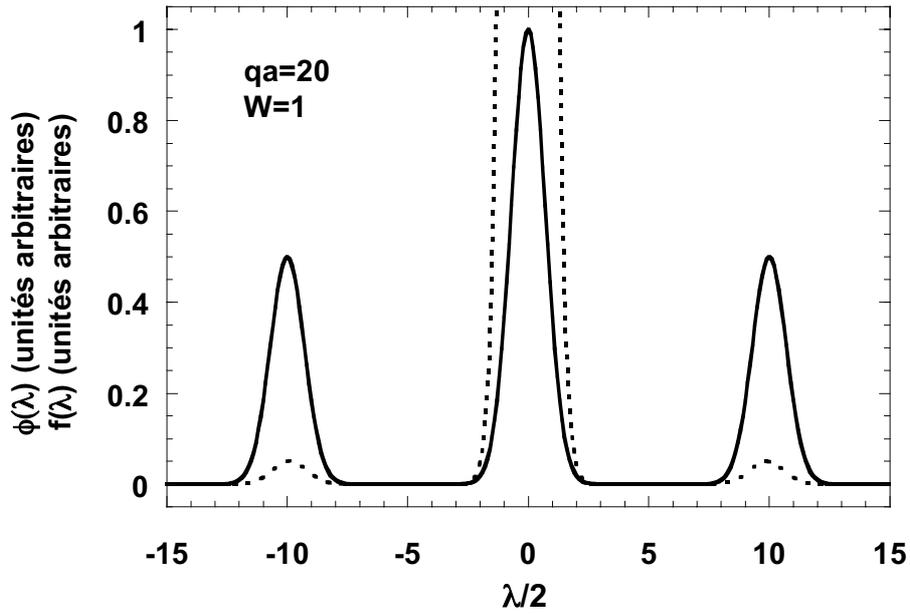


Figure 5-6 : Représentation de Fourier de l'effet non local de la photoréaction

Dans le cas d'ondes planes, l'équation (5.14) se résout facilement et on obtient :

$$\phi_c(x, z=0, t) = \frac{AP}{D_c \sigma^2 a^2} \left[\sqrt{\frac{4D_c \sigma^2 t}{\pi}} - 1 + e^{\sigma^2 D_c t} \operatorname{erfc} \sqrt{D_c \sigma^2 t} \right] + \frac{\cos qx}{\sigma^2 - q^2} \frac{2AP}{a^2 D_c} \left[\frac{\sigma}{q} \operatorname{erf} \sqrt{q^2 D_c t} - 1 + e^{(\sigma^2 - q^2) D_c t} \operatorname{erfc} \sqrt{q^2 D_c t} \right] \quad (5.15)$$

La première partie du second membre de l'équation (5.15) correspond au mode $\lambda = 0$. Son temps caractéristique est $t_c = 1/D_c \sigma^2$ qui vaut environ 120s pour $D_c = 0,5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ et $\sigma = 13 \cdot 10^3 \text{ m}^{-1}$. La seconde partie de l'équation est la contribution des modes $\lambda = \pm qa$. Pour un interfrange de 5 μm , le temps caractéristique $\Lambda^2/4\pi^2 D_c$ est de l'ordre de 10 ms. On retrouve donc le comportement discuté précédemment : le temps d'établissement de la trempe est bien plus rapide pour le mode $\lambda = \pm qa$ que pour le mode $\lambda = 0$. Ceci provient du fait que le temps de diffusion sur une frange est bien sur plus petit que le temps de diffusion sur le rayon du faisceau puisque nous nous sommes placés dans des conditions correspondantes à $a/\Lambda > 10$.

5.2.2 Croissance du réseau photoinduit

Cette variation de concentration va donc induire une trempe et être à l'origine de la croissance du réseau photodéposé. Celui-ci possède une certaine absorption σ' a priori différente de celle de la solution. De façon analogue à celle développée au paragraphe 4.3.5, l'absorption sur la hauteur h est prise en compte en remplaçant P par $Pe^{-\sigma'h}$ dans l'équation (5.7). De plus, la condition de flux nul sur la paroi d'entrée de la cellule d'analyse n'est plus valable et nous allons considérer comme précédemment une condition d'adsorption sur la surface du dépôt induit $\phi_C(X, Z = H, t) = 0$. Ceci nous donne :

$$G(\lambda, s) = -\frac{AP}{D_C} f(\lambda) \frac{1}{s} e^{-HW'} e^{H\sqrt{\lambda^2 + \frac{a^2}{D_C}(k_C+s)}} \quad (5.16)$$

avec $W' = \sigma'h$ et :

$$\tilde{\phi}_C(X, Z, s) = \frac{1}{2\pi} \frac{AP}{D_C} e^{-HW'} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{f(\lambda) e^{-i\lambda X} d\lambda}{s \left[\lambda^2 - \left(W'^2 - \frac{a^2}{D_C}(k_C+s) \right) \right]} \left[e^{-W(Z-H)} - e^{-(Z-H)\sqrt{\lambda^2 + \frac{a^2}{D_C}(k_C+s)}} \right] \quad (5.17)$$

L'évolution temporelle de la hauteur est donnée par la formule (4.23). On trouve alors :

$$\frac{dH}{dt} = \frac{1}{2\pi} \frac{AP}{a^2} e^{-W'H} \int f(\lambda) F(t, \lambda) e^{-i\lambda X} d\lambda \quad (5.18)$$

où F est la fonction déjà définie par l'équation (4.9) :

$$F(t, \lambda) = \frac{1}{\lambda^2 - W'^2 + \frac{k_C a^2}{D_C}} \left[-W' + \sqrt{\lambda^2 + \frac{k_C a^2}{D_C}} \operatorname{erf} \left(\sqrt{\left(\lambda^2 + \frac{k_C a^2}{D_C} \right) \frac{D_C t}{a^2}} \right) + W' e^{-\left(\lambda^2 - W'^2 + \frac{k_C a^2}{D_C} \right) \frac{D_C t}{a^2}} \operatorname{erfc} \left(\sqrt{\frac{W'^2 D_C t}{a^2}} \right) \right]$$

Avec $f(\lambda)$ défini par (5.8), on trouve :

$$\frac{dH}{dt} = \frac{AP}{a^2} e^{-HW'} \left[F(t, \lambda = 0) + F(t, \lambda = qa) \cos qx \right] \quad (5.19)$$

En intégrant, on obtient finalement le comportement de la hauteur du dépôt induit dans le champ d'interférences des deux ondes pompes.

$$h(x, t) = \frac{1}{\sigma'} \ln \left[1 + \frac{AP\sigma'}{a} \int_0^t \left(F(t', \lambda = 0) + F(t', \lambda = \pm qa) \cos(qx) \right) dt' \right] \quad (5.20)$$

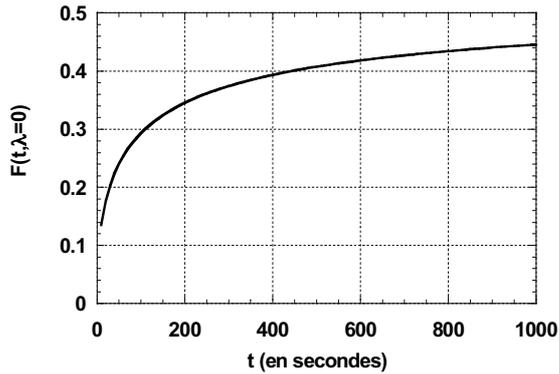


Figure 5-7 : allure de $F(t, \lambda=0)$ pour $W=2$, $k_c=0$, $D_c=0,5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, $a=150 \text{ }\mu\text{m}$, $\Lambda=5 \text{ }\mu\text{m}$

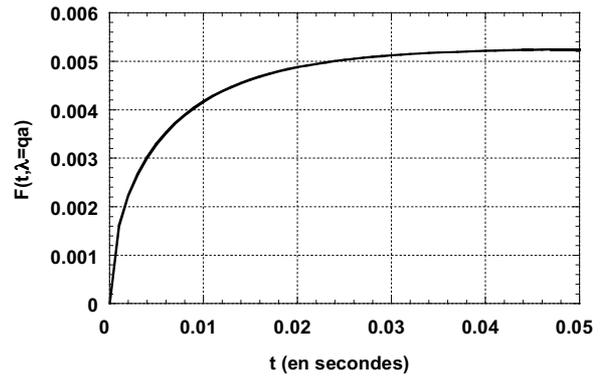


Figure 5-8 : allure de $F(t, \lambda=qa)$ pour $W=2$, $k_c=0$, $D_c=0,5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, $a=150 \text{ }\mu\text{m}$, $\Lambda=5 \text{ }\mu\text{m}$

Ces équations montrent clairement l'influence réciproque des modes $\lambda = 0$ et $\lambda = \pm qa$ sur la croissance. Les taux de croissance respectifs sont déterminés par $F(t, \lambda = 0)$ et $F(t, \lambda = \pm qa)$. Comme on peut le constater sur les Figure 5-7 et Figure 5-8, il existe typiquement un facteur 100 entre les amplitudes stationnaires de $F(t, \lambda = 0)$ et de $F(t, \lambda = \pm qa)$, ce qui montre bien que le mode $\lambda = 0$ est dominant aux temps longs, comme nous l'avons souligné précédemment, mais la dynamique des modes $\lambda = \pm qa$ est beaucoup plus rapide. Aux temps courts, $F(t, \lambda = \pm qa)$ croît plus vite que $F(t, \lambda = 0)$ et le mode sinusoïdal domine totalement la cinétique de croissance du dépôt. Par contre, aux temps longs on obtient un piédestal modulé en surface. Ce comportement est illustré en Figure 5-9. Comme on peut le voir, $h_{\max} - h_{\min}$, qui représente la différence de hauteur entre les maxima et les minima de la modulation du réseau atteint une valeur stationnaire alors que la hauteur totale continue d'augmenter. La contribution relative de la modulation devient donc de plus en plus faible devant la croissance du piédestal. La Figure 5-10 illustre le comportement spatial du réseau à 3 temps différents. L'amplitude a été normalisée à la hauteur maximale du réseau afin d'exacerber la modulation. De plus, on peut voir clairement que le réseau devient de plus en plus « carré ». La figure de diffraction illustrera alors ceci par l'apparition de nouveaux modes au cours du temps.

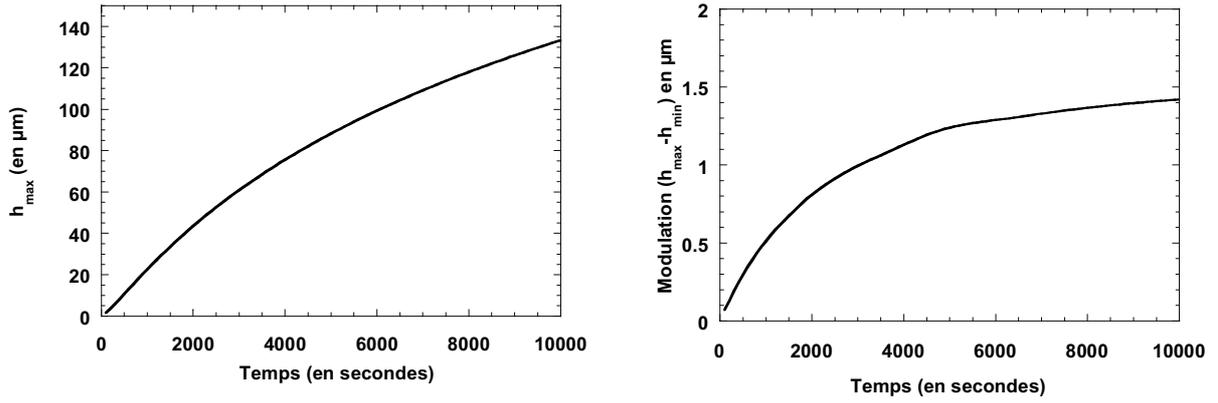


Figure 5-9 : Evolution temporelle de la hauteur et de la modulation
 $\sigma a = \sigma' a = 1$, $a = 150 \mu\text{m}$, $D_C = 0,5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, $A = 10^{-9} \text{ m}^2/\text{J}$, $P = 10 \text{ mW}$, $\Lambda = 5 \mu\text{m}$

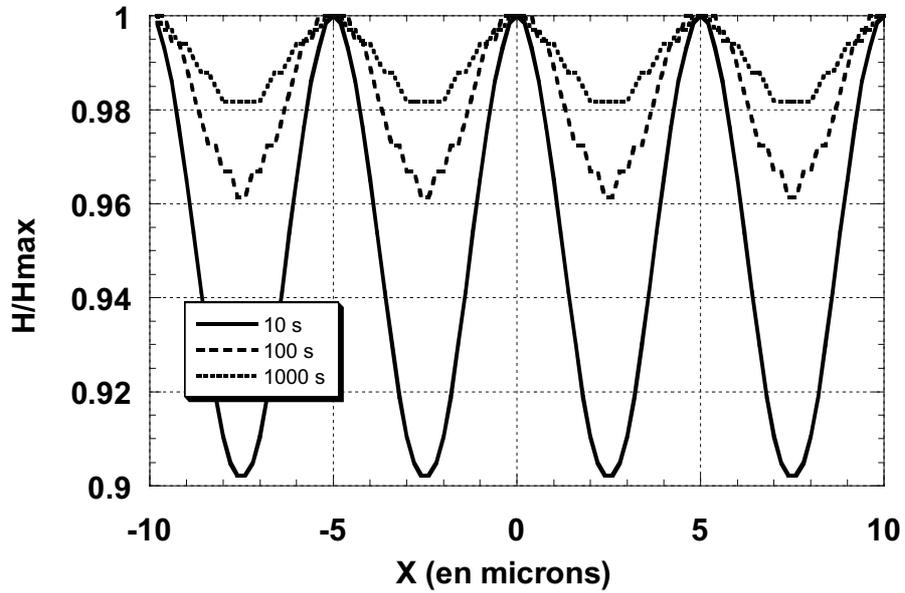


Figure 5-10 : Evolution de la morphologie du réseau induit au cours du temps.
 $\sigma a = \sigma' a = 1$, $a = 150 \mu\text{m}$, $D_C = 0,5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, $A = 10^{-9} \text{ m}^2/\text{J}$, $P = 10 \text{ mW}$, $\Lambda = 5 \mu\text{m}$

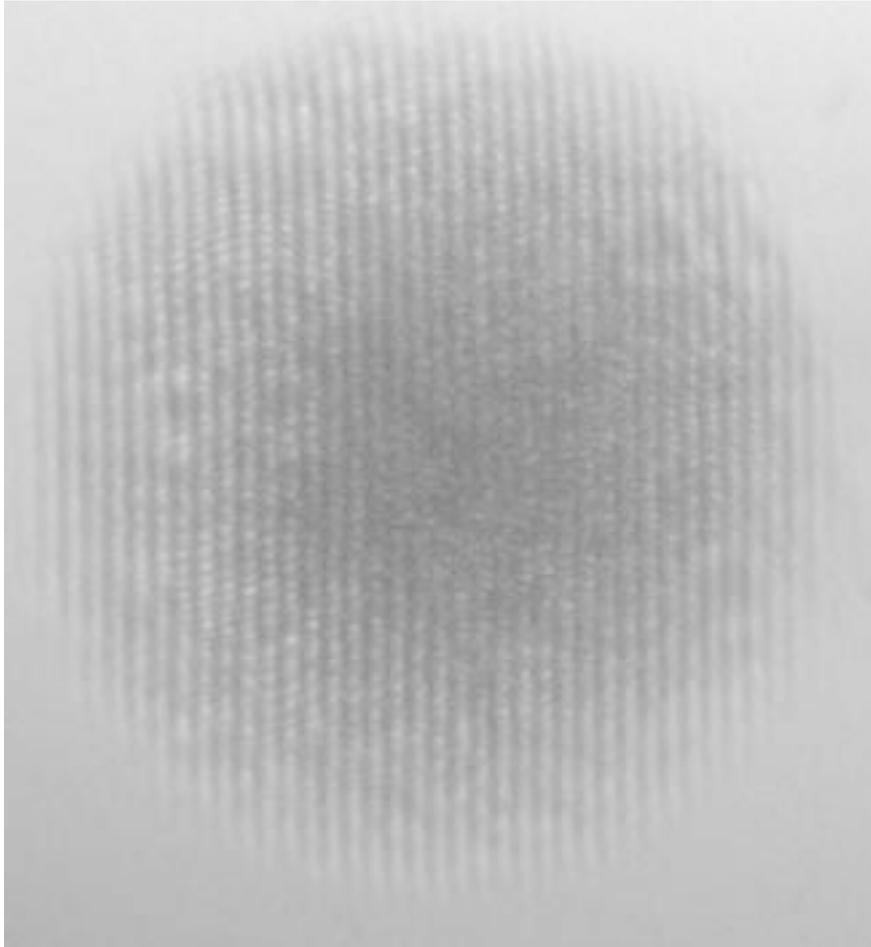


Figure 5-11 : Aux temps longs, la forme gaussienne de l'onde apparaît
P=40 mW, $\Lambda=8,2 \mu\text{m}$, a=156 μm , t=600s, pH=0.6, solution contenant de l'acide chlorhydrique

Nous pouvons d'ores et déjà noter que la topologie trouvée en Figure 5-10 pour un temps de 100 s est très proche de celle que nous avons mesuré en AFM (Figure 3-21). De plus, l'image de la Figure 5-11 illustre le fait que la modulation sinusoidale finit par se « brouiller » suite à l'influence grandissante du mode $\lambda = 0$. En effet, on y discerne clairement la forme gaussienne de l'onde en plus de la modulation spatiale en x et au centre du réseau la modulation tend à disparaître. En fait, celle-ci ne disparaît pas réellement mais elle devient de moins en moins contrastée suite à l'augmentation de la hauteur du piedestal ; la diffusion et l'absorption contribuent également à cette perte de contraste. Dans un premier temps, on peut donc voir que notre modèle, pour l'instant, reproduit au moins qualitativement certaines observations expérimentales dans l'espace direct. Nous allons maintenant regarder ce qu'il en est dans l'espace de Fourier, en analysant l'évolution temporelle de la figure de diffraction.

5.2.3 Evolution temporelle de la figure de diffraction

L'évolution temporelle de la lumière diffractée par le réseau photoinduit va nous donner une information sur sa constitution. Il est relativement aisé de modéliser l'évolution de la figure de diffraction à partir de l'expression de l'évolution de la hauteur (5.20). En effet, si la source et l'observation sont supposées à l'infini et si l'onde sonde est supposée plane (ce qui est le cas au col du faisceau sonde), c'est à dire si l'on se place dans les conditions de Fraunhofer, l'amplitude diffractée $A(u,t)$ au temps t dans la direction u est la transformée de Fourier de la fonction pupillaire f_p :

$$A(u,t) = TF\{f_p(x,t)\} = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-iux} f_p(x,t) dx \quad (5.21)$$

avec
$$f_p(x,t) = \eta(x,t) e^{i\phi(x,t)} \quad (5.22)$$

où η et ϕ représentent les contributions de l'absorption et du déphasage qui dépendent toutes deux de la hauteur $h(x)$:

$$\begin{cases} \eta(x,t) = e^{-\sigma' h(x,t)} \\ \phi(x,t) = \frac{2\pi \Delta n h(x,t)}{\lambda_s} \end{cases} \quad (5.23)$$

Δn est la différence d'indice entre le dépôt et la solution et σ' est le coefficient d'absorption du dépôt à la longueur d'onde de l'onde sonde λ_s .

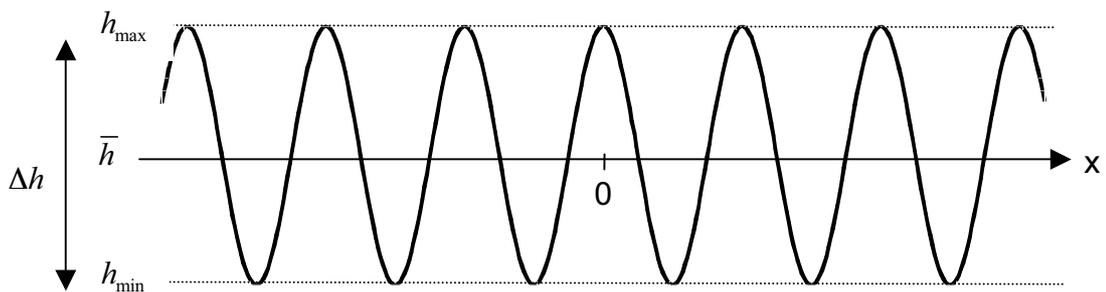


Figure 5-12: Représentation du réseau sinusoïdal induit

L'expression (5.20) de la hauteur du réseau induit ne permet pas de calculer analytiquement l'amplitude diffractée. Néanmoins, si nous pouvons écrire

$$h = \bar{h} + \frac{\Delta h}{2} \cos qx \quad \text{avec} \quad \bar{h} = \frac{h_{\min} + h_{\max}}{2} \quad \text{et} \quad \Delta h = h_{\max} - h_{\min} \quad (\text{Figure 5-12}),$$

il devient alors

possible de l'exprimer analytiquement. Cette écriture revient donc à considérer que le réseau garde sa forme sinusoïdale et que l'apparition des différents pics de la figure de diffraction ne provient pas de la modification de la forme du réseau au cours du temps mais de la variation de son épaisseur. A partir de l'équation (5.20), on a alors :

$$h(x,t) = \frac{1}{\sigma'} \ln \left(1 + \frac{AP\sigma'}{a} \int_0^t F(t', \lambda = 0) dt' \right) + \frac{1}{\sigma'} \ln \left(1 + \frac{AP\sigma' \int_0^t F(t', \lambda = \pm qa) dt' \cos(qx)}{1 + \frac{AP\sigma'}{a} \int_0^t F(t', \lambda = 0) dt'} \right) \quad (5.24)$$

Si l'on suppose :

$$\frac{AP\sigma' \int_0^t F(t', \lambda = \pm qa) dt' \cos(qx)}{a \left(1 + \frac{AP\sigma'}{a} \int_0^t F(t', \lambda = 0) dt' \right)} \ll 1 \quad (5.25)$$

on obtient alors :

$$h(x,t) \approx \underbrace{\frac{1}{\sigma'} \ln \left(1 + \frac{AP\sigma'}{a} \int_0^t F(t', \lambda = 0) dt' \right)}_{\frac{h}{\Delta h/2}} + \frac{AP}{a} \frac{\int_0^t F(t', \lambda = \pm qa) dt' \cos(qx)}{\underbrace{1 + \frac{AP\sigma'}{a} \int_0^t F(t', \lambda = 0) dt'}_{\Delta h/2}} \quad (5.26)$$

L'expression (5.26) n'est valable que si la condition (5.25) est réalisée. Cette condition nous permet d'estimer le temps pour lequel l'approximation effectuée est valable. Il est suffisant de considérer :

$$\frac{AP\sigma'}{a} \int_0^t F(t', \lambda = \pm qa) dt' \ll 1 \quad (5.27)$$

Nous avons vu au paragraphe 5.2.2 que $F(t, \lambda = \pm qa)$ tend très rapidement (<50 ms) vers une valeur stationnaire. On peut alors considérer que la condition (5.27) donne :

$$\frac{AP\sigma'}{a} F(t' \rightarrow \infty, \lambda = \pm qa) \times t \ll 1 \quad (5.28)$$

et ainsi :

$$t \ll \frac{a}{AP\sigma' F(t' \rightarrow \infty, \lambda = \pm qa)} \quad (5.29)$$

Pour $\sigma' \approx 10^4 \text{ m}^{-1}$, $a \approx 150 \mu\text{m}$, $A \approx 10^{-8} \text{ m}^2/\text{J}$, $P \approx 10 \text{ mW}$ et $F(t' \rightarrow \infty, \lambda = \pm qa) \approx 10^{-2}$ qui sont des valeurs a priori raisonnables (et qui correspondent d'ailleurs à ce que

nous obtiendrons par la suite), on peut estimer que l'approximation est valable pour $t \ll 15000s$. Ce temps est largement supérieur au temps maximal d'illumination que nous avons utilisé durant nos expériences (typiquement de l'ordre de 1000s).

Dans ces conditions, la fonction pupillaire s'écrit :

$$f_p(x) = e^{-\sigma' h(x)} e^{i \frac{2\pi(n-1)h(x)}{\lambda}} \quad (5.30)$$

avec :

$$h(x) = \bar{h} + \frac{\Delta h}{2} \cos qx \quad (5.31)$$

et donc :

$$f_p(x) = e^{i \frac{2\pi(n-1)\bar{h}}{\lambda}} e^{i \frac{2\pi(n-1)\Delta h}{2} \cos qx} e^{-\sigma' \bar{h}} e^{-\sigma' \frac{\Delta h}{2} \cos qx} \quad (5.32)$$

La fonction pupillaire est un produit de quatre termes. Le premier représente le déphasage induit par le piédestal ; il est constant en x et n'interviendra donc pas dans les calculs suivants (l'intensité est le module au carré de l'amplitude) et nous pouvons d'ores et déjà le supprimer. Le second terme représente le déphasage dû à la modulation. Le troisième terme est l'atténuation du faisceau à travers l'épaisseur du piédestal et le quatrième terme est l'atténuation à travers la modulation. Ce dernier est négligeable car la modulation est faible devant le piédestal et nous le supprimons donc.

Nous pouvons maintenant calculer l'amplitude diffractée⁹⁵. L'amplitude A_m d'une onde partielle diffractée est donnée par le $m^{\text{ième}}$ coefficient de Fourier de la fonction pupillaire $f_p(x)$:

$$A_m = \frac{A_i}{\Lambda} \int_0^{\Lambda} f_p(x) e^{im2\pi x/\Lambda} dx \quad (5.33)$$

où A_i est l'amplitude incidente sur le réseau et $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$

En considérant l'expression (5.32) de la fonction pupillaire et en posant $\phi = \frac{2\pi\Delta n}{\lambda} \frac{\Delta h}{2}$ et $u = qx = \frac{2\pi x}{\Lambda}$, on obtient :

$$A_m = \frac{A_i}{2\pi} e^{-\sigma' \bar{h}} \left[\int_0^{2\pi} e^{i\phi \cos u} \cos(mu) du + i \int_0^{2\pi} e^{i\phi \cos u} \sin(mu) du \right] \quad (5.34)$$

Par symétrie, on doit avoir $A_m = A_{-m}$, ce qui implique :

$$A_m = \frac{A_i}{2\pi} e^{-\sigma' \bar{h}} 2 \int_0^{\pi} e^{i\phi \cos u} \cos(mu) du = A_i e^{-\sigma' \bar{h}} i^m J_m(\phi) \quad (5.35)$$

où J_m est la fonction de Bessel d'ordre m .

L'efficacité de diffraction sur l'ordre m est alors :

$$\eta_m = \frac{I_m}{I_i} = \frac{|A_m|^2}{|A_i|^2} = e^{-2\sigma'\bar{h}} \left| J_m \left(\frac{2\pi\Delta n}{\lambda} \frac{\Delta h}{2} \right) \right|^2 \quad (5.36)$$

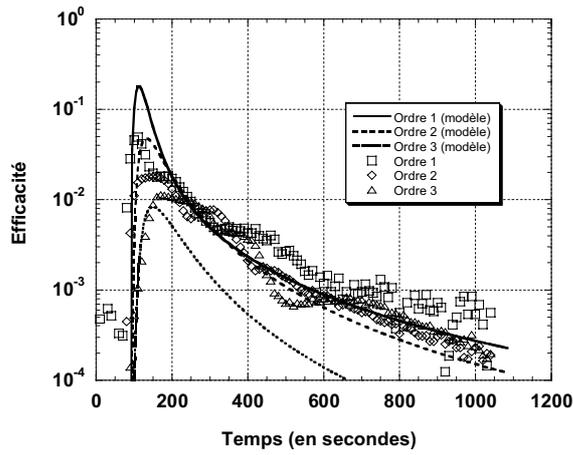
avec :

$$\left\{ \begin{array}{l} \bar{h} = \frac{1}{\sigma'} \ln \left(1 + \frac{AP\sigma'}{a} \int_0^t F(t', \lambda = 0) dt' \right) \\ \Delta h/2 = \frac{AP}{a} \frac{\int_0^t F(t', \lambda = \pm qa) dt'}{1 + \frac{AP\sigma'}{a} \int_0^t F(t', \lambda = 0) dt'} \end{array} \right. \quad (5.37)$$

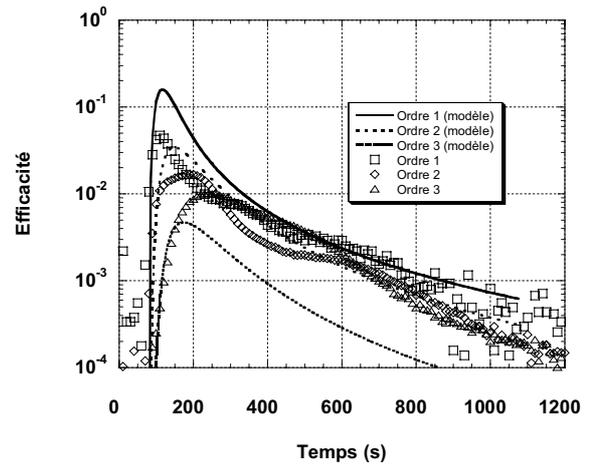
Nous venons donc d'exprimer les efficacités de diffraction des différents ordres induits par les réseaux de phase et d'amplitude dans l'approximation où celui-ci reste sinusoïdal. Nous allons maintenant confronter ce modèle à l'expérience de manière quantitative.

5.2.4 Résultats expérimentaux

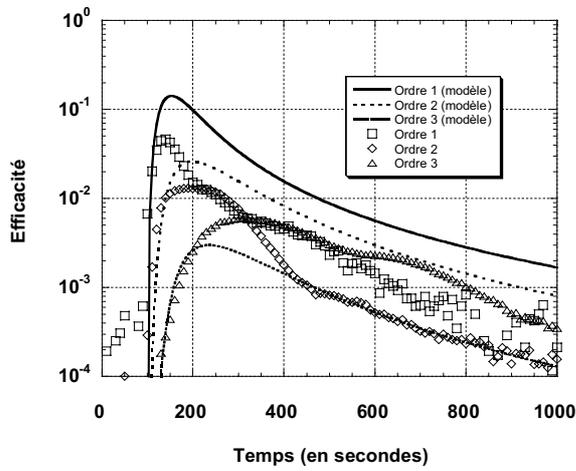
Les efficacités sur les trois premiers ordres de diffraction issues des différentes expériences de réseau induit sont données en Figure 5-13. Deux pas de réseau, 4.8 μm et 8.2 μm , et des puissances allant de 7 mW à 35 mW ont été utilisés pour un rayon des ondes pompes de 156 μm . La solution photosensible utilisée est la même que celle utilisée au paragraphe 4.1.2.1 (le pH est ajusté à l'aide d'acide chlorhydrique). Ces efficacités expérimentales ont été ajustées à l'aide du modèle décrit précédemment. Toutefois, ce modèle ne comprend pas de « temps d'ignition » et, donc, l'évolution temporelle de l'efficacité de diffraction démarre toujours à $t=0$. Or, manifestement, un temps d'ignition est observé sur nos résultats expérimentaux. Nous avons donc rajouté « artificiellement » un tel temps à notre modèle et sa variation en fonction de la puissance et de l'interfrange est également représenté sur la Figure 5-13.



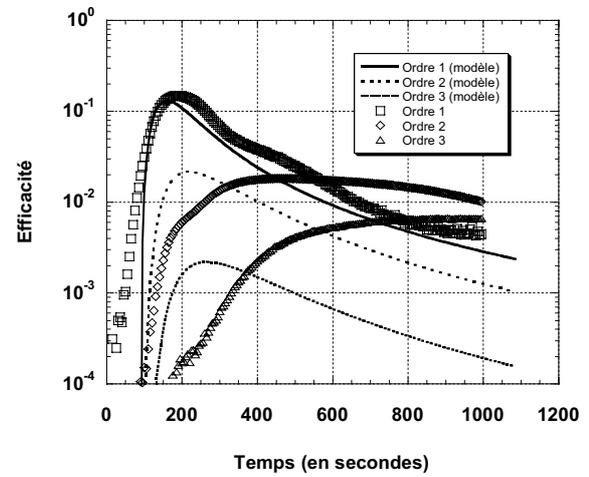
$\Lambda=4.8 \mu\text{m}$ et $P=35 \text{ mW}$



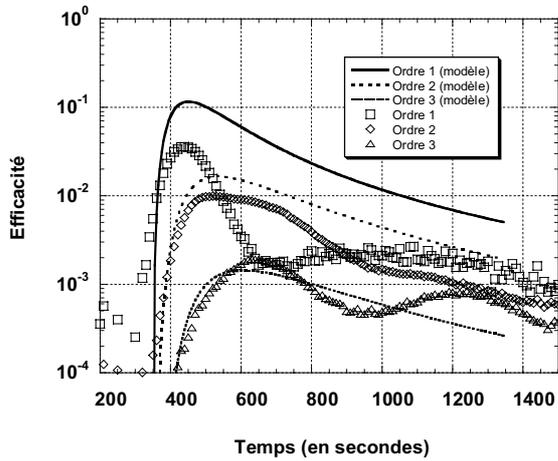
$\Lambda=4.8 \mu\text{m}$ et $P=21 \text{ mW}$



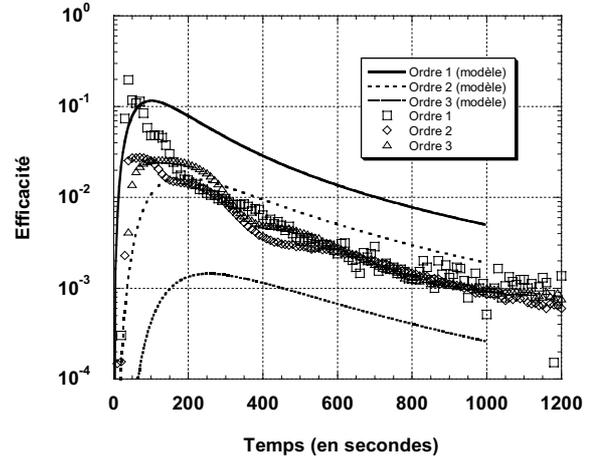
$\Lambda=4.8 \mu\text{m}$ et $P=14 \text{ mW}$



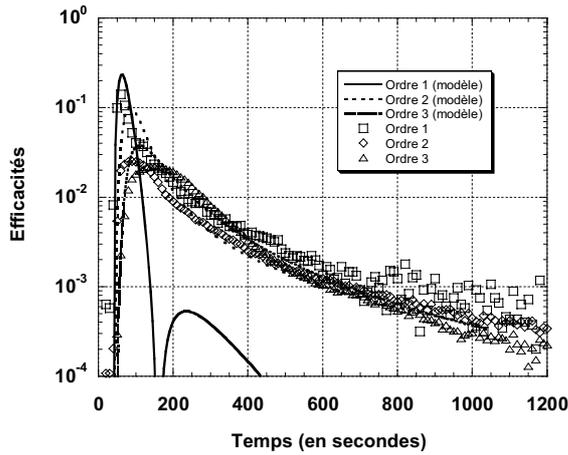
$\Lambda=4.8 \mu\text{m}$ et $P=10.5 \text{ mW}$



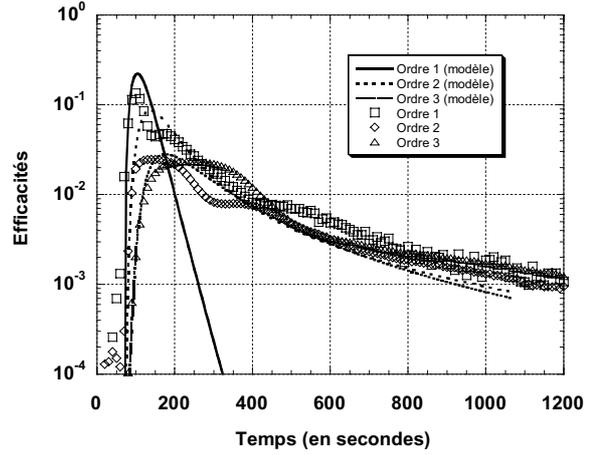
$\Lambda=4.8 \mu\text{m}$ et $P=7 \text{ mW}$



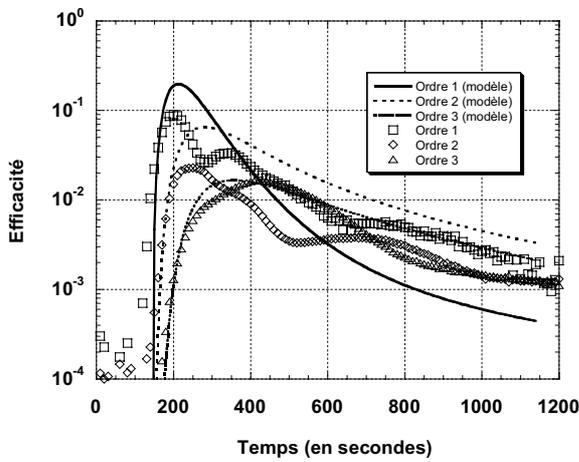
$\Lambda=8.2 \mu\text{m}$ et $P=35 \text{ mW}$



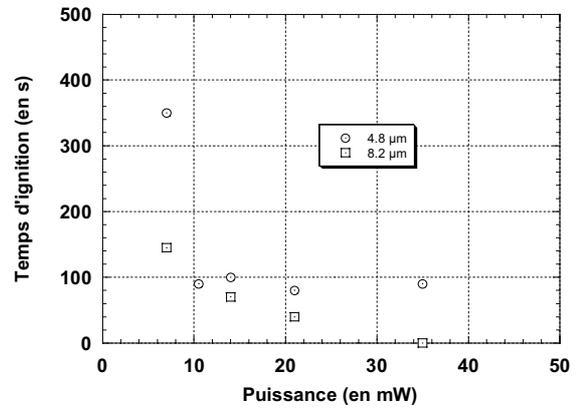
$\Lambda=8.2 \mu\text{m}$ et $P=21 \text{ mW}$



$\Lambda=8.2 \mu\text{m}$ et $P=14 \text{ mW}$



$\Lambda=8.2 \mu\text{m}$ et $P=7 \text{ mW}$



Temps d'ignition en fonction de la puissance pour deux interfranges : $4.8 \mu\text{m}$ et $8.2 \mu\text{m}$

Figure 5-13 : Efficacités expérimentales des réseaux induits et ajustement par le modèle $a=156 \mu\text{m}$, $D_C=0,5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, $A=8 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{J}$, $\Delta n=1$, $\sigma=1,3 \cdot 10^4 \text{ m}^{-1}$, $\sigma'=6 \cdot 10^4 \text{ m}^{-1}$, $\lambda_S=632,8 \text{ nm}$

Les paramètres ajustables du modèle sont la différence d'indice Δn , le coefficient A et le coefficient d'absorption σ . Comme on peut le voir, les valeurs trouvées ($A=8 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{J}$, $\Delta n = 1$ et $\sigma'=6 \cdot 10^4 \text{ m}^{-1}$) nous donnent un comportement relativement correct. L'allure générale de l'ensemble des courbes est retrouvée en faisant varier la puissance et l'interfrange. La connaissance des différents paramètres nous permet d'obtenir l'évolution temporelle de la hauteur moyenne et de la modulation à l'aide de la formule (5.37). Les tracés théoriques de l'évolution temporelle de la hauteur et de la modulation déduits des observations expérimentales sont donnés en Figure 5-14 et Figure 5-15.

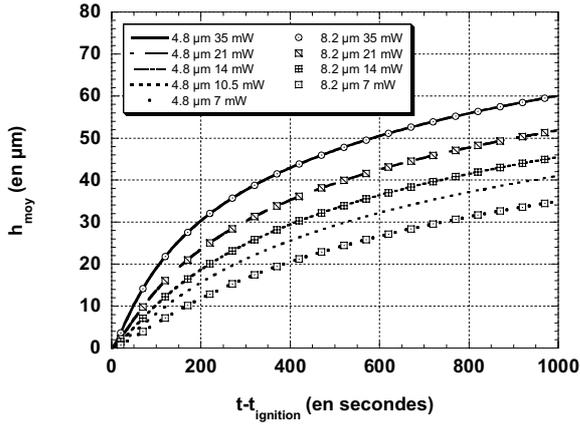


Figure 5-14 : Variations de la hauteur moyenne du dépôt déduites des expériences de la Figure 5-13

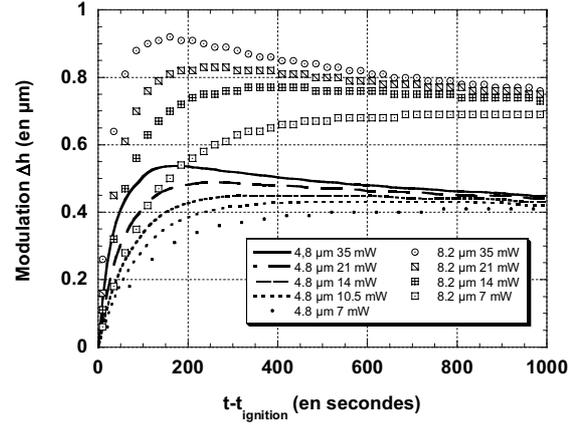


Figure 5-15 : Variations de la modulation déduites des expériences de la Figure 5-13

Ainsi, nous avons pu déduire l'évolution temporelle de la modulation à partir de la figure de diffraction du réseau induit. L'ajustement obtenu en Figure 5-13 n'est tout de même pas idéal et nous pouvons apporter plusieurs explications qualitatives. Tout d'abord, la modélisation utilisée considère que le réseau reste fin durant toute la croissance et donc que les faisceaux issus de tous les éléments du réseau interfèrent constructivement. A l'inverse, si nous avons un réseau épais, des interférences destructives se produisent et l'intensité diffractée totale devient faible. Afin de caractériser la condition de réseau fin⁹⁵, un réseau d'épaisseur arbitraire d est divisé en éléments fins. A incidence normale, le faisceau diffracté par le premier élément est en avance de phase de $Q/2 = (2\pi\Delta n/\lambda)(d - d \cos \phi_1)$ sur un faisceau diffracté par l'élément de sortie du réseau. L'angle de diffraction entre les deux faisceaux ϕ_1 , défini par $\sin \phi_1 = \lambda/\Lambda\Delta n$, étant petit ($\sin \phi_1 \approx \phi_1$), on obtient : $Q = 2\pi\Delta h\lambda/\Lambda^2\Delta n$. Si la différence de phase est suffisamment petite ($Q \ll 1$), le réseau est fin et si, par contre, on a $Q \gg 1$, le réseau est considéré comme épais. Dans ce dernier cas, on peut noter que si l'angle d'incidence est pris égal à $\phi_1/2$ (angle de Bragg), aucune différence de phase entre les faisceaux diffractés n'apparaît et une forte diffraction peut être observée à l'angle de Bragg avec un réseau épais.

Dans notre cas, à l'aide des paramètres obtenus précédemment, on a $Q \approx 0,15$ en fin de croissance ($d = \Delta h \approx 1\mu m$). On peut donc considérer qu'aux temps longs, la condition de réseau fin devient caduque et que les expériences sortent alors du champ de validité du modèle.

Une seconde explication de l'écart entre les expériences et le modèle est que nous avons considéré un dépôt compact où la diffusion sur les particules formant ce film n'intervient pas. Ceci n'est en fait pas réellement le cas et on peut d'ailleurs observer aux temps longs un halo de diffusion sur la figure de diffraction. Cette contribution n'étant pas prise en compte, un certain écart entre l'expérience et le modèle en résulte.

Par ailleurs, l'existence d'un temps d'ignition peut être comprise à partir de l'équation de l'évolution de la concentration (5.15). En effet, pour que la précipitation se produise, il faut que la concentration ϕ_C dépasse la solubilité, ce qui donne sur un maximum d'intensité du réseau :

$$\phi_C = \frac{AP}{D_C \sigma^2 a^2} \left[\sqrt{\frac{4D_C \sigma^2 t}{\pi}} - 1 + e^{\sigma^2 D_C t} \operatorname{erfc} \sqrt{D_C \sigma^2 t} \right] + \frac{1}{\sigma^2 - q^2} \frac{2AP}{a^2 D_C} \left[\frac{\sigma}{q} \operatorname{erf} \sqrt{q^2 D_C t} - 1 + e^{(\sigma^2 - q^2) D_C t} \operatorname{erfc} \sqrt{q^2 D_C t} \right] > \phi_S \quad (5.38)$$

On obtient alors :

$$P > \frac{\phi_S D_C a^2 / A}{\frac{1}{\sigma^2} \left[\sqrt{\frac{4D_C \sigma^2 t}{\pi}} - 1 + e^{\sigma^2 D_C t} \operatorname{erfc} \sqrt{D_C \sigma^2 t} \right] + \frac{2}{\sigma^2 - q^2} \left[\frac{\sigma}{q} \operatorname{erf} \sqrt{q^2 D_C t} - 1 + e^{(\sigma^2 - q^2) D_C t} \operatorname{erfc} \sqrt{q^2 D_C t} \right]} \quad (5.39)$$

La variation de la puissance en fonction du temps d'ignition est alors décrite par l'équation suivante :

$$P = \frac{\phi_S D_C a^2 / A}{\frac{1}{\sigma^2} \left[\sqrt{\frac{4D_C \sigma^2 t_{\text{ignition}}}{\pi}} - 1 + e^{\sigma^2 D_C t_{\text{ignition}}} \operatorname{erfc} \sqrt{D_C \sigma^2 t_{\text{ignition}}} \right] + \frac{2}{\sigma^2 - q^2} \left[\frac{\sigma}{q} \operatorname{erf} \sqrt{q^2 D_C t_{\text{ignition}}} - 1 + e^{(\sigma^2 - q^2) D_C t_{\text{ignition}}} \operatorname{erfc} \sqrt{q^2 D_C t_{\text{ignition}}} \right]} \quad (5.40)$$

Cette équation permet de retrouver le comportement du temps d'ignition en fonction de la puissance. Les paramètres en sont connus par les calculs précédents excepté la solubilité ϕ_S . L'ajustement de cette équation est représenté sur la Figure 5-16. On trouve alors : $\phi_S = 0,3$.

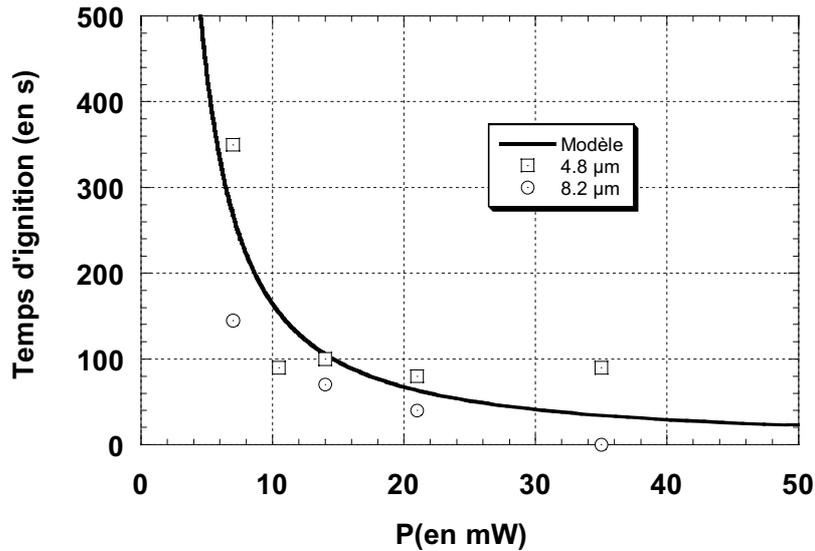


Figure 5-16 : Ajustement du temps d'ignition

La valeur de ϕ_s peut sembler élevé mais, en fait, on a vu au chapitre 3 que pour le pH utilisé dans ces expériences (pH=0,6) le Cr^{3+} est quasiment soluble. Cette valeur semble donc a priori cohérente.

Même si les résultats présentés dans ce chapitre sont prometteurs, il n'en demeure pas moins vrai que l'accord théorie/expérience n'est pas aussi abouti que celui présenté au chapitre 4. Outre les points discutés précédemment, nous pouvons souligner que nous avons souhaité un haut niveau de recouvrement en allant au delà de l'ordre 1. Ceci nous a semblé nécessaire car nous n'avons jamais vu une telle étude qui permet de prédire le seuil d'apparition des différents ordres successifs. Nos études ont contribué à mettre en place cette démarche vers une meilleure compréhension de la constitution des réseaux induits.

6 Conclusion et perspectives

Ce travail a été consacré à l'étude cinétique de la photoprécipitation dans différentes conditions d'excitation. Nous avons tout d'abord étudié un système chimique photosensible, une solution de chromate de potassium, et caractérisé certaines de ses propriétés importantes pour notre étude. Ainsi, l'étude du dépôt formé par XPS a permis de déterminer sa composition et l'étude par diffraction X nous a indiqué que le dépôt possède une structure amorphe. Le seuil de précipitation de diverses solutions à base de chromate de potassium ainsi qu'une étude succincte des propriétés d'adhésion sur différents substrats (silice, substrat de silicium, ITO, silice sylanisée, plastique, inox) a permis le choix d'un système chimique simple, peu onéreux et fiable. Ce système a été utilisé pour l'étude de la croissance transverse d'un dépôt lors de l'illumination par un faisceau laser. Les résultats expérimentaux nous ont fourni l'évolution du rayon du dépôt au cours du temps et la modélisation de cette croissance a été effectuée à l'aide d'un modèle de croissance de goutte similaire à celui utilisé auparavant dans le groupe pour l'étude des transitions de phase liquide-liquide. Nous avons alors constaté que, à la suite d'un changement de coordonnées, les courbes de croissance se placent sur une courbe maîtresse indépendante des paramètres de la solution et du faisceau laser. Ce résultat remarquable donne une vision globale et simple de la photodéposition. Nous avons ensuite appliqué la photodéposition à la réalisation de réseaux de diffraction. L'intérêt des réseaux réside non seulement dans les applications en optique intégrée mais également dans la possibilité de suivre la croissance en hauteur du dépôt à partir de la constitution de la figure de diffraction.

En fait, ce travail constitue une étude préliminaire qui a permis de poser des bases suffisamment solides pour constituer un point de départ vers de nombreuses applications. Nous allons donc voir les perspectives envisageables à court terme.

Tout d'abord, l'étude systématique de la morphologie des dépôts en fonction des différents paramètres des solutions et des substrats reste en grande partie à faire. Une telle étude permettrait principalement d'améliorer grandement les

caractéristiques de la couche déposée ; en particulier l'adhésion et l'homogénéité (primordiale pour la réalisation de réseaux de diffraction). De plus, nous nous sommes limités au cas du chromate de potassium mais d'autres systèmes diélectriques (CuCrO_4 , PbCrO_4 ou HgI_2)⁹⁶ ou semi-conducteurs (Ag_2S , PbS , NiS ou CuS)⁹⁷ pourraient être utilisés ce qui permettrait non seulement d'obtenir des dépôts du matériau voulu mais aussi de vérifier l'universalité des lois de croissance. En effet, nous avons vu que les différents systèmes que nous avons utilisé donnent le même comportement mais il reste tout de même à le confirmer sur des systèmes a priori totalement différents entre eux. L'utilisation d'autres systèmes permettrait aussi de vérifier si un comportement similaire peut être trouvé pour des transitions à deux photons. L'intérêt d'un tel processus est considérable car l'excitation hors-résonance permet de s'affranchir des problèmes liés à l'élévation de température des échantillons (ébullition, convection,) et d'accroître la gamme d'excitation tout en évitant les phénomènes d'instabilités perturbateurs voir destructeurs. Enfin, la généralisation des modèles développés dans ce mémoire pour les transitions à un photon est facilement réalisable lorsque deux photons sont nécessaires.

Parallèlement, une extension de l'écriture à 2D peut être effectuée notamment dans le revêtement partiel de surfaces courbes telles que des billes micrométriques. En effet, l'élaboration de matériaux à fonctionnalités multiples trouve un intérêt croissant en microélectronique, en microingénierie et en biophysique⁹⁸. Partant de billes de silice, par exemple, il s'agit de dissymétriser chimiquement la surface afin d'utiliser cette dissymétrie pour faire de la reconnaissance dirigée. La synthèse de tels matériaux est actuellement en cours en collaboration avec le groupe Matériaux Hybrides de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB). Le travail réalisé à l'ICMCB consiste à synthétiser par voie sol-gel des billes de silice de taille contrôlée (La Figure 6-1 montre la caractérisation effectuée par Microscopie Electronique à Transmission et la Figure 6-2 la caractérisation par Microscopie Electronique à Balayage). Pour notre part, la photoprécipitation localisée de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ permet de réaliser la fonctionnalisation locale des billes en dessinant des masques de forme quelconque sur leur surface. Les premiers essais effectués sont représentés sur les Figure 6-3 à Figure 6-6. Au delà de l'écriture simple, la Figure 6-7 montre que l'on peut aussi contrôler la croissance du dépôt sur une bille, et donc l'extension de la dissymétrie souhaitée.

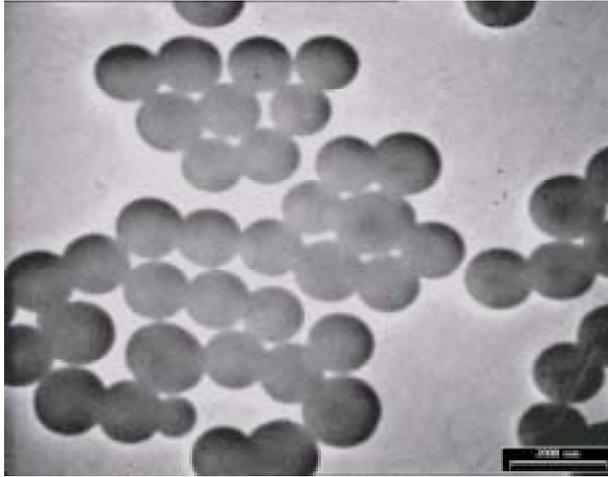


Figure 6-1 : Image des billes en TEM

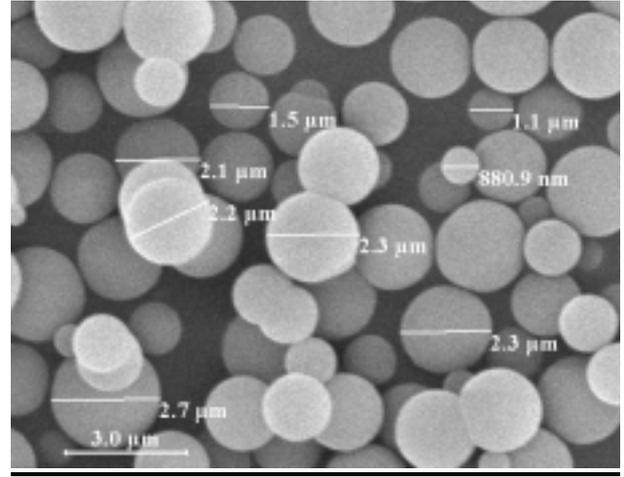


Figure 6-2 : Image des billes en MEB

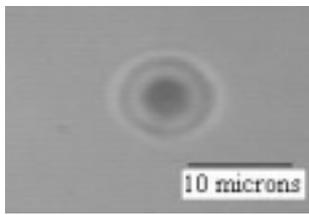


Figure 6-3 : Point sur bille de 10 μm

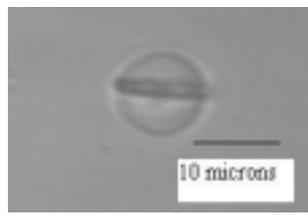


Figure 6-4 : Trait sur bille de 10 μm

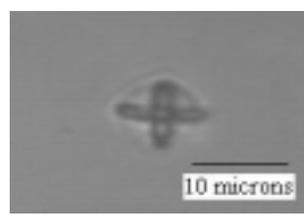


Figure 6-5 : Croix sur bille de 10 μm

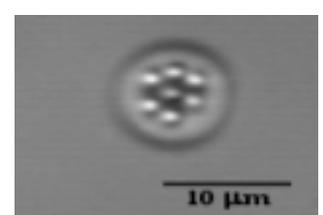


Figure 6-6 : Hexagone sur bille de 10 μm

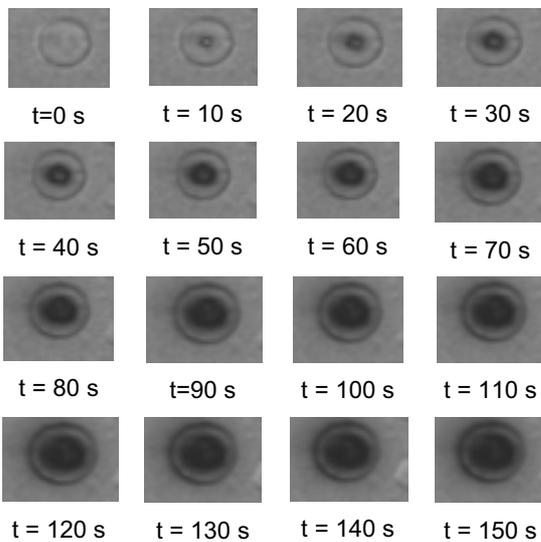


Figure 6-7 : Evolution du recouvrement d'une bille

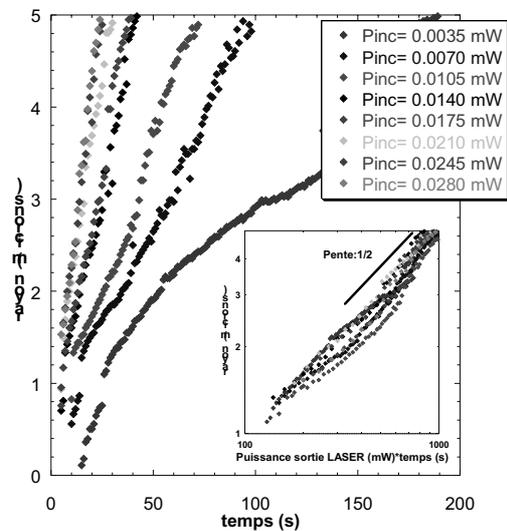


Figure 6-8 : Evolution du rayon du dépôt pour différentes puissances

Ces expériences constituent la première étape vers la fonctionnalisation multiple en ce sens que le dépôt photo induit peut être utilisé soit comme un masque (pour fonctionnaliser le reste de la surface) soit comme un site de greffage (pour au contraire fonctionnaliser le dépôt).

Ainsi, au delà des applications purement physiques, ces développements illustrent les potentialités de la photoprécipitation induite par laser dans le domaine de la chimie des matériaux.

Enfin, les connaissances acquises permettent d'envisager de réaliser des structures encore plus complexes telles que, par exemple, des réseaux à trois dimensions. En effet, le champ d'interférence de quatre ondes non coplanaires en géométrie tétraédrique permet d'obtenir un « cristal » de lumière qui servirait de base périodique de nucléation. La tenue de la structure engendrée peut être assurée par un gel. Ainsi, la réalisation d'un cristal photonique par cette voie devient possible.

Ces points montrent à l'évidence que de multiples voies restent à explorer et que l'étude des différentes facettes de la photoprécipitation a encore de beaux jours devant elle.

Bibliographie

- ¹ Y. Xia, J. A. Rogers, K. E. Paul et G. M. Whitesides, *Chem. Rev.* 99, 7, 1823-48 (1999)
- ² G. Cipparrone, A. Mazzulla, F. P. Nicoletta, L. Lucchetti et F. Simoni, *Opt. Com.* 150, 297-304 (1998)
- ³ S. Walheim, E. Schaffer, J. Mlynek et U. Steiner, *Science* 283, 520-522 (1999).
- ⁴ M. G. Schnoes, L. Dhar, M. L. Schilling, S. S. Patel et P. Wiltzia, *Opt. Lett.* 24, 10, 658-660 (1999)
- ⁵ M. C. Wanke, O. Lehmann, K. Muller, Q. Wen et M. Stuke, *Science* 275, 1284-1286 (1997)
- ⁶ B. H. Cumpston, S. P. Ananthavel, S. Barlow, D. L. Dyer et J. E. Ehrlich, *Nature* 398, 51-54 (1999)
- ⁷ M. Campbell, D. N. Sharp, M. T. Harrison, R. G. Denning et A. J. Turberfield, *Nature* 404, 53-56 (2000)
- ⁸ A. Imhof et D. J. Pine, *Nature* 389, 948-951 (1997)
- ⁹ B. J. Chang et C. D. Leonard, *Appl. Opt.* 18, 14, 2407-17 (1979).
- ¹⁰ I. Das, A. Pushkarna et A. Bhattacharjee, *J. Phys. Chem.* 95, 3866-3873 (1991)
- ¹¹ C. Y. Wang, X. Mo, Y. Zhou, Y. R. Zhu, H. T. Liu et Z. Y. Chen, *J. Mater. Chem.* 10, 3, 607-608 (2000)
- ¹² N. Jiang et J. Silcox, *J. Appl. Phys.* 87(8), 3768-76 (2000)
- ¹³ D. Bäuerle, *Phys. Stat. Sol. (a)* 166 (2), 543 (1998)
- ¹⁴ J. A. Roth, *Laser and electron-beam solid interactions and material processing*, North-Holland (1981)
- ¹⁵ N. Anscombe, *Opto&Laser Europe*, juin 2000, p23
- ¹⁶ D. Bäuerle, *Laser Processing and Chemistry*, Springer-Verlag (1996)
- ¹⁷ J. M. Hwang, *Appl. Phys. Lett.* 76 (26) 3917-19 (2000)

- ¹⁸ *Photodeposition and Related Photoassisted Thin Films Processes*, Thin Solid Films 218, 1-2 (1992)
- ¹⁹ IBM Journal of Research and Development, *Plasma processing*, Vol 43, No 1/2 (1999)
- ²⁰ R. F. Bunshah, *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coating*, Noyes (1994)
- ²¹ S. Maruo et K. Ikuta, Appl. Phys. Lett. 76(19)2656 (2000),
- ²² D. Erlich et J. Tsao, *Laser Microfabrication: Thin Film Processes and Lithography*, Academic (1989)
- ²³ P. R. Willmott and J. R. Huber, RMP Colloquia *Pulsed laser vaporization and deposition*, Review of modern Physics 72 (1) 315-28 (2000)
- ²⁴ J. Y. Tsao et D. J. Ehrlich, Appl. Phys. Lett. 45 617 (1984)
- ²⁵ A. Kathia de Mesquita Braga, V. Baranauskas, A. Peled, Appl. Surf. Sci. 79/80, 375-80 (1994)
- ²⁶ C. Arnone, M. Rothschild, J. G. Black et D. J. Ehrlich, Appl. Phys. Lett. 48(15) 1018-20 (1986)
- ²⁷ C.R. Moylan, T. H. Baum et C. R. Jones, Appl. Phys. A 40, 1(1986)
- ²⁸ D. Braichotte et H. van der Bergh, Appl Phys A 44, 353 (1987)
- ²⁹ M. Grossman et M. Karnesos, J. Vac. Sci. Technol. B 5(4) 843-7 (1987),
- ³⁰ Kulmer, P. Kärgl et D. Bauerle, Thin Solid Films 218, 12, 122-36 (1992)
- ³¹ T. Szörényi, K. Piglmayer, G. Q. Zhang et D. Bauerle, Surf. Sci. 202, 3, 442-56 (1988)
- ³² M. Perakh, A. Peled et Z. Feit, Thin Solid Films 50, 273-82 (1978)
- ³³ V. Weiss, A. A. Friesem et A. Peled, Thin Solid Films 218, 193-200 (1992); M. Ichimura, F. Goto et E. Arai, J. Appl. Phys. 85(10), 7411-17 (1999)
- ³⁴ A. A. Avey et R. H. Hill, J. Am. Chem. Soc. 118, 237-8 (1996)
- ³⁵ A. Peled, B. Dragnea, R. Alexandrescu et A. Andrei, Appl. Surf. Sci. 86, 538-42 (1995)
- ³⁶ H. Hanabusa, S. Moriyama et H. Kikuchi, Thin Solid Films 107, 227-34 (1983)
- ³⁷ C. L. W. Ching et R. H. Hill, J. Vac. Sci. Technol. A 16 (2), 897-901 (1998)
- ³⁸ G. Leyendecker, D. Bäuerle, P. Geittner et H. Lydtin, Appl. Phys. Lett 39 (11), 921-3 (1981)

- ³⁹ A. Peled, Y. Dror, I. Baal-Zedaka, A. Porat, N. Mirchin et I. Lapsker, *Synthetic Metals* 115, 1-3, 167-71 (2000)
- ⁴⁰ T. H. Baum et C. R. Jones, *Appl. Phys. Lett.* 47 (5) 538-40 (1985)
- ⁴¹ D. Bäuerle, *J. Appl. Phys.* 82 (3) 1018-25 (1997)
- ⁴² J.R. Waldrop et M.W. Kending, *J. Electrochem. Soc.* 145, 1 (1998)
- ⁴³ P. Papon et J. Leblond, *Thermodynamique des états de la matière*, Hermann Editeurs (1990)
- ⁴⁴ M. Switkes, T. M. Bloomstein et M. Rothschild, *Appl. Phys. Lett.* 77(20) 3149-51 (2000)
- ⁴⁵ R. J. von Gutfeld and K. G. Sheppard, *IBM Journal of Research and Development*, 42 (5), 639 (1998)
- ⁴⁶ B. J. Chang et C. D. Leonard, *Appl. Opt.* 18(14) 2407-17 (1979)
- ⁴⁷ S. W. Russell, S. A. Rafalski, R. L. Spreitzer, J. Li, M. Moinpur, F. Moghadem, T. L. Alford, *Thin Solid Films* 262, 1-2, 154-67 (1995)
- ⁴⁸ G. Manivannan, R. A. Rupak Changkakoti, R. A. Lessard, G. Mailhot, M. Bolte, *J. Phys. Chem*, 97 (28), 7228-33 (1993)
- ⁴⁹ J. Kosar, *Light-Sensitive systems: Chemistry and Application of Nonsilver Halide Photographic processes*, John Wiley and Sons (1965)
- ⁵⁰ G. Raichevsky, V. Ivanova, S. Vitkova et M. Niklova , *Surf. Coat. Technol.*, 82, 3, 239-46 (1996)
- ⁵¹ T. Mega, K. Takao et J-I. Shimomura, *Appl. Surf. Sci.* 121/122, 120-4 (1997)
- ⁵² Z. Yu, H. Ni, G. Zhang, Y. Wang, S. Dong et G. Zhao, *Appl. Surf. Sci.* 62, 4, 217-21 (1992)
- ⁵³ T. A. Shankoff, *Appl. Opt.* 7, 2101-5 (1968)
- ⁵⁴ T. Keinonen et R. Grzymala, *Appl. Opt.* 38, 7214-21 (1999); 38, 7222-27 (1999)
- ⁵⁵ M. Bolte, C. Pizzocaro, C. Lafond, *Proc SPIE, The International Society for Optical Engineering*, 3417, 2-11 (1998)
- ⁵⁶ J. P. Jolivet, *De la solution à l'oxyde*, CNRS Editions (1994)
- ⁵⁷ Y. Ku et I-L. Jung, *Wat. Res.* 35, 1, 135-42 (2001)
- ⁵⁸ M. Bolte, *Proc. SPIE, The International Society for Optical Engineering*, 2042, 46-57 (1994)

- ⁵⁹ J. Kolakowski et E. Matijevic, *Particle adhesion and removal in model systems, I – Monodispersed Chromium Hydroxide on Glass*, J. C. S. Faraday I, 75, 65-78 (1979)
- ⁶⁰ A. Peled, A. A. Friesem et K. Vinokur, Thin Solid Films 218, 1-2, 201-8 (1992)
- ⁶¹ S. Gauthier, J.P. Aimé, T. Bouhacina, A.J. Attias et B. Desbat, Langmuir, 12, 5126-37 (1996)
- ⁶² E. Abraham et J. M. Halley, Appl. Phys. A, 42, 279-85 (1987)
- ⁶³ M. Lax, J. Appl. Phys., 48, 9, 3919-24 (1977), Appl. Phys. Lett. 33, 8, 786-8 (1978)
- ⁶⁴ S. Buil, E. Hugonnot et J. P. Delville, Phys. Rev. E, 63, 041504, 1-16 (2001)
- ⁶⁵ J. P. Delville, C. Lalaude, S. Buil et A. Ducasse, Phys. Rev. E, 59, 5804 (1999)
- ⁶⁶ J. P. Delville, C. Lalaude et A. Ducasse, Physica A, 262, 40-68 (1999)
- ⁶⁷ T. Vicsek, *Fractal Growth Phenomena*, World Scientific, Singapore (1992)
- ⁶⁸ J. D. Gunton, M. San Miguel et P. S. Sahni, *Phase Transition and Critical Phenomena*, Vol 8, édité par C. Domb et J. L. Lebowitz, Academic, New-York (1983)
- ⁶⁹ J. S. Langer et A. J. Schwartz, Phys. Rev. A 21, 948 (1980)
- ⁷⁰ D. Beysens, A. Steyer et P. Guenoun, Phase Transitions, 31, 219-46 (1991)
- ⁷¹ *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 81^{ème} édition (2001)
- ⁷² T. H. Baum et P. B. Comita, Thin Solid Films 218, 80-94 (1992)
- ⁷³ P. Mogyorosi, K. Piglmayer et D. Bäuerle, Surf. Sci. 208, 232 (1989)
- ⁷⁴ P. Pelcé, *Théorie des formes de croissance*, Savoirs Actuels, CNRS Editions (2000)
- ⁷⁵ W. H. Loh, F. Q. Zhou et J. J. Pan, Opt. Lett., 24, 21, 1457-9 (1999)
- ⁷⁶ P. Ayras, J. T. Rantela, S. Honkanen, S. B. Mendes, N. Peyghambarian, Opt Comm., 162, 46, 215-8 (1999)
- ⁷⁷ A. Y.-G. Fuh M. S. Tsai, C. R. Lee et Y. H. Fan, Phys. Rev. E 62, 3, 3702-7 (2000)
- ⁷⁸ D. W. Pohl, Phys. Lett. 77A, 53 (1973)
- ⁷⁹ H. J. Eichler, P. Günter et D. W. Pohl, J. Appl. Phys., 44, 5383 (1973)
- ⁸⁰ K. Thyagarajan et P. Lallemand, Opt. Comm. 26, 54 (1978)
- ⁸¹ H. Hervet, L. Leger et F. Rondelez, Phys. Rev. Lett. 42, 1681 (1979)
- ⁸² J. C. Bacri, A. Ceber, A. Bourbon, G. Demouchy, B. M. Heegard et R. Perzinski, Phys. Rev. Lett. 74, 5032 (1995)
- ⁸³ E. Freysz, W. Claeys, A. Ducasse et B. Pouligny, IEEE Journal of Quantum Electronics 22, 1258 (1986)

- ⁸⁴ D. M. Burland, G. C. Bjorklund et D. C. Alvarez, *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 7119-20 (1980)
- ⁸⁵ S. Buil, J. P. Delville et A. Ducasse, *Phys. Rev. Lett* 82, 9, 1895-8 (1999)
- ⁸⁶ R. Wortmann, P.M. Lundquist, R. J. Twieg et al, *Appl. Phys. Lett.* 69, 12, 1657-59 (1996)
- ⁸⁷ E. Soergel et W. Krieger, *Phys. Rev. Lett.*, 83, 12, 2336-9 (1999)
- ⁸⁸ D. Meyerhofer, *Appl. Opt.* 10, 2, 416-21 (1971)
- ⁸⁹ A. Y. Fuh, T. C. Ko, M. S. Tsai, C. Y. Huang et L. C. Chien, *J. Appl. Phys.* 83, 2, 679-83 (1998)
- ⁹⁰ G. Eyring et M. D. Fayer, *J. Appl. Phys.* 55, 11, 4072-80 (1984)
- ⁹¹ A. Peled, V. Weiss, D. Rosenblatt et A. A. Friesem, *Opt. Eng.* 31, 1, 70-3 (1992)
- ⁹² V. Weiss, A. Peled et A. A. Friesem, *Appl. Opt.* 33, 22, 4988-92 (1994)
- ⁹³ A. Peled, V. Weiss, A. Shalgi et A. A. Friesem, *Appl. Surf. Sci.* 79/80, 393 (1994)
- ⁹⁴ V. Weiss, A. A. Friesem et A. Peled, *Journal of Imaging Science and Technology* 41, 4, 355-71 (1997)
- ⁹⁵ H. J. Eichler, P. Günter et D. W. Pohl, *Laser-Induced Dynamic Gratings*, Springer-Verlag (1986)
- ⁹⁶ I. Das, A. Pushkarna et A. Bhattacharjee, *J. Phys. Chem.* 95, 3866-73
- ⁹⁷ C. Y. Wang, *Mater Com.* 10, 607-8 (2000)
- ⁹⁸ Y. Xia, B. Gates, Y. Yin et Y. Lu, *Adv. Mat.* 12, 693-713 (2000)

Résumé

Ce travail porte sur l'étude d'un procédé de microfabrication par laser : la déposition photochimique. Celle ci consiste en une réaction de précipitation à la surface d'un substrat déclenchée par une onde laser. Les expériences réalisées dans une solution photosensible à base de chromate avec un laser Argon ionisé continu montrent qu'il existe un seuil en intensité permettant d'obtenir une transition liquide/solide. La trempe en concentration induite par le faisceau laser est déterminée à partir d'une équation de réaction-diffusion. Grâce à un modèle thermodynamique de croissance de goutte, la cinétique d'un dépôt est déduite et comparée à des résultats expérimentaux. Un comportement universel de la croissance aux temps longs est alors trouvé. L'application de la déposition photochimique à la réalisation de réseaux de diffraction est montrée et l'ajustement du modèle thermodynamique à partir de la figure de diffraction expérimentale permet de décrire l'évolution temporelle de la morphologie induite par le champ laser. D'autres applications (écriture sur surface planes et courbes) sont également présentées.

Mots clefs

Microfabrication laser. Précipitation. Déposition photochimique. Ecriture laser. Photochimie. Chromate. Croissance aux temps longs. Réseaux de diffraction.

Abstract

In this study, we analyze a laser microfabrication process: the photochemical deposition. A precipitation reaction is triggered by a laser wave on a substract. Experiments realized in a chromate based photosensitive mixture with a continuous Argon laser show the existence of an intensity threshold above which a liquid/solid transition occurs. The quench in concentration is determined by a reaction-diffusion equation. Using a droplet growth model, we deduced the kinetics of a deposit which is compared with experimental results. An universal single-scaled dynamics is then found at late stage. The application of photochemiacal deposition to the recording of diffraction gratings is shown and a fit of the experimental diffraction pattern with the model allows us to describe the temporal behavior of the laser induced morphology. Others applications (planar and curved surfaces writing) are also illustrated.

Key words

Laser microfabrication. Precipitation. Photochemical deposition. Laser writing. Photochemistry. Chromate. Late stage growth. Diffraction gratings.