

# THESE

Pour obtenir le grade de

**Docteur de l'Université des sciences et technologies de Lille**

Spécialité : Micro-Nanosystèmes et capteurs

par

**Maud Viallon**

**Réalisation et caractérisation de membranes polymères  
microstructurées capables de moduler leurs propriétés de  
réflexion dans le domaine du moyen infrarouge : application aux  
textiles pour le confort thermique.**

Institut d'électronique, microélectronique et de nanotechnologies (IEMN)

Soutenue publiquement le 17 Novembre 2017 devant le jury composé de :

Rapporteur	Maria-Pilar BERNAL	DR CNRS, Femto ST, Besançon
Rapporteur	Dominique ADOLPHE	Prof. ENSISA, Mulhouse
Examineur	Sylvain DESPREZ	Chercheur, Materia Nova, Mons-Belgique
Examineur	Daniel DUPONT	Prof. HEI-YNCREA, Lille
Examineur	Christine CAMPAGNE	Prof. ENSAIT, Roubaix
Directeur de thèse	Vincent SENEZ	DR CNRS, IEMN, Lille
Invité (Co-directeur de thèse)	Vincent THOMY	Maitre de conférences, HDR, Univ. Lille 1, IEMN, Lille
Invité	Michel CAILLIBOTTE	Responsable Innovation, Damart France, Roubaix



# Table des matières

<b>Remerciements</b> .....	<b>p.5</b>
<b>Introduction générale</b> .....	<b>p.7</b>
<b>Chapitre I : Contexte du projet et état de l'art</b> .....	<b>p.13</b>
I.1 Problématique liée au textile et application au confort thermique.....	p.14
I.1.1 Notion empirique de confort thermique et de microclimat.....	p.14
I.1.2 Les échanges hydriques et thermiques au sein du microclimat.....	p.16
I.1.3 Les technologies existantes, développées et commercialisées.....	p.20
I.2 Les phénomènes de Fano dans les cristaux photoniques.....	p.29
I.2.1 Notions générales sur les cristaux photoniques.....	p.29
I.2.2 La résonance de Fano.....	p.31
I.2.3 Quelques exemples de cristaux photoniques issus de la littérature.....	p.33
I.3 Positionnement de la thèse par rapport à l'état de l'art.....	p.39
Références bibliographiques.....	p.43
<b>Chapitre II : Simulation numérique par la méthode des différences finies et résultats</b> .....	<b>p.49</b>
II.1 Définition et principe.....	p.50
II.2 Enoncé des équations de Maxwell.....	p.51
II.3 Discrétisation des équations de Maxwell.....	p.52
II.3.1 Discrétisation spatiale.....	p.52
II.3.2 Discrétisation temporelle.....	p.55
II.3.3 Détermination des pas spatiaux et temporels.....	p.56
II.4 Définition des conditions aux limites.....	p.57
II.5 Description des propriétés électromagnétiques des matériaux diélectriques : adaptation du modèle de Lorentz-Drude.....	p.58
II.5.1 Description du modèle de Drude.....	p.58
II.5.2 Calibration du modèle de Lorentz-Drude.....	p.59
II.6 Validation par comparaison avec des exemples pris dans la littérature.....	p.60
II.7 Etude théorique par FDTD de l'effet des paramètres des réseaux de poutres de silicium polycristallin sur leurs propriétés de réflexion.....	p.63
II.8 Etude théorique par FDTD sur l'effet des paramètres d'un réseau triangulaire de trous sur ses propriétés de réflexion.....	p.75
II.9 Conclusion.....	p.82
Références bibliographiques.....	p.84
<b>Chapitre III : Réalisation et caractérisation de structures périodiques en silicium et silice à haut pouvoir réflectif dans la gamme spectrale [5-15 <math>\mu\text{m}</math>]</b> .....	<b>p.85</b>
III.1 Méthode d'analyse des structures et des spectres FT-IR.....	p.86
III.2 Méthode de fabrication des réseaux de poutres et de trous.....	p.89
III.3 Réseau périodique de Poutres.....	p.95

III.3.1 Topographie .....	p.95
III.3.2 Propriété de réflectivité dans l'IR .....	p.99
III.3.3 Comparaison avec la simulation.....	p.103
III.4 Réseau triangulaire de trous .....	p.106
III.3.1 Topographie .....	p.106
III.3.2 Propriété de réflectivité dans l'IR .....	p.110
III.3.3 Comparaison avec la simulation.....	p.118
II.5 Conclusion .....	p.120
Références bibliographiques .....	p.122
<b>Chapitre IV : Conception de membranes en BCB microstructurées et étude de leur pouvoir réflectif dans la gamme spectrale [5-15 µm] .....</b>	<b>p.123</b>
IV.1 Choix du polymère utilisé et détermination des dimensions des structures .....	p.124
IV.1.1 Choix du polymère.....	p.124
IV.1.2 Etude FDTD de l'effet des paramètres géométriques du réseau de trous sur les propriétés de réflexion de la membrane BCB .....	p.125
IV.2 Méthode de fabrication des membranes BCB microstructurées .....	p.138
IV.3 Caractérisation des réseaux triangulaires de trous.....	p.141
IV.3.1 Topographie .....	p.141
IV.3.2 Propriété de réflectivité dans l'IR .....	p.143
IV.4 Différentes solutions apportées pour améliorer la gravure de la membrane BCB .....	p.144
IV.4.1 Réalisation d'un nouveau masque de chrome pour le procédé de photolithographie ....	p.144
IV.4.2 Changement de la résine photosensible AZnLof 2020 .....	p.146
IV.4.3 Utilisation d'un masque d'aluminium en plus de la résine photosensible SPR 220 .....	p.150
IV.4.4 Réduction de l'épaisseur de la membrane BCB à 4 µm.....	p.151
IV.5 Libération des membranes par gravure du substrat de silicium .....	p.155
IV.6 Caractérisation FT-IR et comparaison avec la simulation .....	p.156
IV.7 Conclusions .....	p.157
Références bibliographiques .....	p.159
<b>Conclusion générale et perspectives de recherche.....</b>	<b>p.161</b>
<b>Annexes .....</b>	<b>p.169</b>
<b>Résumé .....</b>	<b>p.183</b>
<b>Abstract.....</b>	<b>p.184</b>

## *Remerciements*

Je remercie l'IEMN, HEI-Yncréa ainsi que la société DAMART et l'Université Lille 1 de m'avoir permis de travailler sur ce projet et de réaliser ce travail de thèse.

### *A l'IEMN,*

Je remercie Vincent S. de m'avoir accueilli au sein du groupe BioMEMS et de m'avoir permis de travailler sur ce sujet pluridisciplinaire, de m'avoir fait confiance. Merci pour nos échanges d'idées parfois houleux (mais c'est aussi cela la recherche) et de m'avoir poussé à ne rien lâcher.

A Vincent T., merci d'avoir pris la codirection de ma thèse. Merci pour ton implication, ton aide et tes conseils. Merci pour les échanges scientifiques que nous avons eus et de m'avoir aidé à voir certains aspects de mon travail autrement.

A Anthony T., merci pour ton aide, ton soutien, ta disponibilité, ta gentillesse, ta bonne humeur. Merci d'avoir pris le temps de me transmettre un peu de ton savoir. Merci de m'avoir permis de finaliser mes expériences qui m'ont permis d'obtenir mes derniers résultats. Même si tu as pris le train en marche, tu as fortement contribué à ma réussite.

A Yan P., merci pour votre aide sur toute la partie théorique de ma thèse. Merci pour nos discussions scientifiques, vos encouragements et pour le temps que vous m'avez consacré.

A Céline V., merci pour ta gentillesse, pour ton soutien, pour tous ces repas de midi, ces moments de rigolades et ces cafés partagés. Tu as toujours eu le petit mot qu'il fallait pour me remonter le moral.

Merci à Alexis V., Thomas D. et Jérôme F. pour les moments de convivialités que nous avons pu partager.

Un merci à tous mes collègues doctorants et non doctorants ayant été de passage dans notre groupe plus ou moins longtemps pour tous ces moments partagés pendant ces trois ans et demi. Merci à Seb et à Chris, avec qui j'ai partagé mon bureau, pour votre sympathie, pour nos délires, pour nos échanges et pour le soutien mutuel que l'on s'est porté. Mention spéciale à toi Seb qui m'a supporté plus souvent que Chris. Merci bien sûr à Flo et Caro, qui sont arrivés en même temps que moi, pour votre sympathie, votre soutien, nos discussions parfois scientifiques, parfois existentielles et Flo merci de m'avoir fait rire avec tes trouvailles insolites. Merci à ma petite Juju, pour ta bonne humeur, pour nos rires et ton soutien. Merci également à Martha, Hélène, Catalin, Léana, Tiffany, Majid, Marie, Aude, Ievgen, Alfred, George, Mouhamad pour nos discussions et nos échanges d'idées.

Merci à tous les techniciens et les responsables de ressources de la salle blanche sans qui je n'aurais pas pu réaliser mes expériences. Plus particulièrement, merci à Pascal T., Christophe B., Saliha O., que j'ai mainte fois sollicité, à Yves D, Christiane L., Marc D., David G., François V., Arnaud P., Olivier B., Jean-François D., pour votre aide, votre disponibilité et vos conseils.

Merci aux personnels administratifs qui facilitent au mieux nos démarches administratives. Merci à Nora B., Hélène D, Sandrine F. et Nathalie H d'être toujours prêtes à nous aider dans nos démarches et à faire au mieux pour que tout soit réglé rapidement. Et merci pour votre bonne humeur toujours présente à chacune de mes visites. Merci à Valérie d'avoir eu un petit mot gentil chaque matin et soir et de veiller à la propreté de nos locaux.

*A HEI-Yncréa,*

Merci à Julie B, Gauthier B. et Daniel D. d'avoir successivement encadrer ma thèse. Merci de m'avoir permis de réaliser mes caractérisation FT-IR dans les locaux d'HEI-Yncréa et pour les échanges que nous avons eu durant cette thèse. Merci de m'avoir permis de faire des enseignements de TP.

*Chez DAMART,*

Merci à Michel C. d'avoir cru en ce projet, d'avoir accepté de co-financer ma thèse et de lui avoir donner une dimension industrielle.

*A l'ISEN,*

Merci aux membres du département SAMBA (permanents et doctorants) pour les moments de convivialités que nous avons partagés ensemble.

*Chez SEMILAB,*

Merci à Mr Defranoux et Mr Gaillard pour notre collaboration sur la caractérisation des membranes polymères par ellipsométrie.

*A ma famille,*

A Ali, merci pour ton soutien sans faille, ton écoute, ton réconfort. Merci de m'avoir soutenu tout au long de la thèse dans les bons comme dans les mauvais moments et d'avoir su me remonter le moral et me remotiver quand il le fallait.

A mes parents que je ne remercierais jamais assez pour l'éducation qu'ils m'ont donné, pour m'avoir laisser choisir ma voie et m'avoir soutenu dans tous les choix que j'ai fait. Merci de m'avoir encouragé à ne jamais rien lâcher, à croire en moi, à avoir confiance en moi. Merci pour votre écoute, votre patience, votre compréhension, votre soutien indéfectible. Merci pour tout ce que vous faites pour moi et votre contribution à faire de moi celle que je suis.

# **Introduction générale**

## Introduction générale

Le travail de recherche, dont rend compte ce manuscrit, est issu d'une collaboration nouvelle entre l'Institut d'Electronique, de Microélectronique et de Nanotechnologies (IEMN), l'école des Hautes Etudes d'Ingénieur (HEI) et DAMART France. Cette thèse a été cofinancée par le groupe HEI-ISA-ISEN, actuellement groupe Yncrea Hauts de France et DAMART et a été réalisée à l'IEMN au sein du groupe BioMEMS. Cette collaboration a permis de mettre en commun l'expertise de chacun des partenaires (micro-nano technologies pour l'IEMN, textiles techniques pour HEI et confort thermique et hydrique en ambiance chaude et froide pour DAMART) autour d'un projet pluridisciplinaire nouveau pour le groupe autour d'une thématique historique de la société DAMART. Ce projet s'inscrit dans l'un des pôles d'excellence de la région Hauts de France et dans le pôle de compétitivité régional UPTEx (Matériaux textiles avancés). L'objectif principal de ce travail est la conception, la caractérisation de membranes polymères intelligentes et leur intégration dans des textiles techniques s'adaptant à leur environnement pour la gestion des pertes thermiques du corps humain à des fins de maintien du confort thermique des individus.

Avec la troisième révolution industrielle, les industries œuvrant dans divers domaines d'applications sont à la recherche de nouveaux produits performants et peu consommateurs d'énergie.

De nos jours, les consommateurs sont en demande de produits fonctionnels, nomades et facile à utiliser.

Dans le domaine du textile, ce sont la performance, l'adaptabilité en temps réel, la protection contre les agressions extérieures et le maintien du confort du porteur en toutes conditions qui sont les propriétés les plus recherchées.

Les textiles techniques ont été développés pour des domaines d'applications précis mais nombreux ne se cantonnant pas seulement au domaine vestimentaire <sup>1</sup>.

Le domaine de la santé est celui pour lequel les textiles techniques connaissent le plus grand essor, il représente 25 % du marché en valeur et en volume. Ils sont utilisés pour le soin des plaies, en médecine régénérative, pour les produits d'hygiène hospitaliers et les dispositifs d'aide à l'autonomie des personnes. On les retrouve également dans la conception des implants, orthèses (attelle, gouttière...) et dans les systèmes de filtration.

Le deuxième secteur le plus important en termes de valeur où l'on retrouve les textiles techniques est celui des sports et loisirs. On y découvre des innovations qui serviront à terme à des applications à plus haute valeur ajoutée comme la conception de dispositifs médicaux. On va notamment trouver dans ce secteur des textiles techniques équipés de dispositifs flexibles et instrumentés pour le monitoring du sportif ou contenant des matériaux à changement de phase ou des microcapsules pour réguler la température corporelle.

Un autre secteur où les textiles techniques ont toute leur place est celui des équipements de protection individuels (EPI) et collectifs, c'est un petit domaine d'application en termes de volume mais à forte valeur ajoutée. Il regroupe des matériaux textiles avancés pour l'isolation et la protection thermique mais aussi des textiles multi-fonctionnalisés pour la protection contre les agents chimiques et biologiques et des textiles composites qui entrent dans la composition des gilets par balles. De nombreux efforts de recherche sont réalisés sur la conception et le design d'équipements de protection plus adaptés, adaptables et confortables que les dispositifs actuels qui sont souvent boudés par les utilisateurs car mal conçus, peu respirant ou encore trop lourds.

---

<sup>1</sup> [www.up-tex.fr](http://www.up-tex.fr), [www.ceti.com](http://www.ceti.com)



On retrouve également les textiles techniques dans les domaines du bâtiment et du génie civil. Autrefois utilisés pour la décoration et le revêtement de surface, ils apportent aujourd'hui une solution technologique aux problématiques d'efficacité énergétique et de construction durable, ils sont d'ailleurs considérés depuis peu comme le cinquième matériau de construction après le bois, le béton, l'acier et le verre avec lesquels ils ont des propriétés mécaniques identiques voire supérieures pour certaines applications. Ils sont employés pour l'écoconstruction, l'éco-gestion des ressources (énergie, eau, déchets...), pour le confort (acoustique, visuel, olfactif, hygrothermique) et la santé (qualité de l'air, de l'eau, des espaces...) en entrant dans la composition d'isolants, de filtres, en tant que renfort dans les composites et les bétons...

Le secteur du transport (automobile, ferroviaire, maritime et aéronautique) n'est pas en reste quant à l'utilisation des textiles techniques, il représente 26% et 15 % du marché en valeurs et en volume respectivement. En plus des textiles à usage traditionnel (textiles antitaches, anti-odeurs, résistant aux UV, au feu...) pour l'aménagement de l'habitacle, on retrouve des textiles plus techniques servants d'isolants fibreux thermiques et acoustiques, d'équipements / dispositifs de sécurité (airbags, ceinture...), de systèmes de renfort de pièces souples (câbles de frein...). Les enjeux dans ce secteur pour les années futures sont multiples et s'orientent vers l'allègement des structures par la conception de composites hautes performances à renfort textile, vers l'amélioration des propriétés ignifugeantes des matériaux par l'utilisation de fibres intumescents et l'utilisation de matériaux biosourcés pour la conception de fibres plus respectueuses de l'environnement et recyclable afin de réduire l'empreinte carbone des véhicules. Le bien être des passagers dans l'habitacle est également un axe de recherche en plein développement (qualité perçue, polysensorialité, design et customisation).

Malgré divers types de textiles techniques disponibles sur le marché, ce sont principalement les textiles connectés qui ont été développés jusqu'à présent en raison de leur grand nombre applications possibles.

L'intégration de dispositifs électriques et électroniques à l'intérieur même du textile fait appel à l'électronique flexible dont les applications sont encore en devenir<sup>2</sup>. En effet, les composants électroniques classiques sont fabriqués à partir de silicium, minéral connu pour ses performances et sa robustesse, mais celui-ci a le désavantage d'être très cassant ce qui le rend inutilisable pour la fabrication de dispositifs devant subir des torsions (flexibilité). La découverte des polymères conducteurs par A. J. Heeger, A. G. MacDiarmid et H. Shirakawa (prix Nobel de chimie en 2000) ouvre la possibilité de réaliser des dispositifs électroniques à la fois conducteurs et flexible. Cependant, contrairement aux minéraux, ces composés organiques manquent de stabilité (sensibilité à la lumière, la température, l'eau) entrant leur dégradation et diminuant leur durée de vie ; c'est sur l'amélioration de ce point que les recherches sont orientées.

On retrouve les textiles connectés dans les secteurs de la santé, du sport et de la protection essentiellement. On peut citer par exemple les vêtements dont la couleur change selon l'humeur du porteur ou qui calculent son temps de sommeil idéal (application bien être et divertissement), des vêtements pour le coaching, le monitoring, l'amélioration des performances et la réduction des blessures pour les sportifs, la surveillance des personnes à risques (personnes âgées, nourrissons, femmes enceintes, pompiers...) avec des vêtements capables de détecter des phénomènes corporels inhabituels et de donner l'alerte (application santé et EPI), traitement des maladies chroniques avec des vêtements capables de dispenser localement des principes actifs (hypertension, diabète,...).

Quel que soit le type de textiles techniques utilisé, leur développement est axé sur les demandes des consommateurs qui attendent un produit fonctionnel, confortable et apportant une réelle valeur ajoutée.

---

<sup>2</sup> [www.cnrs.fr](http://www.cnrs.fr)

Parmi les nombreux domaines d'applications cités plus haut et aux vues du contexte collaboratif du présent projet, cette thèse se positionne sur les applications de confort thermique dans les secteurs du sport / loisirs et des équipements de protection individuels.

La notion de confort thermique est une notion subjective qui a sa définition propre pour chaque individu, ce qui la rend complexe. Elle est en relation directe avec la notion de thermorégulation qui se définit comme la capacité d'un individu à réguler sa température corporelle. Elle prend en compte des paramètres physiques, physiologiques et psychologiques. Cette sensation de confort varie en fonction des conditions extérieures ou du métabolisme de l'individu. Le textile participe au maintien du confort thermique en préservant l'équilibre thermique entre la chaleur produite par le corps humain et celle libérée vers l'extérieur. Pour cela, il agit sur les transferts thermiques et hydriques se produisant entre l'individu et son environnement. Ces transferts se produisent à différents niveaux : entre la peau et la face interne du vêtement dans une couche air que l'on appelle microclimat, à travers les différentes couches du vêtement et entre le vêtement et le milieu extérieur. A chaque niveau, les transferts hydriques et thermiques se font par convection, conduction, évaporation et rayonnement en proportions diverses. Il existe des textiles ou membranes passives capables d'agir sur les transferts radiatifs pour la conception de vestes chaudes pour la pratique d'activités en extérieur ou de toiles de tente.

Cependant, ces textiles qualifiés de systèmes passifs ne sont plus en mesure d'assurer le confort lorsque les conditions environnementales sont trop changeantes. Il est donc nécessaire de développer des textiles plus techniques renfermant des technologies permettant à celui de s'adapter en temps réel à leur environnement. Un nouveau type de textiles émerge alors que l'on regroupe sous le nom de textiles intelligents (« smart textiles »).

Quelques technologies ont déjà été développées dans des laboratoires de recherches telles que les matériaux à changement de phase (PCM), les polymères à mémoires de formes (SMP) et les hydrogels stimulables. Ces technologies agissent sur les transferts hydriques et thermiques par évaporation et conduction mais pas sur les transferts radiatifs, qui représentent pourtant la majorité des pertes de chaleur subies par le corps humain. En effet, le corps émet en permanence un rayonnement dont la gamme de longueurs d'onde se situe entre 5 et 15  $\mu\text{m}$  (Moyen infrarouge).

L'objectif de cette thèse est donc de concevoir et caractériser une membrane polymère intégrable dans un textile capable d'agir sur les transferts radiatifs afin de garantir le confort thermique de l'individu en toutes circonstances. Cette membrane devra être capable de détecter un changement (même faible) dans l'environnement proche de l'individu (fonction de capteur) et d'agir en conséquence afin de maintenir l'équilibre thermique entre gains et pertes de chaleur (fonction d'actionneur). L'originalité de ce projet réside dans l'aspect actif de la membrane polymère afin de réguler dynamiquement les transferts radiatifs du corps humain vers l'environnement extérieur. L'obtention d'un textile stimulo-répondant va permettre d'assurer ce dynamisme en modulant la réponse optique du textile dans le domaine du moyen infrarouge.

Pour obtenir cet effet dynamique nous avons choisi de fonctionnaliser une membrane stimulo-répondante en structurant sa surface de manière à ce que la structuration imposée engendre un effet sur les propriétés optiques de la membrane. Ce mode de fonctionnalisation présage une efficacité élevée pour un coût de mise en œuvre à l'échelle industrielle moindre, ce qui est un point important pour notre partenaire industriel. Une première étape est de concevoir un matériau 2D de type membrane que l'on structure via des procédés de fabrication issus de la microélectronique et des nanotechnologies avant de passer à une structure 3D fibreuse plus complexe.

En effet, dans la littérature, de nombreux travaux portant sur l'élaboration de matériaux structurés à l'échelle de la longueur d'onde possédant des propriétés optiques particulières en fonction des dimensions choisies pour la structuration ont été reportés. On appelle ces matériaux des cristaux photoniques : ils sont définis comme une structure dont l'indice de réfraction varie périodiquement

conduisant à des phénomènes physiques particuliers se traduisant optiquement par des pics de réflexion et de transmission maximum à des longueurs d'onde précises. L'interaction entre les modes propagatifs des rayonnements infrarouge incidents qui arrivent à la surface du matériau structuré avec les modes de propagation intrinsèques du matériau lui-même donne lieu à des phénomènes physiques particuliers appelés résonances de Fano. Ces résonances apparaissent dans différentes gammes spectrales selon la longueur d'onde du rayonnement incident et la dimension des structures photoniques. Ainsi pour obtenir ces résonances dans le moyen infrarouge, la taille des structures photoniques devra être de l'ordre de quelques micromètres.

Si des procédés de micro-fabrication sont connus pour structurer des semiconducteurs à cette échelle, il n'existe pas, à notre connaissance, dans la littérature, de publications faisant référence à la structuration de membranes polymères à l'échelle du micromètre par ces procédés ni même l'étude des propriétés optiques de telles membranes dans le moyen infrarouge. L'enjeu est donc ici de réaliser un transfert de connaissances scientifiques et technologiques des procédés de microstructuration des semiconducteurs aux membranes polymères. Puis de montrer que par un changement environnemental, il est possible de moduler dynamiquement la réponse optique de ces membranes afin d'obtenir des textiles à barrière radiative active.

La composante pluridisciplinaire de ce projet est également un point important car elle fait collaborer des acteurs venant de domaines scientifiques très diverses (textile, microélectronique et nanotechnologies, physique) et du domaine industriel. Il a fallu donc veiller à ce que chaque protagoniste trouve sa place au sein de cette nouvelle collaboration et faire le lien avec chacun d'entre eux.

Ce manuscrit de thèse est divisé en quatre chapitres.

Le premier chapitre définit de manière empirique la notion de confort thermique ainsi que les paramètres physiologiques et environnementaux qui vont l'influencer. Il y sera décrit les différents modes de transfert thermiques et hydriques qui participent à la thermorégulation corporelle ainsi qu'au maintien du confort de l'individu en instant d'avantage sur les aspects radiatifs au sein du microclimat. Le chapitre se poursuivra par la réalisation de l'état de l'art des technologies développées et commercialisées dans les domaines du textile et sur les matériaux aux propriétés optiques particulières dans le domaine du moyen infrarouge (cristaux photoniques) illustrés par quelques exemples issus de la littérature. Enfin nous positionneront notre projet par rapport à l'état de l'art et établiront le cahier des charges pour la conception de notre membrane.

La première partie du second chapitre présente la méthode de simulation numérique utilisée pour déterminer les dimensions initiales des structures à réaliser expérimentalement. La seconde partie du chapitre rendra compte de l'étude de l'influence des paramètres géométriques de ces structures sur leurs propriétés de réflexion dans la gamme du moyen infrarouge. Ce travail a été réalisé en collaboration avec Mr Yan Pennec, du groupe EPHONY (UFR de Physique, Université Lille1) et repris du travail de thèse de Mlle Ophélie Saison. Dans un premier temps, nous présenterons les éléments de physique théorique sur les ondes électromagnétiques nécessaires à la mise en place du code utilisé. Puis, dans un second temps, nous décrirons les éléments modifiés et ajoutés au code de base afin de répondre à notre problématique. Nous poursuivrons par la validation du code implémenté des nouveaux éléments par le calcul et la comparaison d'exemples de références issus de la littérature. Enfin, nous finirons par la présentation de l'étude de l'effet des paramètres géométriques (taille, période, épaisseur) sur les propriétés de réflexion des structures.

Le troisième chapitre portera sur l'élaboration de structures modèles type cristal photonique à base de silicium polycristallin afin de valider le protocole de mesure pour la caractérisation des propriétés optiques des structures. Nous décrirons dans un premier temps le procédé de fabrication utilisé pour réaliser ces structures et les méthodes de caractérisation morphologiques et optiques employées. Nous

présenterons ensuite les résultats obtenus (morphologie, réflectivité) pour chaque structure réalisée et comparons les résultats obtenus expérimentalement avec ceux obtenus par simulation.

Enfin le dernier chapitre rend compte du transfert de technologie du procédé de fabrication des structures à base de silicium polycristallin aux membranes polymères micro-structurées. Dans un premier temps nous justifierons le choix du polymère employé. Puis, nous présenterons l'étude théorique réalisée sur l'influence des paramètres (taille, période...) des membranes sur leurs propriétés de réflexion qui ont conduit au choix des dimensions pour la structuration de la membrane. Nous poursuivrons par la description du procédé technologique utilisé pour la fabrication des membranes ainsi que les difficultés rencontrées lors du passage sur polymère et des optimisations qu'il a fallu apporter au procédé de fabrication afin d'obtenir des membranes structurées exploitables. Enfin, les caractérisations morphologiques et optiques des membranes ainsi qu'une comparaison avec les résultats théoriques seront présentés.

Pour finir, nous conclurons sur les avancées effectuées aux cours de ces travaux et proposerons des perspectives pour de futurs travaux.

## Chapitre I : Contexte du projet et état de l'art

## I.1 Problématique liée au textile et application au confort thermique

### I.1.1 Notion empirique de confort thermique et de microclimat.

La notion de confort, au sens large du terme, est une notion subjective et qualitative qui traduit la sensation de bien-être d'un individu vis-à-vis de son environnement proche ; elle n'est ni mesurable ni quantifiable. C'est une notion devenue très importante dans l'industrie textile (habillement, sport, EPI, construction...) en raison de la demande accrue d'améliorations et d'efficacité, en matière de confort, des consommateurs d'aujourd'hui.

Cette notion complexe regroupe différents aspects que sont le confort psychologique, le confort sensoriel, le confort ergonomique et le confort thermique [1, 2, 3]. Le confort psychologique fait référence au côté esthétique du vêtement. Le confort sensoriel regroupe les sensations mécaniques ressenties par l'individu au contact du textile sur sa peau (doux, abrasif ...). Le confort ergonomique, quant à lui, tient compte de la coupe du vêtement ainsi que de la liberté de mouvement qu'elle procure. Enfin, le confort thermique agit directement sur la thermorégulation par le biais de transferts thermiques et hydriques au travers du textile.

Dans le cadre de cette thèse, notre intérêt s'est uniquement porté sur l'interface peau - textile faisant du confort thermique la notion essentielle à laquelle nous devons nous intéresser. Il permet de conserver le corps dans un état d'équilibre thermique plus ou moins idéal. C'est le textile qui doit assurer les fonctions de transferts hydriques et thermiques afin de maintenir l'équilibre.

Au niveau du corps humain, on distingue deux températures : la température centrale qui correspond à celle des organes internes de l'individu et la température de peau qui correspond à celle mesurée à la surface de la peau (variable en fonction de la partie du corps où elle est mesurée). La température centrale est régulée par les transferts de chaleur qui se produisent au niveau de l'interface cutanée (peau - environnement extérieur).

L'être humain interagit en permanence avec son environnement. Son mécanisme de thermorégulation est dépendant de nombreux paramètres environnementaux ainsi que du métabolisme de l'individu. Lorsque l'un de ces paramètres varie, les autres doivent être adaptés afin de maintenir l'équilibre thermique et hydrique [1, 4].

Pour se sentir en situation de confort, l'individu doit pouvoir maintenir une température de corps stable proche de 37°C. Pour cela, le corps humain est doté de mécanismes physiologiques qui vont lui permettre de maintenir cette température. L'ensemble de ces mécanismes constitue ce que l'on appelle le phénomène de thermorégulation (combinaison des gains et des pertes de chaleur se produisant au niveau du corps humain) [5.a, 5.b]. La thermorégulation repose sur un certain nombre de mécanismes d'échanges ou réactions physiologiques que sont la sudation, la contraction musculaire ainsi que la vasodilatation et la vasoconstriction [6, 7]. L'intérêt et le principe de chacun de ces mécanismes est décrit brièvement ci-dessous.

La sudation permet une dissipation de la chaleur (énergie thermique) par le biais de l'évaporation de la pellicule d'eau qu'elle produit à la surface de la peau. Ce mécanisme nécessite la mobilisation d'une grande quantité de la chaleur produite par le corps. C'est un mode de thermolyse (terme qui regroupe tous les moyens physiologiques de dissipation de la chaleur pour la thermorégulation) fondamental chez l'être humain et prédominant dans certaines conditions (fortes chaleurs, activité physique intense) [8].

La contraction musculaire permet, quant à elle, d'augmenter la quantité de chaleur produite notamment via le frisson. Le frisson est un tremblement involontaire et soudain associé à une sensation de froid. Lorsque le corps est en hypothermie, la diminution de sa température est captée par des thermorécepteurs périphériques situés au niveau de l'épiderme qui vont transmettre cette information à des thermorécepteurs centraux situés au niveau du cerveau qui vont déclencher la contraction brève et

répétée des muscles squelettiques permettant ainsi d'augmenter la température centrale du corps par dissipation de la chaleur produite par cette contraction.

Enfin, la vasodilatation et la vasoconstriction sont des réactions complémentaires. La première permet d'évacuer la chaleur interne vers la périphérie en augmentant le diamètre des vaisseaux sanguins de la surface cutanée ce qui augmente également le débit sanguin. Ceci permet une augmentation des échanges de chaleur vers l'extérieur. La seconde est l'inverse de la première, elle permet de limiter la dissipation de la chaleur interne en réduisant le diamètre des vaisseaux. La vasodilatation favorise la thermolyse tandis que la vasoconstriction la ralentit. La sudation et la contraction musculaire sont les mécanismes les plus utilisés pour le maintien d'une température corporelle autour de 37 °C en condition standard (repos ou activité modérée) pour refroidir et réchauffer l'organisme respectivement.

Pour que la température centrale soit maintenue constante en toutes circonstances, il est nécessaire d'avoir un équilibre entre la chaleur produite par le corps (thermogénèse) via le métabolisme, le travail fournit vers l'extérieur et les pertes de chaleur (thermolyse) dues à la dissipation de celle-ci vers l'extérieur [9].

Le textile joue un rôle important dans le maintien de l'équilibre thermique en tant que barrière entre le corps humain et son environnement. Il a pour fonction de maintenir la chaleur et l'humidité du corps dans une zone de confort et ce quelles que soient les conditions environnementales ou l'activité (métabolique ou physique) de l'individu. Il va donc agir sur les transferts thermiques et hydriques afin d'assurer l'équilibre entre productions et pertes de chaleur et maintenir une température interne constante [10, 11, 12]. Pour assurer au mieux cette fonction dans n'importe quelles conditions, il devra être capable de le faire de façon dynamique.

En état d'équilibre thermique, la température du corps reste alors constante et l'individu se trouve dans une zone de confort thermique, c'est le cas notamment quand celui-ci est au repos [13]. Une augmentation de la température ambiante [13, 14, 15] ou de l'activité métabolique de l'individu a une influence sur la thermorégulation et sur la proportion des échanges thermiques mis en jeu, ce qui complexifie la notion de confort.

Le confort thermique englobe également les notions de sensibilités thermique et hydrique et de neutralité thermique que nous allons brièvement expliquer ci-dessous.

On appelle sensibilité thermique, la sensibilité d'un individu au chaud et au froid. En fonction de la température cutanée initiale, de la vitesse de changement de température et de la surface stimulée, cette sensation peut apparaître plus ou moins rapidement [16]. La sensibilité hydrique, quant à elle, est caractérisée par la détection par le corps de la présence d'eau à la surface de la peau [10, 17]. Enfin, la neutralité thermique correspond à la zone de confort où s'équilibre au mieux le bilan thermique après la mise en œuvre des mécanismes de régulation. Elle varie selon la saison, l'activité physique et l'habillement [13, 19-20].

Du fait de son activité physique et métabolique variable et des conditions environnementales en perpétuelle évolution, l'être humain se trouve rarement en situation de neutralité thermique. Le rôle du textile ici est donc d'agir sur les flux de chaleur afin d'atteindre ou tout du moins de s'approcher au plus près de l'équilibre thermique [10, 11, 12], assurant ainsi une thermorégulation dynamique en fonction de l'état de l'individu. Depuis longtemps l'individu utilise la couche d'air confinée entre le textile et la peau pour préserver son confort thermique. C'est dans cette couche d'air que s'instaure un microclimat (MC) dont l'importance est grande puisqu'il va jouer un rôle très actif dans la gestion des transferts thermiques et hydriques. Ce microclimat est dépendant de la température de l'air confiné, de son humidité relative, du temps de confinement et de son renouvellement [21.a, 21.b].

L'étude de tous ces paramètres a permis d'établir une échelle de confort thermique et des indices de confort qui restent tout de même purement qualitatifs. L'échelle de confort thermique permet de corréliser

les paramètres physiologiques optimaux avec la sensation psychologique du confort. Il en existe plusieurs, les plus utilisées sont regroupées dans la figure 1.1. Ainsi une variation des paramètres physiologiques pouvant être jugée faible quantitativement peut avoir un impact non négligeable sur la sensation perçue par l'individu.

Selon Fanger [22], un individu est en situation de confort thermique si 1) son bilan thermique est équilibré, 2) il a une sudation modérée et 3) il a une température de peau moyenne comprise dans la limite du confort [10] (les points 2) et 3) étant fonction du métabolisme). Si l'on tient compte de ces trois conditions, le bilan thermique dépend alors de la température de l'air, de son humidité relative et de sa vitesse, de la température moyenne radiante, de l'isolation vestimentaire et de l'activité de l'individu.

Echelle de BEDFORD	Echelle ASHRAE	Indice numérique (FANGER)
Beaucoup trop chaud	Chaud	+3
Trop chaud	Tiède	+2
Confortablement tiède	Légèrement tiède	+1
Confortable	Neutre	0
Confortablement frais	Légèrement frais	-1
Trop frais	Frais	-2
Beaucoup trop frais	Froid	-3

Figure 1.1 : Les échelles de confort thermique les plus couramment utilisées [22].

Nous avons établi dans cette partie que le confort au sens large du terme est une notion complexe, subjective qui ne peut être évaluée quantitativement. La notion de confort regroupe plusieurs aspects (psychologique, sensoriel, ergonomique et thermique), mais ici nous nous sommes intéressés uniquement au confort thermique car c'est l'aspect le plus important en ce qui concerne la thermorégulation. Nous avons pu voir que ce confort thermique est très sensible aux conditions environnementales dans lesquelles se trouve l'individu mais également à la physiologie (métabolisme) de celui-ci et que son maintien résulte dans l'équilibre entre les gains (thermogénèse) et les pertes de chaleur (thermolyse) subies par l'individu. Pour se faire, le textile va agir sur les transferts thermiques et hydriques à l'interface peau-textile (microclimat), afin de maintenir l'équilibre du bilan thermique et donc le confort thermique en toute situation (aspect dynamique de la thermorégulation) faisant apparaître un nouveau type de textiles appelés textiles intelligents (« smart textiles ») dont quelques exemples seront détaillés dans la partie I.1.3 de ce chapitre.

On se rend bien compte ici de l'importance de pouvoir déterminer le plus précisément possible les interactions entre le corps et le textile dans le domaine transitoire (état qui caractérise l'adaptation du corps aux conditions telles qu'un environnement chaud ou une activité intense).

Pour améliorer les propriétés des textiles dans ce domaine, il faut tout d'abord identifier les paramètres qui régissent chacun des modes de transfert thermiques et hydriques et quels sont ceux qui vont être prédominant selon l'état dans lequel se trouve l'individu.

### I.1.2 Les échanges hydriques et thermiques au sein du microclimat

On dénombre trois zones où vont se produire ces échanges. La première prend en considération les échanges dans la couche d'air confinée entre le textile et la peau que l'on appelle communément le microclimat (MC) ; la seconde prend en considération les échanges à travers le textile et la dernière ceux



entre la surface extérieure du textile et l'environnement [23, 24]. Ces trois zones ainsi que les échanges qui s'y produisent sont représentés dans la Figure 1.2 (schéma repris de la thèse de H. Gidik).

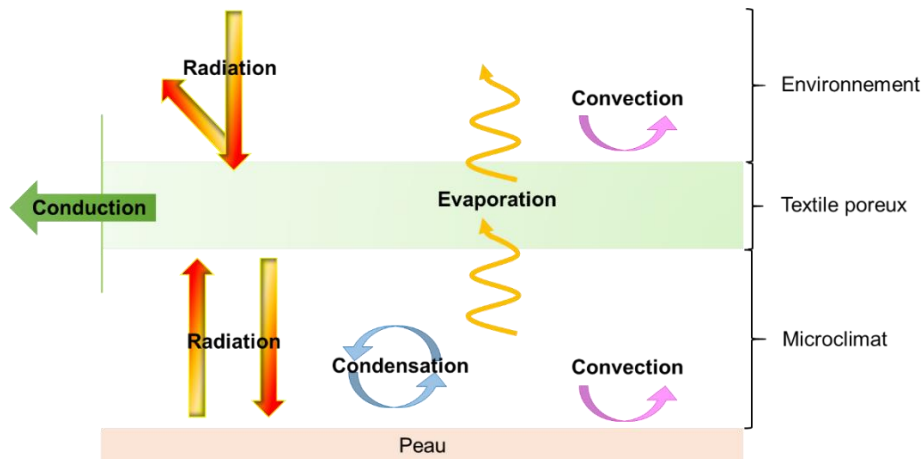
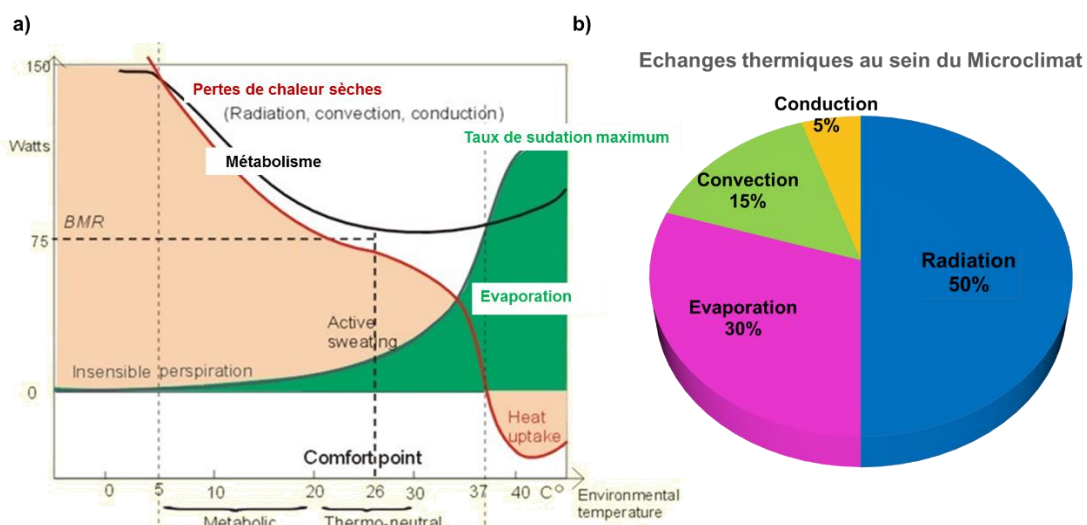


Figure 1.2 : Les échanges thermiques et hydriques au sein du MC, du textile et de l'environnement.

Dans le cadre de cette thèse, nous nous intéressons uniquement aux échanges mis en jeu au sein du microclimat (couche d'air entre la peau et le textile). Les transferts thermiques s'y font principalement par convection et rayonnement, les transferts par conduction étant négligeables du fait de la faible conduction thermique de l'air et les transferts hydriques ne s'y produisent que par évaporation. L'ensemble des transferts de chaleur au sein du MC se fait donc grâce à un couplage dynamique des transferts thermiques et hydriques.

Les modes de transfert ne sont pas présents en proportions égales, certains prédominent selon l'état dans lequel se trouve l'individu (repos, activité modérée à extrême). Néanmoins, dans la plupart des cas (sauf activité intense ou extrême), les transferts radiatifs prédominent et sont responsables d'environ 50% des pertes thermiques subit par le corps humain. Dans le cas d'une activité intense ou lorsque la température ambiante dépasse les 35°C, ce sont les transferts par évaporation qui deviennent la principale source de pertes thermiques. Les Figures 1.3 b) et 1.3 a) représentent la participation des différents modes de transfert thermique au sein du MC dans le cas où l'individu se trouve dans des conditions standards (repos ou activité modérée, température ambiante de 25°C, habillement standard) et leur évolution en fonction de la température ambiante respectivement [25].



Figures 1.3 : Gains et pertes de chaleur d'un individu en fonction de la température ambiante a) [25] et répartition des différents modes de pertes de chaleur dans des conditions standards b).

Les différents mécanismes de transfert par conduction, convection et évaporation sont brièvement présentés ci-après et nous nous attarderons davantage sur la compréhension du mécanisme de transfert par radiation.

a) Transfert par conduction.

Ce mode de transfert de chaleur se produit dès qu'il existe un gradient thermique (différence de température entre deux milieux successifs) dans un milieu unique (qu'il soit solide, liquide ou gazeux). Le transfert se fait de l'élément le plus chaud vers l'élément le plus froid (dans le sens du gradient). C'est l'agitation des molécules qui composent le milieu considéré qui est à l'origine de ce transfert. Les transferts par conduction sont régis par la loi de Fourier exprimée par la relation (I.1) suivante :

$$\vec{\varphi} = -\lambda \cdot \overrightarrow{grad}(T) \quad (\text{I.1})$$

Avec  $\vec{\varphi}$  le vecteur densité de flux de chaleur (en  $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$ ),  $\lambda$  la conductivité thermique du matériau (elle est toujours positive et s'exprime en  $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) et  $T$  la température (en K).

En général, ces transferts sont très faibles et ne représentent pas plus de 3% de la chaleur totale dissipée.

b) Transfert par convection.

C'est un mode de transfert qui se produit au niveau respiratoire et au niveau cutané. Il est dû à un échange de chaleur à l'interface solide/fluide. Dans le cadre du MC, seule la convection cutanée est présente, entre la surface de la peau et l'air. Le flux convectif déplace l'air se trouvant à la surface de la peau renouvelant l'air du MC avec un air plus froid, ce qui a pour conséquence d'augmenter les pertes de chaleur par conduction (augmentation du gradient de température). Ce transfert par convection augmente en fonction du déplacement de l'individu qui induit un renouvellement d'air plus rapide, de la vitesse de l'air et de la posture de l'individu [26].

Le flux de chaleur échangé par convection est déterminé à partir de l'expression suivante (loi de Newton) :

$$C = h_c \cdot \frac{A_R}{A_D} \cdot f_{cl,C} (T_{sk} - T_a) \quad (\text{I.2})$$

Avec  $C$  le flux convectif global en  $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$ ,  $h_c$  le coefficient d'échange par convection en  $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ ,  $A_R/A_D$  la fraction de la surface de la peau participant aux échanges (elle est fonction de la posture de l'individu, sans dimension),  $f_{cl,C}$  le facteur de réduction des échanges convectifs par le textile (sans dimension) et  $T_{sk}$  et  $T_a$  les températures de peau et de l'air dans le MC respectivement en Kelvin.

Les transferts par convection et conduction sont peu importants du fait d'une conductivité thermique de l'air faible et d'une convection de l'air fortement limitée au sein du MC [27].

c) Transfert par évaporation

Le transfert par évaporation se fait au niveau pulmonaire et cutané. Dans le cas du MC, ces transferts se font au niveau cutané par le biais de la sudation (ou transpiration) qui permet une perte thermique après évaporation de la pellicule d'eau (sueur) se formant à la surface de la peau. Ce mécanisme nécessite la mobilisation par l'organisme d'une grande quantité de chaleur. Ce mode de transfert devient majoritaire lorsque la température ambiante dépasse les 30°C ou que l'activité physique devient très intense.

d) Transfert radiatif

Des transferts radiatifs se produisent continuellement entre le corps humain et son environnement sans direction privilégiée et leurs intensités sont fonction de la différence de température entre la peau et le MC, de la distance qui sépare la peau de la première couche textile (épaisseur du MC) et de leur pouvoir d'absorption respectif. La température de peau étant plus élevée que celle du MC, les transferts radiatifs

se font principalement de la peau vers la première couche textile au travers du MC. C'est par ce mode de transfert que la majeure partie de la chaleur produite par le corps est dissipée, dans des conditions standards (repos ou faible activité, température ambiante de 25°C).

Il faut noter que tout corps émet et absorbe de la chaleur sous forme de rayonnement électromagnétique (EM). Il échange donc en permanence de la chaleur avec son environnement sous forme d'ondes EM pouvant aller des microondes aux infrarouges lointains [28].

La ou les longueur(s) d'onde d'émission ainsi que la capacité à échanger la chaleur par rayonnement sont fonction de la température et de l'émissivité du corps. L'émissivité d'un corps correspond au flux radiatif qu'il émet à sa surface à une température donnée rapportée à la valeur de référence qu'est le flux émis par un corps noir (objet idéal dont le spectre EM ne dépend que de sa température) à cette même température. Elle est notée  $\varepsilon$  et est toujours inférieure à 1, la valeur du corps noir étant la valeur maximale possible et correspondant à 1. Plus l'émissivité d'un corps est grande, plus celui-ci sera capable d'échanger une grande quantité de chaleur sous cette forme.

La peau ayant une émissivité très proche de 1 ( $\varepsilon = 0,98$ ), celle-ci est assimilée à un corps noir. On définit la luminance énergétique spectrale d'un corps noir comme le flux énergétique émis par la surface de celui-ci par unité d'aire de la surface projetée, par unité d'angle solide, par unité spectrale (fréquence, longueur d'onde, période, nombre d'onde et leurs équivalents angulaires). Cette luminance énergétique spectrale peut être exprimée en fonction de la longueur d'onde, pour une température donnée, par la loi de Planck et dont l'expression est la suivante :

$$L^0 = \frac{2hc^2}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{e^{\frac{hc}{\lambda kT}} - 1} \text{ en W.m}^{-3}.\text{sr}^{-1} \quad (\text{I.3})$$

Où  $\lambda$  (en m) est la longueur d'onde du rayonnement du corps noir dans le milieu,  $h$  la constante de Planck ( $h = 6,626.10^{-34}$  J.s),  $c$  la vitesse de propagation du rayonnement du corps noir dans le milieu,  $k$  la constante de Boltzmann ( $k = 1,38.10^{-23}$  J.K<sup>-1</sup>) et  $T$  (en K) la température du corps noir.

La relation I.3 permet de tracer le spectre d'émission EM normalisé du corps humain à une température de 37°C (soit 310 K) (Figure 1.4).

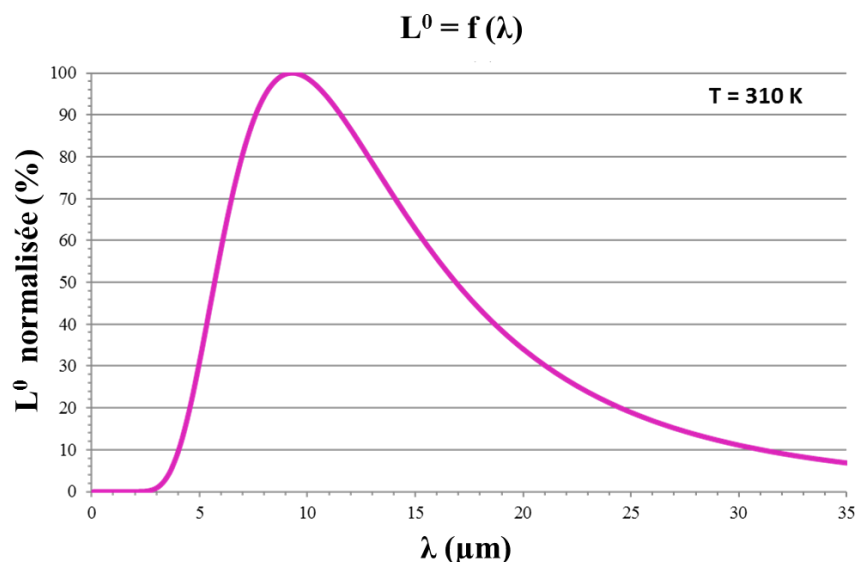


Figure 1.4 : Spectre d'émission électromagnétique d'un corps noir à une température de 37°C (courbe  $L^0=f(\lambda)$ ).

Cette loi peut aussi s'exprimer en fonction de l'émittance énergétique, grandeur proportionnelle à la luminance énergétique spectrale du fait de l'orthotropie de l'émission du corps noir (luminance identique dans toutes les directions régit par la loi de Lambert) ce qui conduit à la loi de Stefan-Boltzmann qui permet de déterminer l'émittance énergétique d'un corps noir sur l'ensemble du spectre et qui s'exprime de la manière suivante :

$$M^0(T) = \varepsilon \cdot \sigma \cdot T^4 \text{ en W.m}^{-2} \quad (\text{I.4})$$

Avec  $\varepsilon$  l'émissivité du corps émetteur (flux radiatif émis par un élément de surface à une température donnée et rapportée à la valeur de référence correspondant au flux émis par un corps noir à cette même température. Elle est comprise entre 0 et 1, 1 étant la valeur pour le corps noir),  $\sigma$  la constante de Stefan-Boltzmann ( $\sigma = 5.6710^{-8} \cdot \text{W.m}^2\text{T}^{-4}$ ) et T la température du corps émetteur (en K).

La peau étant assimilée à un corps noir, on a :  $M^0(T) = \sigma \cdot T^4 \text{ en W.m}^{-2} \quad (\text{I.5})$

On peut voir que le spectre d'émission EM du corps humain (figure 4) se trouve dans la gamme spectrale du moyen infrarouge (MIR) [5-25  $\mu\text{m}$ ] avec une émission maximum à 9,4  $\mu\text{m}$  pour une température corporelle de 37°C que l'on peut prédire grâce à la loi du déplacement de Wien qui relie la longueur d'onde d'émission maximum (en  $\mu\text{m}$ ) à la température de peau (en Kelvin) par la relation suivante :

$$\lambda_{max} = \frac{2898}{T}$$

Nous venons de voir que les modes de transfert thermiques et hydriques de la chaleur corporelle sont nombreux et font que le corps dissipe une grande quantité de son énergie dans son environnement. Nous avons également vu que selon les conditions dans lesquelles se trouve un individu, ces modes de transfert ne sont pas présents dans les mêmes proportions. Dans le cadre de notre étude, nous avons concentré notre attention sur le microclimat, environnement d'une importance cruciale et où les échanges thermiques se font majoritairement par transfert radiatif. L'enjeu majeur est donc d'avoir un textile capable d'agir sur ces transferts radiatifs afin de limiter et de contrôler les pertes de chaleur par rayonnement. Comme mentionné plus haut, le corps humain émet un rayonnement se trouvant dans la gamme du moyen infrarouge (MIR), il faut donc élaborer un matériau textile capable d'agir sur la réflectivité dans cette gamme de longueurs d'onde.

### I.1.3 Les technologies existantes, développées et commercialisées

Dans les technologies existantes, on peut définir deux types de textiles thermorégulant : les systèmes dits passifs qui regroupent les textiles traditionnels (fibres naturelles et membranes synthétiques) et les textiles dits « intelligents », dont les aspects dynamiques permettent d'assurer la thermorégulation en fonction des conditions environnementales comme nous l'avons mentionné au paragraphe I.1.1.

Dans un premier temps nous allons décrire brièvement les matériaux couramment utilisés pour la conception des textiles traditionnels et comment ils participent à la thermorégulation. Nous nous attarderons ensuite davantage sur l'élaboration de textiles plus techniques, dits intelligents, qui mettent en œuvre des systèmes de thermorégulation actifs [29] (matériaux développés, mécanisme d'action pour la gestion des flux thermiques et hydriques pour le maintien du confort thermique).

#### a) Les textiles traditionnels : des systèmes passifs.

Les fibres naturelles (d'origine végétale, animale ou minérale), comme la laine et le coton par exemple, dont les structures sont fonction de la taille et de la torsion des fils employés ainsi que leur mode de tissage leur confèrent la capacité de créer une ventilation naturelle [30-32]. Cependant, pour des raisons économiques, les fibres naturelles ont été délaissées au profit des fibres synthétiques, moins coûteuses. Mais les fibres synthétiques traditionnelles (obtenues par synthèse de composés chimiques) comme le nylon les polyesters, les polyamides et les élasthannes, ne possèdent pas cette propriété d'aération. Il a

donc fallu orienter les recherches vers le développement de nouvelles membranes ou fibres textiles capables d'assurer la régulation thermique par la gestion des transferts hydriques et thermiques.

Dans cette optique, l'association de plusieurs polymères ou l'ajout d'autres substances afin de concevoir des membranes polymères plus techniques sont apparus comme des matériaux de choix offrant la possibilité de fabriquer une multitude de matériaux afin de répondre à cette problématique du maintien de l'équilibre thermique au sein du microclimat (MC) [33, 34]. On distingue deux catégories de membranes perspirantes : les membranes poreuses dont la porosité variable va permettre de laisser passer les molécules d'eau ou les liquides par capillarité (Figure 1.5 a)) et les membranes denses pour lesquelles les transferts hydriques se font par diffusion (Figure 1.5 b)). On choisira plutôt un polymère hydrophobe pour les membranes microporeuses afin d'assurer l'imperméabilité à l'eau venant de l'extérieur et un polymère hydrophile dans le cas d'une membrane dense (laminée) qui aurait pour fonction d'améliorer la diffusion de l'eau à travers celle-ci, rendant la membrane perspirante. Les membranes incorporées aux textiles présentent bien souvent les deux propriétés afin de respecter la physiologie du corps humain (Figure 1.5 c)) [31].

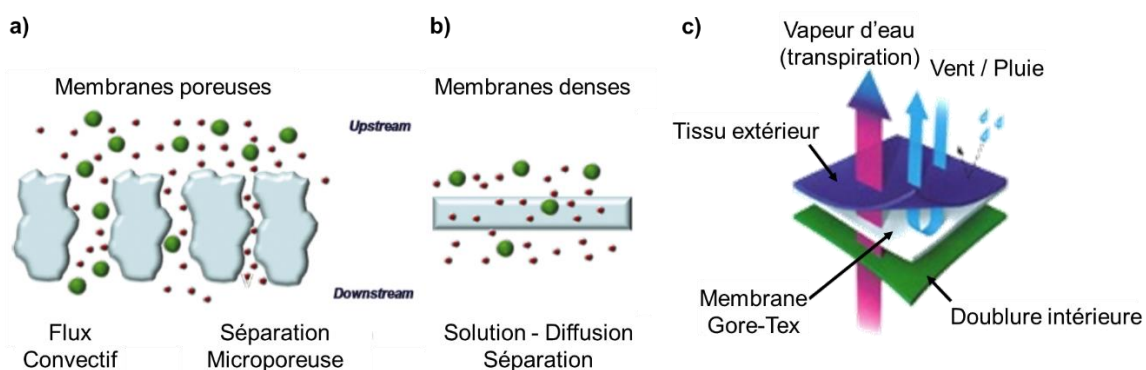


Figure 1.5 : Mécanisme de transport des flux hydriques dans les membranes poreuses a) et denses b) [31] et représentation d'une membrane imperméable et perspirante (GORETEX) c).

Pour être qualifiée de perspirante, la membrane doit avoir une perméabilité à la vapeur d'eau élevée (supérieure à 400 g.m<sup>-2</sup> par jour [35]). Ce taux peut être influencé par les conditions environnementales (température, humidité relative) pour certaines membranes et impacter sur leur efficacité [36, 37].

L'un des polymères les plus utilisés dans l'industrie textile est le polytétrafluoroéthylène (PTFE) qui est un polymère hydrophobe et chimiquement inerte. C'est le composant majeur des membranes microporeuses commercialisées sous le nom de GORETEX® (membranes capables de diffuser la vapeur d'eau vers l'extérieur sans laisser passer l'eau liquide du fait de la dimension de ses pores, en faisant une membrane à la fois perspirante et déperlante sur sa face externe) (Figure 1.5 c)).

Les polyuréthanes (PU) sont également très utilisés pour former des structures microporeuses (commercialisées sous le nom de PERMAX®) et sont souvent mélangés avec d'autres polymères afin d'obtenir des membranes microporeuses. On trouve aussi le polyvinylchloride (PVC), le polyvinylfluorure (PVDF), les polysulfones et les polyétheréthercétone (PEEK) pour la conception de membranes waterproof et résistantes aux agents chimiques ainsi que les polyéthers et les polyamides traditionnellement utilisés dans la fabrication de membranes perspirantes.

Concernant la mise en forme de ces membranes, les procédés par extrusion [38] ou par inversion de phase [39, 40] sont fortement utilisés. En revanche, si l'application visée nécessite l'élaboration de structures polymères avec une porosité très contrôlée et une architecture complexe, les procédés faisant intervenir un matériau sacrificiel [41] ou l'auto-assemblage de copolymère à bloc [42] sont préférés comme, par exemple, la formation de membranes poreuses par la technique « Breath figure » à l'aide de gouttelettes d'eau (Figure 1.6) [43.a, 43.b]. C'est une méthode d'autoassemblage (méthode 'Bottom-

up') qui consiste à faire croître des gouttelettes à la surface d'une solution de polymère déposée sur un substrat et qui vont s'agencer par capillarité pour former un réseau de gouttes régulier, en général en forme de nid d'abeilles, afin d'obtenir une membrane polymère microporeuse après évaporation complète des gouttelettes et du solvant contenu dans la solution de polymères. Cette technique se déroule en plusieurs étapes : dans un premier temps, de l'air humide est envoyé à la surface de la solution de polymère déposé faisant diminuer la température à l'interface air/solution à mesure que le solvant contenu dans la solution de polymère s'évapore et formant ainsi des gouttelettes d'eau par condensation (nucléation) (figure 1.6 (1)) dans la solution qui sont stabilisées par les chaînes polymères empêchant leur coalescence. Dans un second temps, ces gouttelettes vont s'ordonner par capillarité provoquant la précipitation des chaînes polymères autour d'elles tandis que le solvant continu de s'évaporer (figure 1.6 (2)). Enfin, on obtient un film polymère possédant un réseau de pores ordonnés après évaporation complète du solvant et des gouttelettes d'eau (figure 1.6 (3)). Les paramètres clés de ce processus sont les unités de construction (chaînes polymères), le solvant et l'humidité de l'air. La nature des chaînes polymères joue un rôle important car c'est elle qui va donner ses fonctions à la membrane. On peut utiliser des copolymères amphiphiles, des polymères en étoile, des copolymères à blocs, des polymères polyioniques ou encore des copolymères hybrides (organiques-inorganiques, ils permettent d'obtenir des propriétés multifonctionnelles).

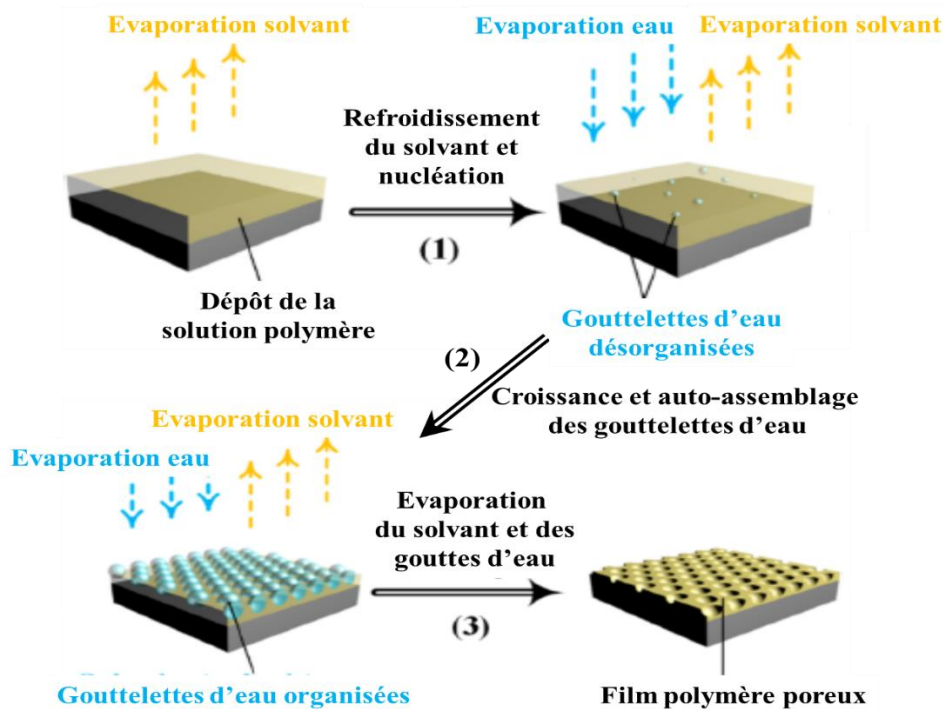


Figure 1.6 : Principe de la technique « Breath Figure » [43.a].

Contrairement aux systèmes passifs que nous venons de citer, les textiles dits « intelligents » visent à améliorer le confort thermique d'un individu en agissant sur les échanges thermiques et / ou hydriques entre celui-ci et son environnement et ce de manière dynamique [13, 29].

En s'inspirant du biomimétisme (mécanismes inspirés de la nature), des membranes polymères capables d'agir comme échangeur de chaleur, transporteur de fluide (souvent d'eau) ou barrière aux agents toxiques physiques et chimiques ont été développées dans le but d'améliorer la qualité de vie et l'état de santé des individus [44.a, 44.b]. En fonction de l'application visée, différentes stratégies ainsi qu'une diversité de matériaux ont été développés [30, 31] faisant entrer les textiles qu'elles intègrent dans la catégorie des textiles dits « intelligents ».

La particularité de ces textiles dits « intelligents » réside dans l'intégration de dispositifs, issus d'une expertise en science des matériaux, nanotechnologies et électronique, capables de détecter, d'agir et de s'adapter aux circonstances. La détection d'un changement dans l'environnement proche du matériau engendre la transmission d'un signal à l'origine de l'actionnement rendant l'adaptation possible. On détermine une première catégorie d'actionneurs formés à partir de polymères électro-actifs (PEA) (nanotubes de carbone [31, 45, 46], polymères diélectriques : ferroélectriques, cristaux liquides, polymères ioniques conducteurs [31, 47], composites métal-polymères, réseaux interpénétrés de polymères conducteurs ou encore élastomères diélectriques [31, 48]) ou de polymères à mémoire de forme (MMF) [31, 45, 49]. Ces matériaux s'actionnent sous l'application d'un champ électrique externe et leur réponse se traduit par une modification de leurs propriétés mécaniques entraînant leur déformation. La deuxième catégorie d'actionneurs regroupe des matériaux adaptatifs capables de modifier leur structure interne sous l'application d'un ou plusieurs stimuli pouvant être la température, le pH, la lumière ou la reconnaissance de molécules [50, 51]. On appelle encore ces matériaux des matériaux « stimuli-sensitive » ou « stimuli-responsive ». Ces matériaux voient leurs propriétés chimiques ou physiques modifiées par le stimulus appliqué leur permettant ainsi d'agir sur les transferts thermiques et hydriques et donc de jouer un rôle dans le maintien du confort thermique. Parmi les matériaux « stimuli-responsive », on compte notamment les matériaux à mémoire de forme, les gels « intelligents », les matériaux à changement de phase (MCP). De plus, quel que soit le type d'actionneur utilisé, ils peuvent être structurés et/ou intégrés à des membranes.

#### b) Membranes à mémoires de formes (MMF)

Les MMF sont capables de garder en mémoire une forme dite permanente et ont la faculté de pouvoir passer rapidement (de quelques dizaines de secondes à quelques minutes) d'une forme temporaire à leur forme d'origine (ou permanente) via une stimulation thermique [52, 53]. Ce type de matériaux est souvent à base de polyuréthanes mais les polyesters, les polyamides, les polyacrylates et les polysiloxanes sont également fréquemment utilisés [54, 55]. On les trouve sous différentes formulations telles qu'en solution, en émulsion, sous forme de films, de fibres ou de mousses en fonction de l'application visée. L'effet mémoire de forme appliqué peut être varié allant de la contraction et la courbure à l'augmentation de l'épaisseur en fonction de la structure.

Le passage de la forme temporaire à la forme permanente de la membrane est basé sur la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) du polymère choisit dans la majorité des cas. Cette  $T_g$  peut être ajustée dans une certaine gamme en jouant sur le mode et la densité de réticulation du polymère synthétisé. Les MMF peuvent être incorporés aux textiles soit par dépôt en couche de finition sous forme de film [57, 58-60] soit par filage de fibres composées du MMF lui-même [61-63]. Le principe de mémoire de forme est détaillé en Figure 1.7 ci-dessous [56.a, 56.b]. Le polymère est chauffé à sa température de transition vitreuse pour être mis sous sa forme temporaire (par extension ou compression ou torsion) puis refroidit en dessous de sa  $T_g$  pour fixer celle-ci. Lorsque le polymère atteint de nouveau sa  $T_g$ , celui-ci reprend sa forme permanente (figure 1.7 a) ; on parle alors de MMF « temperature-sensitive ». Différents types de polymères peuvent être employés pour obtenir un effet mémoire de forme tels que les copolymères à blocs, les réseaux interpénétrés et semi interpénétrés de polymères, les mélanges de polymères et les composites, les homopolymères réticulés... On peut avoir une seule forme temporaire, deux formes temporaire (passage de la première forme temporaire à la seconde forme temporaire via un stimulus puis passage à la forme permanente via un second stimulus différent du premier ou passage de chacune des formes temporaires à la forme permanente via deux stimuli différents) voir même de multiples formes temporaires. Les stimuli appliqués sont également variés : température, champ électrique ou magnétique, humidité, lumière... (figure 1.7 b)).

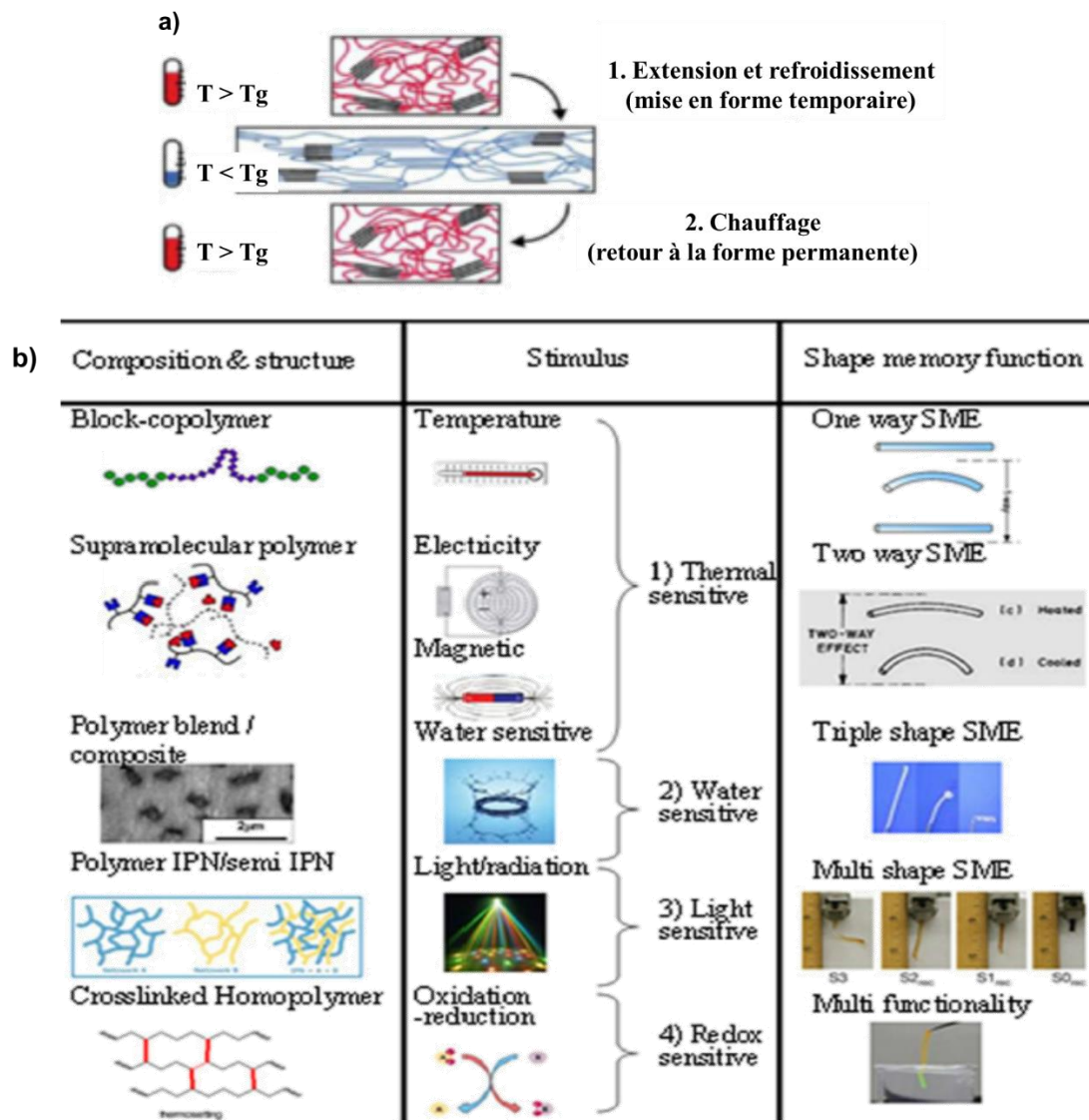


Figure 1.7 : Fixation de la forme temporaire et retour à la forme permanente d'un MMF sensible à la température a) et types de MMF existants : nature du polymère utilisé, stimulus induisant l'effet mémoire de forme et nombre de formes temporaires possibles b) [56.a].

La fabrication de tissus à mémoire de forme à partir de fibres à mémoire de forme permet de produire des textiles auto-adaptables comportant des structures auto-régulantes qui agissent en réponse à un changement de température environnante et visent à améliorer la sensation de confort afin de maintenir le microclimat (MC) dans la zone de confort de l'individu [64, 65]. Ce type de textile aide à la gestion des flux hydriques et participe donc à la thermorégulation. On parlera alors de tissus respirants, principalement à base de PU, dont la perméabilité à la vapeur d'eau va évoluer en fonction de la température du corps de l'individu, du fait que les PU synthétisés ont une  $T_g$  se trouvant aux environs de la température corporelle de l'homme [66, 67]. Lorsque la température corporelle passe au-dessus de la  $T_g$  du PU, le volume moléculaire libre du film PU dense augmente fortement et favorise le transfert de chaleur et de vapeur d'eau du corps vers l'extérieur par transpiration/perspiration (évaporation de l'eau à la surface de la peau, à partir de la sueur qui s'est accumulé après transpiration). A l'inverse, lorsque la température corporelle redescend en dessous de la  $T_g$ , le volume libre diminue limitant le passage de l'air et des molécules d'eau. Cette réversibilité peut être utilisée pour aider à maintenir stable la température corporelle du porteur. Ces PU sont le plus souvent incorporés aux textiles par dépôt (dip-coating).



On peut également citer comme exemple le maillot respirant développé par Nike® [68] dont le « système de ventilation » est assuré par une membrane à base d'un polymère à mémoire de forme répondant à l'humidité ambiante. Cette membrane possède des pores qui vont s'ouvrir au contact de l'eau et favoriser l'évacuation de la sueur et de la chaleur. L'utilisation de textiles sensibles à l'humidité capables de modifier leur structure microscopique ou macroscopique peut donc s'avérer efficace pour la gestion des flux thermiques et surtout hydriques entre la peau et le textile (MC) puisqu'en cas de sudation importante, l'ouverture des pores va permettre d'évacuer les surplus de liquide et de chaleur alors qu'en conditions sèches, les pores se ferment et conserve l'individu au chaud.

### c) Matériaux à changement de phase

Les matériaux à changement de phase (MCP) peuvent emmagasiner la chaleur latente ou libérer celle accumulée en fonction de la température ambiante de leur environnement proche. Cette propriété leur est conférée grâce à un changement de phase qui se produit au sein du matériau à une certaine température. Ces matériaux peuvent être envisagés pour la conception de textiles thermorégulant [69, 70]. Les MCP peuvent se trouver sous différents états : solide, liquide, gaz. Lorsqu'un matériau passe d'un état à un autre, on parle de changement de phase. On dénombre quatre changements de phase réversibles : solide ↔ liquide, liquide ↔ gaz, solide ↔ gaz et solide ↔ solide en fonction de la température à laquelle se trouve le matériau. Les MCP qui passent réversiblement de l'état solide à l'état liquide sont les plus utilisés pour le stockage et la gestion de la chaleur latente et donc pour l'élaboration de textiles thermorégulant [71]. Les modes de transfert de chaleur mis en jeu dans le processus de thermorégulation varient en fonction de l'état du MCP [72] : à l'état solide, les transferts par conduction sont privilégiés tandis qu'à l'état liquide, ce sont les transferts par convection qui prédominent.

Le passage du MCP de l'état solide à l'état liquide se produit lorsque celui-ci atteint sa température de fusion que l'on peut déterminer par analyse calorimétrique différentielle (DSC). La fusion des zones cristallines du MCP engendre l'absorption, par celui-ci, de la chaleur latente de son environnement proche qu'il va stocker ; puis celle-ci est de nouveau libérée dans le milieu environnant lorsque le MCP recristallise (Figure 1.8, [73]). Afin d'être utilisés pour des applications de confort thermique dans les textiles, la température de fusion des MCP sélectionnés doit être comprise entre 15 et 35°C. Ils doivent cependant posséder d'autres propriétés telles qu'un faible écart entre leur température de fusion ( $T_f$ ) et leur température de cristallisation ( $T_{crys}$ ). Ils doivent aussi être respectueux de l'environnement, non toxiques, non inflammables et avoir une bonne conductivité thermique, un changement de phase répétable et un faible coût [74]. Parmi les MCP utilisés on trouve principalement des sels inorganiques hydratés, des hydrocarbures aliphatiques à longue chaîne carbonée et des polyéthylènes glycol.

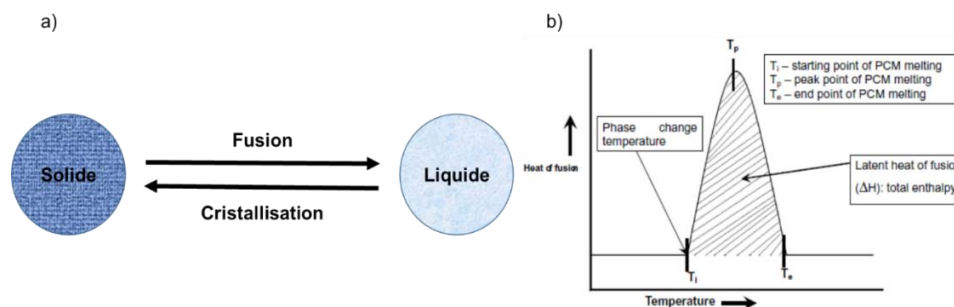


Figure 1.8 : Représentation schématique du processus de changement de phase dans les MCP a) et thermogramme DSC correspondant à cette transition b) [73].

Les sels inorganiques hydratés peuvent être utilisés comme MCP dans la fabrication de textiles thermorégulant du fait de leur température de changement de phase comprise entre 20 et 40°C, de leur bonne conductivité thermique et un coût de revient raisonnable. On peut citer comme exemple le sulfate de sodium décahydrate [75] ou le nitrate de manganèse II hexahydrate [74].

Les hydrocarbures aliphatiques à longue chaîne carbonée sont quant à eux des polymères hydrophobes, non toxiques et peu coûteux ; leurs matières premières sont abondantes et ils possèdent une large gamme de  $T_f$  qui est fonction de la longueur de leur squelette carboné (nombre d'atomes de carbone sur la chaîne) et permet de choisir l'hydrocarbure avec la bonne  $T_f$  au regard de l'application visée [76].

Les polyéthylènes glycols (PEG) sont une classe de MCP intéressante pour des applications textiles et notamment les paraffines du fait qu'ils soient peu coûteux et qu'ils aient une large gamme de  $T_f$  possible dépendant du poids moléculaire du PEG (nombre d'unités oxyéthylène répétées) [72]. Le mélange de PEG de différents poids moléculaires permet également d'ajuster la  $T_f$  et la  $T_{crys}$  du matériau final [77, 78].

D'autres MCP comme les acides gras et dérivés d'acides gras peuvent être employés comme alternative aux paraffines et aux sels en tant que biomatériau [79].

Pour être intégrés aux textiles, les MCP doivent être, au préalable, encapsulés dans des particules afin de les contenir lorsqu'ils passent à l'état liquide et ces microcapsules doivent être résistantes aux sollicitations mécaniques, à la chaleur ainsi qu'à la plupart des produits chimiques. Lorsque la température ambiante augmente, les microcapsules absorbent et emmagasinent le trop plein de chaleur du fait de la fonte du MCP et à l'inverse lorsque la température ambiante diminue, elles évacuent la chaleur stockée vers l'extérieur [80, 81]. On peut ainsi obtenir un effet refroidissant ou réchauffant et un effet de barrière thermique active qui régule les flux de chaleur du corps humain vers l'extérieur et les adapte en fonction des besoins thermiques donc thermorégulant. On peut citer en exemple, les microcapsules de mélamine formaldéhyde contenant de l'écicosane comme MCP développées par Shin et al [82], qui, en absorbant la chaleur lors de la fusion du MCP, permettent de limiter l'augmentation de la température du MC et ainsi maintenir un confort thermo-physiologique correct et prévenir le stress thermique. D'autres MCP ont été développés par Wang et al [83] pour la conception de vêtement de protection thermique moins consommateurs d'énergie (non tissé recouvert de MCP et comportant une couche conductrice).

Après leur encapsulation, les MCP peuvent soit être intégrés à l'intérieur d'une fibre creuse comme la fibre composite réalisée par Zang et al [84] où le cœur de la fibre à base de MCP est entouré par une gaine de polypropylène ; soit déposés sous forme de film directement sur la fibre ou le textile à partir d'une solution contenant les microcapsules, un polymère servant de liant et la présence ou non d'additifs [76] ou enfin incorporés dans un film fin de polymère qui est ensuite déposé sur la face interne du textile (côté peau) [86].

#### d) Membranes à base de gels stimulables

Il y a un fort regain d'intérêt pour les gels stimulables dédiés au développement de textiles autorégulant la température corporelle, perméables à la vapeur d'eau, antibactériens, anti-odeurs ou encore capables de dispenser des principes actifs. Un gel est un réseau polymère tridimensionnel plus ou moins réticulé ayant une consistance entre le liquide et le solide du fait d'une teneur en eau assez importante (celle-ci dépendant de son taux de réticulation et de sa composition chimique). La grande famille de polymères utilisés pour la conception de ces gels est celle des polyacrylamides [87] dont les changements de volume varient en fonction du solvant dans lequel ils sont immergés. Ces polymères peuvent également subir une transition de phase (passage d'un état gonflé à un état contracté) sous l'effet de la température. Par phénomène de diffusion, ils peuvent gonfler ou se contracter réversiblement (variation de leur volume jusqu'à plus de mille fois leur volume original en fonction des conditions environnementales dans lesquels ils sont placés et cette variation peut être isotrope ou anisotrope (Figure 1.9 [87]). Selon le solvant dans lequel ils gonflent, on peut obtenir soit des aérogels et xérogels (solvant = air), soit des hydrogels (solvant = eau) ou des gels organiques (solvant = solvant organique). Si le gel peut subir une variation de volume importante et rapide sous l'application d'un stimulus (température, pH, solvant, courant ionique, lumière, champs électrique ou magnétique, pression, action mécanique), on parle alors

de gels « intelligents » [88]. On comprend donc l'intérêt de chercher à intégrer ce type de matériaux dans des textiles.

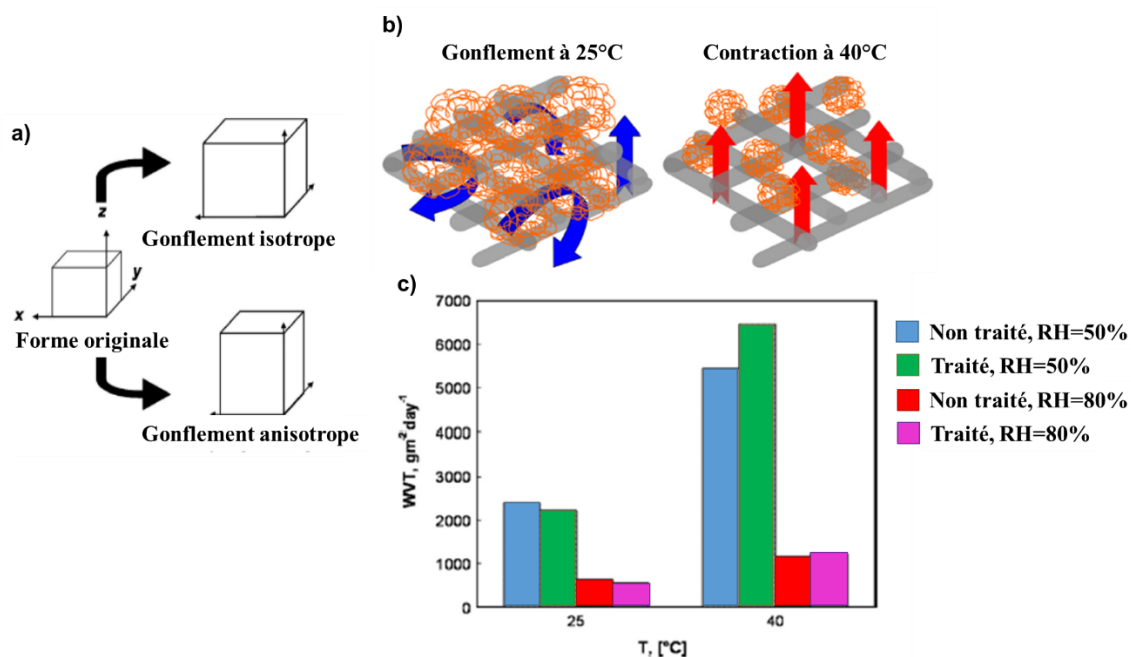


Figure 1.9 : Changement de volume isotrope et anisotrope d'un hydrogel a), mécanisme de régulation par la température b) et variation de la perméabilité à la vapeur en fonction de l'humidité, de la température : comparaison textile recouvert et non recouvert par le gel c) [87].

Dans le cas des gels stimulables via la température, ceux-ci possèdent une température de transition appelée LCST (Low Critical Solution Temperature) pour laquelle le gel gonfle lorsque  $T < LCST$  et se contracte quand  $T > LCST$  (les chaînes polymères passent d'une configuration linéaire à une configuration « pelote de laine ») lui conférant un caractère hydrophile à  $T < LCST$  (forte interaction moléculaire entre le polymère et les molécules d'eau) et hydrophobe à  $T > LCST$  (interactions hydrophobes entre les chaînes polymère conduisant à l'expulsion de l'eau) (Figure 1.9 b)). Par un processus similaire, les acides polyacryliques peuvent également être utilisés puisqu'ils gonflent et se contractent en fonction du pH.

Pour des applications textiles, on utilise des membranes à base de gels sensibles à la température ayant une LCST aux alentours de 32-34°C du fait qu'elle soit proche de la température du corps humain. C'est le cas notamment des hydrogels de poly N-isopropylacrylamide (PNIPAM) qui ont beaucoup été développés pour la conception de textiles adaptatifs pour les domaines du confort thermique et du médical notamment [87, 89, 90]. Du fait de leur fragilité mécanique, ils sont associés à d'autres polymères mis en œuvre dans l'industrie textile. Il est possible, par exemple, de greffer du PNIPAM sur des surfaces non tissées de PET ou de polypropylène (PP) sans que ses propriétés de gonflement ne soient altérées. De même, le PNIPAM peut également être greffé sur un copolymère carboxyméthylcellulose-co-acide acrylique par réaction photochimique conférant au matériau ainsi formé un fort pouvoir absorbant en dessous de sa LCST et un caractère très hydrophobe au-dessus de celle-ci [91].

Il est également possible de synthétiser des microgels de PNIPAM qui sont ensuite incorporés dans des fibres de chitosan et qui, de ce fait, répondent à deux stimuli, la température et le pH, et dont les propriétés de changement de volume participent au maintien du confort thermique [87, 90].

Des produits commercialisés sous le nom de SMART SKIN® [92] dans lesquels sont incorporés des gels de copolymères hydrophiles et hydrophobes dont les propriétés de gonflement varient autour de

leur température de transition et permettant ainsi de réguler les flux hydriques (et de vapeur) en fonction de la chaleur sont utilisés à des fins de maintien du confort thermique des individus. Une chaleur importante va provoquer la contraction du gel favorisant la pénétration de l'eau à travers la membrane et le textile assurant ainsi un refroidissement et lorsque la température est de nouveau plus basse, l'expansion du gel diminue les flux hydriques le traversant ce qui réduit le flux de chaleur sortant.

Afin d'avoir une vue synthétique de l'ensemble des technologies abordées, les différents types de matériaux et leurs caractéristiques propres sont récapitulés dans le tableau 1.1 qui suit.

Refs.	Type de matériaux	Procédé de Fabrication	Type de transferts	Applications
Système statique				
[38 - 43]	Membrane poreuse à base de PU, PEEK, PVC, PTFE, PVDF, Polysulfones.	Extrusion, inversion de phase, spraying, report sur textile, incorporation dans un laminé	Transferts hydriques	Membranes respirantes et imperméables: textiles, construction, médical, agriculture, transport
Système dynamique				
[52 - 67]	MMF à base de PU, PA, polyesters, polyacrylates, polysiloxanes.	Films déposés sur fibre ou textile par spinning / Formation de fibres à mémoire de forme par wet ou melt spinning / Fixation de la forme temporaire par $\lambda$ de $T > T_g$ puis refroidissement	Transferts hydriques	Vêtements anti-froissement, oreiller à mémoire de forme, dispense de principes actifs, transport de liquides, vêtements thermiques, pansements
[73 - 86]	MCP à base de sels organiques, d'hydrocarbures aliphatiques, PEG, acides gras et dérivés.	Encapsulation puis intégration dans une matrice polymère, au cœur d'une fibre Encapsulation puis enduction sur fibre ou textile (tissé ou non tissé)	Transferts thermiques	Aéronautique, EPI, sportswear, literie, chaussure, médical, isolation thermique, automobile
[87 - 92]	Smart gels à base de PNIPAM et copolymères hydrophiles/hydrophobes	Polymérisation puis greffage sur textile non tissé ou sur fibre Synthèse de microgels incorporés à des fibres	Transferts hydriques	Textiles adaptatifs pour le confort thermique et le médical

Tableau 1.1 : Tableau récapitulatif des différentes technologies existantes pour la conception de membranes intégrables dans les textiles thermorégulant : nature du matériau, procédé de fabrication, type de transferts mis en jeu et applications possibles.

Les matériaux énumérés ci-dessus agissent sur les transferts thermiques et hydriques par conduction, convection et évaporation mais pas sur les transferts radiatifs. Or nous avons vu que dans la MC, ces transferts radiatifs représentent la majorité des pertes de chaleurs dans de nombreuses situations notamment dans des conditions standards, ce qui est l'objet de notre étude. Les technologies déjà existantes font surtout état de matériaux permettant la thermorégulation par la gestion des flux hydriques entraînant de manière combinée une gestion des flux thermiques. Afin de pouvoir agir sur ces transferts thermiques radiatifs, il est nécessaire d'utiliser des matériaux capables de moduler leurs propriétés optiques et plus précisément de réflexion dans la gamme spectrale d'émission du corps humain, c'est-à-dire le moyen infrarouge (MIR).

Il existe des matériaux possédant des propriétés de réflexion particulières du fait d'une structuration bien choisie et qui peuvent être ajustées et/ou modulées en fonction de la gamme spectrale sur laquelle l'on veut voir apparaître ces propriétés ; on appelle ces matériaux des cristaux photoniques. En fonction de la structuration choisie, un cristal photonique peut avoir des propriétés optiques particulières soit dans le domaine du visible, du proche infrarouge, de moyen infrarouge ou encore de l'infrarouge lointain.

Les structures particulières des cristaux photoniques permettent de faire apparaître des phénomènes physiques intéressants qui leur confèrent leurs propriétés optiques particulières. Dans la suite de ce chapitre, nous allons nous intéresser à un de ces phénomènes en particulier : celui des résonances de Fano.

## 1.2 Les phénomènes de Fano dans les cristaux photoniques.

Dans un premier temps, nous allons présenter des généralités sur les cristaux photoniques (CP) et sur l'ouverture des bandes photoniques interdites. Nous définirons ensuite les résonances de Fano d'un point de vue général puis nous verrons plus en détails l'origine physique et la mise en évidence des résonances de Fano dans les cristaux photoniques à deux dimensions (CP 2D) ainsi que leurs applications possibles. Enfin nous citerons quelques exemples issus de la littérature pour chaque type de cristaux (1D, 2D, 3D) existant et montrant une modulation de leurs propriétés optiques en fonction de leur structure.

### 1.2.1 Notions générales sur les cristaux photoniques.

Les cristaux photoniques (CP) sont des structures périodiques composées de deux matériaux (ou plus) dont les constantes diélectriques sont très différentes. Cette variation périodique de la constante diélectrique au sein du cristal lui confère des propriétés optiques particulières [93]. En effet, les conditions de propagation de l'onde électromagnétique sont alors dépendantes de la périodicité du cristal. Ainsi, on peut voir apparaître des bandes photoniques interdites. Ces bandes interdites correspondent à un ensemble de fréquences pour lesquelles la propagation de l'onde électromagnétique n'est pas autorisée au sein de la structure. Celles-ci sont alors réfléchies à la surface du matériau, permettant ainsi une réflexion sélective de certaines longueurs d'ondes.

Il existe différents types de structures photoniques : 1D, 2D ou 3D selon que la variation périodique de l'indice de réfraction se fasse dans une, deux ou trois directions de l'espace. Dans le cas de structures photoniques 1D et 2D, l'ouverture d'une bande interdite se fera selon une et deux directions de l'espace respectivement alors que pour les structures photoniques 3D pour lesquelles l'ouverture de la bande interdite est omnidirectionnelle permettent d'avoir une bande interdite complète quelle que soit la direction de l'onde incidente [94].

A chaque type de structure photonique est associée une architecture caractéristique : typiquement, une structure photonique 1D est formée d'un empilement de bicouches composées d'une couche d'un matériau d'indice de réfraction fort et d'une couche d'indice faible d'épaisseurs définies (empilement de Bragg) [95], l'épaisseur de la double couche étant appelée la période de la structure. Une structure photonique 2D peut être typiquement un réseau périodique de trous formés dans un matériau diélectrique, dans ce cas la période de la structure correspond à une « alternance indice fort / indice faible » [96]. Enfin, les structures photoniques 3D sont appelées opales ou opales inverses et fabriquées par assemblage périodique de microsphères ou microparticules diélectriques. La Figure 1.10 représente schématiquement ces 3 grands types de structures photoniques.

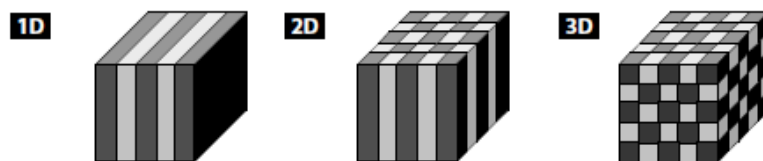


Figure 1.10 : Représentation schématique des différents types de structures photoniques : 1D, 2D et 3D.

Les cristaux photoniques 2D dans des membranes de hauteurs finies (CP 2D) sont une classe particulière de CP qui se compose d'un réseau périodique bidimensionnel introduit dans une couche guidante (en général un diélectrique) d'indice de réfraction élevé [97, 98] (Figure 1.11 a)). Ce sont des structures quasi-3D qui présentent une bande interdite photonique plus ou moins grande et complète pour toute onde électromagnétique se propageant dans la membrane. Du fait de leur structure finie, de la quantité de possibilités et de fonctionnalités qu'ils offrent, ces CP 2D peuvent être facilement intégrés avec d'autres composants photoniques pour la conception de circuits intégrés photoniques par le biais de

procédés de micro- et de nano-fabrication. Un exemple de diagramme de dispersion montrant une bande interdite TE / TM complète pour un cristal photonique 2D est présenté en Figure 1.11 b). Une analyse détaillée de ces résonances guidées dans les CP 2D a été proposée par Fan et al., dans laquelle ils étudient également les propriétés des spectres de transmission et de réflexion de ces structures lorsque ces modes sont couplés à des modes de rayonnement vertical issus d'une source externe.

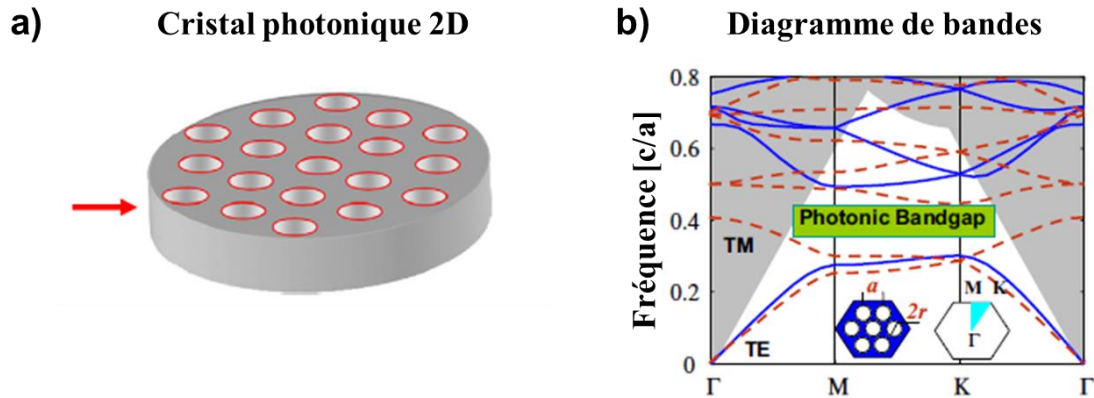


Figure 1.11 : Représentation schématique d'une plaque de CP 2D a) et diagramme de dispersion associé pour les polarisations TE et TM b) [97, 98]

Pour ouvrir une bande interdite omnidirectionnelle, la périodicité doit se faire dans deux ou trois directions de l'espace. Si l'on se place dans le cas d'un cristal photonique 2D, quelle que soit la direction de propagation de l'onde incidente dans le plan de périodicité, elle va rencontrer une structure périodique, ce qui induit que pour chaque vecteur d'onde incident  $k_i$  est associée une bande interdite unidimensionnelle. Pour ouvrir une bande interdite dans le plan ou dans l'espace, toutes ces bandes interdites unidimensionnelles doivent se recouvrir sur la première zone de Brillouin (détails en annexe I). Le recouvrement sera d'autant plus important que les bandes interdites seront centrées à des énergies proches, c'est notamment le cas lorsque la zone de Brillouin est quasi isotrope (Figure 1.12 [99]) ce que l'on retrouve dans les réseaux triangulaires à deux dimensions et les réseaux cubiques faces centrées à trois dimensions.

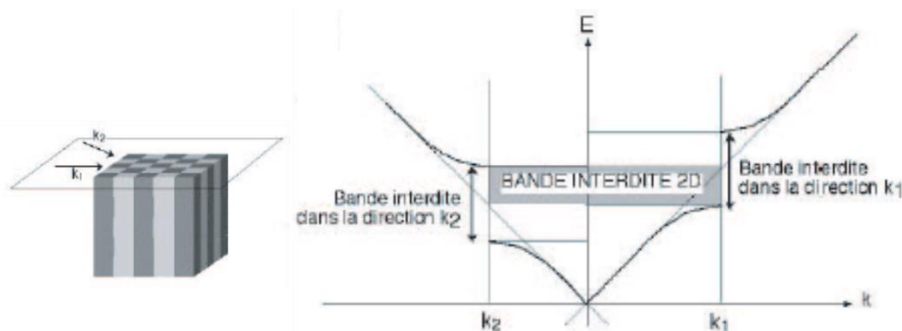


Figure 1.12 : Représentation schématique d'un cristal photonique à deux dimensions et diagramme de bande associé : création d'une bande interdite omnidirectionnelle par recouvrement des bandes interdites unidirectionnelles dans les deux directions de périodicité du cristal [99].

L'obtention de larges bandes interdites nécessite un fort contraste d'indice entre les deux couches diélectriques. La réalisation d'un réseau triangulaire large bande impose d'avoir un contraste d'indice élevé pour ouvrir une bande interdite dans tout le plan. Aux longueurs du moyen infrarouge utilisées dans le cadre de notre projet, les semi-conducteurs ont à la fois un indice de réfraction élevé, compris entre 2.5 et 4 et une faible absorption, ce qui, combinés à une couche d'air, en font des matériaux de choix pour la conception de cristaux photoniques dans cette gamme spectrale. Or, les équations de

Maxwell sont indépendantes de l'échelle de longueur dans le cas des cristaux photoniques [100]. Il existe une loi d'échelle dans les propriétés des cristaux photoniques qui fait que les modes sont augmentés d'un facteur  $x\lambda$  si le nouveau cristal présente des dimensions  $x$  fois plus grandes. En conséquence, dans beaucoup d'études, les fréquences angulaires  $\omega$  dans les courbes de transmission et de dispersion sont représentées en unité réduite par rapport au paramètre de maille soit  $\Omega = \omega a / (2\pi c)$  ce qui correspond à une fréquence réduite en  $(F = f / (c/a))$  ou plus simplement à une longueur d'onde réduite en  $(a/\lambda)$ .

Les géométries les plus pertinentes pour les réseaux 2D de trous sont les réseaux carrés et triangulaires. Nous nous intéresserons à la formation de bandes interdites photoniques dans les réseaux triangulaires dans la suite de cet exposé.

La Figure 1.13 donne le diagramme de bande d'un CP 2D composé d'un réseau triangulaire de trous d'air formés dans une couche diélectrique d'indice de réfraction  $n = 2,1$  ; le diamètre des trous est de  $d = 0,76a$  avec  $a$  la période du réseau. Le diagramme prend en compte les vecteurs d'onde se propageant aux bords de la zone de Brillouin réduite (passant par les points de haute symétrie  $\Gamma, M, K$ )

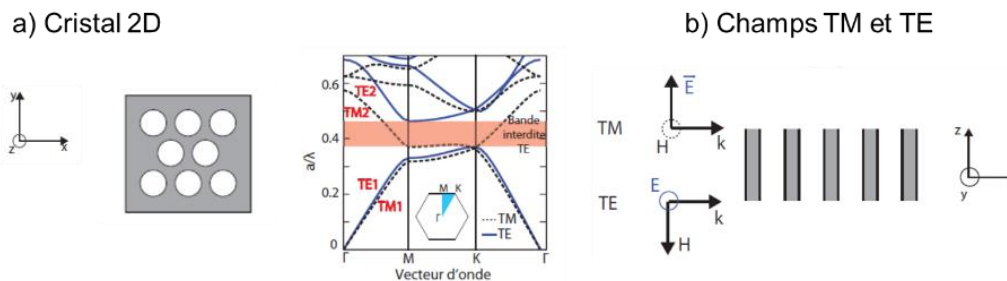


Figure 1.13 : Représentation schématique du cristal 2D et diagramme de bande associé a) et orientation des champs TE et TM dans la structure b) [101].

On peut voir que les polarisations transverse magnétique (noté TM et où le champ électrique  $\mathbf{E}$  est orthogonal au plan de périodicité) et transverse électrique (noté TE et où  $\mathbf{E}$  est parallèle au plan de périodicité) d'une onde se propageant dans le plan de périodicité sont découplées. Du fait de ce découplage, on peut représenter indépendamment les diagrammes de bande de chaque polarisation. Les bandes TM se rencontrent en un point de la zone de Brillouin rendant la bande interdite partielle dans la direction  $\Gamma M$  donc incomplète. Les bandes TE, quant à elles, restent séparées sur l'ensemble de la zone de Brillouin conduisant à la formation d'une bande interdite complète omnidirectionnelle (en rouge sur le diagramme). Dans cet exemple, la bande interdite présente une longueur d'onde centrale réduite autour de  $a/\lambda = 0.4$ . Pour que le domaine impacté par la bande interdite se trouve à  $\lambda = 5\mu\text{m}$ , il faudra choisir un paramètre de maille  $a = 2\mu\text{m}$ .

## 1.2.2 La résonance de Fano.

Les généralités sur les résonances de Fano ont été reprises des thèses de Mr W. Qiu [94] et de Mr J. Butet [95].

Les résonances de Fano sont définies comme la résultante de l'interaction entre un état localisé discret et un continuum par un effet d'interférence, donnant lieu à un profil spectral particulier pour ce type de résonance. En général, dans un système physique, l'état discret est créé par un défaut faisant apparaître un ou plusieurs chemins de propagation de la lumière supplémentaires pouvant interagir les uns avec les autres de manière constructive ou destructive. Ce sont ces interférences constructives et destructives qui vont conduire à une transmission ou une réflexion parfaite, donnant au spectre obtenu un profil asymétrique prononcé [96] dans une gamme spectrale étroite (caractéristique principale des résonances de Fano).

Les résonances de Fano ont été observées pour la première fois par Wood en 1902 [96], mais c'est Ugo Fano qui fut le premier à proposer une explication théorique de l'origine de ces profils asymétriques observés dans divers contextes physiques et basée sur un principe de superposition. Il exprime la complexité du phénomène en définissant des paramètres clés, lui permettant ainsi de déterminer la forme du profil de résonance par la formule suivante (I.6), à laquelle il a donné son nom [96] :

$$\sigma = \frac{(\epsilon + q)^2}{\epsilon^2 + 1} \quad (\text{I.6})$$

Où  $q$  est le paramètre d'asymétrie quantifiant l'interaction entre l'état discret et le continuum et  $\epsilon$  est l'énergie réduite ( $\epsilon = 2(E - E_F)/\Gamma$  avec  $E_F$  l'énergie résonante et  $\Gamma$  la largeur de l'état discret).

Le paramètre d'asymétrie  $q$  caractérise le rapport entre les forces de couplage vers l'état discret et le continuum (Figure 1.14). Il peut prendre n'importe quelle valeur entre 0 et l'infini et donc donner lieu à de nombreux profils asymétriques différents (Figure 1.15), c'est ce qui fait la richesse de ces résonances de Fano. Dans le cas où  $q = \infty$ , la probabilité d'une interaction entre l'état discret et le continuum est faible et on obtient alors un profil Lorentzien (Figure 1.15, courbe en pointillés noirs). En revanche, lorsque  $q = 0$ , on observe une anti-résonance symétrique (Figure 1.15, courbe en tirets rouges). Dans le cas où  $q = 1$  on obtient un profil asymétrique dit « parfait » (transitions continue et discrète de même force) avec un maxima  $E_{max} = E_F + \Gamma/2q$  et un minima  $E_{min} = E_F - \Gamma q/2$  (Figure 1.15, courbe en trait plein bleue).

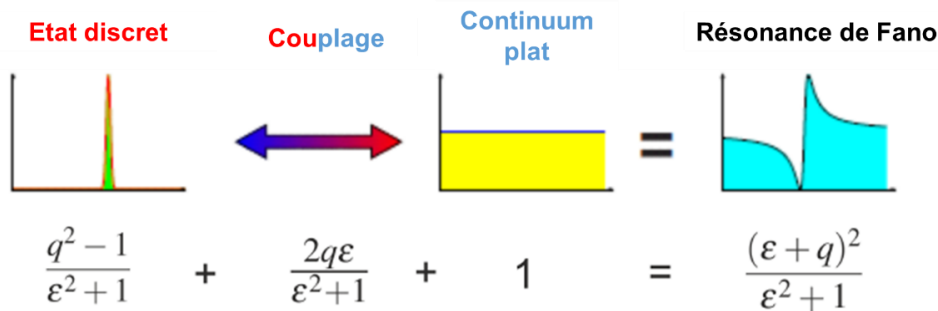


Figure 1.14 : Définition de la formule de Fano comme la superposition d'un état discret de forme Lorentzienne et un continuum plat [96].

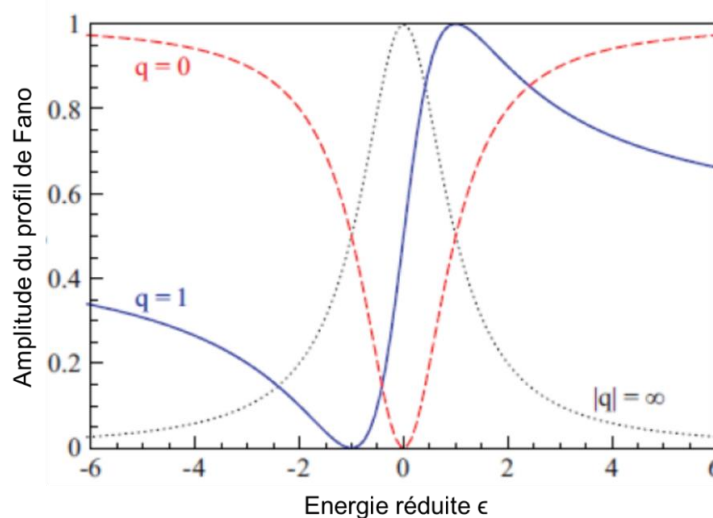


Figure 1.15 : Profils de Fano obtenus en fonction de la valeur du paramètre d'asymétrie  $q$  :  $q = 0$  (---),  $q = 1$  (—) et  $q = \infty$  (···) [96].



Les résonances de Fano peuvent apparaître dans différents milieux physiques et leurs profils peuvent être déduits de la formule de Fano (équation I.6). De nombreux profils peuvent être obtenus en ajustant le paramètre d'asymétrie  $q$ , permettant ainsi d'obtenir des facteurs de qualité diverses rendant ces systèmes physiques intéressants pour différentes applications telles que les dispositifs photoniques et les systèmes quantiques.

La forme asymétrique et le passage abrupte d'un maxima à un minima du profil des résonances de Fano ont ouvert la porte à de nouvelles perspectives pour de nombreuses applications dans les dispositifs photoniques tels que les filtres optiques, les commutateurs, les capteurs, les réflecteurs à large bande, les lasers, les détecteurs ... Avec les progrès réalisés ces dernières années en termes de miniaturisation et le développement des techniques d'intégration, ces systèmes à résonances de Fano ont fait l'objet de nombreuses études et rapports détaillés. Un intérêt tout particulier est prêté aux plaques de cristal photonique 2D qui peuvent être intégrés dans bon nombre de dispositifs photoniques [102]. C'est sur ce type de dispositifs que nous allons nous pencher dans la suite de ce chapitre.

Prenons pour exemple un réseau carré de période  $a$  de trous d'air de rayon  $r = 0,2.a$  formé dans une plaque diélectrique de constante diélectrique  $\epsilon_h = 12$  et d'épaisseur  $t_h = 0,5.a$  comme celui présenté en Figure 1.16 a). Le spectre de transmission obtenu pour cette structure pour une onde incidente perpendiculaire au réseau est présenté en Figure 1.16 b). Il montre la présence de résonances de Fano avec des profils asymétriques forts. Au voisinage de la résonance de Fano, l'intensité de transmission subit une variation abrupte entre 0 et 100 % indiquant l'existence d'interférences constructives et destructives très proches les unes des autres en fréquence et qui sont dues au changement rapide de la phase du mode localisé résonant par rapport au mode continu.

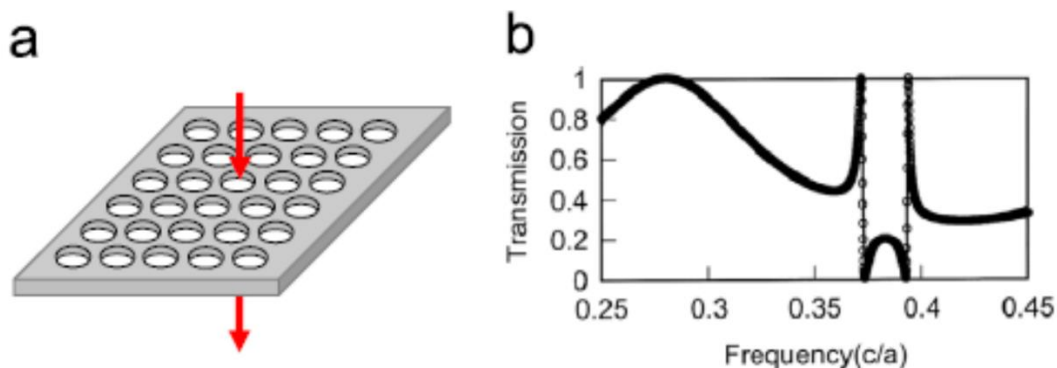


Figure 1.16 : Représentation d'un réseau carré de trous d'air de période et de diamètre donné a), les flèches représentent la direction de propagation de l'onde incidente ; spectre de transmission associé présentant une résonance de Fano b) [102].

En résumé, les résonances de Fano dans les CP 2D sont issues du couplage entre les modes guidés discrets contenu dans le cristal et le mode continu du rayonnement incident. En fonction de la force de ce couplage, le profil de la résonance peut être symétrique ou asymétrique avec une transition nette et un changement de phase important entre le pic de résonance et le creux permettant d'obtenir des filtres optiques à facteur de qualité  $Q$  élevé ou des réflecteurs à très large bande. L'augmentation du champ localisé associé aux résonances de Fano peut engendrer des interactions lumière-matière fortes pour améliorer l'émission lumineuse, la détection et les forces optiques tels que les effets optiques non linéaires.

Dans cette partie nous avons vu que les résonances de Fano observées dans les CP 2D sont le résultat du couplage des modes de résonance guidés discrets localisés dans le réseau avec le mode continu du rayonnement incident, permettant ainsi la manipulation de la lumière dans des directions privilégiées et offrant des propriétés optiques particulières et des possibilités d'application supplémentaires pour une large gamme de dispositifs et de structures photoniques. Les formes asymétriques associées aux

transitions abruptes en amplitude et en phase entre pics et creux dans les spectres de transmission / réflexion caractéristiques des résonances de Fano permettent le contrôle sur une gamme spectrale définie de la largeur de bande afin d'obtenir des miroirs large bande avec des facteurs de qualité Q élevés.

En choisissant des paramètres structuraux appropriés, il est possible de concevoir des membranes CP 2D ultra-minces présentant une bande de transmission, de réflexion, ou d'absorption complète dans un intervalle spectral défini. De plus, une large gamme de structures diélectriques planes peut être utilisée pour réaliser un type différent de fonctions de contrôle de faisceau optique, telles que le couplage, la focalisation, la collimation, l'isolation et la direction du faisceau, etc.

Pour illustrer ces propos, nous allons présenter maintenant quelques exemples issus de la littérature qui rendent compte des propriétés optiques exceptionnelles des CP.

### I.2.3 Quelques exemples de cristaux photoniques issus de la littérature.

Dans cette partie, nous allons présenter quelques exemples trouvés dans la littérature qui montrent les propriétés des cristaux photoniques et ce pour chaque type de cristal (1D, 2D et 3D). La classification 1D, 2D et 3D signifie une périodicité selon respectivement 1, 2 et 3 directions de l'espace. De plus, cette partie illustre des travaux pour lesquels les propriétés photoniques ont été modulées par un stimulus externe comme la déformation, la température ou encore la nature du milieu environnant.

#### a) Cristaux photoniques 1D

Dans les CP 1D, on retrouve les empilements de Bragg mais aussi les réseaux périodiques de poutres diélectriques.

Les empilements de Bragg se caractérisent par une alternance de couches diélectriques ou polymères d'indice de réfraction élevé et faible, afin de créer un contraste d'indice permettant d'ouvrir une bande interdite photonique. Certains auteurs se sont inspirés de la nature car bon nombre d'animaux et végétaux tirent leurs effets optiques à la lumière visible (iridescence par exemple).

Z.Wang et al. [106], ont fabriqué un cristal photonique à une dimension composé d'une alternance de films d'oxyde de titane (couche d'indice de réfraction élevé) et de copolymère d'indice faible sensible à l'humidité. Le cristal ainsi formé agit comme un miroir de Bragg présentant un pic de réflexion à 504 nm, conséquence directe du contraste d'indice entre deux couches successives. Les auteurs ont notamment montré une évolution des propriétés optiques du cristal en fonction de l'humidité relative : en présence de vapeur d'eau, seul le copolymère gonfle engendrant une augmentation de la période du cristal et un changement de son indice de réfraction ce qui induit un décalage vers le rouge ainsi qu'un élargissement graduel de la bande photonique avec une sensibilité importante. Ce phénomène est réversible et reproductible (Figure 1.17). Ils ont également montré que la position de la bande photonique était fonction de la période du cristal et donc de l'épaisseur des couches de copolymère et d'oxyde de titane. Plus la période du cristal augmente, plus la bande se décale vers le rouge. Ce travail rend compte de la possibilité de moduler la réflexion d'un cristal de type miroir de Bragg en utilisant un polymère sensible à l'humidité et en jouant sur son indice de réfraction et son épaisseur ce qui est intéressant pour une application textile puisque la sueur est composée en grande partie d'eau et que le phénomène de sudation engendre une forte augmentation de l'humidité relative du MC. Cet article montre également qu'il est possible de déplacer la bande de réflexion sur d'autres intervalles spectraux en augmentant la période du cristal.

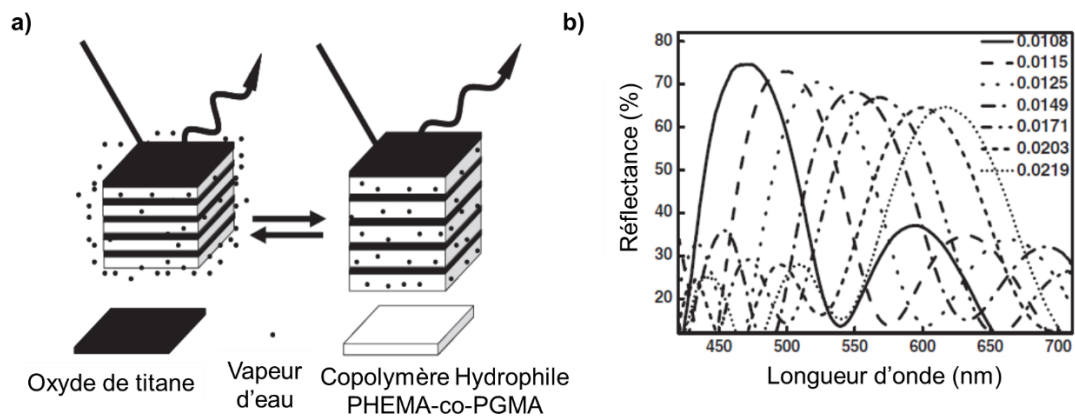


Figure 1.17 : Représentation schématique du cristal a) et évolution de la réflexion en fonction de l'humidité relative RH (en u.a) b) [106].

On peut également citer la fibre optique multicouche développée par M. Kolle et al. [107], composée d'une alternance de couches de polydiméthylsiloxane (PDMS) comme couche à faible indice et d'un copolymère tri block polyisoprène-polystyrène (PSPI) comme couche d'indice fort enroulés autour d'une fibre de verre. Le contraste d'indice entre les deux couches ainsi que les multiples empilements favorisent les phénomènes d'interférences ce qui se traduit par une réflexion prononcée sur une gamme de longueurs d'onde finie centrée autour de 500 nm imposée par la périodicité de l'empilement. Une réflectivité supérieure à 90% est obtenue pour un empilement de 150 périodes avec une largeur de bande variant de 70 à 30 nm diminuant avec l'augmentation du nombre de périodes. Les auteurs ont également montré que cette bande photonique pouvait être modulée par l'application d'une contrainte mécanique (élongation axiale) : plus la contrainte appliquée est importante plus la bande photonique se décale vers des longueurs d'ondes plus basses (décalage vers le bleu). La gamme spectrale dans laquelle apparaît la bande de réflexion étant fonction de la période du cristal et donc de l'épaisseur des couches d'indices fort et faible, on peut imaginer déplacer la bande de réflexion dans la gamme du MIR en augmentant l'épaisseur de ces couches. De plus, la conception sous forme de fibre peut ouvrir la voie sur une application textile.

En ce qui concerne les réseaux périodiques de poutres parallèles à base de diélectriques, J.M. Foley a publié plusieurs articles sur le sujet qui étudient les propriétés de réflexion d'un réseau de poutre de silicium formé sur une couche de  $\text{SiO}_2$  [108] et d'un réseau de poutres de silicium suspendues dans l'air [109, 110]. Par la réalisation d'un réseau périodique de poutres à fort contraste d'indice [108] et dont les dimensions caractéristiques (largeur de poutre et période) sont inférieures à la longueur d'onde (figure 1.18 a)), les auteurs ont montré l'existence d'une réflexion large bande dans la gamme infrarouge allant de 13 à 16  $\mu\text{m}$ . Le contraste d'indice entre le  $\text{SiO}_2$  et le silicium étant de 2,36 environ, celui-ci est suffisant pour ouvrir une bande interdite photonique. Une étude par simulation a été réalisée afin d'évaluer la réflectance de ce réseau en fonction des paramètres de la structure (épaisseur de Si, épaisseur de  $\text{SiO}_2$ , période et facteur de remplissage) et de déterminer la structure optimale permettant d'obtenir le maximum de réflexion sur la gamme étudiée. Les résultats montrent l'obtention d'une réflexion supérieure à 70% pour une épaisseur de Si et de  $\text{SiO}_2$  de 3,9  $\mu\text{m}$ , une période de 5  $\mu\text{m}$ , et un facteur de remplissage de 72%, mais cette réflexion est fortement dépendante de la polarisation de l'onde incidente (figure 1.18 b)).

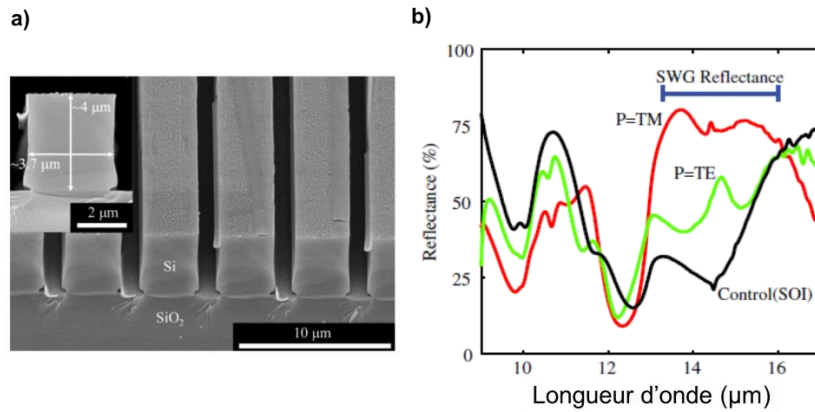


Figure 1.18 : Image MEB du réseau a) et spectres FT-IR en fonction de la polarisation b) obtenus [108]

Les mêmes auteurs ont également réalisé une étude sur un réseau de poutre de silicium suspendues dans l'air [109], augmentant le contraste d'indice (de 2,36 à 3,4) et favorisant l'ouverture d'une bande interdite plus large et sur une gamme de longueurs d'ondes allant de 8,5 à 12  $\mu\text{m}$ . L'étude de l'influence de la période du réseau, du facteur de remplissage, et des épaisseurs des couches d'indices faible et fort sur la réponse optique du réseau a été réalisée par simulation. Les auteurs ont également comparé ces résultats de simulation avec ceux de l'expérience. Ce travail a montré que pour une structure optimisée de période de 4,15  $\mu\text{m}$ , d'épaisseurs de Si et d'air de 3 et 4  $\mu\text{m}$  et un facteur de remplissage de 61%, la structure présentait une réflexion supérieure à 85% entre 8,5 et 12  $\mu\text{m}$ . Une seconde étude [110] a montré que cette même structure (matériaux et dimensions identiques, figure 1.19 a) et b)) présentait deux pics étroits de transmission intenses à 8 et 11  $\mu\text{m}$  lorsque l'angle d'incidence n'est plus à la normale du réseau, montrant la dépendance angulaire des propriétés optiques de celui-ci (figure 1.19 c) et d)). La figure 1.19 a) schématise le réseau de poutres réalisé ainsi que le vecteur d'onde ( $\vec{k}$ ) et le sens des champs magnétique ( $\vec{H}$ ) et électrique ( $\vec{E}$ ) de l'onde incidente. L'onde incidente est envoyée perpendiculairement au réseau dans un premier temps ( $\theta = 0^\circ$ , à la normale du réseau) puis avec un angle  $\theta$ , correspondant à l'angle que le vecteur d'onde fait avec la normale.

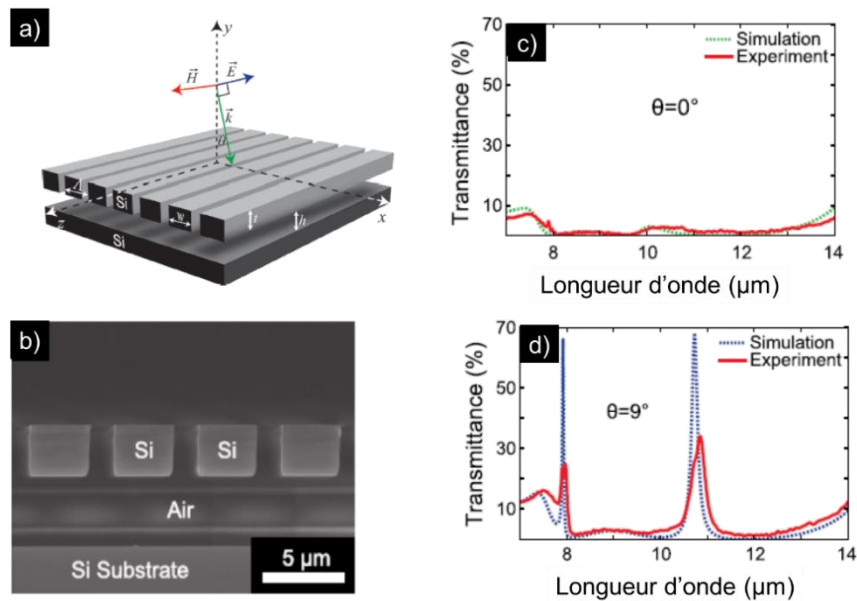


Figure 1.19 : Représentation schématique a), image MEB b) du réseau de poutres de silicium réalisé et pics de transmission angle-dépendant c) - d) [110].

## b) Cristaux photoniques 2D.

Les cristaux photoniques à deux dimensions sont majoritairement réalisés à base de semi-conducteurs tels que le silicium ou le germanium en raison de leurs propriétés optiques intéressantes dans le domaine du moyen infrarouge. Un type de structure privilégié permettant d'obtenir des bandes interdites couvrant une gamme de longueurs d'ondes assez large est le réseau triangulaire de trous réalisé dans une couche diélectrique.

K-W. Lai et al. [111] ont étudié la réponse optique d'un réseau hexagonal de trous réalisé dans une couche de germanium séparée d'un substrat de GaAs par une couche diélectrique SiO<sub>x</sub> d'indice faible (Figure 1.20 a)). L'avantage de cette structure est qu'elle présente une forte réflectivité, supérieure à 95%, entre 8 et 10 μm due au couplage de l'onde diffractée avec le mode de propagation du réseau offrant des conditions de résonance permettant aux ondes transmises d'interférer de façon destructive. De plus l'indice du germanium étant de 4,0 dans cette gamme spectrale, l'épaisseur de la couche déposée peut être réduite à moins de 1 μm ce qui facilite la conception du réseau. Les auteurs ont étudié l'influence du ratio entre le rayon des trous ( $r$ ) et la période du réseau ( $a$ ) (Figure 1.20 b)) et ont montré un élargissement de la bande de réflexion lorsque le ratio  $r/a$  augmente. Ceci s'explique par l'augmentation de l'indice effectif du guide d'onde de germanium avec l'augmentation du ratio. Ils notent néanmoins la chute de réflexion à 10 μm correspondant à une forte absorption de la couche SiO<sub>x</sub> à cette longueur d'onde. Cet article est intéressant pour notre étude car il montre que l'on peut moduler la réflexion du réseau dans le MIR en jouant sur le diamètre des trous qui forment le cristal.

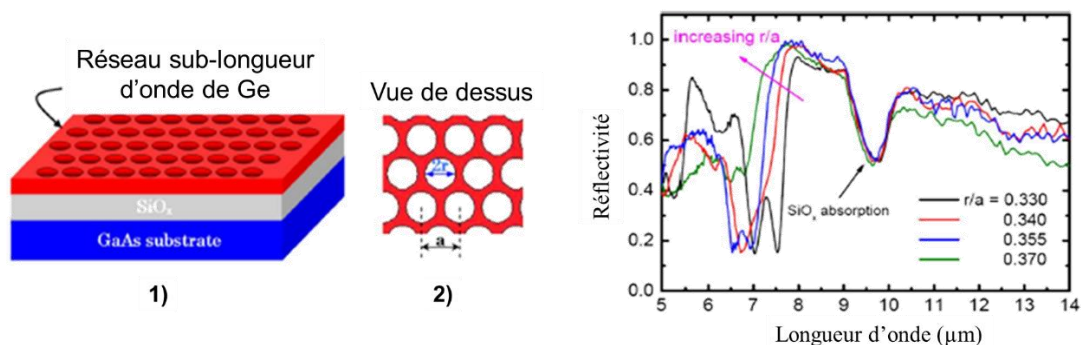


Figure 1.20 : Représentation schématique du réseau a) et spectres FT-IR expérimentaux en fonction du rapport  $r/a$  b) [111].

## c) Cristaux photoniques 3D : opales et opales inverses.

Les opales sont fabriquées à partir d'un auto-assemblage de billes ou micro sphères ou nano sphères selon leur diamètre qui vont s'organiser les unes par rapport aux autres formant ainsi un réseau tridimensionnel régulier. Ce type de structure se trouve également dans la nature. Les espaces inter-sphères peuvent être remplis par une matrice polymère pouvant être sensible à un stimulus extérieur permettant ainsi de moduler les propriétés de réflexion de l'opale inverse en fonction de ce stimulus. Lorsque les espaces inter-sphères sont remplis par une matrice polymère et que les sphères sont dissoutes pour faire apparaître des trous d'air dans la structure, on parle alors d'opale inverse. Ces structures permettent l'ouverture d'une bande photonique interdite omnidirectionnelle qui donne lieu à des réflexions dans les trois directions de l'espace (contrairement aux CP 2D pour lesquels elles ne se produisent que dans deux directions). Cependant, leur conception est plus difficile et l'apparition de défauts dans la structure est inévitable ce qui réduit leur efficacité contrairement aux CP 2D pour lesquels les méthodes de conception permettent d'obtenir des structures sans défauts.

Les travaux de Y.Y. Diao et al. [112] portent sur l'élaboration d'une opale inverse mais à base de fibroïne de soie. Les auteurs se sont inspirés des propriétés optiques des ailes de deux papillons, dont les structures présentent une double réflexion dans le visible (longueur d'onde du vert) et l'UV pour le

premier et uniquement dans le visible (longueur d'onde du bleu et du jaune) pour le second, pour fabriquer trois opales inverses artificielles présentant une double réflexion dans l'UV et le visible, le visible et l'IR ainsi dans l'UV et l'IR respectivement. Les opales inverses ont été fabriquées par auto-assemblage colloïdal de sphères de polystyrène en un cristal de géométrie cubique faces centrées, dont les vides entre les sphères ont été remplis par une solution de fibroïne de soie préalablement régénérée. Une fois la matrice de fibroïne séchée et stabilisée, le cristal de sphères de polystyrène est dissout par gravure chimique laissant place à des trous d'air interconnectés.

Les auteurs ont montré qu'en choisissant un diamètre de sphères adapté, les opales inverses réalisées présentaient une double réflexion dans l'UV et le visible pour des sphères de 350 nm ; dans l'UV et l'IR pour des sphères de 450 nm ; dans le visible et le proche IR pour des sphères de 500 nm et dans le visible et l'IR plus lointain pour des sphères de 700 nm ce qui leur permet de conclure que les longueurs d'ondes réfléchies par la structure peuvent être modulées par variation de la période du cristal (Figure 1.21). Ils ont également montré que, du fait de la propriété de gonflement de la fibroïne de soie en présence d'humidité, ce paramètre peut servir de stimulus pour moduler les propriétés de réflexion du cristal en changeant son indice de réfraction ainsi que la période du cristal ce qui induit un décalage vers le rouge des longueurs d'ondes réfléchies dans le visible.

Enfin, ils ont également montré que l'angle d'incidence avait une influence sur les longueurs d'ondes réfléchies par la structure ; plus l'angle d'incidence s'éloigne de la normale, plus les pics de réflexion obtenus se déplacent vers de plus faibles longueurs d'onde.

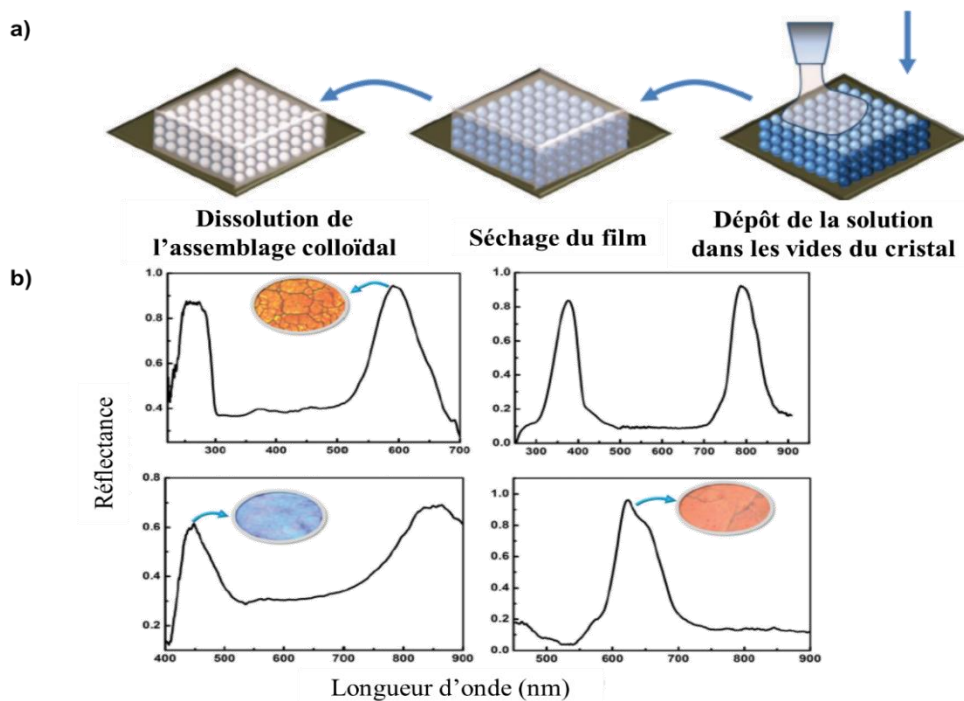


Figure 1.21 : Fabrication de l'opale inverse a) et spectres de réflexion obtenus en fonction de la taille de sphères utilisée (350 nm, 450 nm, 500 nm et 700 nm de diamètre) b) [112].

Le tableau 1.2 ci-dessous reprend les différents phénomènes, les longueurs d'onde d'étude ainsi que les applications des structures présentées ci-dessus afin d'avoir une vue synthétique et globale des matériaux existants pour la modulation du rayonnement électromagnétique.

Refs.	Type de cristal	Phénomène physique	Gamme spectrale étudiée	Applications
Z. Wang et al. [106]	CP 1D: empilement de Bragg TiO <sub>2</sub> / PHEMA-co-PGMA	$\lambda_{ref}=504 \text{ nm} : I_{ref}=f(\text{nbre couches}) / \lambda$ quand $\nearrow \theta_{inc} / \nearrow \lambda$ quand $\nearrow e_{polym} / \nearrow \lambda$ quand $\nearrow e_{TiO_2} / \nearrow \lambda$ quand $\nearrow RH$	Visible [400-750nm]	Capteur d'humidité
J. M. Foley et al. [108]	CP 1D: SWG Si/SiO <sub>2</sub> /Si	Fort contraste d'indice : bande interdite entre 13 et 16 $\mu\text{m}$ (R=70%)	MIR à LIR [13-16 $\mu\text{m}$ ]	Réflecteur large bande haute performance
J. M. Foley et al. [109-110]	CP 1D: SWG Si/Air/Si	Contraste d'indice plus élevé: $\nearrow$ largeur de bande / pics de transmission = f( $\theta_{inc}$ )	MIR [8,5-12 $\mu\text{m}$ ]	
K. W. Lei et al. [111]	CP 2D: SWG Ge/SiO <sub>x</sub> /GaAs	R > 95% entre 8 et 10 $\mu\text{m}$ Elargissement de la bande quand r/a augmente.	MIR à LIR [5-14 $\mu\text{m}$ ]	Réflecteur large bande haute performance
Y. Y. Diao et al. [112]	CP 3D: Opale inverse de fibroïne de soie	2 pics de réflexion distincts. $\lambda_{ref} = f(d_{sphères \text{ d'air}})$ $\Delta\lambda = 20 \text{ nm}$ quand RH $\nearrow$ (1 <sup>er</sup> pic) $\Delta\lambda = 6 \text{ nm}$ quand RH $\nearrow$ (2 <sup>nd</sup> pic)	UV, Visible, NIR [200-900 nm]	Capteur d'humidité

Tableau 1.2 : Tableau récapitulatif des différents types de structures photoniques présentées : type de cristal, propriétés optiques liées à la géométrie du cristal, gamme spectrale étudiée et application possible.

A travers ces exemples, nous avons pu voir qu'avec une période de cristal aux alentours de 500 nm, on observe des interactions entre le cristal et les longueurs d'onde du visible (400-800 nm). De même, lorsque la période du cristal se trouve aux alentours de 5  $\mu\text{m}$ , on observe une interaction avec les longueurs d'onde du MIR (8-15  $\mu\text{m}$ ). Ceci nous permet de dire que la période du cristal peut être définie approximativement, pour obtenir une bande de réflexion dans un intervalle de longueurs d'onde donné, par la relation :  $P \sim \frac{\lambda}{2}$ . Enfin, ces exemples ont montré qu'il était possible, pour un cristal donné, de moduler ses propriétés de réflexion via l'application d'un stimulus externe qui va modifier l'indice de réfraction ou la géométrie du cristal.

On peut ainsi facilement imaginer l'intérêt qu'il peut y avoir à intégrer l'un de ces trois types de structures dans des textiles afin d'agir non plus seulement sur les transferts thermiques par évaporation déjà assurés par la structure du textile en lui-même mais également sur les transferts thermiques radiatifs, qui pour rappel, représentent 50% des pertes de chaleur du corps humain dans des conditions de température et d'humidité relative standards.

### 1.3 Positionnement de la thèse par rapport à l'état de l'art

Comme indiqué plus haut, les textiles thermorégulant développés actuellement agissent surtout sur les transferts par évaporation et convection. Or, dans de nombreux cas, ce ne sont pas les modes de transfert par lesquels la plus grande partie de la chaleur humaine est perdue. Afin d'essayer d'améliorer d'avantage les capacités de thermorégulation par le vêtement, nous avons décidé de nous intéresser à la gestion des pertes de chaleur par transfert radiatif. Nous avons étudié comment agir sur ces transferts afin de maintenir ou d'améliorer le confort thermique d'un individu. C'est une thématique encore peu explorée même si quelques technologies et matériaux ont commencé à faire leur apparition depuis quelques années. Deux stratégies s'opposent : la première engendre une gestion thermique individuelle par un effet refroidissant en favorisant la transmission des IR vers l'extérieur alors que la seconde le fait

par un effet chauffant en renvoyant le rayonnement IR vers la peau ou en modifiant la longueur d'onde des rayonnements réémis.

#### a) Gestion thermique individuelle en ambiance chaude

Parmi les groupes de recherche qui ont décidé d'explorer la voie par refroidissement, on peut citer notamment l'équipe de J. K. Tong et al [113] qui a élaboré un tissu opaque au rayonnement visible mais totalement transparent aux infrarouges émis par le corps humain. Ce tissu permet, par un mécanisme passif de refroidissement, de transmettre de façon directe les rayonnements thermiques émis par le corps vers l'environnement extérieur. En choisissant bien le diamètre et l'agencement de fibres synthétiques à base de polyéthylène ainsi que le diamètre et l'agencement des fils obtenus à partir de ces fibres, les auteurs ont mis en évidence deux régimes de diffraction de la lumière différents sur deux gammes spectrales différentes : une diffraction de Mie importante sur les longueurs d'onde du visible et une faible diffraction de Rayleigh sur les longueurs d'ondes de l'IR (ces principes sont rappelés en annexe II), rendant le textile final opaque au rayonnement visible mais transparent aux rayonnements IR.

P.C. Hsu et al. [114] ont élaboré un textile à base d'une membrane polyéthylène nanoporeuse (nano PE) déposée sur un coton qui, du fait de sa grande porosité et de la taille de ses nano pores, est transparent au rayonnement du corps humain mais opaque dans la gamme spectrale du visible. Le diamètre des pores étant de l'ordre des longueurs d'onde du visible, la membrane nanoporeuse diffracte la lumière visible et apparait comme une surface transparente pour les IR. Afin d'améliorer les propriétés mécanique et fluide du textile, de la polydopamine (PDA) est greffé sur la membrane nanoporeuse et une membrane est déposée sur chaque face du coton (cotton mesh) (figure 1.22 a)). Le textile ainsi obtenu présente une transmittance moyenne de 77,8% pour les IR et une opacité de plus 99% pour le rayonnement visible (Figure 1.22 b) et c)). En plus de son effet radiatif refroidissant, ce textile possède une perméabilité à l'air, une capacité d'absorption d'eau et une tenue mécanique suffisante pour être porté.

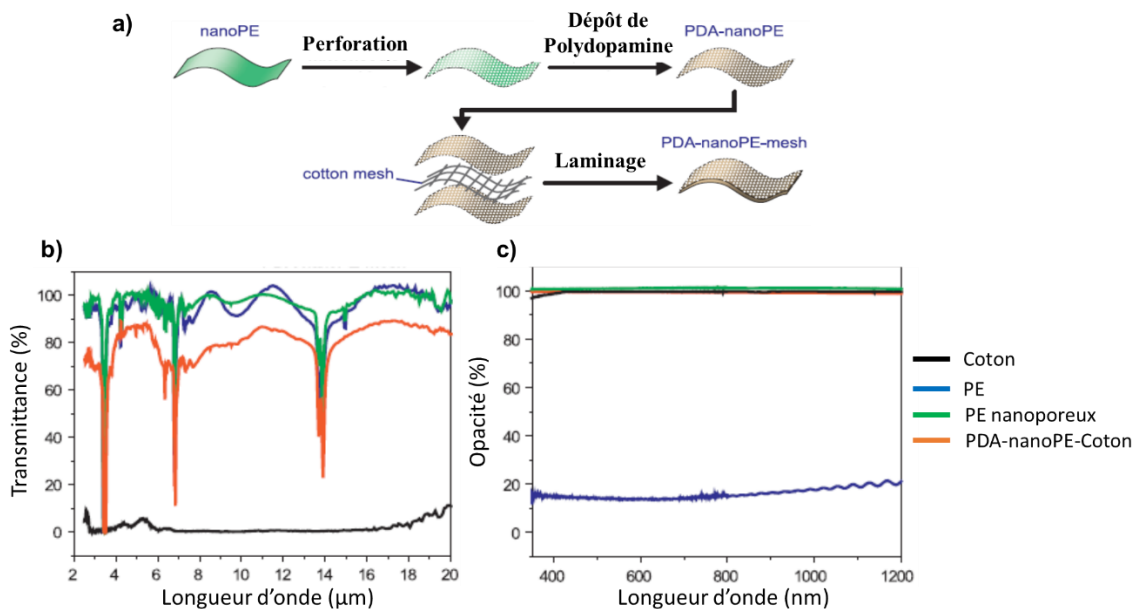


Figure 1.22 : Fabrication de la membrane nanoporeuse a) et transmittance et opacité obtenu pour cette membrane dans les domaines de l'infrarouge et du visible respectivement b) et c) [114].

#### b) Gestion thermique individuelle en ambiance froide

En ce qui concerne la seconde stratégie qui consiste cette fois à favoriser la réflexion ou la réémission des IR moyens vers la peau, Li et al. [115] ont fonctionnalisé des fibres de coton avec des nanoparticules de Zn/ZnO par une méthode de dépôt physique en phase vapeur. Ils ont étudié les propriétés radiatives



dans le domaine de l'infrarouge (6-14  $\mu\text{m}$ ) du matériau obtenu. L'évaluation des propriétés radiatives a été réalisée sur le coton fonctionnalisé ainsi qu'un coton non fonctionnalisé servant de témoin pour comparaison. Les différents types de mesures réalisées et les résultats obtenus sont regroupés dans la Figure 1.23.

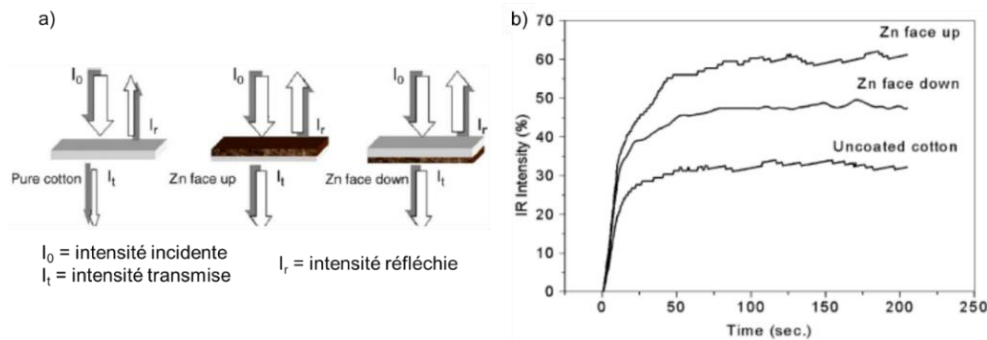


Figure 1.23 : Les différentes mesures IR réalisées sur le textile fonctionnalisé a) et les spectres de réflexion obtenus lorsque le rayonnement est envoyé sur la face fonctionnalisée (Zn face up), non fonctionnalisée (Zn face down) et sur le coton non fonctionnalisé (uncoated cotton) b) [115]

Les résultats obtenus montrent que le dépôt de nanoparticules de Zn/ZnO fait apparaître que la somme des intensités de réflexion et de transmission est bien plus élevée que l'intensité des ondes IR incidentes. L'hypothèse avancée par les auteurs est que les nanoparticules absorbent les ondes électromagnétiques de longueurs d'ondes se trouvant hors de la gamme d'étude (6-14  $\mu\text{m}$ ) et les transforment en longueurs d'onde de cette gamme en les réémettant. L'intensité de réflexion des MIR est doublée lorsque la couche de nanoparticules se trouve face au rayon incident par rapport au même textile sans dépôt de nanoparticules. Les auteurs ont également noté une différence dans la réponse optique du textile selon que le dépôt des nanoparticules était réalisé sur la face interne ou la face externe de celui-ci.

P.C.Hsu et al. [116] ont, quant à eux, fonctionnalisé des fibres de coton avec des nanofils d'argent rendant ainsi le tissu capable de réfléchir les rayonnements infrarouges émis par le corps humain vers lui-même. Après formation des nanofils d'argent par nucléation, ceux-ci sont dispersés dans de l'isopropanol et déposés par dip-coating sur une étoffe de coton. Il est apparu que les nanofils forment un réseau conducteur imbriqué dans le textile qui, en plus de réfléchir les IR, produit de la chaleur par effet Joule (manifestation thermique qui se produit lors du passage d'un courant électrique dans un matériau conducteur. Le passage du courant électrique induit une augmentation de l'énergie interne du conducteur et la dissipation de cette énergie supplémentaire se fait alors sous forme de chaleur) s'il est relié à une source électrique. L'agencement des nanofils permet d'avoir une conductivité électrique continue et les espaces entre nanofils voisins rendent le textile transparent à la lumière visible. Ils forment un réseau conducteur poreux sur le textile qui présente une bonne perméabilité à la vapeur d'eau, une réflexion aux IR et une source de chaleur par effet Joule. Ce nouveau matériau permet de diminuer les pertes de chaleur du corps humain quasiment par deux. Cet article est très intéressant pour notre étude car il permet de montrer qu'il est possible, en réfléchissant les rayonnements infrarouges ayant une longueur d'onde de 9  $\mu\text{m}$  (longueur d'onde majoritairement émise par le corps), de diminuer drastiquement les pertes de chaleur par radiation du corps humain. Le seul inconvénient ici est la nécessité d'utiliser une source électrique pour induire cet effet.

Z. Yu et al. [117] ont déposé sur un coton des nanocomposites nanofils d'argent / polydopamine par réticulation intramoléculaire. Dans un premier temps, la surface du coton est fonctionnalisée avec de la dopamine par trempage puis il subit une seconde fonctionnalisation via dip-coating dans une solution contenant les nanofils d'argent (AgNW) et de la polydopamine afin d'obtenir un composite AgNW/polydopamine à la surface du coton. Le textile ainsi obtenu possède une excellente isolation thermique radiative, une flexibilité et une résistance au lavage sans que ses performances ne soient

altérées. De plus comme le matériau développé par P.C.Hsu et al., il peut générer un effet Joules avec une réponse thermique rapide (passage de 22°C à 40°C en 1 min).

Les matériaux présentés ci-dessus possèdent des propriétés réfléchives dans l'IR fortement intéressantes, cependant ils ont soit un effet refroidissant soit un effet réchauffant et n'entrent pas dans une thermorégulation dynamique.

L'originalité de notre projet réside à la fois dans le type de thermorégulation visé ainsi que dans le type de matériaux conçu. En effet, nous avons pour objectif de réaliser des membranes micro-structurées à base de polymère dont les dimensions des microstructures permettent soit de moduler dynamiquement l'intensité de réflexion des rayonnements infrarouges émis par le corps humain soit de modifier dynamiquement les longueurs d'ondes réfléchies par le matériau en les déplaçant vers des longueurs d'ondes plus grandes (domaine de l'infrarouge lointain) ou plus courtes (proche infrarouge). Nous avons vu au travers des exemples présentés dans la section I.2.3, qu'il va falloir pour cela choisir le bon matériau et la bonne géométrie pour faire apparaître une ou plusieurs bandes de réflexion dans le domaine du MIR (5-15  $\mu\text{m}$ ). Dans un second temps, nous avons pour objectif de rendre dynamique la modulation des propriétés optiques dans la MIR de ces membranes afin d'obtenir une thermorégulation intelligente de la température corporelle d'un individu par le textile, dans des conditions standards. Pour cela, il faudra en plus choisir le bon stimulus pour agir soit sur l'indice de réfraction soit sur la géométrie de la membrane.

Nous n'avons pas trouvé dans la littérature d'articles scientifiques faisant étude des propriétés optiques dans le MIR de cristaux photoniques à base de polymères et de manière générale sur les propriétés de réflexion dans le MIR de matériaux tout polymère. L'effet thermorégulateur ne sera pas induit par un changement de phase comme dans le cas des MCP utilisés dans les textiles thermorégulant actuels, ou un effet miroir comme dans le cas des nano-fils d'argent, mais par une variation des dimensions des structures conduisant à la réflexion de longueurs d'ondes du MIR privilégiées et dépendantes de ses dimensions.

Le travail de thèse présenté dans ce manuscrit est un travail de recherche en amont ayant pour objectif de montrer théoriquement et expérimentalement le lien entre les propriétés structurales d'une membrane polymère et ses propriétés de réflexion dans le MIR. Ce travail s'articule autour de deux axes : une partie simulation (afin de définir les dimensions des structures et prédire la réponse en réflexion de la membrane) et une autre une partie concernant la réalisation technologique de membranes tests et leur caractérisation morphologique et optique.

Notre matériau se positionnera dans la même lignée que la membrane polyéthylène nanoporeuse de P.C. Hsu et al. [114] mais devra, dans un objectif à long terme (qui va au-delà du travail de thèse présenté dans ce manuscrit), permettre le réchauffement en ambiance froide de façon dynamique afin de maintenir la température du MC stable et une température corporelle aux environs de 37°C.

## *Références bibliographiques*

- [1] A. K. Haghi, Heat and mass transfer in textiles, WSEAS press, Second edition, 2011.
- [2] N. Oglakcioglu, A. Marmarali, Thermal comfort properties of cotton knitted fabrics in dry and wet states, *Tekstil ve konfeksiyon*, 2010, No.3, 2013-2017.
- [3] S. B. Stankovic, D. Popovic, G. B. Poparic, *Polymer Testing*, 2008, 27, 41–48.
- [4] K. Parsons, *Human thermal environments*, 2<sup>nd</sup> ed., London: Taylor and Francis, 2003
- [5.a] H. Mattila, *Intelligent textiles and clothing*, ed. 2006, Cambridge: Woodhead, The Textile Institute.
- [5.b] M. M. A. Mangat, *Clothing Comfort – A combination of Objective and Subjective Evaluation*, Liberec: Technical University Liberec, 74, 2010.
- [6] N. Pan, P. Gibson, Thermal and moisture transport in fibrous materials, *The skin's role in human thermoregulation and comfort*, ed. N. Pan et P. Gibson, 2006, 560-602.
- [7] J. Brocas, C. Fromageot, *Transferts et régulations : Les échanges d'énergie entre l'environnement, l'homme et l'animal, La thermorégulation*, éd. Pradel, 1993.
- [8] B. Saltin, A. P. Gagge, *Int. J. Biometeor*, 1971, 15, (2-4), 189-194.
- [9] M. M. Yazdi, M. Sheikhzadeh, *The Journal of The Textile Institute*, 2014, 105, No 12, 1231-1250.
- [10] P. A. Bishop, G. Balilonis, J. K. Davis, Y. Zhang, *J Ergonomics*, 2013, S2 :005.
- [11] R. A. Haslam, K. C. Parsons, *Ergonomics*, 1988, 31, 1787-1806.
- [12] E. A. McCullough, Factors affecting the resistance to heat transfer provided by clothing. *The Human-Environment System*, 1991, 139–142.
- [13] I. Sahta, I. Baltina, J. Blums, V. Jurkans, *Int. Conf. Society Health Welfare*, 2014, 10, 00040.
- [14] L. Yi, L. Fengzhi, L. Yingxi, L. Zhongxuan, *Journal of Thermal Biology*, 2004, 29, 567-575.
- [15] Y. Epstein, D. S. Moran, *Industrial Health*, 2006, 44, (3), 388-398.
- [16] R. Kenshalo, Correlations of temperature sensation and neural activity: a second approximation, *Thermoreception and temperature regulation*, ed. J. Blich & K. Voigt, Springer-Verlag, Berlin, 1990, 67-88
- [17] L. G. Berglund, R. R. Gonzalez, *Journal of Applied Physiology*, 1977, 42, (5), 767-772.
- [19] D. L. Costill, J. H. Wilmore, *Physiologie du sport et de l'exercice : Adaptations physiologiques à l'effort*, ed. Deboeck, chapitre 19, 504-516
- [20] G. Havenith, J. M. L. Coenen, L. Kistemaker, *Europ. Journal of Applied Physiology*, 1998, 77, 231-241.
- [21.a] J. Levin, H. Maibach, *J. Controlled Release*, 2005, 103, (2), 291-299.
- [21.b] J. Fluhr, *Bioengineering of the skin: water and the stratum corneum*, *Dermatology* second ed., CRC Press, Boca Raton, 2005.
- [22] EN ISO 7730, *Détermination analytique et interprétation du confort thermique par le calcul des indices PMV et PPD et par des critères de confort thermique local*, 2007.
- [23] Y. Morozumi, K. Akaki, N., *Heat Mass Transfer*, 2012, 48, 1235–1245.

- [24] P. W. Gibson, M. Charmchi, Coupled heat and mass transfer through hygroscopic porous materials-application to clothing layers, *Sen'i gakkaiishi*, 1997, 53, No.5, 183-194.
- [25] Thermo-Regulation, Temperature and Radiation, P. E. Paulev, G. Zubieta-Calleja, *New Human Physiology*, 2<sup>nd</sup> edition, Chapter 21, <http://www.zuniv.net/physiology/book/chapter21.html>.
- [26] P. Mairiaux, J. Malchaire, *Le travail en ambiance chaude*, ed. Masson, Paris, 1990, 172-196.
- [27] A. Hedge, Thermal Sensation and Thermoregulation, Lecture notes: <http://ergo.human.cornell.edu/studentdownloads/DEA350pdfs/thermreg.pdf>, Cornell University, 2002.
- [28] Y. Jannot, *Cours: transferts thermiques*, Ecole des mines Nancy, 2012.
- [29] E. R. G. Eckert, R. J. Goldstein, W. E. Ibele, S. V. Patankar, T. W. Simon, P. J. Strykowski, K. K. Tamma, T. H. Kuehn, A. Bar-Cohen, J. V. R. Heberlein, J. H. Davidson, J. Bischof, F. Kulacki, U. Kortshagen, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 1999, 42, (15), 2717-2797.
- [30] J. Hu, H. Meng, G. Li and S. I Ibekwe, *Smart Mater. Struct.*, 2012, 21, 053001 (IOP Publishing).
- [31] A. Gugliuzza, E. Drioli, *Journal of Membrane Science*, 2013, 446, 350–375.
- [32] A. Kwon, M. Kato, H. Kawamura, Y. Yanai, H. Tokura, *Eur. J. Appl. Physiol. Occup. Physiol.*, 1998, 78, (6), 487-496.
- [33] S. Yu, H. Colfen, *J. Mater.Chem.*, 2004, 14, 2124–2147.
- [34] R.J. Klare, *Porous membrane structure and method*, US 6854603 B2, 2005.
- [35] S. A. Brewer, *Recent Pat. Mater. Sci.*, 2011, 4, 1–14.
- [36] P. W. Gibson, *Polym. Test.*, 2000, 19, (6), 673–691.
- [37] P. W. Gibson, H. L. Schreuder-Gibson, *J. Eng. Fibers Fabr.*, 2000, 4, (4), 11–20.
- [38] R. W. Gore, S. R. Allen, *Waterproof laminate*, US 4194041, 1980.
- [39] A. Gugliuzza, E. Drioli, *J. Membr. Sci.*, 2007, 300, 51–62.
- [40] A. Gugliuzza, F. Ricca, E. Drioli, *Desalination*, 2006, 200, 26–28.
- [41] D. Wu, F. Xu, B. Sun, R. Fu, H. He, K. Matyjaszewski, *Chem. Rev.*, 2012, 112, 3959–4015.
- [42] C. Luo, W. Huang, Y. Han, *Macromol. Rapid Commun.*, 2009, 30, 1917–1921.
- [43] A. Zhang, H. Bai, L. Li, *Chem. Rev.*, 2015, 115, 9801–9868.
- [43.b] A. Muñoz-Bonilla, M. Fernández-García, J. Rodríguez-Hernández, *Progress in Polymer Science*, 2014, 39, 510–554.
- [44.a] M. Kazuhiro, Y. Satoshi, T. Takashi, *Abutted or superimposed members for series flow integral or coated layers*, USPC 20120067812, 2012.
- [44.b] B. R. Bohringer, H. J. M. Van de Ven, J. C. W. Spijkers, *Nonporous, breathable membrane containing polyamide-4,6*, US6706413, 2004.
- [45] J. Hu, Y. Zhu, H. Huang, J. Lu, *Prog. Polym. Sci.*, 2012, 37, 1720–1763.
- [46] T. J. Kang, A. Choi, D. H. Kim, K. Jin, D. K. Seo, D. H. Jeong, S. H. Hong, Y.W. Park, Y. H. Kim, *Smart Mater. Struct.*, 2010, 20, (1), 1–8, (015004).

- [47] Y. Bar-Cohen, *Electroactive Polymer (EAP) Actuators as Artificial Muscles: reality, Potential, and Challenges*, SPIE Press, Bellingham, 2004.
- [48] R. Shankar, T. K. Ghoshcd, R. J. Spontak, *Soft Matter*, 2007, 3, 1116–1129.
- [49] J.S. Leng, D.W. Zhang, Y.J. Liu, K. Yu, X. Lan, *Appl. Phys. Lett.*, 2010, 96, 1–3, (111905).
- [50] F. P. Nicoletta, D. Cupelli, P. Formoso, G. De Filpo, V. Colella, A. Gugliuzza, *Membranes*, 2012, 2, 134–197.
- [51] S. Coyle, Y. Wu, K. T. Lau, D. De Rossi, G. Wallace, D. Diamond, *MRS Bull.*, 2007, 32, 434–442.
- [52.a] Q. Meng, J. Hu, *Composites part. A*, 2009, 40, 1661–1672.
- [53] P. T. Mather, X. Luo, I. A. Rousseau, *Ann. Rev. Mater. Res.*, 2009, 39, 445–471.
- [54.a] J. Leng, X. Lan, Y. Liu, S. Du, *Progress in materials sciences*, 2011, 56, 1077-1135.
- [54.b] B ; Le Neindre, P. Cancouët, *Des matérieux intelligents : les polymers stimulables*, *Les Techniques de l'ingénieur*, in 69, 2009.
- [55] Q. Zhao, H. J. Qi, T. Xie, *Progress in Polymer Science*, 2015, 49-50, 79-120.
- [56.a] J. Hu, Y. Zhu, H. Huang, J. Lu, *Progress in Polymer Science*, 2012, 37, 1720– 1763.
- [56.b] M. Behl, A. Lendlein, *Materials Today*, April 2007, Vol. 10, No. 4, 20-28.
- [57] G. K. Stylios, T. Wan, *Trans. Inst. Meas. Control*, 2007, 29, 321–336.
- [58] H. Liem, L. Y. Yeung, L. Hu L, *Smart Mater. Struct.*, 2007, 16, 748–753.
- [59] S. Mondal, J. L. Hu, *J. Membr. Sci.*, 2006, 276, 16–22.
- [60] S. Mondal, J. L. Hu, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2007, 103, 3370–3376.
- [61] F. L. Ji, Y. Zhu, J. L. Hu, Y. Liu, L. Y. Yeung, G. D. Ye, *Smart Mater. Struct.*, 2006, 15, 1547-1554.
- [62] Q. H. Meng, J. L. Hu, Y. Zhu, J. Lu, Y. Liu, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2007, 106, 2515–2523.
- [63] J. V. Chen, P. X. Ma, *Biomaterials*, 2004, 25, 2065–2073.
- [64] Q. Meng, J. Hu, L. Shen, Y. Hu, J. Han, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2009, 113, 2440-2449.
- [65] J. Hu, Y. Zhu, J. Lu, *Self-adjustable, self-repairable textiles with shape memory fibers*, US patent 61136068, 2008.
- [66] H. R. Han, S. E. Chung, C. H. Park, *Text. Res. J.*, 2012, 1–17.
- [67] T. Pretsch, *Polymer*, 2010, 2, 120–158.
- [68] Nike, *Featured Technology, Nike Sphere React Cool*, 2007, <http://store.nike.com>.
- [69] S. Mondal, *Applied Thermal Engineering*, 2008, 28, 1536-1550
- [70] C. Gao, K. Kuklane, F. Wang, I. Holmer, *Indoor air*, 2012, 22, 523-530.
- [71] E. R. Reinertsen, H. Faerevik, K. Holbo, R. Nesbakken, J. Reitan, A. Royset, ..., M. Thi, *International Journal of Occupational, Safety and Ergonomics*, 2008, 14, 43-53.
- [72] M.M. Farid, A.M. Khudhair, S.A.K. Razack, S. Al-Hallaj, *Energy Conversion and Management*, 2004, 45 (9–10), 1597–1615.

- [73] K.C. Rolle, *Heat and Mass Transfer*, Prentice-Hall, Inc., 2000, p 496–547 (Chapter 10).
- [74] K. Nagano, T. Mochida, S. Takeda, R. Doman´ski, M. Rebow, *Applied Thermal Engineering*, 2003, 23 (2), 229–241.
- [75] A. Saito, S. Okawa, T. Shintani, R. Iwamoto, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2001, 44 (24), 4693–4701.
- [76] J.L. Zuckerman, R.J. Pushaw, B.T. Perry, D.M. Wyner, US Patent 6514362 (2003).
- [77] P. Sethu, C. H. Mastrangelo, *Sensors and Actuators A: Physical*, 2003, 104, 283–289.
- [78] K. Pielichowski, K. Flejtuch, *Polymers-for-Advanced-Technologies*, 2002, 13, (10–12), 690–696.
- [79] G.J. Suppes, M.J. Goff, Shailesh Lopes, *Chemical Engineering Science*, 2003, 58, (9), 1751–1763.
- [80] B. Pause, *Melliand Textilberichte*, 2000, 81, (9), 753–754.
- [82] Y. Shin, D.I. Yoo, K. Son, *Journal of Applied Polymer Science*, 2005, 97, (3), 910–915.
- [83] S.X. Wang, Y. Li, J.Y. Hu, H. Tokura, Q.W. Song, *Polymer Testing*, 2006, 25 (5), 580–587.
- [84] X.X. Zhang, X.C. Wang, H. Zhang, J.J. Niu, R.B. Yin, *Indian Journal of Fibre and Textile Research*, 2003, 28, (3), 265–269.
- [85] N. Sarier, E. Onder, *Thermochimica Acta*, 2007, 454, (2), 90–98.
- [87] P. K. Lavrič, M. M. C. G. Warmoeskerken, D. Jovic, *Cellulose*, 2012, 19, 257–271.
- [88] A. Mateescu, Y. Wang, J. Dostalek, U. Jonas, *Membranes*, 2012, 2, (1), 40–69.
- [89] M. Serra, *Smart Mater. Bull.*, 2002, 8, 7–8.
- [90] A. Tourrette, N. D. Geyter, D. Jovic, R. Morent, M. M. C. G. Warmoeskerken, C. Leys, *Colloids Surf. A*, 2009, 352, 126–135.
- [91] J. Hu, Environmentally sensitive polymer gel and its application in the textiles field, in J. Hu (Ed.), *Shape Memory Polymers and Textiles*, Woodhead Publishing Ltd., Cambridge, 2007, pp.252–278.
- [92] M. Serra, *Smart Mater. Bull.*, 2002, 7, 7–8.
- [93] J. D. Joannopoulos, R. D. Maede, J. N. Winn, *Photonic crystals: Molding the flow of light*, Princeton Univ. Press, 1995.
- [94] Thèse de W. Qiu, “Study of photonic crystals on thin film lithium niobate for sensing applications”, Chap 4.
- [95] Thèse de J. Butet, “Diffusion de 2<sup>nd</sup> harmonique par les nanoparticules métalliques à symétrie sphérique”, Chap 5, 2012
- [96] A. E. Miroschnichenko, S. Flach, Y. S. Kivshar. Fano resonances in nanoscale structures, *Reviews of Modern Physics*, 2010, 82(3), 2257–2298.
- [97] S. G. Johnson, F. Shanhui, P. R. Villeneuve, J. D. Joannopoulos, L. A. Kolodziejski, *Phys. Rev. B (Condens.Matter)*, 1999, 60, 5751–5758
- [98] J. D. Joannopoulos, S. G. Johnson, J. N. Winn, R. D. Meade, *Photonic Crystals: Molding the Flow of Light*, Princeton University Press, Princeton, New Jersey 08540, 2008
- [99] C. Blanchard, J-P. Hugonin, C. Sauvan, *Physical Review B*, 2016, 94, 155303

- [100] A.E. Miroshnichenko, S. Flach, Y. S. Kivshar, *Rev. Mod. Phys.*, 2010, 82, 2257.
- [101] B. Luk'yanchuk, N. I. Zheludev, S. A. Maier, N. J. Halas, P. Nordlander, H. Giessen, C. T. Chong, *Nat. Mater.*, 2010, 9, 707–715.
- [102] W. Zhou, D. Zhao, Y-C. Shuai, H. Yang, S. Chuwongin, A. Chadha, J-H Seo, K. X. Wang, V. Liu, Z. Ma, S. Fan, *Progress in Quantum Electronics*, 2014, 38, 1–74
- [103] Z. Wang, J. Zhang, J. Xie, C. Li, Y. Li, S. Liang, Z. Tian, T. Wang, H. Zhang, H. Li, W. Xu, B. Yang, *Adv. Funct. Mater.*, 2010, 20, 3784-3790.
- [104] M. Kolle, A. Lethbridge, M. Kreysing, J. J. Baumberg, J. Aizenberg, P. Vukusic, *Adv. Mater.*, 2013, DOI: 10.1002, adma.201203529.
- [105] J. M. Foley, A. M. Itsuno, T. Das, S. Velicu, J. D. Phillips, *Optics Letters*, 2012, 37, No. 9, 1523-1525.
- [106] J. M. Foley, J. D. Phillips, *Proc of SPIE*, 2013, vol. 8633, 863310
- [107] J. M. Foley, S. M. Young, J. D. Phillips, *Appl. Phys. Lett.*, 2013, 103, 071107
- [108] K-W Lei, S. D. Lin, Z. L. Li C. C. Wang, *Applied Optics*, 2013, 52, No 28, 6906-6909.
- [109] Y. Y. Diao, X. Y. Liu, G. W. Toh, L. Shi, J. Zi, *Adv. Funct. Mater.*, 2013, DOI: 10.1002, adfm 201203672.
- [110] J. K. Tong, X. Huang, S. V. Boriskina, J. Loomis, Y. Xu, G. Chen, *ACS Photonics*, 2015, 2, 769-778.
- [111] P-C. Hsu, A. Y. Song, P. B. Catrysse, C. Liu, Y. Peng, J. Xie, S. Fan, Y. Cui, *Science Reports*, 2016, 353 (6303), 1019-1022.
- [112] Y. Li, D. X. Wu, J. Y. Hu, S. X. Wang, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2007, 300, 140-144.
- [113] P-C. Hsu, X. Liu, C. Liu, X. Xie, H. R. Lee, A. J. Welch, T. Zhao, Y. Cui, *Nano Lett.*, 2015, 15, 365-371.
- [114] Z. Yu, Y. Gao, X. Di, H. Luo, *RCS Adv.* 2016, 6, 67771-67777.





## Chapitre II : Simulation numérique par la méthode des différences finies et résultats

## Introduction

Nous avons expliqué dans le chapitre précédent que l'utilisation des cristaux photoniques est une bonne alternative pour moduler les propriétés optiques d'un matériau dans le domaine du moyen infrarouge. Nous avons également rappelé que les propriétés optiques des cristaux photoniques étaient dépendantes des dimensions du réseau qui le constituent notamment la période du réseau et son facteur de remplissage. En effet, avec une période et un facteur de remplissage bien choisis, on peut induire des phénomènes physiques qui vont se traduire par l'apparition de pics caractéristiques à des longueurs d'ondes précises.

Pour définir les dimensions caractéristiques optimales des cristaux photoniques qui seront fabriqués et prévoir leurs propriétés optiques dans le moyen infrarouge, nous avons recours à des méthodes de calculs numériques. Il existe différentes méthodes pour modéliser les propriétés électromagnétiques de structures composées de plusieurs matériaux ayant des indices optiques différents, donc des propriétés diélectriques différentes, et des géométries complexes.

Parmi les plus utilisées, on peut citer la méthode des éléments finis (FEM pour Finite Element Method) plutôt utilisée en mécanique et pour le calcul fréquentiel, la méthode de décomposition en ondes planes (PWE pour Plane Wave Expansion Method) plutôt utilisée pour le calcul de dispersion dans les structures périodiques et la méthode des différences finies dans le domaine spatial et temporel (FDTD pour Finite Difference Time Domain).

Cette dernière est un choix judicieux du fait de la simplicité de son principe de fonctionnement et des nombreuses informations sur les propriétés électromagnétiques des structures étudiées que l'on peut obtenir en un seul calcul. En effet, cette méthode est une méthode temporelle ce qui permet d'obtenir, en une seule simulation, la réponse électromagnétique de la structure étudiée sur une large gamme de fréquence (ou longueur d'onde) en appliquant la transformée de Fourier. Ce sont pour ces raisons que nous avons opté pour cette méthode.

Ce travail de modélisation a été réalisé en collaboration avec le groupe EPHONI de l'IEMN et la présentation du principe de la méthode est reprise des travaux antérieurs de Mlle Ophélie Saison, ancienne doctorante au sein de ce même groupe.

### II.1 Définition et principe.

La méthode des différences finies dans le domaine temporel (FDTD) est apparue pour la première fois en 1966 à la suite des résultats des travaux de Yee [1] et a ensuite été développée dans les années 1975, à la suite des travaux de Taflove [2].

La méthode FDTD permet de résoudre les équations de Maxwell (qui décrivent le comportement d'un champ électromagnétique dans un milieu matériel continu) dans le domaine temporel ce qui permet une compréhension plus intuitive du phénomène de propagation de l'onde électromagnétique au sein du milieu ou de la structure étudiée. On commence par discrétiser la géométrie de la structure à étudier en un maillage régulier assez fin pour délimiter, avec la meilleure précision possible, les interfaces présentes dans la structure puis on réalise des approximations afin de transformer les équations aux dérivées partielles (que sont les équations de Maxwell) en différences finies par le biais de développements en série de Taylor. On établit ainsi une discrétisation temporelle des équations de Maxwell.

Ceci nous permet de calculer les composantes du champ magnétique et du champ électrique en tout point de la structure et à chaque instant. Parmi les quatre équations de Maxwell (celles-ci sont présentées au paragraphe II.2), le code FDTD se base principalement sur deux d'entre elles qui sont les équations de Maxwell-Faraday et de Maxwell-Ampère sous leur forme locale et dans le domaine temporel. L'équation de Maxwell-Gauss, quant à elle, est utilisée pour créer le champ initial à partir d'une densité de charge électrique ( $\rho/\epsilon_0$ ).

## II.2 Enoncé des équations de Maxwell.

Si l'on se place dans un milieu linéaire, isotrope, homogène, non magnétique (où la perméabilité magnétique relative notée  $\mu_r=1$ ) et non chargé, alors on peut écrire les équations de Maxwell, sous leur forme locale, de la manière suivante :

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = 0 \quad \text{Equation de Maxwell-Gauss} \quad (2.1)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{H} = 0 \quad \text{Equation de Maxwell-Thomson} \quad (2.2)$$

$$\vec{\nabla} \wedge \vec{E} = -\mu_0 \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} \quad \text{Equation de Maxwell-Faraday} \quad (2.3)$$

$$\vec{\nabla} \wedge \vec{H} = \vec{j} + \epsilon_0 \epsilon_r \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \quad \text{Equation de Maxwell-Ampère} \quad (2.4)$$

Où  $\vec{E}$  désigne le champ électrique,  $\vec{H}$  le champ magnétique,  $\vec{j}$  la densité de courant,  $\mu_0$  la perméabilité magnétique du vide et  $\epsilon_r$  et  $\epsilon_0$  la permittivité diélectrique relative et celle du vide respectivement.

L'équation de Maxwell-Gauss est l'équation locale du théorème de Gauss qui exprime la divergence du champ électrique en fonction de la densité de la charge électrique. Elle s'exprime de la manière suivante :  $\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0}$  avec  $\rho$ , la densité volumique de charge électrique. C'est à partir de cette équation que nous définissons le champ incident.

L'équation de Maxwell-Thomson est l'équation locale analogue à l'équation de Maxwell-Gauss mais pour le champ magnétique. Elle traduit le fait qu'il n'existe pas de monopôle magnétique. Elle est de ce fait nulle.

L'équation de Maxwell-Faraday est l'équation locale qui traduit le phénomène fondamental d'induction électromagnétique découvert par Faraday (en chaque point où il existe un champ magnétique variable, il y a naissance d'un champ électrique induit variable). Elle stipule qu'une variation temporelle du champ magnétique induit une variation spatiale du champ électrique.

L'équation de Maxwell-Ampère est quant à elle l'équation locale du théorème d'ampère. Elle diffère de celui-ci par l'introduction, par Maxwell, d'un courant dit de déplacement  $\vec{j}$  ( $\vec{j} = \epsilon_0 \frac{\partial \vec{E}_0}{\partial t}$ , fictif) qui conditionne la conservation du flux de la densité de courant. Elle stipule qu'un ensemble de courants traversant une surface fermée crée un flux de champ magnétique sortant à travers celle-ci.

Lorsque l'on se place dans un système de coordonnées cartésiennes à trois dimensions (x, y, z), les équations de Maxwell-Faraday et Maxwell-Ampère donnent chacune trois équations qui caractérisent l'évolution des composantes électriques et magnétiques dans l'espace et le temps :

$$\mu_0 \frac{\partial H_x}{\partial t} = \frac{\partial E_y}{\partial z} - \frac{\partial E_z}{\partial y} \quad (2.5)$$

$$\mu_0 \frac{\partial H_y}{\partial t} = \frac{\partial E_z}{\partial x} - \frac{\partial E_x}{\partial z} \quad (2.6)$$

$$\mu_0 \frac{\partial H_z}{\partial t} = \frac{\partial E_x}{\partial y} - \frac{\partial E_y}{\partial x} \quad (2.7)$$

$$\epsilon_0 \epsilon_r \frac{\partial E_x}{\partial t} = \frac{\partial H_z}{\partial y} - \frac{\partial H_y}{\partial z} - j_x \quad (2.8)$$

$$\epsilon_0 \epsilon_r \frac{\partial E_y}{\partial t} = \frac{\partial H_x}{\partial z} - \frac{\partial H_z}{\partial x} - j_y \quad (2.9)$$

$$\epsilon_0 \epsilon_r \frac{\partial E_z}{\partial t} = \frac{\partial H_y}{\partial x} - \frac{\partial H_x}{\partial y} - j_z \quad (2.10)$$

De ces équations, on peut déduire que l'évolution temporelle du champ magnétique est reliée à la variation spatiale du champ électrique et inversement. On a un courant  $j$  de départ qui crée un champ électrique  $\vec{E}$  qui va être lui-même à l'origine d'un champ magnétique  $\vec{H}$  qui va à son tour modifier  $\vec{E}$  et ainsi de suite.

Les équations telles qu'elles sont définies ci-dessus ne peuvent être directement résolues par la méthode FDTD. Il est donc nécessaire de réaliser une discrétisation spatiale et temporelle de ces équations, qui va permettre le passage des dérivées partielles aux différences finies, afin de les résoudre.

## II.3 Discrétisation des équations de Maxwell

Comme indiqué précédemment, la résolution des équations de Maxwell dans la méthode FDTD est basée sur une discrétisation spatiale et temporelle aux différences finies de la structure modélisée. La discrétisation spatiale se fait par la création d'un maillage fin et régulier de pas spatiaux  $\Delta x = \Delta y = \Delta z$  dans le cas d'un espace 3D ou  $\Delta x = \Delta y$  dans le cas d'un espace 2D et la discrétisation temporelle se fait par incrémentation avec un pas temporel  $\Delta t$  permettant de suivre l'évolution temporelle des champs électrique et magnétique en chaque point du maillage spatial créé. De cette façon, toute dérivée partielle contenue dans les équations de Maxwell présentées plus haut est remplacée par un développement de Taylor du second ordre en différences finies. Ainsi, nous avons deux maillages fins qui se superposent : un maillage spatial et un maillage temporel. Le choix des valeurs des pas spatiaux dépendra de la structure (dimensions et formes des interfaces) tandis que celui de la valeur du pas temporel est conditionné par le passage du domaine spatial au domaine temporel ( $dx \leftrightarrow dt$ ) pour une stabilité numérique et de l'étude de convergence nécessaire pour optimiser les pas de discrétisation.

### II.3.1 Discrétisation spatiale

On considère un système composé de plusieurs matériaux ayant des constantes diélectriques différentes. Pour modéliser ce système, on construit un maillage régulier dans les trois directions de l'espace ( $Ox$ ,  $Oy$ ,  $Oz$ ) avec des incréments constants  $\Delta x = \Delta y = \Delta z$ , appelés pas spatiaux.

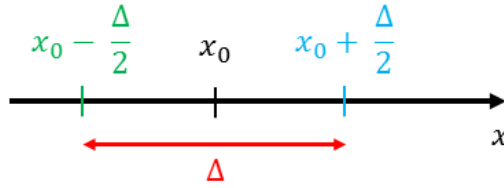
Le principe de développement en série de Taylor permet d'aboutir à la formule générale suivante :

$$\left. \frac{\delta f}{\delta a} \right|_{a=a_0} = \frac{f(a_0+\Delta/2) - f(a_0-\Delta/2)}{\Delta} + 0(\Delta)^2 \quad (2.11)$$

Où  $a$  est une variable quelconque qui peut être ici le temps  $t$  ou une des trois coordonnées de l'espace ( $x$ ,  $y$  ou  $z$ ).

Le terme  $0(\Delta)^2$  est un terme de second ordre qui est négligé ici puisque l'on se place dans un domaine linéaire.

Si on applique par exemple cette formule sur la coordonnée de l'espace en  $x$ , on a :



$$\text{Alors, } \left. \frac{\delta f}{\delta x} \right|_{x=x_0} = \frac{f(x_0+\Delta/2) - f(x_0-\Delta/2)}{(x_0+\Delta/2) - (x_0-\Delta/2)} = \frac{f(x_0+\Delta/2) - f(x_0-\Delta/2)}{\Delta} \quad (2.12)$$

On passe donc de dérivées partielles sur des intervalles infiniment petits (limite quand  $\Delta \rightarrow 0$ ) à des intervalles de dimensions  $\Delta$  finis.

La discrétisation consiste donc à appliquer ce développement en série de Taylor aux équations de Maxwell qui régissent le comportement du champ électrique et magnétique.

Reprenons par exemple les équations 2.5 et 2.8 citées au paragraphe II.2 :

Si l'on applique le développement de Taylor à l'équation  $\mu_0 \frac{\partial H_x}{\partial t} = \frac{\partial E_y}{\partial z} - \frac{\partial E_z}{\partial y}$  et en nous intéressant uniquement à la dépendance spatiale, on obtient :

$$\mu_0 \frac{\partial H_x}{\partial t} = \frac{E_y^t(x, y, z + \frac{\Delta z}{2}) - E_y^t(x, y, z - \frac{\Delta z}{2})}{\Delta z} - \frac{E_z^t(x, y + \frac{\Delta y}{2}, z) - E_z^t(x, y - \frac{\Delta y}{2}, z)}{\Delta y} \quad (2.13)$$

Ceci nous permet de dire que, d'un point de vue spatial, le champ  $E_y$  est sur un réseau demi-entier en  $z$  et entier en  $x$  et en  $y$  ; et que le champ  $E_z$  est sur un réseau demi-entier en  $y$  et entier en  $x$  et en  $z$ . Ainsi on peut définir la position des champs électriques  $E_y$  et  $E_z$  autour du champ magnétique  $H_x$  à un instant  $t$  donné comme l'illustre la figure 2.1 si dessous :

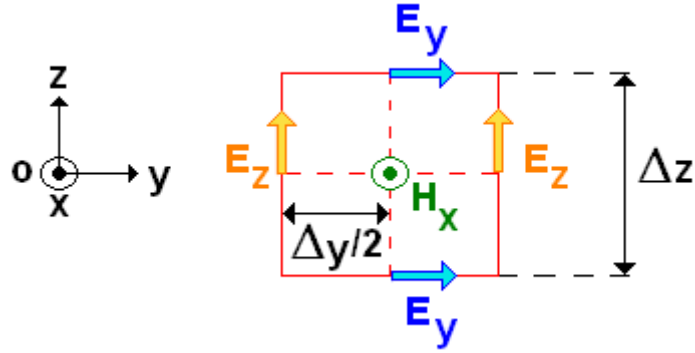


Figure 2.1 : Positionnement des champs  $E_y$  et  $E_z$  par rapport au champ  $H_x$  dans la grille spatiale définie.

De même, si l'on applique le développement de Taylor à l'équation  $\epsilon_0 \epsilon_r \frac{\partial E_x}{\partial t} = \frac{\partial H_z}{\partial y} - \frac{\partial H_y}{\partial z} - j_x$ , on obtient :

$$\epsilon_0 \epsilon_r \frac{\partial E_x}{\partial t} = \frac{H_y^t(x, y, z + \frac{\Delta z}{2}) - H_y^t(x, y, z - \frac{\Delta z}{2})}{\Delta z} - \frac{H_z^t(x, y + \frac{\Delta y}{2}, z) - H_z^t(x, y - \frac{\Delta y}{2}, z)}{\Delta y} \quad (2.14)$$

Ceci nous permet de dire que, d'un point de vue spatial, que le champ  $H_y$  est sur un réseau demi-entier en  $z$  et entier en  $x$  et en  $y$  ; et que le champ  $H_z$  est sur un réseau demi-entier en  $y$  et entier en  $x$  et en  $z$ . Ainsi on peut définir la position des champs électriques  $H_y$  et  $H_z$  autour du champ magnétique  $E_x$  à un instant  $t$  donné comme l'illustre la figure 2.2 si dessous :

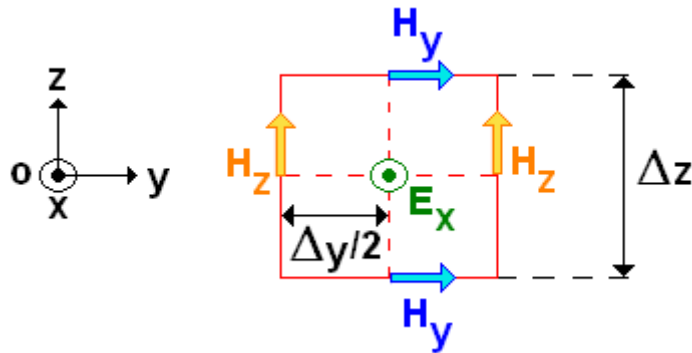


Figure 2.2 : Positionnement des champs  $H_y$  et  $H_z$  par rapport au champ  $E_x$  dans la grille spatiale définie.

En appliquant ce développement en série de Taylor à l'ensemble des équations de Maxwell, on obtient le schéma de Yee [1] qui représente l'ensemble des champs électriques et magnétiques dans l'espace à 3 dimensions illustré figure 2.3.

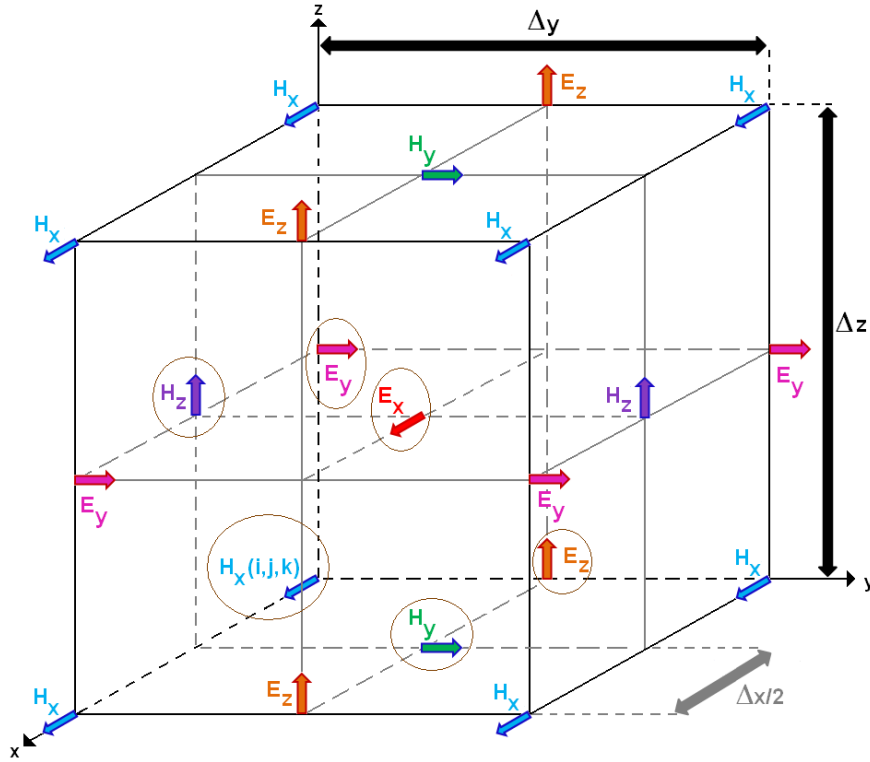


Figure 2.3 : Positions de l'ensemble des composantes des champs électriques et magnétiques dans l'espace 3D discrétisé.

Maintenant que nous avons situé spatialement les champs électriques et magnétiques les uns par rapport aux autres, il faut également tenir compte de l'évolution des champs dans le temps.

### II.3.2 Discrétisation temporelle

Reprenons l'équation :  $\mu_0 \frac{\partial H_x}{\partial t} = \frac{\partial E_y}{\partial z} - \frac{\partial E_z}{\partial y}$

Si l'on tient compte maintenant de la composante temporelle, en plus de la discrétisation spatiale, on obtient avec un développement en série de Taylor, l'expression suivante :

$$\mu_0 \left[ \frac{H_x(x, y, z, t + \frac{\Delta t}{2}) - H_x(x, y, z, t - \frac{\Delta t}{2})}{\Delta t} \right] = \frac{E_y(x, y, z + \frac{\Delta z}{2}, t) - E_y(x, y, z - \frac{\Delta z}{2}, t)}{\Delta z} - \frac{E_z(x, y + \frac{\Delta y}{2}, z, t) - E_z(x, y - \frac{\Delta y}{2}, z, t)}{\Delta y} \quad (2.15)$$

Cette expression montre que le champ magnétique  $H_x$  se trouve sur un réseau demi-entier en t alors que les champs électriques  $E_y$  et  $E_z$  se trouvent sur un réseau entier de t. Il en va de même pour les autres équations de Maxwell.

En appliquant ce principe à l'ensemble des composantes des champs électriques E et magnétiques H, on se rend compte que, pour conserver la cohérence de la discrétisation, le champ électrique et le champ magnétique ne peuvent être calculés au même instant, ils doivent être calculés à des instants décalés de  $\frac{\Delta t}{2}$ , comme l'illustre la Figure 2.4.

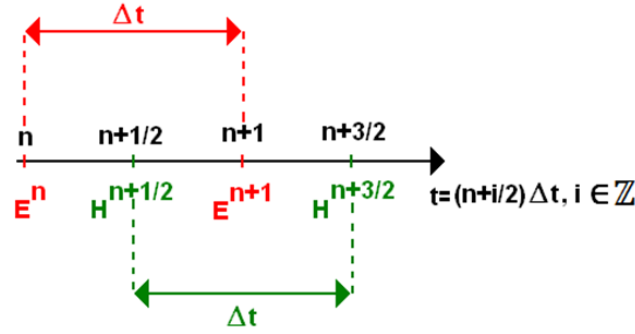


Figure 2.4 : Discrétisation temporelle des champs E et H.

### II.3.3 Détermination des pas spatiaux et temporels

Le choix des pas spatiaux et temporel ne peut pas se faire aléatoirement du fait de son impact sur la précision et la stabilité de l'algorithme FDTD. Celui-ci implique donc quelques conditions.

Tout d'abord, il faut que la discrétisation spatiale soit suffisamment fine pour qu'elle puisse décrire correctement la géométrie des éléments composant la structure étudiée. Il faut également prendre en compte que lorsque l'on passe d'un problème physique dans un espace-temps continu à un problème discret dans un espace-temps échantillonné, on crée un effet parasite appelé dispersion numérique. Cette dispersion est issue d'erreurs commises sur l'évaluation de la vitesse de propagation des ondes dans le domaine de calcul. Pour pallier ce problème, les valeurs des pas spatiaux sont établies en fonction de la longueur d'onde minimale étudiée [2, 3]. On a donc :

$$\text{Max}(\Delta x, \Delta y, \Delta z) \leq \frac{\lambda_{\min}}{10}$$

Si on a un maillage uniforme, c'est-à-dire où  $\Delta x = \Delta y = \Delta z = \Delta$ , alors :

$$\Delta \leq \frac{\lambda_{\min}}{10}$$

Ce qui signifie que pour obtenir des résultats avec une erreur négligeable, il faut au moins 10 cellules par longueur d'onde.

Deuxièmement, les algorithmes temporels tels que la FDTD peuvent engendrer une dérive croissante (souvent exponentielle), des valeurs du champ électromagnétique entraînant une divergence du calcul. Pour s'en affranchir, il faut réaliser une incrémentation temporelle qui respecte le critère de Courant-Friedrichs-Lewy [2, 4, 5] et qui se caractérise par l'expression suivante :

$$\Delta t \leq \frac{1}{c \sqrt{\frac{1}{\Delta x^2} + \frac{1}{\Delta y^2} + \frac{1}{\Delta z^2}}} \quad (2.16)$$

Avec  $c$ , la vitesse de la lumière dans le vide.

Pour un maillage uniforme, on peut simplifier cette inégalité :

$$\Delta t \leq \frac{\Delta}{c\sqrt{3}} \quad (2.17)$$



## II.4 Définition des conditions aux limites

Du fait de ressources informatiques qui restent limitées à des espaces finis, il est nécessaire de restreindre les domaines de calculs numériques. Mais ce bornage du domaine de calcul met en avant l'émergence de réflexions aux bords de ce domaine.

Pour ce faire, il faut appliquer des conditions aux limites afin d'éviter les réflexions parasites qui peuvent se produire aux bords de la structure modélisée et qui perturbent le système, au point de plus être en mesure de séparer les signaux qui relèvent de ce qui est physiquement réel de ceux qui proviennent des phénomènes de réflexions. L'une des méthodes les plus performantes et couramment utilisée en FDTD est l'utilisation de couches absorbantes (ou PML pour Perfect Matched Layer) [6, 7] qui vont entourer le système modélisé.

Ces couches sont composées du même matériau et ont donc le même indice optique que le matériau de sortie de la structure modélisée mais ont une absorption électrique et magnétique non nulle ( $\sigma \neq 0$  et  $\sigma^* \neq 0$ ). Elles vérifient également la condition d'adaptation d'impédance de deux ondes à l'interface de deux milieux ayant le même indice mais dont l'un est absorbant qui est régie par la relation suivante (dans le vide) :

$$\frac{\sigma}{\epsilon_0} = \frac{\sigma^*}{\mu_0} \quad (2.18)$$

Où  $\epsilon_0$  et  $\mu_0$  sont respectivement les permittivités électriques et magnétiques du vide.

De cette manière ces couches absorbantes permettent à la fois d'atténuer l'onde incidente et d'éviter les réflexions aux bords du domaine. L'épaisseur et le pouvoir absorbant de ces couches doivent être choisis de manière à absorber totalement l'onde incidente pour s'assurer d'éliminer l'ensemble des réflexions résiduelles.

Dans le cas d'une structure périodique (comme la structure que nous étudions), il nous faut modéliser non pas un système fini mais un réseau infiniment périodique. Pour cela, nous devons, en plus des couches absorbantes, ajouter des conditions aux limites périodiques (CLP). Celles-ci sont issues du théorème de Floquet-Bloch [8]. A titre d'exemple, la représentation schématique d'une membrane de silicium structurée par un réseau de trous aura pour cellule élémentaire la cellule présentée en figure 2.5 b).

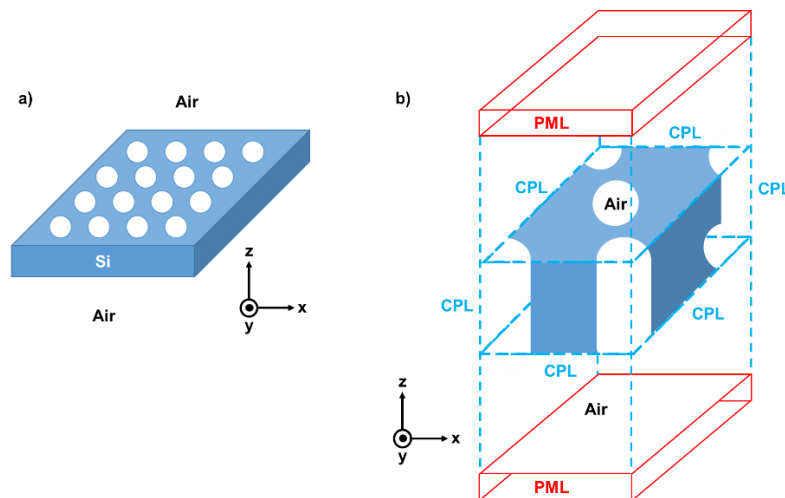


Figure 2.5 : Représentation schématique d'un réseau périodique de trous a) et sa cellule élémentaire correspondante en 3D selon l'axe y b).

Si l'on se place dans un réseau linéaire de période  $a$  suivant l'axe ( $Ox$ ) (voir la figure 2.5 b)), les conditions aux limites périodiques appliquées au champ électrique  $\vec{E}(x, y, z, t) = \vec{E}_0 \exp[j(\omega t - k_x x - k_y y - k_z z)]$  donnent :

$$\begin{aligned}\vec{E}(x + a, y, z, t) &= \vec{E}(x, y, z, t) \exp[-jk_x a] \\ \vec{E}(x, y, z, t) &= \vec{E}(x + a, y, z, t) \exp[+jk_x a]\end{aligned}\quad (2.19)$$

Le théorème de Floquet-Bloch nous permet donc de calculer les champs électriques et magnétiques en limitant le calcul à une période spatiale du réseau (cellule élémentaire de période spatiale  $a$ ) uniquement. A partir des champs existants pour une période spatiale plus loin à un déphasage près, on a donc :

$$\vec{E}(x + a, y, z, t) = \vec{E}(x, y, z, t) \quad (2.20)$$

Autrement dit, le champ est le même en  $x$  qu'en  $x+a$ . Ainsi les champs électriques et magnétiques de la cellule élémentaire vont se reproduire à l'identique de période spatiale  $a$  en période spatiale  $a$ .

## II.5 Description des propriétés électromagnétiques des matériaux diélectriques : adaptation du modèle de Lorentz-Drude

Les matériaux diélectriques, contrairement aux métaux, ne possèdent pas de charges électriques susceptibles de se déplacer sur de grandes distances (macroscopiquement). Ils ne peuvent donc pas conduire le courant. Cependant, ils ne sont pas totalement électriquement inertes. En effet, ils peuvent présenter, à l'échelle atomique, des dipôles électrostatiques qui vont interagir avec le champ électrique externe appliqué. Sous l'application d'un champ électrique, les dipôles se réorganisent créant ainsi une polarisation. Ces mouvements de petites amplitudes correspondent souvent à une déformation du nuage électronique des atomes qui composent le matériau créant ainsi un dipôle électrostatique.

Tout comme les métaux, les diélectriques possèdent une permittivité diélectrique qui rend compte des phénomènes de polarisation se produisant dans le matériau durant la propagation d'une onde électromagnétique à travers celui-ci [9]. Les diélectriques sont aussi des matériaux dispersifs, ils possèdent donc une permittivité complexe qui dépend de la fréquence de l'onde électromagnétique incidente. Le phénomène de dispersion dans ces matériaux peut être formulé par le biais de modèles microscopiques phénoménologiques tels que le modèle de Drude [8] ou celui de Lorentz-Drude, le choix de l'un ou de l'autre dépendant du matériau et de la gamme spectrale étudiés.

### II.5.1 Description du modèle de Drude

Comme nous l'avons dit précédemment, lorsque l'on soumet un matériau diélectrique à un champ électrique externe, des dipôles se forment à l'intérieur de celui-ci ou s'il en existait déjà, ceux-ci vont s'aligner dans le sens du champ électrique appliqué. A l'échelle atomique, on peut relier l'amplitude de l'onde EM au dipôle créé par la notion de polarisabilité, caractéristique propre à chaque atome. Cependant du fait de l'impossibilité de mesurer une telle grandeur, on utilisera plutôt la polarisation, grandeur macroscopique qui correspond à la somme de tous les dipôles présents dans le matériau.

Cette grandeur a plusieurs origines physiques que l'on compte au nombre de trois : la *polarisation électronique* due au déplacement et à la déformation du nuage électronique de chaque atome, la

*polarisation atomique* induite par le déplacement des atomes et la *polarisation d'orientation* qui n'existe que lorsque des dipôles sont déjà présents et qu'ils s'alignent tous entre eux.

Dans un régime dit linéaire, qui concerne un grand nombre de cas dont celui que nous étudions par la suite, la polarisation macroscopique est proportionnelle au champ électrique qui l'a induit. On a alors la relation suivante :

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi \vec{E} \quad (2.21)$$

Avec  $\epsilon_0$  la permittivité du vide et  $\chi$  la susceptibilité électrique du diélectrique.

La permittivité relative et la susceptibilité du matériau diélectrique sont liées l'une à l'autre par la relation suivante :

$$\epsilon_r(\omega) = 1 + \chi(\omega) \quad (2.22)$$

La permittivité relative du matériau diélectrique, dans le cadre du modèle de Drude, s'exprime donc de la manière suivante :

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 - i\omega\Gamma} \quad (2.23)$$

Avec  $\omega$  la fréquence propre,  $\Gamma$  l'amortissement de l'oscillateur et  $\omega_p$  la fréquence plasma.

La fréquence plasma caractérise l'oscillation collective des dipôles du diélectrique.

Après plusieurs approximations et introduction de variables représentant les phénomènes physiques engendrés, on obtient l'expression finale de la constante diélectrique, issue du modèle de Drude, suivante :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 - i\omega\Gamma} \quad (2.24)$$

Avec  $\epsilon_\infty$  la constante diélectrique aux fréquences infinies.

Dans le cas de matériaux diélectriques et dans la gamme spectrale étudiée, le modèle de Drude à lui seul ne suffit pas pour décrire l'ensemble des phénomènes résultant de la propagation de l'onde électromagnétique dans le matériau diélectrique. En effet, les matériaux diélectriques ont plusieurs variations de leur indice de réfraction réel et complexe se traduisant par plusieurs pics d'absorption. Il faut donc augmenter le nombre d'oscillateurs afin de modéliser au mieux leurs propriétés diélectriques. Pour cela nous avons utilisé le modèle de Lorentz-Drude.

## II.5.2 Calibration du modèle de Lorentz-Drude

Le modèle de Drude permet d'expliquer les propriétés optiques et thermiques des métaux et des diélectriques. Cependant ce modèle ne rend compte que des déplacements des charges libres qui sont présentes en grande quantité dans les métaux. Or, les matériaux diélectriques, eux, possèdent presque uniquement des charges liées. De plus, la complexité des modes de vibrations des molécules, donnant naissance à plusieurs modes de résonance dans les diélectriques, nécessite l'utilisation d'un modèle permettant de décrire plusieurs oscillateurs. Le modèle permettant de rendre le mieux compte de la contribution des électrons liés est celui de Lorentz-Drude [10, 11]. Ce modèle permet de montrer que la

constante diélectrique tenant compte de la contribution à la fois des charges libres et des charges liées peut s'écrire de la manière suivante :

$$\varepsilon_{DL}(\nu) = \varepsilon_{\infty} + \sum_{j=1}^m X_j(\nu) \quad (2.25)$$

$$\text{Avec } X_j(\nu) = \frac{\nu_{pj}^2}{\nu_{0j}^2 - \nu^2 - i\nu_{tj}\nu} \quad (2.26)$$

Avec  $m$  le nombre total d'oscillateurs,  $j$  un entier désignant l'oscillateur,  $\nu_{0j}$  la fréquence propre de l'oscillateur  $j$  (en Hertz),  $\nu_{tj}$  l'amortissement de l'oscillateur  $j$  (en Hertz) et  $\nu_{pj}$  la fréquence plasma de l'oscillateur  $j$  (en Hertz).

Les valeurs de  $\varepsilon_{\infty}$ ,  $\nu_{pj}$ ,  $\nu_{0j}$  et  $i\nu_{tj}$  utilisées pour les calculs sont répertoriées dans le tableau ci-dessous (pour  $m = 4$ ) :

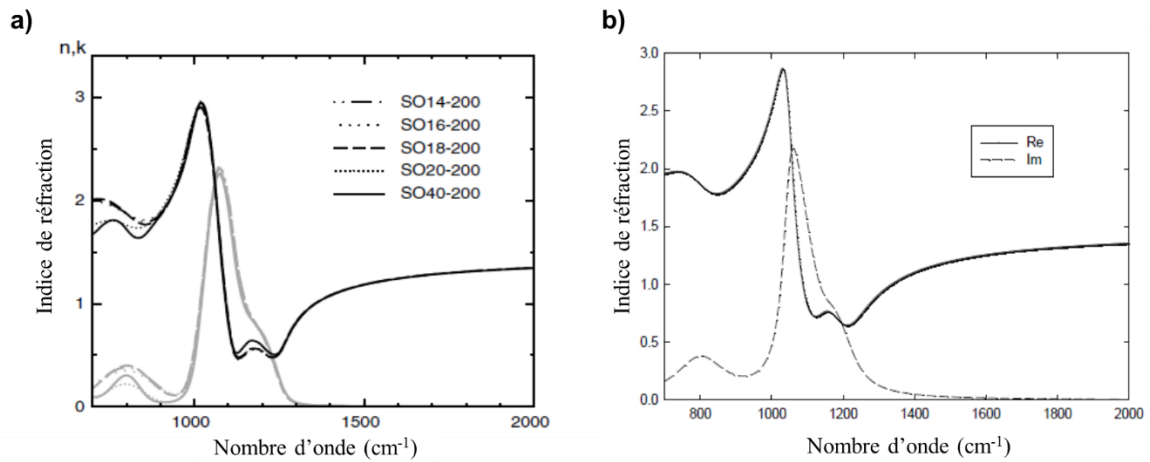
$\varepsilon_{\infty} = 2,09$		
$\nu_{p1} = 575$	$\nu_{01} = 1046$	$\nu_{t1} = 1,55*30$
$\nu_{p2} = 288$	$\nu_{02} = 1167$	$\nu_{t2} = 0,51*200$
$\nu_{p3} = 459$	$\nu_{03} = 1058$	$\nu_{t3} = 10,57*6$
$\nu_{p4} = 415$	$\nu_{04} = 798$	$\nu_{t4} = 55,3*3$

Le modèle de Lorentz-Drude ainsi énoncé a une dépendance fréquentielle. Or, les calculs FDTD sont réalisés dans le domaine temporel. Par conséquent, il faut exprimer les équations du modèle de Lorentz-Drude du domaine fréquentiel vers le domaine temporel pour pouvoir les exploiter. Pour cela on utilise la méthode des équations différentielles auxiliaires (ADE pour Auxiliary Differential Equation [12]).

## II.6 Validation par comparaison avec des exemples pris dans la littérature

Afin de vérifier que les coefficients de chacun des oscillateurs introduits dans le modèle de Lorentz-Drude sont corrects et reflètent bien ce que l'on peut observer d'un point de vue expérimental, nous avons reproduit par FDTD trois exemples tirés de la littérature et les avons comparés aux résultats obtenus expérimentalement par les auteurs.

Le premier article, de J. Kischkat et al. [13], a été utilisé pour comparer le résultat expérimental et le calcul FDTD de la partie réel et la partie imaginaire de l'indice de réfraction du SiO<sub>2</sub> sur la gamme de fréquences 700-2000 cm<sup>-1</sup>. Les résultats obtenus avec notre méthode FDTD sont présentés dans la figure 2.6 ci-dessous. La figure 2.6 a) correspond à la courbe obtenue par les auteurs (les SOx-200 en légende indiquent les conditions de dépôt des différentes couches de SiO<sub>2</sub> réalisées) et la figure 2.6 b) correspond à notre calcul FDTD.

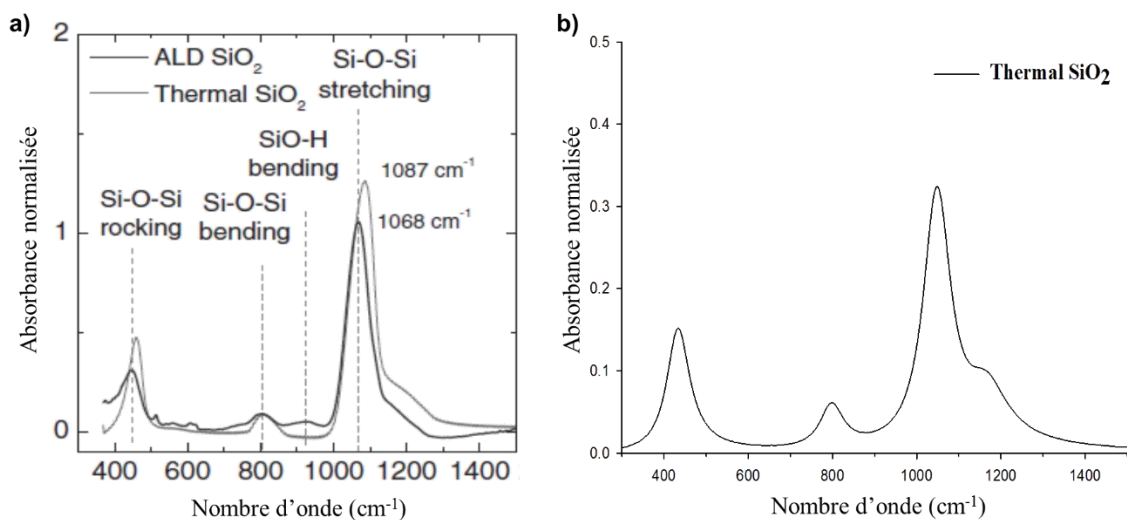


Partie réelle n (courbes noires) et imaginaire k (courbes grises) de l'indice de réfraction du SiO<sub>2</sub> obtenues par les auteurs [13].

Figure 2.6 : Partie réelle et partie imaginaire de l'indice de réfraction du SiO<sub>2</sub> : référence article [13] a) et résultat du calcul FDTD b).

Les résultats obtenus montrent que les coefficients  $\nu_{tj}$  et  $\nu_{pj}$  utilisés dans le code FDTD permettent de retrouver les variations de la partie réelle et de la partie imaginaire de l'indice de réfraction de la couche de SiO<sub>2</sub> modélisée sur une gamme de fréquence allant de 600 à 2000 cm<sup>-1</sup>.

Le second article, de G. Dingemans et al. [14], a été utilisé pour comparer le résultat expérimental et le calcul FDTD du spectre d'absorption d'une surface plane de SiO<sub>2</sub> déposée sur un substrat de silicium sur la gamme de fréquences 300-4000cm<sup>-1</sup>. Les résultats obtenus avec notre méthode FDTD sont présentés dans la figure 2.7 ci-dessous :



Spectre FT-IR d'une couche de SiO<sub>2</sub> déposée par ALD (trait noir) et oxydation thermique humide (trait gris) issus de la référence [14]

Figure 2.7 : Spectre d'absorption du SiO<sub>2</sub> : résultat obtenu par les auteurs [14] a) et notre résultat obtenu par calcul FDTD b).

Les résultats obtenus montrent que les coefficients  $\nu_{tj}$  et  $\nu_{pj}$  utilisés dans le code FDTD permettent bien de retrouver tous les pics d'absorption du SiO<sub>2</sub> sur la spectrale comprise entre 5 et 25  $\mu\text{m}$  (400 - 2000  $\text{cm}^{-1}$ ).

Enfin, le dernier article, de J.M. Foley et al. [15], permet de faire une comparaison entre la mesure expérimentale et le calcul FDTD pour une structure Si/SiO<sub>2</sub> de type réseau de poutres sub-longueur d'onde (SWG pour sub-wavelength grating). La structure mesurée et modélisée est composée d'un réseau de poutres de silicium séparé d'un substrat de silicium par une couche de SiO<sub>2</sub>. Les figures 2.8 a) et 2.8 b) présentent les résultats (expérimentaux et de simulation) obtenus par les auteurs et notre résultat obtenu par calcul FDTD respectivement.

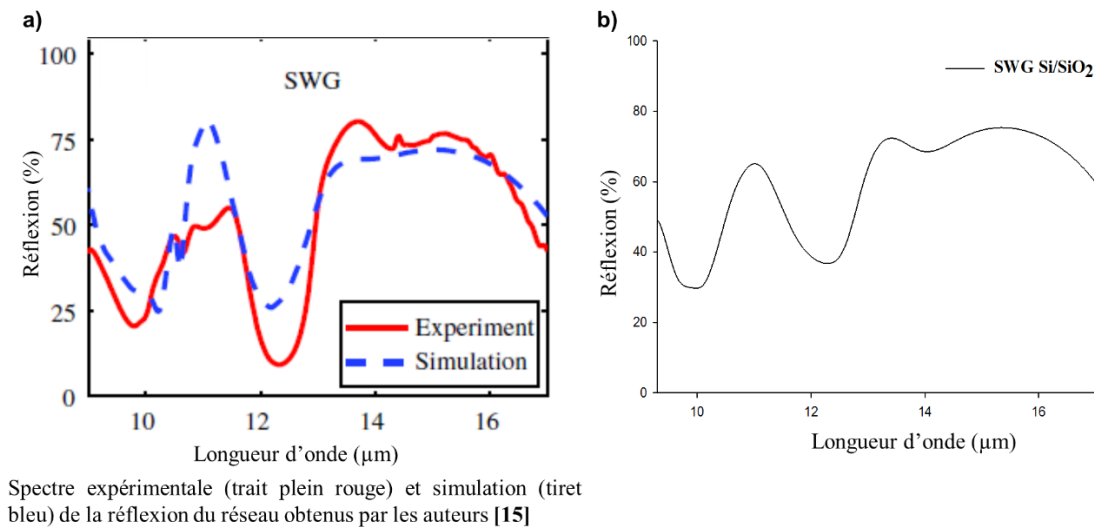


Figure 2.8 : Spectres de réflexion d'une structure SWG Si/SiO<sub>2</sub> : référence article [15] a) et résultat du calcul FDTD b).

Si l'on compare le résultat de simulation obtenu par les auteurs avec celui obtenu par simulation FDTD, on peut voir que ceux-ci sont très similaires. Ceci confirme que les coefficients  $\nu_{tj}$  et  $\nu_{pj}$  utilisés dans le code FDTD permettent de retrouver le spectre en réflexion d'une structure type de poutres de silicium sur une couche de SiO<sub>2</sub>.

La méthode FDTD étant calibrée, la suite de ce chapitre est consacrée à l'étude théorique de l'effet des dimensions sur les propriétés de réflexion de réseaux de poutres et de trous à base de silicium polycristallin et de silice tels que ceux présentés en figures 2.8 ci-dessus.

Dans le chapitre I section I.2, nous avons vu que les paramètres structuraux des CP 2D ont une influence sur leurs propriétés de réflexion (ou de transmission).

Les exemples de CP 2D présentés au chapitre I, section I.2.3 issus des références [1] et [2], nous ont permis de définir une première période de réseau de 5  $\mu\text{m}$  pour observer un effet sur la réflexion du réseau dans la gamme spectrale désirée (5-15  $\mu\text{m}$ ).

Les effets de la largeur des poutres, des diamètres des trous, de la période du réseau, de la polarisation de l'onde incidente, de l'épaisseur de silicium polycristallin et de la présence ou non de SiO<sub>2</sub> sur les propriétés de réflexion du réseau ont été étudiés.

Les résultats pour des réseaux de poutres PolySi/SiO<sub>2</sub>/Si et pour des réseaux triangulaires de trous PolySi/Air/Si seront présentés et expliqués. Les phénomènes physiques amenant à ces résultats seront

exposés. Enfin, une comparaison entre toutes les structures par le biais d'un facteur commun évaluant la performance de chaque structure sera estimée et discutée.

## II.7 Etude théorique par FDTD de l'effet des paramètres des réseaux de poutres de silicium polycristallin sur leurs propriétés de réflexion.

Afin d'étudier l'influence des dimensions (largeur de poutres, période du réseau, épaisseur de la couche de silicium) d'un réseau de poutres de silicium polycristallin (noté PolySi dans la suite de ce chapitre) sur leurs propriétés optiques en réflexion, différents calculs de simulation numérique par FDTD ont été réalisés.

Les spectres ont été calculés pour chaque variation de paramètre pour une onde plane arrivant sur le réseau avec une incidence normale et pour les deux polarisations (TE et TM). Tous les spectres présentés dans cette partie correspondent à la moyenne des spectres obtenus pour chacune des polarisations (TE et TM). Cette représentation a été choisie afin de se rapprocher le plus possible des conditions de mesures expérimentales qui seront présentées dans le chapitre III.

Comme nous l'avons dit plus haut, il faut, dans un premier temps, définir dans le code FDTD la géométrie de la cellule qui représente le réseau étudié. Pour les réseaux de poutres, nous avons recours à cellule élémentaire 2D dont la géométrie est présentée en figure 2.9.

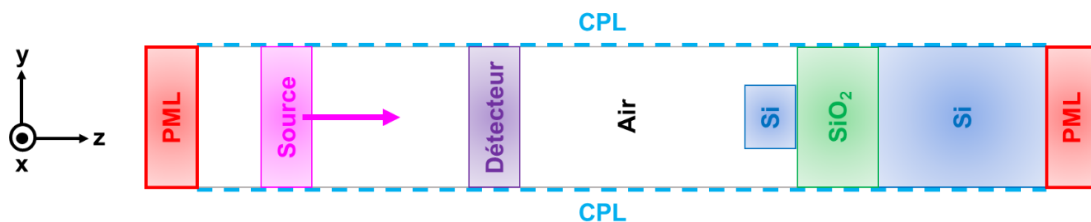


Figure 2.9 : Schéma de la cellule utilisée pour les calculs FDTD des réseaux de poutres.

### a) Influence de la largeur de la poutre

Nous avons étudié l'influence de la largeur de la poutre (notée  $L$ ) d'un réseau de poutres PolySi/SiO<sub>2</sub>/Si sur la réponse optique de ce dernier. Les largeurs des poutres vont de 0  $\mu\text{m}$  (pas de PolySi sur la couche de SiO<sub>2</sub>) à 5  $\mu\text{m}$  (surface plane de PolySi, non structurée). Les résultats obtenus sont présentés Figure 2.10 a). Les épaisseurs de PolySi et de SiO<sub>2</sub> sont de 750 nm et 2  $\mu\text{m}$  respectivement et la période du réseau est fixée à 5  $\mu\text{m}$ . Les spectres correspondent à la moyenne des polarisations TE et TM.

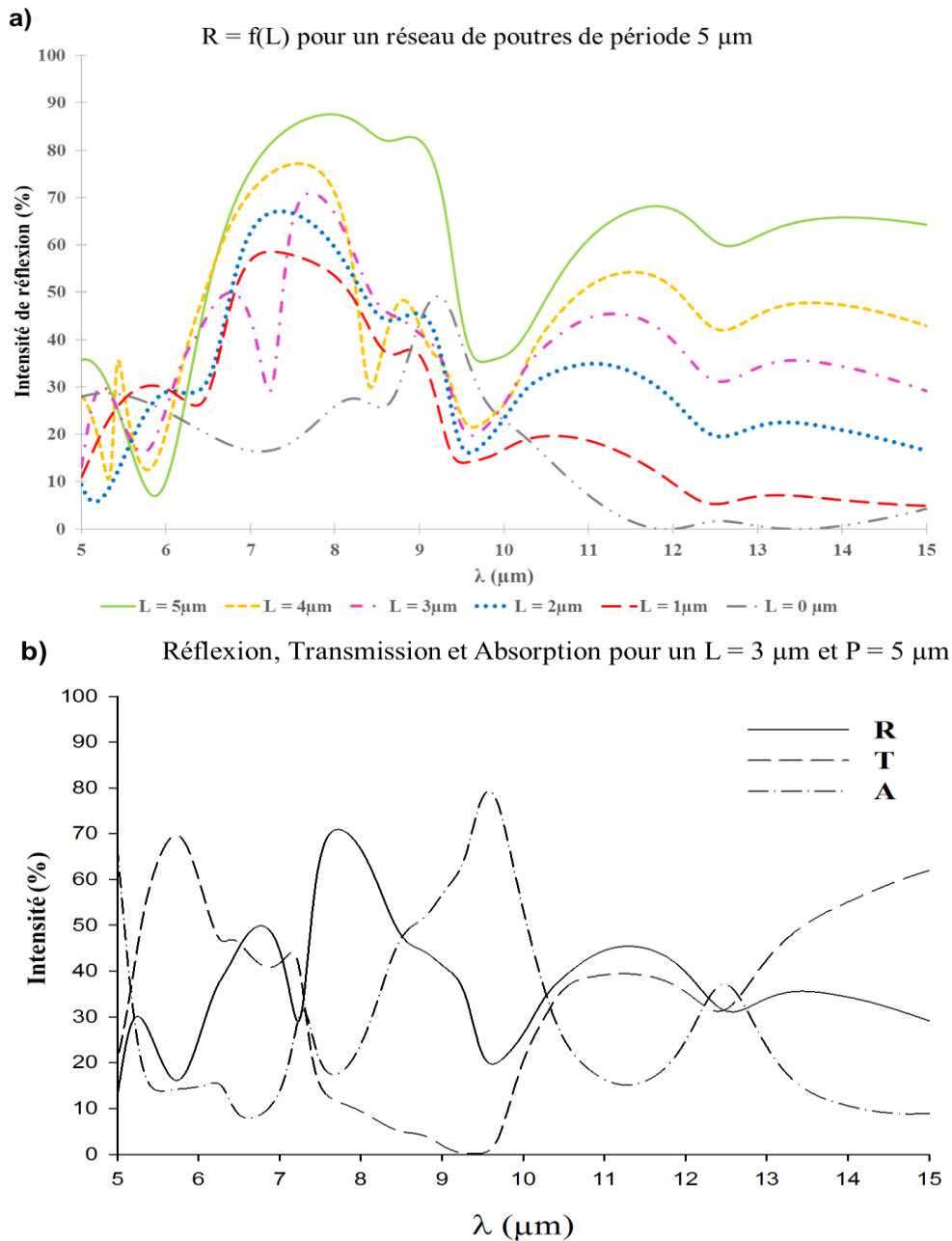


Figure 2.10 : Spectres FDTD en réflexion des réseaux de poutres PolySi/SiO<sub>2</sub>/Si en fonction de la largeur des poutres L a), et exemple de spectre de réflexion, de transmission et d'absorption pour  $L = 3 \mu\text{m}$  b).

On observe deux zones de forte diminution de la réflexion localisées et centrées à  $9,5 \mu\text{m}$  et  $12,5 \mu\text{m}$  qui correspondent aux longueurs d'onde d'absorption des différents modes de vibration des liaisons Si-O-Si du SiO<sub>2</sub>. Sur l'intervalle  $[10-15 \mu\text{m}]$ , l'allure du spectre est toujours la même quelle que soit la largeur de la poutre. En revanche, elle a une influence sur l'intensité de la réflexion sur ce même intervalle. Plus les poutres sont larges, plus la proportion de PolySi est grande par rapport à celle de l'air et du SiO<sub>2</sub> et donc plus la réflexion est intense.

Si l'on s'intéresse aux spectres de réflexion, de transmission et d'absorption pour des dimensions de réseau données, par exemple pour une largeur de poutre de  $3 \mu\text{m}$  (Figure 2.10 b)), on peut voir que la chute de réflexion observée à  $6 \mu\text{m}$  est due à une forte transmission du réseau pour cette longueur d'onde tandis que celle aux alentours de  $7 \mu\text{m}$  est due à la fois à la transmission et à l'absorption.



L'effet de la structuration est non négligeable sur la réflexion dans l'intervalle de longueurs d'ondes allant de 6  $\mu\text{m}$  à 9  $\mu\text{m}$ . En effet, l'allure des spectres est très différente dans cette gamme selon la largeur de poutre choisie. Si l'on s'intéresse plus particulièrement à l'intervalle de longueur d'ondes compris entre 5 et 10  $\mu\text{m}$  (Figure 2.11), on peut voir qu'une faible augmentation de la largeur de la poutre induit de grandes variations d'allure et d'intensité des spectres. On constate que la première bande de réflexion qui commence à 6  $\mu\text{m}$  augmente en intensité et en largeur tandis que la bande suivante, voit son intensité fortement diminuer à mesure que la largeur des poutres du réseau augmente. Selon la même évolution, la chute de réflexion à 30 % se décale de plus en plus vers des longueurs d'ondes plus grandes.

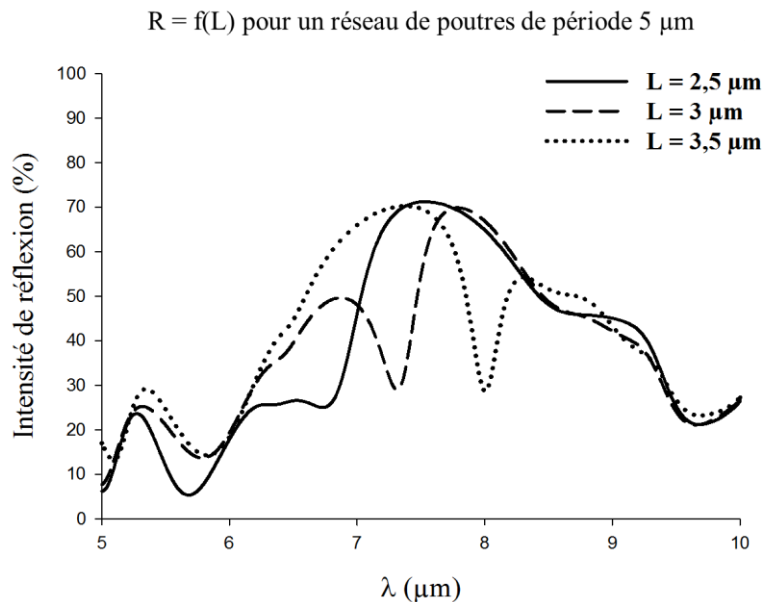


Figure 2.11 : Variation fine de la largeur de la poutre de PolySi pour une période de réseau de 5  $\mu\text{m}$ .

L'effet de l'aspect conique de la poutre sur la réflexion a également été étudié (non présenté ici) et a montré que celui-ci a peu d'effet sur l'allure des spectres obtenus dans la majeure partie de la gamme spectrale étudiée sauf pour la bande de réflexion centrée aux alentours de 7  $\mu\text{m}$  dont l'intensité de réflexion augmente à mesure que l'on accentue cet aspect conique.

#### b) Effet de la polarisation.

L'étude des deux modes de polarisation (transverse électrique TE et transverse magnétique TM) séparément (Figure 2.12) montre des spectres très différents en fonction de la polarisation de l'onde incidente choisie. En effet, lorsque l'onde est polarisée TE (le champ électrique est selon l'axe x) on peut atteindre une intensité supérieure à 90 % pour la bande de réflexion allant de 7,5 à 9,5  $\mu\text{m}$  pour  $L = 3 \mu\text{m}$  et de 6,5 à 9,5  $\mu\text{m}$  pour  $L = 2 \mu\text{m}$ . En revanche, les intensités de réflexion sont beaucoup plus faibles pour ces mêmes bandes dans le cas d'une polarisation TM (champ magnétique selon l'axe x).

Cependant la polarisation TM permet de limiter la chute de réflexion à 7,2  $\mu\text{m}$  pour  $L = 3 \mu\text{m}$  qui incombe à TE. La comparaison entre ces deux réseaux nous permet également de dire que l'effet de la structuration agit principalement sur la polarisation TE de l'onde EM incidente. On peut donc en conclure que les propriétés de réflexion des réseaux de poutres sont également dépendantes de la polarisation de l'onde incidente ce qui implique que la réflexion sera amplifiée uniquement dans des directions privilégiées. La polarisation TE permet d'obtenir des bandes de réflexion d'intensités plus élevées et est plus sensible à la structuration que la polarisation TM dans la gamme spectrale étudiée.

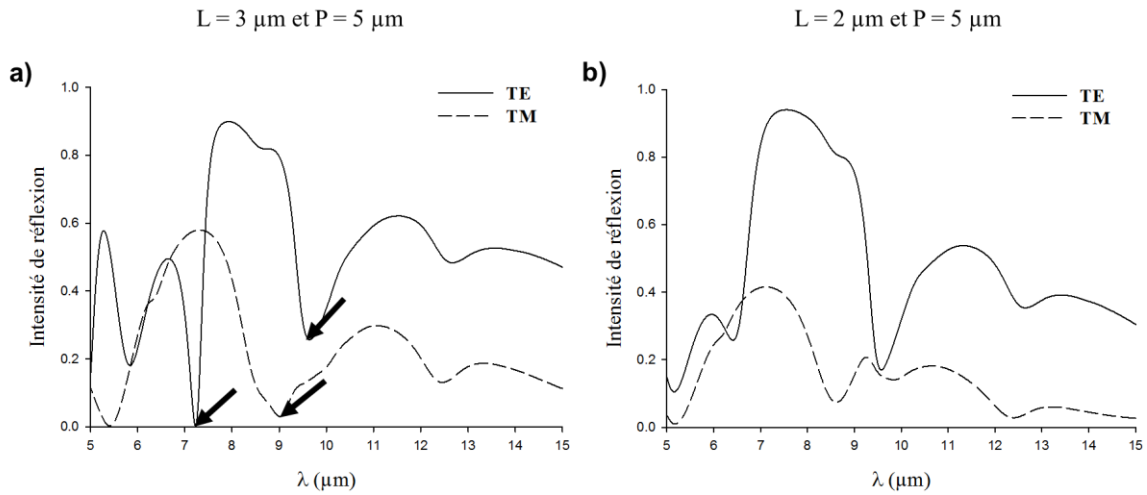


Figure 2.12 : Spectres de réflexion pour les polarisations TE et TM pour une largeur de poutre de 3  $\mu\text{m}$  a) et de 2  $\mu\text{m}$  b).

Pour connaître l'origine du pic de réflexion, nous avons procédé à des calculs de cartes de champs pour un réseau de poutres de 3  $\mu\text{m}$  de large et de période 5  $\mu\text{m}$ , aux longueurs d'onde de 7,36  $\mu\text{m}$  et 9,718  $\mu\text{m}$  pour la polarisation TE et à 9,102  $\mu\text{m}$  pour la polarisation TM (indiqués par les flèches noires sur la Figure 2.12 a)). Les résultats sont présentés dans les figures 2.13 à 2.15. Celles-ci nous permettent de vérifier que la variation d'intensité et le décalage vers les plus grandes longueurs d'onde est bien à attribuer à la présence du réseau de poutres puisque l'on peut y voir que le champ électrique est concentré dans la poutre.

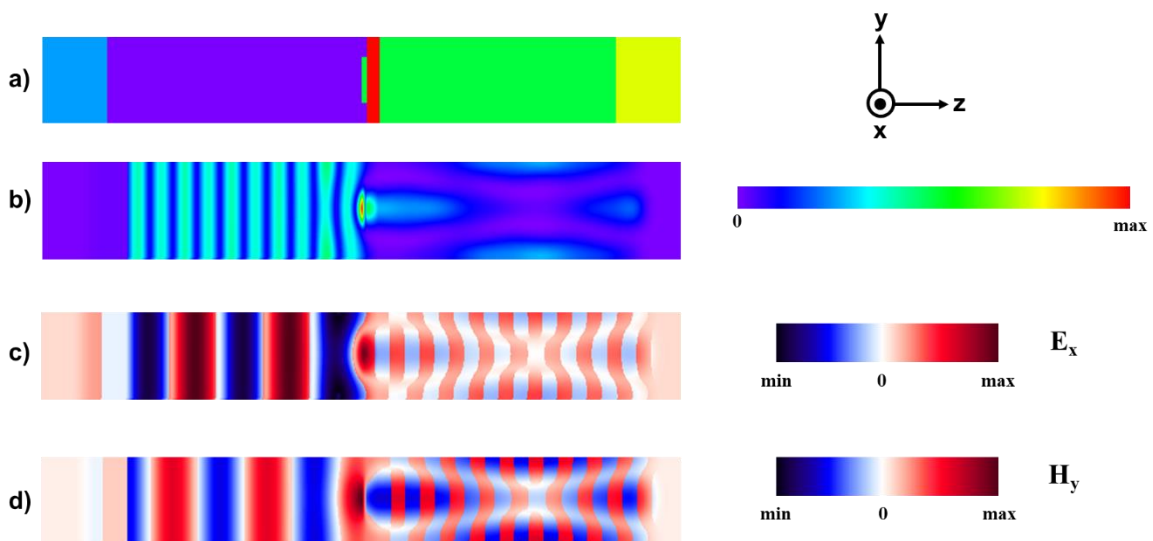


Figure 2.13 : Cartes de champs pour un réseau de poutres de 3  $\mu\text{m}$  de large et une période de réseau de 5  $\mu\text{m}$  à la longueur d'onde de 7,36  $\mu\text{m}$  et pour une polarisation TE : schéma de la cellule a), vecteur de Poynting b) et comportement des champs  $E_x$  et  $H_y$  c) et d).

La figure 2.13 a) rappelle la structure étudiée, elle représente la cellule élémentaire utilisée pour le calcul des cartes de champ. Les parties vertes correspondent au silicium et la partie rouge modélise la couche de  $\text{SiO}_2$ . La figure 2.13 b) correspond au calcul du vecteur de Poynting à la longueur d'onde de 7,36  $\mu\text{m}$ . Celui-ci représente l'énergie se propageant dans les différents milieux traversés par l'onde EM incidente. Plus l'intensité de cette énergie est forte et plus l'interaction avec le milieu traversé par l'onde

est grande. Ici, l'intensité énergétique est maximale lorsque l'onde incidente interagit avec la poutre de silicium polycristallin.

Lorsque l'on regarde les composantes des champs électrique  $E_x$  et magnétique  $H_y$  en polarisation TE à cette même longueur d'onde, (figure 2.13 c) et d) respectivement), on voit qu'il y a une interaction au niveau de la poutre de silicium pour les deux champs. L'onde incidente se propage dans l'air puis le comportement des champs est modifié au passage de l'onde incidente à travers le réseau de poutres pour être finalement transmise en totalité, puisque l'intensité des champs n'est pas modifiée, dans la couche de  $\text{SiO}_2$  (changement de la périodicité de l'onde en raison du changement de l'indice de réfraction). C'est l'interaction entre un mode de résonance localisé dans le réseau de poutres et le mode de propagation continu de l'onde incidente qui est à l'origine du zéro de réflexion observé et qui rend compte d'un phénomène de Fano (dont nous avons expliqué en détails l'origine physique au chapitre I, section I.2 de ce manuscrit) à cette longueur d'onde de  $7,36 \mu\text{m}$ .

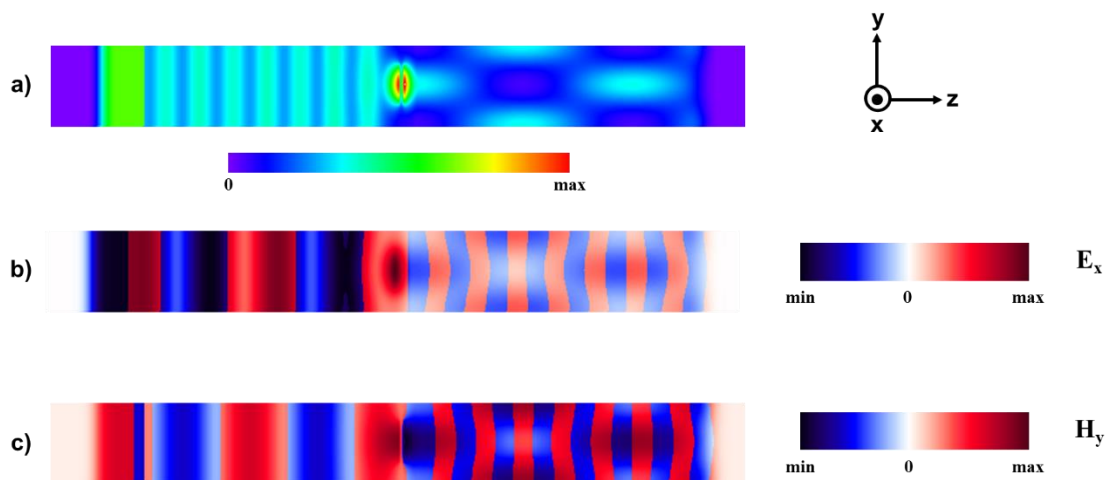


Figure 2.14 : Cartes de champs pour un réseau de poutres de  $3 \mu\text{m}$  de large et une période de réseau de  $5 \mu\text{m}$  à la longueur d'onde de  $9,718 \mu\text{m}$  et pour une polarisation TE : vecteur de Poynting a) et comportement des champs  $E_x$  et  $H_y$  b) et c).

De même, à la longueur d'onde de  $9,718 \mu\text{m}$  en polarisation TE toujours, on observe également une forte densité d'énergie localisée au niveau de la poutre (Figure 2.14 a)). Comme précédemment, les champs électrique  $E_x$  et magnétique  $H_y$  interagissent au niveau de la poutre de silicium polycristallin à cette longueur d'onde (Figure 2.14 b) et c)) ce qui se traduit par une chute de réflexion sur le spectre obtenu.

Maintenant si l'on se place en polarisation TM, pour la chute de réflexion apparaissant à  $9,102 \mu\text{m}$ , on obtient les cartes de champ présentés dans la figure 2.15.

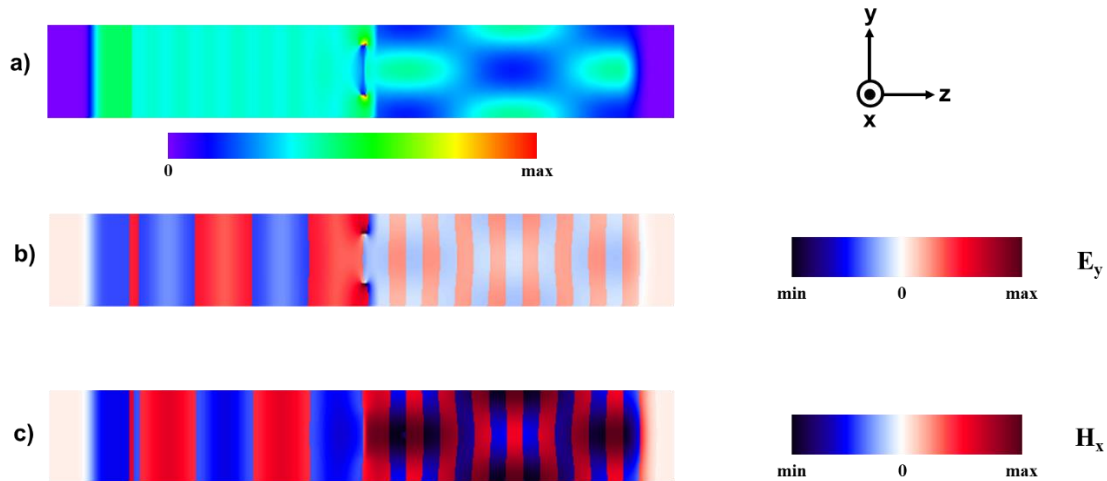


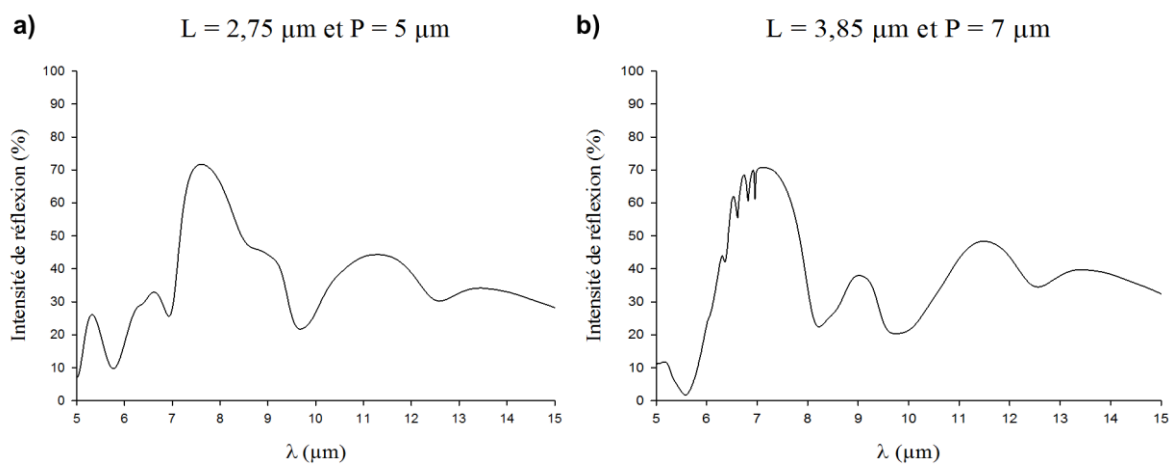
Figure 2.15 : Cartes de champs pour un réseau de poutres de  $3 \mu\text{m}$  de large et une période de réseau de  $5 \mu\text{m}$  à la longueur d'onde de  $9,102 \mu\text{m}$  et pour une polarisation TM : vecteur de Poynting a) et comportement des champs  $E_x$  et  $H_y$  b) et c).

Comme en polarisation TE, l'intensité énergétique maximum est localisée au niveau de la poutre. Les champs  $E_y$  et  $H_x$  se trouvent également perturbés par le réseau de poutres avant la transmission de l'onde incidente dans la couche de  $\text{SiO}_2$ .

L'étude de ces cartes de champs montre bien que les chutes de réflexion observées sur les spectres sont dues aux résonances de Fano induites par le réseau de poutres et qu'il s'agit donc bien d'un effet de la structuration.

### c) Variation de la période

Dans cette partie, nous étudions l'influence de la période (notée  $P$ ) du réseau sur la réponse optique (en réflexion) de ces mêmes structures poutres PolySi/ $\text{SiO}_2$ /Si. Pour cela, nous fixons tous les autres paramètres. Les épaisseurs de PolySi et  $\text{SiO}_2$  sont fixées à  $750 \text{ nm}$  et  $2 \mu\text{m}$  respectivement, et le facteur de remplissage  $F_f = L/P$  (largeur de la poutre sur la période du réseau) est fixé à  $0,55$  pour les différents réseaux étudiés. Les résultats obtenus pour chaque variation de  $P$  sont regroupés dans la Figure 2.16.



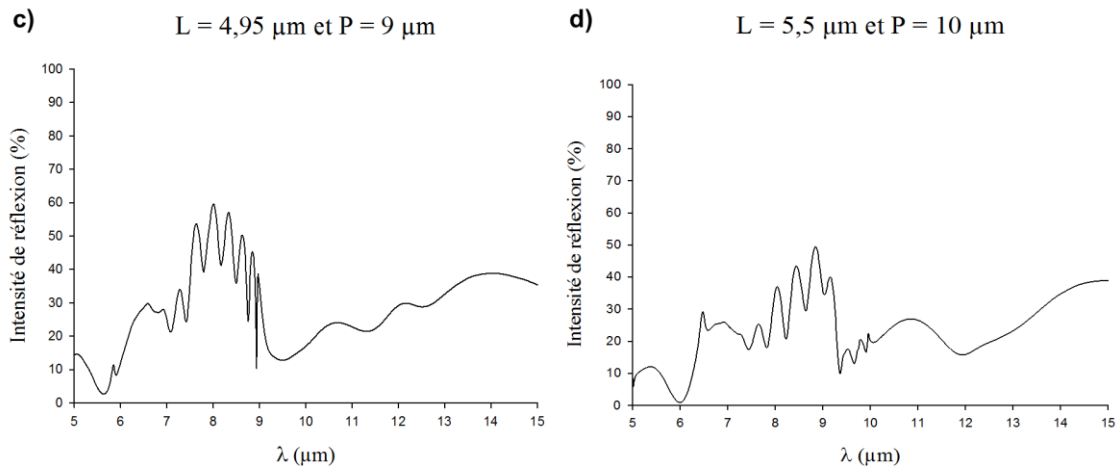


Figure 2.16 : Spectres FDTD en réflexion des réseaux de poutres de PolySi en fonction de la période du réseau et pour un facteur de remplissage fixe de 0,55 : largeur de 2,75  $\mu\text{m}$  et période de 5  $\mu\text{m}$  a), largeur de 3,85  $\mu\text{m}$  et période de 7  $\mu\text{m}$  b), largeur 4,95  $\mu\text{m}$  et période de 9  $\mu\text{m}$  c) et largeur de 5,5  $\mu\text{m}$  et période de 10  $\mu\text{m}$  d).

On obtient des spectres assez différents pour les quatre réseaux étudiés. On peut noter que, pour une période de 5  $\mu\text{m}$  et de 7  $\mu\text{m}$ , les spectres ont des allures similaires de même que pour les périodes de 9  $\mu\text{m}$  et 10  $\mu\text{m}$ . On constate que plus la période du réseau augmente plus les oscillations sont nombreuses sur la bande de réflexion allant de 7,5  $\mu\text{m}$  à 9  $\mu\text{m}$ . Ces oscillations sont caractéristiques de résonances de Fabry-Pérot. Elles correspondent aux phénomènes vibratoires de l'onde se propageant dans la couche de PolySi.

Il y a peu de différence entre les spectres au-delà de 10  $\mu\text{m}$ . Lorsque l'on compare deux spectres consécutifs, on s'aperçoit que les changements par rapport au spectre précédent s'opèrent à une longueur d'onde correspondant à la période du réseau (ce constat est très flagrant pour le passage d'une période de 5 à 7  $\mu\text{m}$ ).

Le maximum de réflexion atteint est de 70% pour une période de 5  $\mu\text{m}$  et 7  $\mu\text{m}$  tandis qu'elle atteint à peine les 60% pour une période de 9  $\mu\text{m}$  et 50% pour une période de 10  $\mu\text{m}$ . Globalement les intensités de réflexion sont bien plus faibles lorsque la période du réseau dépasse 7  $\mu\text{m}$ . Ces pertes partielles de réflexion peuvent être dues au fait qu'au-delà d'une certaine période, on se trouve plus dans le cas d'un réseau sub-longueur d'onde, ce qui fait apparaître des phénomènes de diffraction qui impactent les propriétés de réflexion du réseau [3].

On peut donc conclure que, pour un facteur de remplissage identique, la longueur d'onde d'apparition et le type de bandes de réflexion engendré par la structuration peut être ajustée en jouant sur la période du réseau.

#### d) Variation de l'épaisseur de silicium polycristallin

Nous avons ensuite étudié l'influence de l'épaisseur de la couche de silicium sur les propriétés optiques en réflexion des réseaux de poutres. Les calculs sont effectués pour un réseau de poutres de 3  $\mu\text{m}$  de large pour une période de réseau de 5  $\mu\text{m}$  et pour des épaisseurs de PolySi allant de 750 nm à 1  $\mu\text{m}$ . L'ensemble des résultats obtenus ont été regroupés dans la Figure 2.17.

En conservant la même largeur de poutre et la même période de réseau, on constate un décalage vers des longueurs d'ondes plus grandes des bandes de réflexion comprises dans l'intervalle [5-10  $\mu\text{m}$ ].

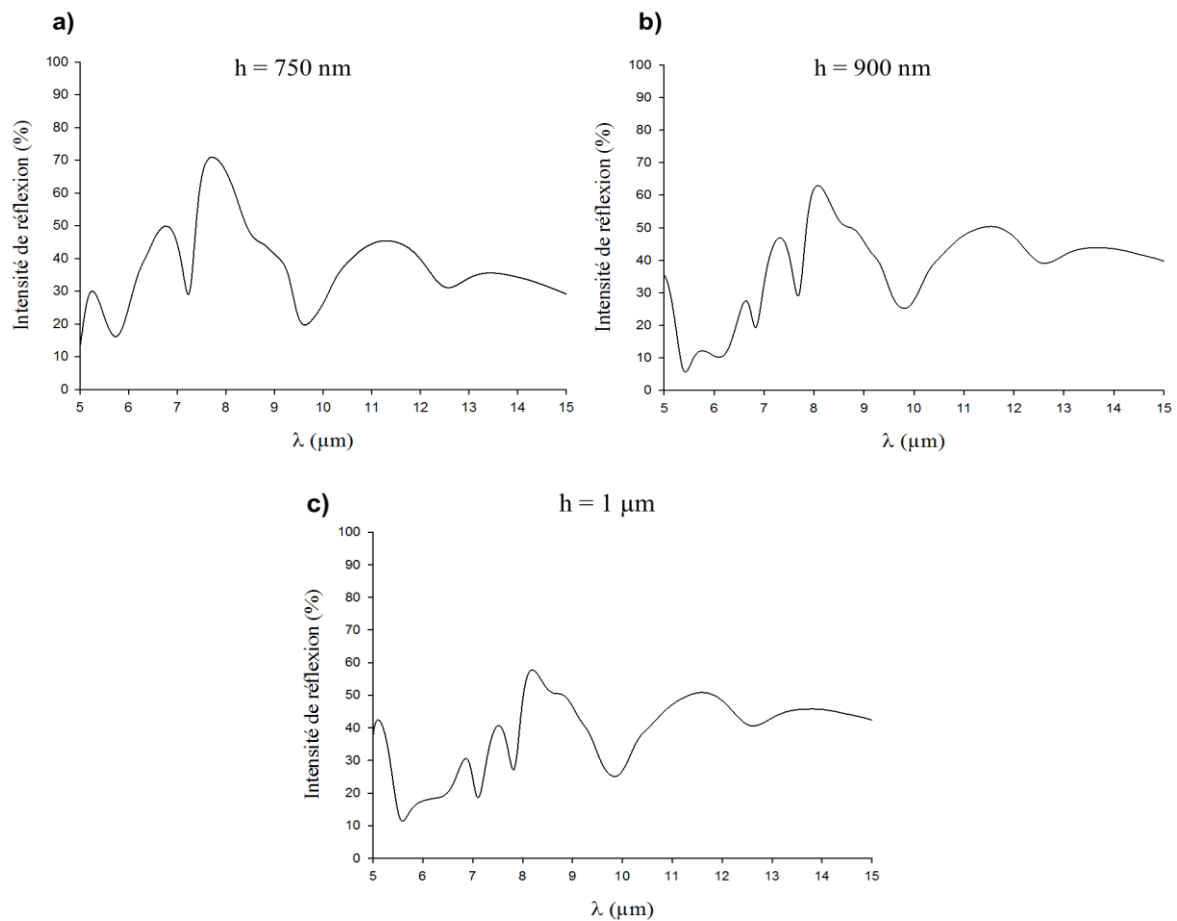


Figure 2.17 : Spectres FDTD en réflexion pour un réseau de poutres de largeur  $3 \mu\text{m}$  pour une période de  $5 \mu\text{m}$  en fonction de l'épaisseur de PolySi.

#### e) Effet de la couche de $\text{SiO}_2$ sous-jacente

Si maintenant on remplace la couche de  $\text{SiO}_2$  par une couche d'air, on modifie la réponse spectrale en réflexion. On s'affranchit d'une partie des effets de type Fabry Péroth d'une part et d'autre part de l'absorption du  $\text{SiO}_2$ . On peut ainsi mettre plus facilement en évidence les effets de la structuration entre  $5 \mu\text{m}$  et  $10 \mu\text{m}$ .

La Figure 2.18 permet de comparer un réseau de poutres avec a) et sans b)  $\text{SiO}_2$  pour des épaisseurs de matériaux, une largeur de poutre et une période identiques. Les épaisseurs de PolySi et de  $\text{SiO}_2$  ou d'air sont de  $750 \text{ nm}$  et  $2 \mu\text{m}$  respectivement, la largeur des poutres est de  $3 \mu\text{m}$  et la période est fixée à  $5 \mu\text{m}$ .

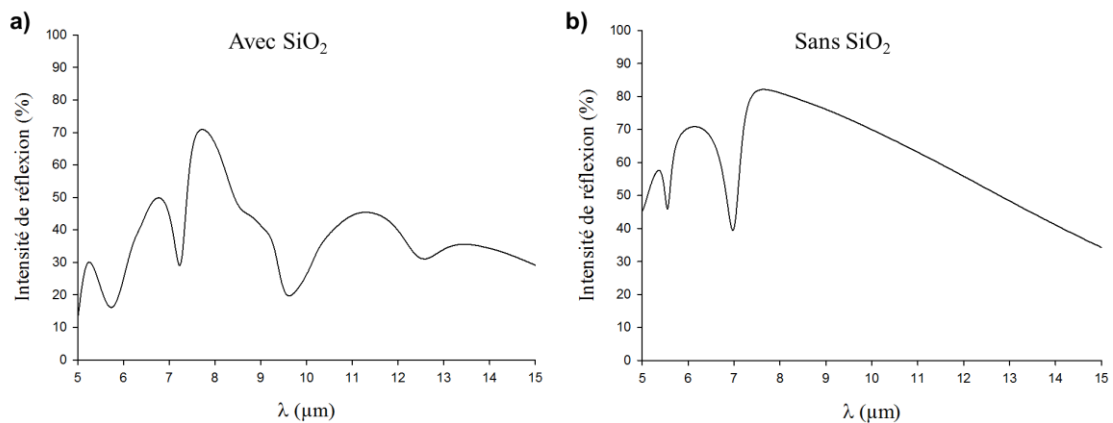


Figure 2.18 : Spectres en réflexion des réseaux de poutres de PolySi avec a) et sans b)  $\text{SiO}_2$  obtenus par calcul FDTD pour une largeur de poutre de  $3\mu\text{m}$  et une période de  $5\mu\text{m}$ .

La substitution de la couche de  $\text{SiO}_2$  par une couche d'air a un effet sur l'allure du spectre et sur les intensités de réflexion. Premièrement, on remarque qu'il y a bien disparition des chutes de réflexion à  $9,5$  et  $12,5\mu\text{m}$  ce qui a pour effet d'augmenter globalement et de manière non négligeable l'intensité de la réflexion entre  $8$  et  $15\mu\text{m}$ . Cependant, on constate également que la chute de réflexion à  $7,2\mu\text{m}$  est toujours bien présente ce qui confirme définitivement que celle-ci est bien due à la présence du réseau de poutres et non à l'absorption du  $\text{SiO}_2$ . Il en est de même pour celle à  $5,7\mu\text{m}$  bien que celle-ci ait été fortement atténuée.

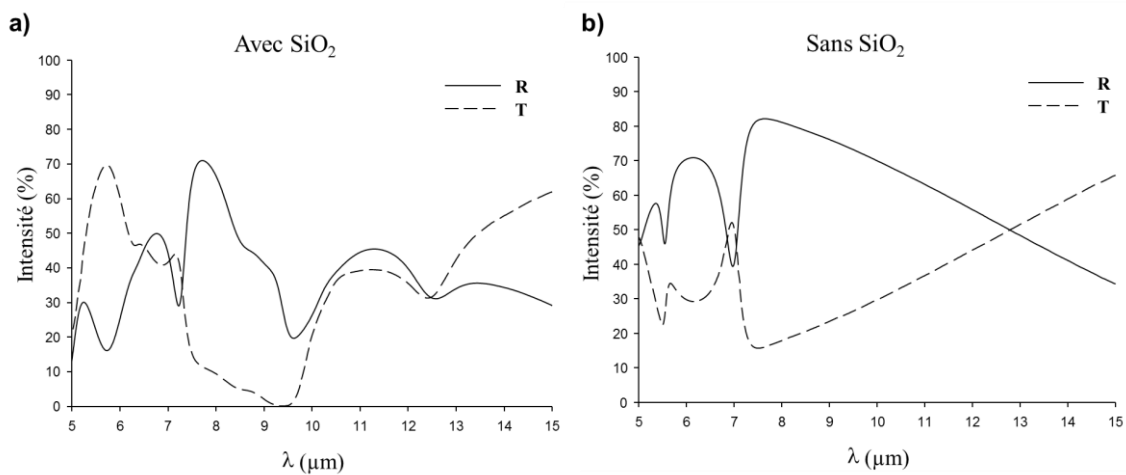


Figure 2.19 : Spectres de transmission et de réflexion pour un réseau de poutres de  $3\mu\text{m}$  pour une période de  $5\mu\text{m}$  avec a) et sans  $\text{SiO}_2$  b).

Si on différencie polarisation TE et TM pour ce réseau (Figure 2.20), on peut voir que l'on obtient des allures de spectre similaire mais décalées en longueur d'onde et en intensité. La forte chute de réflexion à  $7\mu\text{m}$  pour la polarisation TE est compensée par la polarisation TM et inversement pour celle à  $5,5\mu\text{m}$ . On peut donc dire que la réflexion est dépendante de la polarisation aussi pour un réseau de poutres PolySi/Air/Si, ce qui confirme que la dépendance à la polarisation est bien induite par le réseau. Le couplage entre le mode continu de l'onde incidente et la résonance guidée du réseau de poutres ne se fait pas à la même longueur d'onde selon que l'on se place en polarisation TM ou TE.

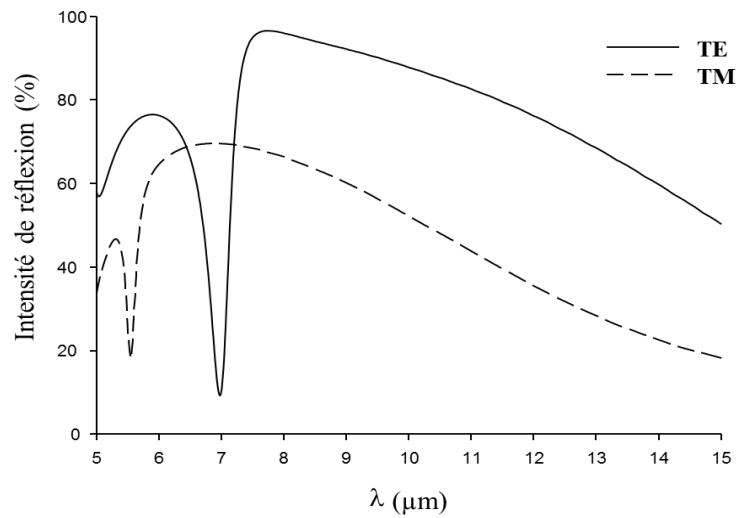
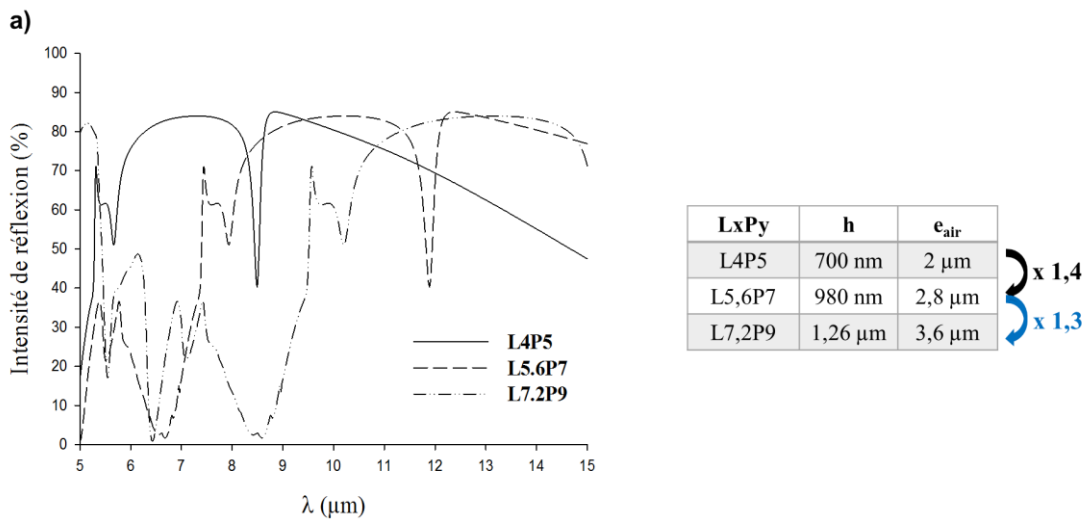


Figure 2.20 : Spectre en réflexion en fonction de la polarisation TE et TM pour un réseau de poutres PolySi / Air / Si de période 5  $\mu\text{m}$  et de largeur de poutre 3  $\mu\text{m}$ .

Nous avons également fait varier homothétiquement les dimensions du réseau de poutres (multiplication de toutes les dimensions par un même facteur à la fois) afin d'évaluer l'influence d'une variation de l'ensemble des paramètres en même temps sur la réflexion. Seul le facteur de remplissage reste donc constant et vaut ici 0,8. Les spectres obtenus sont présentés ci-dessous en Figure 2.21. Les dimensions de chaque réseau simulé sont regroupées dans les tableaux à droite de chaque spectre.





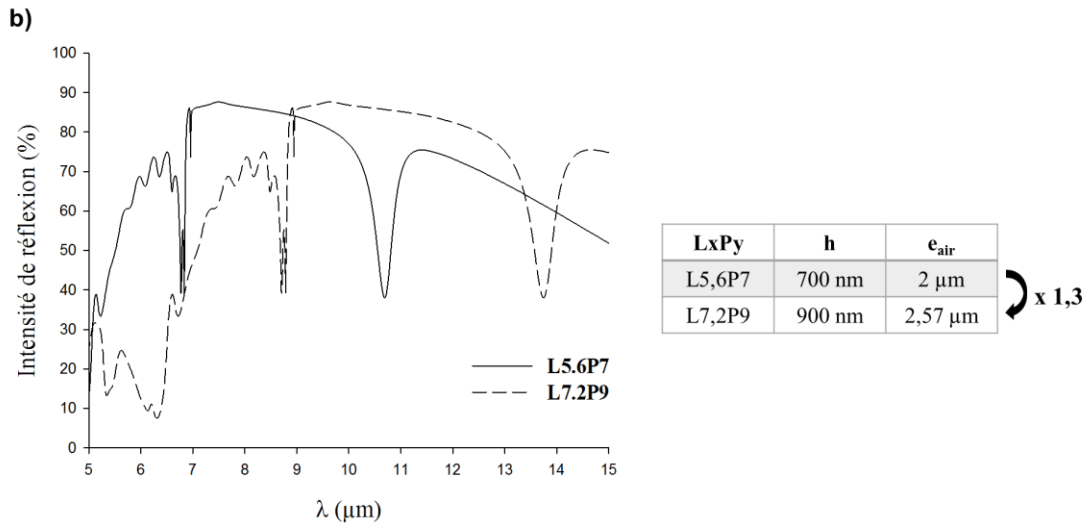


Figure 2.21 : Variation homothétique des dimensions du réseau de poutres pour un facteur de remplissage fixé à 0,8 et tableaux regroupant les dimensions de chacun des réseaux : réseaux de périodes 5 μm, 7 μm et 9 μm avec un facteur multiplicateur de 1,4 a) et réseaux de périodes 7 μm et 9 μm avec un facteur multiplicateur de 1,3 b).

Lorsque l'on multiplie toutes les dimensions du réseau par un même facteur tout en conservant un facteur de remplissage fixe, on constate un décalage de la totalité du spectre vers des longueurs d'onde plus importantes tout en conservant des allures de spectres et des intensités totalement identiques. Ces résultats montrent que la variation homothétique des dimensions du réseau permet de décaler ses propriétés de réflexion sur des longueurs d'ondes plus petites lorsque que le facteur multiplicateur est inférieur à 1 et vers les longueurs d'ondes plus grandes lorsqu'il est supérieur à 1.

Pour chacun des réseaux modélisés par FDTD, un facteur d'efficacité a été calculé afin d'évaluer et de comparer les différents réseaux étudiés sur la gamme spectrale qui nous intéresse.

#### f) Facteur d'efficacité

Le facteur d'efficacité que nous présentons dans la suite de ce paragraphe a été défini sur le même principe que le facteur d'efficacité utilisé pour évaluer les performances des cellules photovoltaïques [16]. Dans le cas des cellules photovoltaïques, le facteur d'efficacité sert à évaluer les facultés des cellules à absorber les longueurs d'ondes correspondant au spectre d'émission solaire. Ici, nous redéfinissons le facteur d'efficacité afin d'évaluer la capacité des structures réalisées à réfléchir le rayonnement infrarouge émis par la peau du corps humain c'est-à-dire pour des longueurs d'ondes comprises entre 5 et 15 μm (gamme spectrale correspondant au maximum d'émission de la peau).

Le facteur d'efficacité pour les cellules photovoltaïques est défini par la relation suivante :

$$\alpha = \frac{\int_0^{\lambda_g} I(\lambda).A(\lambda).\lambda/\lambda_g.d\lambda}{\int_0^{\infty} I(\lambda).d\lambda} \quad (2.27)$$

Avec  $\alpha$  l'efficacité,  $I(\lambda)$  l'émission du spectre solaire,  $A(\lambda)$  l'absorption du matériau étudié à une longueur d'onde donnée et  $\lambda_g$  une constante énergétique relative au matériau étudié.

Nous remplaçons le terme  $A(\lambda)$  présent dans la formule initiale par le terme  $R_\lambda$  qui caractérise la réflectivité de la structure pour une longueur d'onde  $\lambda$  donnée. Le terme  $I(\lambda)$  est remplacé par le terme  $E_\lambda^0$  et caractérise l'émissivité de la source pour cette même longueur d'onde c'est à dire l'intensité lumineuse émise par cette source. Les valeurs de  $E_\lambda^0$  et de  $R_\lambda$  sont intégrées sur l'ensemble de la gamme

spectrale étudiée et l'on obtient au final une valeur correspondant au facteur d'efficacité par la formule ci-dessous :

$$F = \frac{\int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} E_{\lambda}^0 \cdot R_{\lambda} \cdot d\lambda}{\int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} E_{\lambda}^0 \cdot d\lambda} \quad (2.28)$$

Avec  $\lambda_{min}$  la limite basse et  $\lambda_{max}$  la limite haute de la gamme spectrale étudiée (ici  $\lambda_{min} = 5 \mu\text{m}$  et  $\lambda_{max} = 15 \mu\text{m}$ )

Les résultats obtenus sont regroupés sous forme de graphiques (Figure 2.22) représentant le facteur d'efficacité en fonction du facteur de remplissage (Ff) des réseaux évalués. Le facteur de remplissage est calculé pour chaque réseau et correspond à la proportion de silicium par rapport à l'air dans le réseau c'est-à-dire au rapport de la largeur de poutre sur la période du réseau ( $L/p$ ).

Le graphique de la Figure 2.22 a) illustre l'évolution du facteur d'efficacité pour différents réseaux de période fixe de  $5 \mu\text{m}$  avec différents facteurs de remplissage. Celui de la Figure 2.22 b) rend compte de l'évolution du facteur d'efficacité pour différents réseaux avec un facteur de remplissage fixe de 0,55 mais des périodes de réseau variables.

Pour une période de réseau fixée (Figure 2.22 a)), le facteur d'efficacité augmente graduellement (quasi linéairement) avec l'augmentation du facteur de remplissage. Ce résultat est cohérent et pouvait être attendu puisque plus le facteur de remplissage augmente, plus la proportion de PolySi dans le réseau est importante donc plus le rayon incident aura tendance à se réfléchir sur celui-ci plutôt que d'être absorbé par la couche de  $\text{SiO}_2$ .

Maintenant lorsque l'on conserve un facteur de remplissage constant (Figure 2.22 b)), on constate que l'on peut faire évoluer le facteur d'efficacité à la hausse ou à la baisse en changeant la période du réseau (et par conséquent la largeur de la poutre aussi puisque Ff doit rester le même).

Plus la période du réseau augmente, plus on diminue le facteur d'efficacité. Lorsque la période du réseau est supérieure à  $10 \mu\text{m}$ , le facteur d'efficacité atteint une valeur palier minimale. Ce résultat peut s'expliquer par le fait que la période devenant de plus en plus grande, les phénomènes engendrant des pics de réflexion de forte intensité sont décalés vers les longueurs d'ondes plus longues et sont donc de moins en moins présents dans la gamme spectrale étudiée.

Ces résultats montrent qu'il est possible de moduler les propriétés optiques des réseaux en jouant sur leurs dimensions caractéristiques.

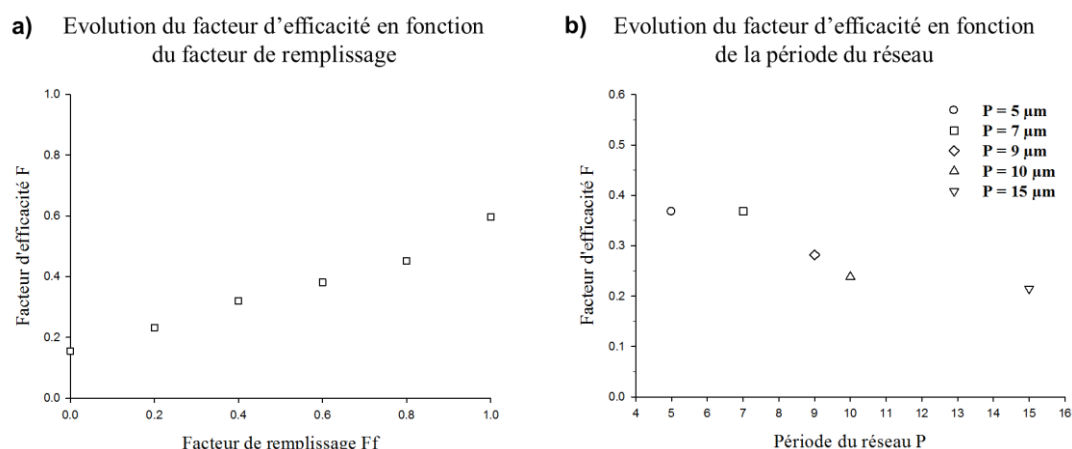


Figure 2.22 : Facteurs d'efficacité des réseaux de poutres PolySi/SiO<sub>2</sub>/Si en fonction du facteur de remplissage pour une période de réseau de  $5 \mu\text{m}$  a) et en fonction de la période pour un facteur de remplissage de 0,55 b).

Cette étude théorique par FDTD nous a permis de dégager quelques tendances sur l'influence des paramètres des réseaux de poutres sur leurs propriétés de réflexion.

Premièrement, lorsque le facteur de remplissage du réseau augmente, on observe une augmentation de l'intensité ainsi qu'un élargissement de la bande de réflexion observée entre 6 et 7  $\mu\text{m}$  (Figure 2.10 et 2.11). Ceci se traduit par une augmentation du facteur d'efficacité d'environ 30% entre un réseau de poutres fines ( $Ff = 0,2$  avec  $L = 1 \mu\text{m}$  et  $P = 5 \mu\text{m}$ ) et un réseau de poutres larges ( $Ff = 0,8$  avec  $L = 4 \mu\text{m}$  et  $P = 5 \mu\text{m}$ ) (Figure 2.22a)).

Deuxièmement, nous avons pu montrer que c'est la période de réseau qui détermine les longueurs d'ondes auxquelles apparaissent les bandes de réflexion (Figure 2.16). En termes d'efficacité, l'augmentation de la période du réseau conduit à une diminution d'environ 15% du facteur d'efficacité pour un facteur de remplissage constant (Figure 2.22 b)).

Nous avons également confirmé que le remplacement de la couche de  $\text{SiO}_2$  par une couche d'air permet d'améliorer fortement les propriétés réfléchissantes du réseau avec une augmentation de la réflexion d'environ 20% aux alentours de 6  $\mu\text{m}$  et de 50% à 9,5  $\mu\text{m}$  avec la disparition de l'absorption du  $\text{SiO}_2$  (Figure 2.18).

Troisièmement, nous avons mis en évidence l'effet de la polarisation sur le spectre de réflexion du réseau. En effet, en fonction de la polarisation de l'onde incidente (TM ou TE), les couplages entre les résonances guidées du réseau et le mode continu de l'onde incidente se produisent à des longueurs d'onde différentes et sont à l'origine des pics et creux de réflexion observés (Figure 2.12).

En revanche, nous n'avons pas constaté d'effets significatifs de l'épaisseur de PolySi si ce n'est une diminution de la réflexion inférieure à 10% à 8  $\mu\text{m}$  quand celle-ci augmente (Figure 2.17).

Enfin la réalisation des cartes de champs a permis de montrer que les bandes de réflexion observées ont pour origine physique le couplage entre les résonances guidées du réseau et le mode continu de l'onde incidente typique des phénomènes de Fano (Figure 2.13 à 2.15).

## II.8 Etude théorique par FDTD sur l'effet des paramètres d'un réseau triangulaire de trous sur ses propriétés de réflexion.

Comme pour les réseaux périodiques de poutres, une étude de l'influence des différents paramètres dimensionnels des réseaux triangulaires de trous autosupportés PolySi/Air/Si a été réalisée. Le réseau triangulaire étant une structure 2D périodique, il nous faut définir dans le code FDTD une cellule élémentaire 3D (plus complexe) pour représenter la structure étudiée. La Figure 2.23 ci-dessous représente l'ensemble des géométries modélisées au cours de cette étude.

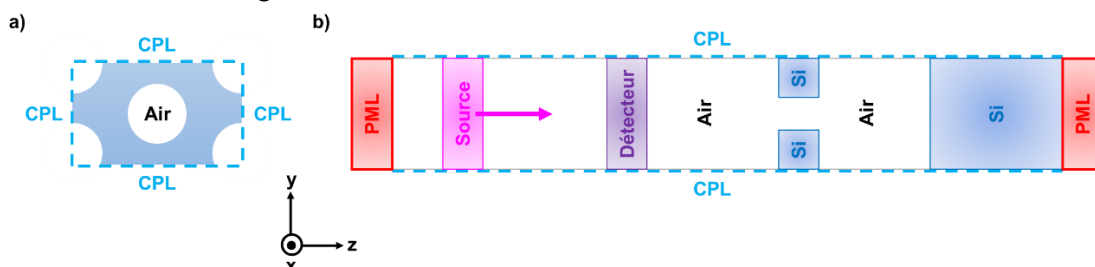


Figure 2.23 : Schéma de la cellule élémentaire 3D utilisée pour réaliser les calculs FDTD sur les réseaux de trous : Vue de dessus (selon l'axe z) a) et selon l'axe y b).

Nous avons étudié l'influence des dimensions (diamètre des trous, période du réseau) des réseaux de trous PolySi/Air/Si sur leurs propriétés optiques en réflexion. L'origine des phénomènes physiques amenant à ces résultats a été identifiée par l'étude du comportement des champs électrique et magnétique dans les réseaux à travers la réalisation de cartes de champs. Enfin, la comparaison entre les différentes structures par le biais du facteur d'efficacité nous a permis d'évaluer la performance des réseaux modélisés. Les calculs ont été réalisés pour les polarisations TE et TM. Les spectres présentés dans cette étude correspondent au spectre moyen des deux polarisations.

a) Influence du diamètre des trous

Nous avons fait varier le diamètre des trous, noté  $D$ , d'un réseau triangulaire de trous afin de déterminer son influence sur les propriétés de réflexion du réseau dans une gamme spectrale comprise entre 5 et 15  $\mu\text{m}$ . La période du réseau  $P$  est fixée à 5  $\mu\text{m}$  et les épaisseurs de PolySi,  $h$  et d'air,  $e_{\text{air}}$  sont de 750 nm et 2  $\mu\text{m}$  respectivement. Les résultats obtenus sont présentés en Figure 2.24.

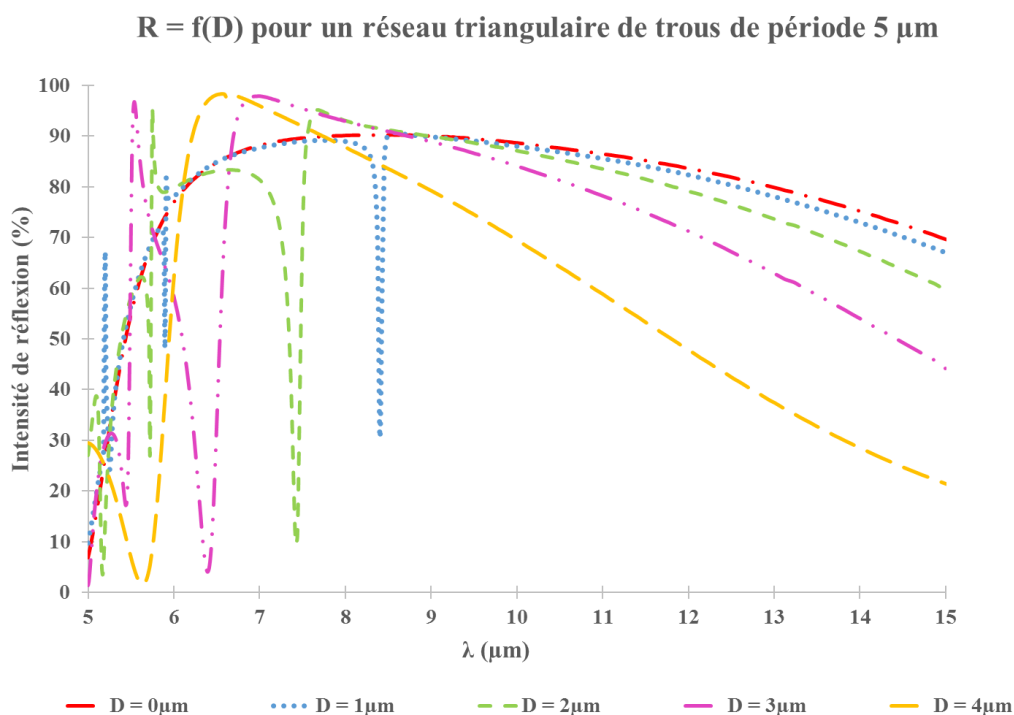


Figure 2.24 : Spectres FDTD en réflexion d'un réseau triangulaire de trous en fonction du diamètre des trous pour une période de réseau fixe de 5  $\mu\text{m}$ .

On peut constater que l'on a des intensités de réflexion élevées sur l'ensemble du spectre sauf pour une longueur d'onde bien précise où l'on a une forte chute de la réflexion pour des réseaux de trous ayant des diamètres de trous de 1  $\mu\text{m}$ , 2  $\mu\text{m}$ , 3  $\mu\text{m}$  et 4  $\mu\text{m}$ . La longueur d'onde à laquelle apparaît cette chute se déplace vers les faibles longueurs d'onde à mesure que le diamètre des trous augmente. On note peu de changement sur l'intervalle [9-15  $\mu\text{m}$ ] si ce n'est une diminution de l'intensité de réflexion avec l'augmentation du diamètre des trous. Cet effet est attendu puisque plus  $D$  est grand, plus la proportion de silicium dans le réseau diminue au profit de celle de l'air ce qui induit une diminution de la réflexion.

Ces résultats montrent que le diamètre des trous induit une résonance à une fréquence spécifique directement liée à cette dimension.

Si maintenant on regarde la transmission et l'absorption pour l'un de ces réseaux, par exemple le réseau de diamètre 3  $\mu\text{m}$  pour une période de 5  $\mu\text{m}$  présenté Figure 2.25, on observe que cette chute de réflexion est due à une forte transmission à cette même longueur d'onde. Cette observation nous indique que l'on retrouve ici un profil spectral asymétrique caractéristique d'une résonance de Fano.

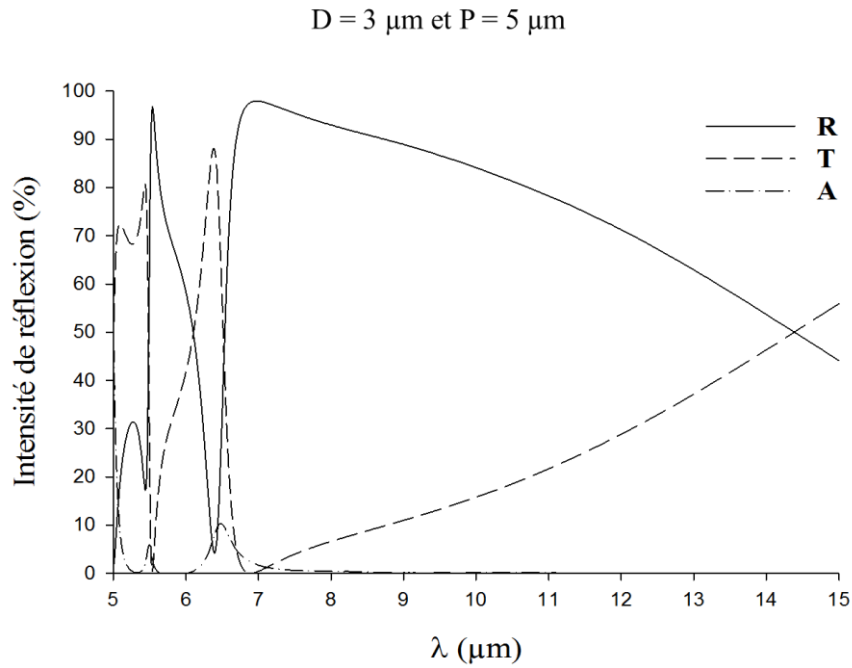


Figure 2.25 : Spectre de réflexion, de transmission et d'absorption pour un réseau de trous de  $3 \mu\text{m}$  pour une période de réseau de  $5 \mu\text{m}$ .

b) Influence de la polarisation

Si l'on regarde les spectres obtenus pour les polarisations TE et TM séparément (Figure 2.26), on constate que, dans les conditions utilisées pour les calculs, il n'y a quasiment pas de différence entre les deux polarisations ; on obtient les mêmes spectres. Ainsi, pour une incidence normale, pour un réseau triangulaire de trous, la réflexion n'est que très peu dépendante de la polarisation de l'onde EM incidente. On peut alors admettre que les bandes interdites ouvertes se traduisant par des bandes de réflexion sont quasi omnidirectionnelles. Dans les conditions de l'étude, le réseau aura donc les mêmes propriétés optiques quelle que soit la direction de propagation de l'onde EM à travers celui-ci.

Comparaison polarisation TE et TM pour  $D = 2 \mu\text{m}$  et  $P = 5 \mu\text{m}$

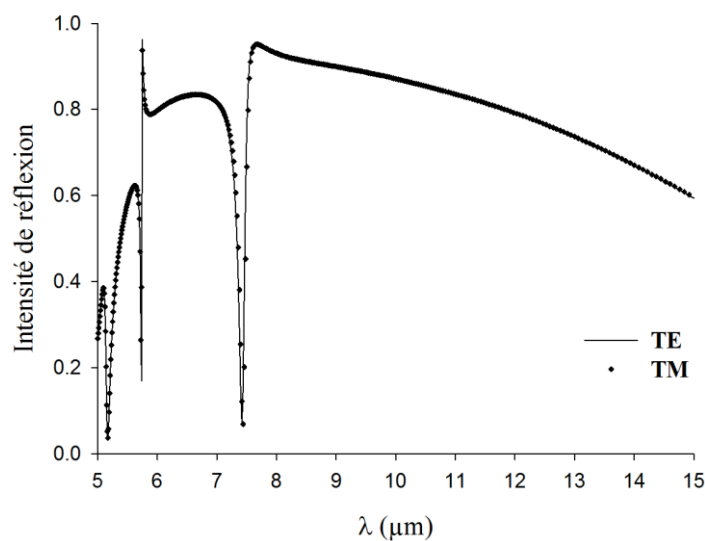


Figure 2.26 : Spectres FDTD obtenus pour un réseau de trous de  $2 \mu\text{m}$  pour une période de  $5 \mu\text{m}$  pour les polarisations TE et TM.

Afin de localiser l'origine de la résonance de Fano observée sur tous les spectres présentés en Figure 2.24, des cartes de champ ont été réalisées pour les réseaux de trous de diamètre  $2\ \mu\text{m}$  avec une période de réseau de  $5\ \mu\text{m}$ .

Les figures 2.27 et 2.28 regroupent les cartes de champ visualisant la propagation des champs  $\mathbf{E}$  et  $\mathbf{H}$  traversant le réseau à la longueur d'onde de  $7,7\ \mu\text{m}$  en polarisation TM et TE respectivement. Pour le réseau de trous il est nécessaire de réaliser pour chaque polarisation une carte de champ dans le plan de l'onde incidente et une autre dans le plan du réseau.

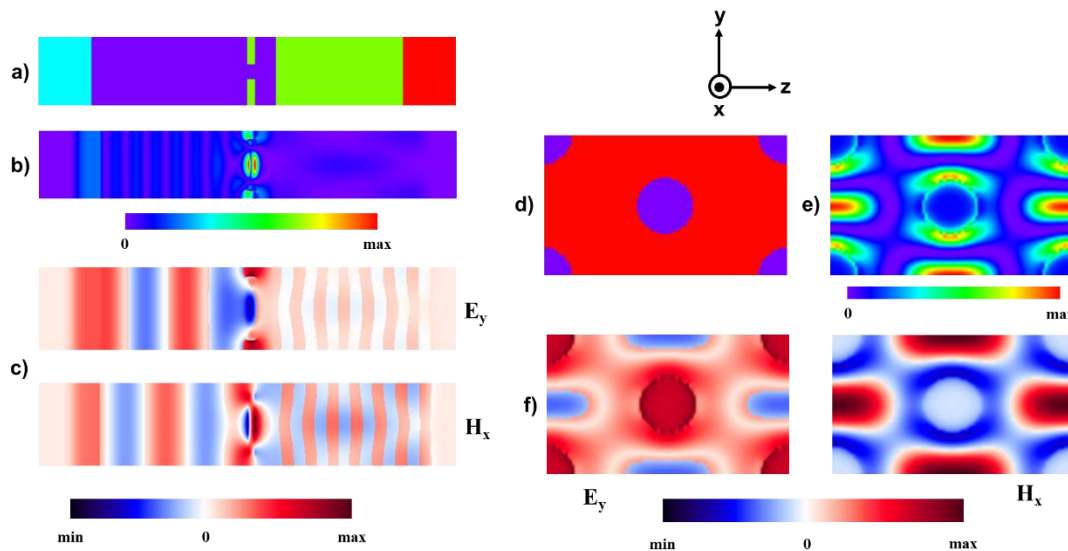


Figure 2.27 : Cartes de champs pour un réseau de trous de  $2\ \mu\text{m}$  de diamètre et une période de réseau de  $5\ \mu\text{m}$  à la longueur d'onde de  $7,7\ \mu\text{m}$ , pour une polarisation TM selon l'axe  $z$  (a) à c)) et le plan  $xy$  (plan du réseau) (d) à f)) : vecteurs de Poynting (b) et e)) et répartition des champs  $E_y$  et  $H_x$  (c) et f)).

Pour rappel, la cellule unitaire utilisé pour le calcul des spectres et des cartes de champ est illustrée figure 2.27 a) et d) en vue en coupe et de dessus respectivement. Le calcul du vecteur de Poynting à la longueur d'onde de  $7,7\ \mu\text{m}$  montre que l'intensité maximale d'énergie EM est localisée au niveau du réseau de trous (figure 2.27 b) et e)).

Lorsque l'on regarde le comportement des champs électrique et magnétique dans le plan de l'onde incidente (Figure 2.27 c)), on observe une forte interaction au niveau du réseau à la fois pour le champ électrique  $E_y$  et le champ magnétique  $H_x$  avant d'être transmis dans la couche d'air. On observe le même phénomène lorsque l'on se place dans le plan du réseau (Figure 2.27 f)).

Ces observations sont caractéristiques des résonances de Fano où la résonance guidée du réseau de trous et le mode continu de l'onde incidente, en interférant l'un avec l'autre, induisent cette chute de réflexion importante observée sur le spectre (pic asymétrique de réflexion / transmission intense).

L'étude des cartes de champ en mode TE (Figure 2.28) montre également une interaction entre le mode continu de l'onde incidente avec la résonance guidée localisée dans le réseau de trous. La dispersion de l'énergie et le comportement des champs se font différemment mais induisent le même phénomène que précédemment, ce qui conduit à une forte chute de la réflexion également.

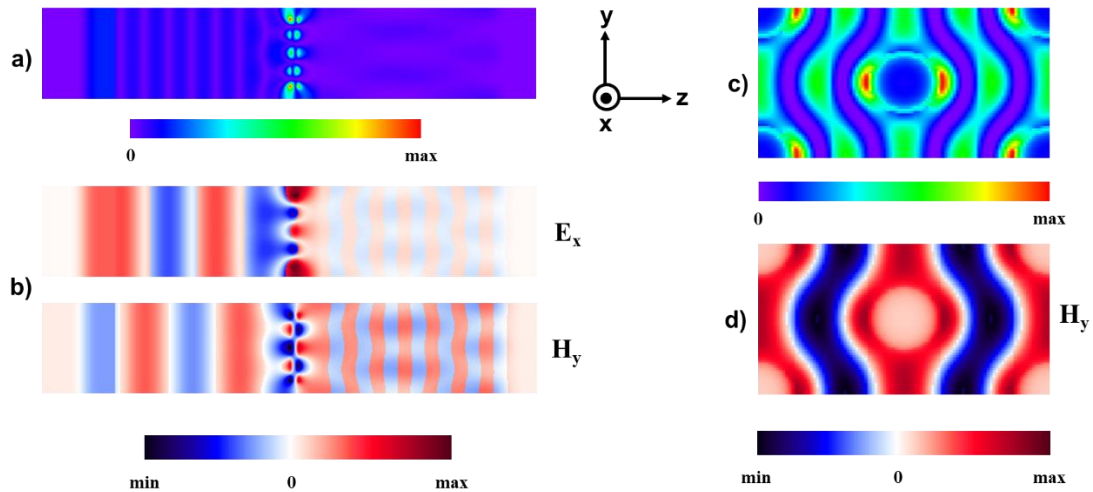
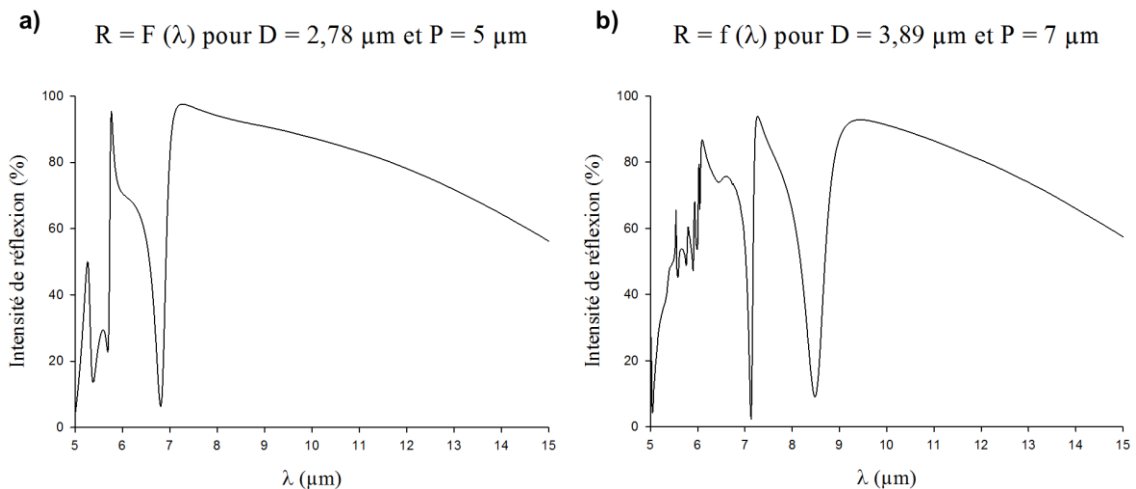


Figure 2.28 : Cartes de champs pour un réseau de trous de  $2 \mu\text{m}$  de diamètre et une période de réseau de  $5 \mu\text{m}$  à la longueur d'onde de  $7,7 \mu\text{m}$  pour une polarisation TE dans le plan de l'onde incidente (axe z) (a) et b)) et dans le plan du réseau xy (c) à d)) : vecteurs de Poynting (a) et c)) et répartition des champs  $E_x$  et  $H_y$  (b) et d)).

Ces résultats nous permettent de confirmer que les pics de Fano observés sont bien dus à la structuration de la couche de silicium par le réseau de trous qui agit sur le comportement des champs électrique et magnétique de l'onde incidente qui interfèrent avec mode vibratoire stationnaire propre du réseau.

#### c) Influence de la période P

Nous avons étudié l'influence de la période sur l'allure du spectre et les intensités de réflexion en comparant différents réseaux de trous de diamètres et de périodes différents mais qui conservent tous le même facteur de remplissage et les mêmes épaisseurs de PolySi et d'air. Pour cette étude nous avons fixé les épaisseurs de PolySi et d'air à  $750 \text{ nm}$  et  $2 \mu\text{m}$  respectivement et nous avons conservé un facteur de remplissage fixe de  $0,72$ . Les périodes des réseaux varient de  $5$  à  $12,6 \mu\text{m}$ . Les résultats obtenus sont présentés Figure 2.29 pour des réseaux de trous de  $2,78 \mu\text{m}$  de diamètre pour une période de  $5 \mu\text{m}$  a), de  $3,89 \mu\text{m}$  de diamètre pour une période de  $7 \mu\text{m}$  b), de  $5 \mu\text{m}$  de diamètre pour une période de  $9 \mu\text{m}$  c) et de  $7 \mu\text{m}$  de diamètre pour une période de  $12,6 \mu\text{m}$  d).



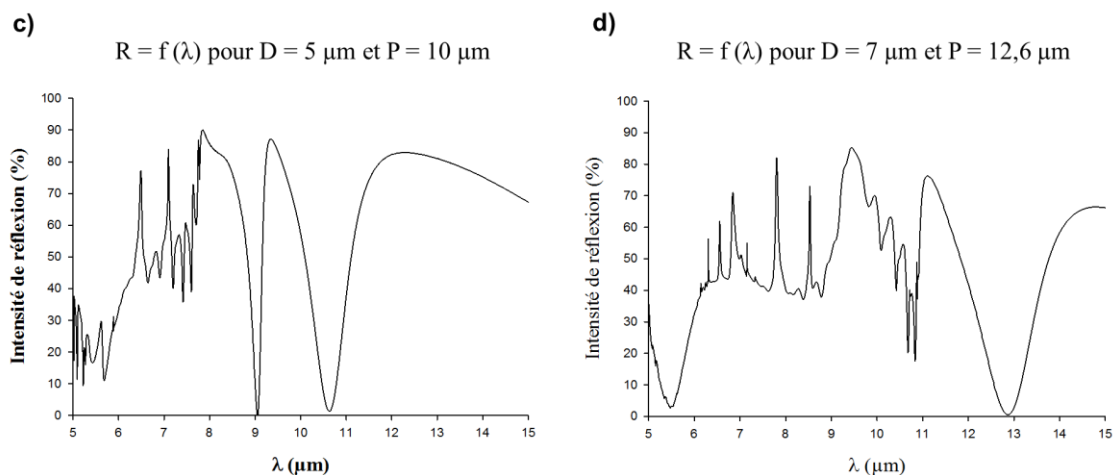


Figure 2.29 : Spectres en réflexion des réseaux de trous obtenus par calculs FDTD pour différents diamètres de trous  $D$ , périodes  $P$  et pour un facteur de remplissage fixé à 0,72.

L'augmentation de la période du réseau décale l'ensemble du spectre vers des longueurs d'onde plus grandes. Les allures de spectre et les intensités de pics sont similaires quelle que soit la période du réseau. En revanche, on note que le nombre de pics vers les basses longueurs d'onde augmente à mesure que l'on augmente la période du réseau. On conserve les pics de Fano observés pour toutes les périodes mais à des longueurs d'ondes différentes ce qui confirme que la présence de ces pics est bien engendrée par le réseau et que la longueur d'onde à laquelle ils apparaissent dépend des dimensions caractéristiques (diamètre et période) de celui-ci. Quelques bandes de Fabry-Pérot apparaissent à mesure que la période du réseau augmente.

Un facteur d'efficacité a été calculé afin d'évaluer et de comparer les différents réseaux de trous modélisés sur la gamme de longueurs d'onde 5-15  $\mu\text{m}$ .

#### d) Facteur d'efficacité

L'influence du diamètre des trous pour les réseaux triangulaires de trous PolySi/Air/Si sur le facteur d'efficacité a été évaluée. Les résultats obtenus sont présentés Figure 2.30 qui montre l'évolution du facteur d'efficacité en fonction du facteur de remplissage de chacun des réseaux modélisés. Le facteur de remplissage correspond à la proportion de PolySi constituant le réseau et est calculé à l'aide de la formule suivante :

$$Ff = 1 - \left( \frac{\pi \cdot D^2}{2 \cdot P^2 \cdot \sqrt{3}} \right) \quad (2.29)$$

Où  $D$  est le diamètre des trous et  $P$  la période du réseau.

Lorsque l'on fixe la période du réseau (Figure 2.30 a)), on a une évolution linéaire du facteur d'efficacité en fonction du facteur de remplissage. Plus le facteur de remplissage est élevé, plus la proportion de silicium est importante et plus le facteur d'efficacité est élevé. Lorsque ce facteur de remplissage devient supérieur ou égale à 0,67 ( $D \leq 3 \mu\text{m}$ ), les facteurs d'efficacité deviennent très proches et tendent vers une valeur maximale de  $F \approx 0,8$  pour  $Ff = 1$ . On peut donc, grâce à des dimensions de réseau bien choisies, faire apparaître un pic de Fano à une longueur d'onde particulière et ainsi moduler l'intensité de réflexion sur la gamme spectrale étudiée.

Maintenant si on se place à un facteur de remplissage donné (Figure 2.30 b)), le facteur d'efficacité varie en fonction de la période du réseau. Ainsi plus la période du réseau augmente, plus le facteur d'efficacité diminue. Cette diminution est de l'ordre de 30% lorsque l'on passe d'une période de 5  $\mu\text{m}$  à une période de 12,6  $\mu\text{m}$  pour les réseaux et la gamme spectrale étudiés.



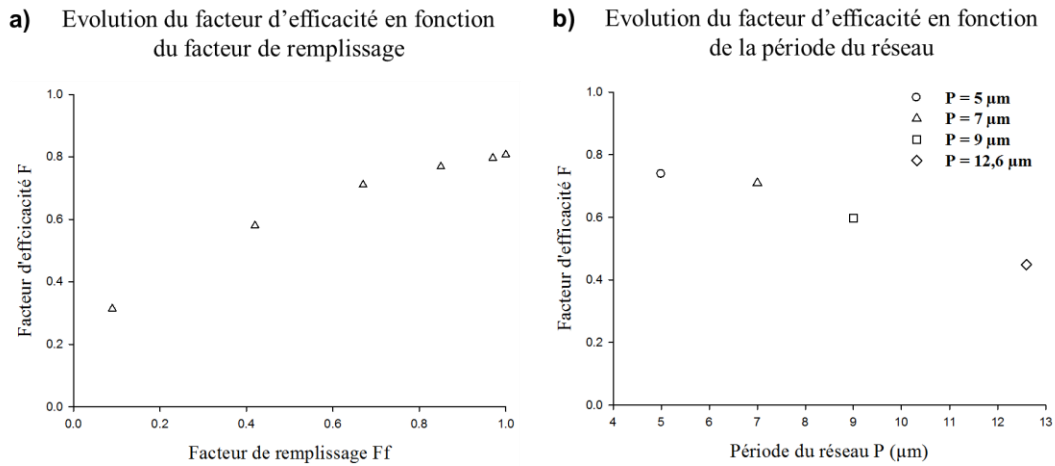


Figure 2.30 : Facteurs d'efficacité calculés en fonction du facteur de remplissage pour une période de réseau de  $5 \mu\text{m}$  a) et de la période des réseaux pour un facteur de remplissage de 0,55 b).

Ces résultats montrent que l'on peut moduler l'efficacité des réseaux de trous (et donc leurs propriétés optiques) en faisant varier leurs dimensions caractéristiques de deux manières différentes : en jouant sur le facteur de remplissage pour une période de réseau fixe et inversement.

Pour finir, si l'on compare les facteurs d'efficacité des deux types de réseaux (poutres et trous) étudiés, on constate que les réseaux de trous ont des facteurs d'efficacité plus importants que les réseaux de poutres et la possibilité de moduler ce facteur est plus large comme le montre la Figure 2.31.

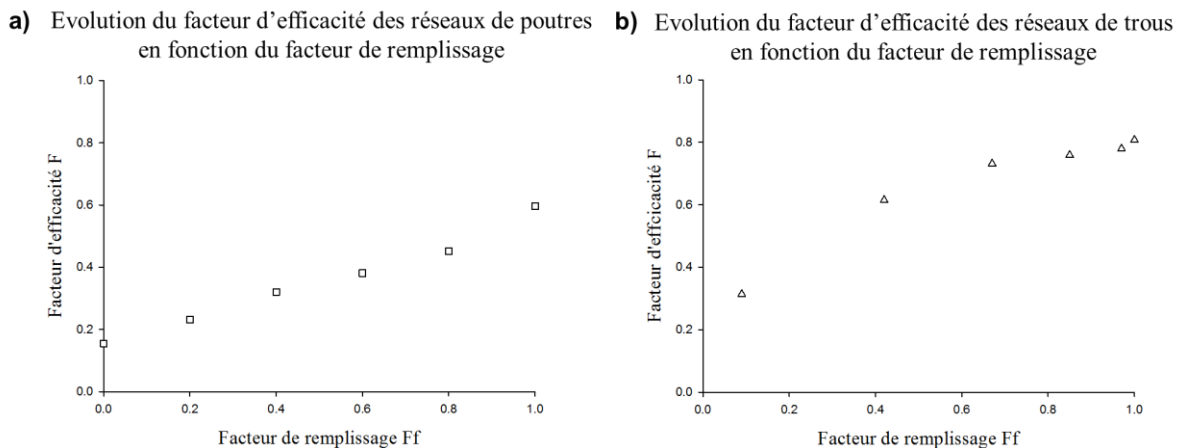


Figure 2.31 : Comparaison entre les facteurs d'efficacité des réseaux de poutres a) et des réseaux de trous b) en fonction du facteur de remplissage.

En effet, on atteint des facteurs d'efficacité maximal et minimal plus importants pour les réseaux de trous (environ 0,8 contre 0,6 pour les poutres pour le maxima et 0,3 contre 0,2 pour les poutres pour le minima). Il est possible de moduler de  $\pm 50\%$  le facteur d'efficacité du réseau en fonction du facteur de remplissage choisi pour les réseaux de trous, tandis que celui des réseaux de poutres ne peut être modulé que de  $\pm 40\%$  environ.

On fait le même constat lorsque que l'on compare les facteurs d'efficacité des deux types de réseau en fonction de leur période avec une diminution de 10 % (passage de 0,35 à 0,25) pour les poutres contre une diminution de 30 % (passage de 0,75 à 0,45) pour les réseaux de trous lorsque l'on augmente la période du réseau (non présenté ici).

## II.9 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit la méthode de simulation FDTD que nous avons utilisé pour modéliser les cristaux photoniques que nous avons fabriqués expérimentalement par la suite. Le principe et les exigences de la méthode ont été énoncés et l'ajout des propriétés électromagnétiques du SiO<sub>2</sub> implémentées dans le code via un modèle de Lorentz-Drude adapté a été validé par la corrélation des résultats obtenus avec des exemples issus de la littérature.

L'étude menée sur l'influence des paramètres de réseaux de poutres et de réseaux triangulaire de trous sur leurs propriétés réfléchives dans la gamme de longueurs d'onde comprise entre 5 et 15  $\mu\text{m}$  a permis de mettre en avant quelques conclusions qui vont conditionner le travail expérimental réalisé au cours de cette thèse et présenté dans les chapitres III et IV de ce manuscrit.

Premièrement, nous avons pu constater que pour les réseaux de poutres, les paramètres influençant de façon non négligeable leurs propriétés de réflexion sont le facteur de remplissage et la période du réseau. En effet, nous avons observé une augmentation du facteur d'efficacité pouvant aller jusqu'à  $\approx 30\%$  lorsque l'on augmente le facteur de remplissage pour une période de réseau constante (ici  $P = 5 \mu\text{m}$ ) (Figure 2.22a)). De même, l'augmentation de la période du réseau conduit à une diminution d'environ 15% du facteur d'efficacité pour un facteur de remplissage constant (Figure 2.22 b)). Enfin, on obtient une augmentation de la réflexion d'environ 20% aux alentours de 6  $\mu\text{m}$  et de 50% à 9,5  $\mu\text{m}$  avec la disparition de l'absorption du SiO<sub>2</sub> lorsque celui-ci est remplacé par une couche d'air (Figure 2.18).

Nous avons pu également observer que l'intensité de réflexion est très dépendante de la polarisation (TE ou TM) de l'onde incidente pour les réseaux de poutres (Figure 2.12).

Deuxièmement, seuls le facteur de remplissage et la période de réseau ont une influence sur la réflectivité des réseaux de trous. En effet, plus le facteur de remplissage est élevé, plus le facteur d'efficacité augmente. Ainsi, on note une augmentation du facteur d'efficacité de 50 % lorsque l'on passe d'un facteur de remplissage de 0,1 à 0,8 pour une période de réseau fixe de 5  $\mu\text{m}$ . En outre, on observe une diminution de 30 % de ce facteur lorsque la période du réseau passe de 5  $\mu\text{m}$  à 12,6  $\mu\text{m}$  avec un facteur de remplissage constant (Figure 2.30).

Nous avons pu également constater que leur architecture leur confère une réponse optique omnidirectionnelle et que par conséquent, ils ne sont pas dépendant de la polarisation de l'onde incidente (Figure 2.26).

Ces résultats montrent qu'il est possible de moduler l'intensité de réflexion de certains pics ou de modifier la longueur d'onde à laquelle ils apparaissent ce qui permet de moduler leur efficacité sur la gamme spectrale étudiée.

La réalisation de cartes de champ nous a permis d'expliquer l'origine des bandes de réflexion observées qui sont associées à un phénomène physique particulier appelé résonances de Fano. Elles montrent que ces résonances sont le résultat d'interférences constructives et destructives d'un mode de propagation continu de l'onde incidente et d'un mode de plaque localisé du réseau (Figures 2.13 à 2.15 et Figures 2.27 et 2.28).

Une comparaison des facteurs d'efficacité pour chaque type de réseau nous permet de conclure que pour la gamme spectrale étudiée (5-15  $\mu\text{m}$ ), les facteurs d'efficacité sont plus importants et la possibilité de les moduler plus large pour les réseaux de trous avec une modulation de  $\pm 50\%$  du facteur d'efficacité et un maxima de 0,8 pour les réseaux de trous contre  $\pm 40\%$  et un maxima de 0,6 pour les réseaux de poutres en fonction du facteur de remplissage choisi (Figure 2.31).

A travers ces deux études sur les réseaux de poutres et de trous, il est apparu que c'est la période des réseaux qui permet de moduler le plus significativement leurs propriétés de réflexion. Nous avons donc choisi de fabriquer expérimentalement des réseaux de poutres et de trous de périodes différentes.

Des périodes de 5  $\mu\text{m}$ , 10  $\mu\text{m}$  et 15  $\mu\text{m}$  ont été choisies pour les réseaux de poutres car elles permettent de montrer les différents types de résonances qui résultent de l'interaction entre l'onde incidente et le réseau et leur décalage en fréquence en fonction de cette période. De même, des périodes de 5  $\mu\text{m}$ , 9  $\mu\text{m}$  et 12,6  $\mu\text{m}$  ont été choisies pour les réseaux de trous car elles mettent en évidence la multiplication des résonances de Fano et leur décalage en longueur d'onde avec le changement de période.

La fabrication et la caractérisation expérimentale de ces réseaux est l'objet du chapitre III de ce manuscrit.

## *Références bibliographiques*

- [1] K. S. Yee, « Numerical Solution of Initial Boundary Value Problems Involving Maxwell's Equations in Isotropic Media », IEEE, Trans. Antennas Propagat., 1966, 14, 302-307.
- [2] A. Taflove, « The Finite-Difference Time-Domain Method », Norwood, MA: Artech House Inc., 1995.
- [3] L. Tarricone, A. Esposito, « Grid computing for electromagnetics », Norwood, MA: Artech House, Inc., 2004.
- [4] A. Taflove, M. E. Brodwin, « Numerical Solution of Steady-state Electromagnetic Scattering Problems Using the Time-Dependent Maxwell's Equations », IEEE, Transactions on Microwave Theory and Techniques, 1975, 23, n° 8, 623-630.
- [5] R. Courant, K. Friedrichs, H. Lewy, « On the Partial Difference Equations of Mathematical Physics », IBM Journal of Research and Development (Traduction de l'article original paru dans Mathematische Annalen, 1928, 100, 32-74), 1967, 11, 215-234.
- [6] J-P. Bérenger, « A Perfectly Matched Layer for the Absorption of Electromagnetic Waves », Journal of Computational Physics, 1994, 114, 185-200.
- [7] J-P. Bérenger, « Three-Dimensional Perfectly Matched Layer for the Absorption of Electromagnetic Waves », Journal of Computational Physics, 1996, 127, 363-379.
- [8] A. Taflove, S. C. Hagness, « Computational Electrodynamics: The Finite-Difference Time-Domain Method », 3e éd., Norwood, MA: Artech House, Inc., 2005.
- [9] C. Kittel, « Physique de l'état solide », 8e éd., Paris Dunod, 2007.
- [10] J-C. Hulot, M. Venturi, « Ondes », Nathan, 2009.
- [11] R. Taillet, L. Villain, P. Febvre, Dictionnaire de Physique, 2e éd., Bruxelles De Boeck Université, 2009.
- [12] A. Taflove, S. C. Hagness, « Computational Electrodynamics : The Finite-Difference Time-Domain Method », 3e éd., Norwood, MA: Artech House, Inc., 2005.
- [13] J. Kischkat, S. Peters, B. Gruska, M. Semtsiv, M. Chashnikova, M. Klinkmüller, O. Fedosenko, S. Machulik, A. Aleksandrova, G. Monastyrskiy, Y. Flores, W. T. Masselink, « Mid-infrared optical properties of thin films of aluminum oxide, titanium dioxide, silicon dioxide, aluminum nitride, and silicon nitride », APPLIED OPTICS, 2012, 51, No. 28.
- [14] G. Dingemans, C. A. A. Van Helvoirt, D. Pierreux, W. Keuning, W. M. M. Kessels, « Plasma-Assisted ALD for the Conformal Deposition of SiO<sub>2</sub>: Process, Material and Electronic Properties », Journal of The Electrochemical Society, 2012, 159, 3, H277-H285.
- [15] J. M. Foley, A. M. Itsuno, T. Das, S. Velicu, J. D. Phillips, « Broadband long-wavelength infrared Si / SiO<sub>2</sub> subwavelength grating reflector », OPTICS LETTERS, 2012, 37, No. 9.
- [16] D. Zhou, Y. Pennec, B. Djafari-Rouhani, O. Cristini-Robbe, T. Xu, Y. Lambert, Y. Deblock, M. Faucher, and D. Stiévenard, « Optimization of the optical properties of nanostructured silicon surfaces for solar cell applications », JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, 2014, 115, 134304.

Chapitre III : Réalisation et caractérisation de structures périodiques en silicium et silice à haut pouvoir réflectif dans la gamme spectrale [5-15  $\mu\text{m}$ ]

## Introduction

Nous avons expliqué dans le chapitre I l'intérêt d'une intégration des cristaux photoniques dans les textiles pour la gestion des flux thermiques radiatifs du fait de leurs propriétés optiques particulières dans le domaine du moyen infrarouge. Ce chapitre III est consacré à l'élaboration de structures modèles à base de silicium ainsi qu'à leur caractérisation morphologique et optique. Les structures silicium ayant déjà été bien étudiées dans la littérature, ces structures modèles vont nous permettre de calibrer notre outil de mesure et d'en vérifier sa reproductibilité. Pour chaque type de structure (poutres et trous), une confrontation des résultats expérimentaux avec ceux calculés par la méthode FDTD présentée et validée au chapitre II est réalisée. La première partie de ce chapitre traite des réseaux de poutres et la seconde partie des réseaux triangulaires de trous.

### III.1 Méthode d'analyse des structures et des spectres FT-IR

La topographie des réseaux a été caractérisée par microscopie électronique à balayage, profilométrie optique et AFM. Ces techniques sont couramment utilisées pour caractériser ce type de réseaux.

Afin d'évaluer leurs propriétés optiques dans le domaine du moyen infrarouge (MIR), les réseaux seront caractérisés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR). Cette méthode nous permet d'obtenir une mesure des propriétés optiques, la réflexion dans notre cas, d'un matériau sur un ensemble de longueurs d'onde simultanément, ici l'intervalle [5 - 15  $\mu\text{m}$ ]. La lumière incidente arrivant à la surface de l'échantillon analysé n'est pas polarisée. La Figure 3.1 présente le dispositif utilisé et illustre le principe de mesure réalisé.

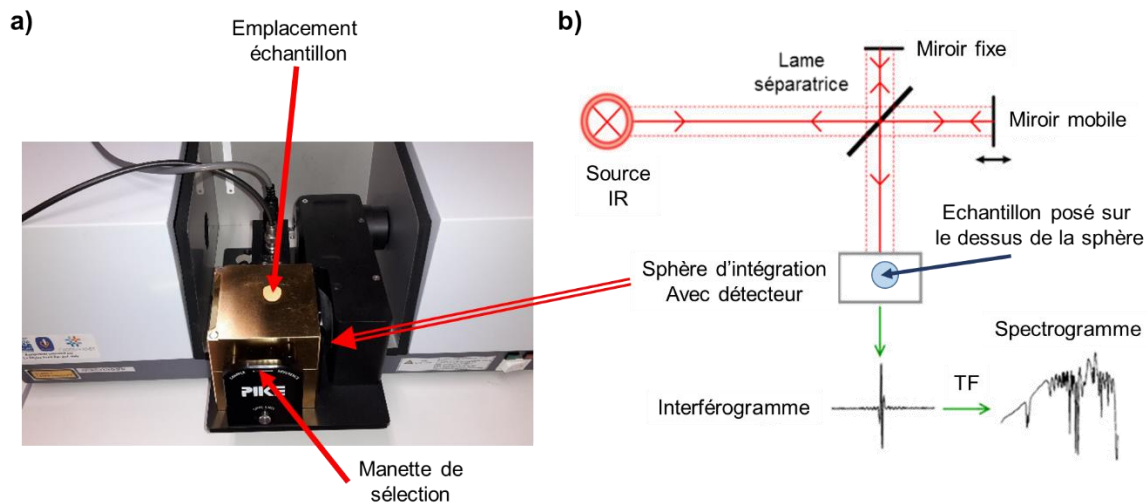


Figure 3.1 : Spectroscopie FT-IR : Dispositif utilisé a) et Schéma de principe d'un spectromètre IR à transformée de Fourier b).

La source émet un rayonnement infrarouge qui est dirigé vers un interféromètre de Michelson qui va diviser le faisceau en deux faisceaux secondaires chacun dirigés vers un miroir fixe et un miroir mobile respectivement par le biais d'une lame séparatrice.

Quand les deux faisceaux se recombinent, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau recombinaison entre dans la sphère d'intégration où il est dirigé vers l'échantillon à mesurer avec une incidence de  $12^\circ$  par rapport à la normale à l'aide d'un miroir fixe. Le rayonnement réfléchi (diffus et spéculaire) par l'échantillon est récupéré et focalisé par la sphère vers son détecteur qui enregistre un signal électrique, appelé interférogramme correspondant à la somme de toutes les fréquences du faisceau.

L'interférogramme subit alors une opération mathématique appelée transformée de Fourier qui nous permet d'obtenir le spectre de réflexion en intensité en fonction de la fréquence sur la gamme de fréquences choisie.

Les mesures infrarouges sont réalisées au laboratoire GEMTEX d'HEI sur un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier IR Prestige 21 de la marque Shimadzu équipé d'une sphère intégrante de la marque Pike dont les caractéristiques techniques principales sont répertoriées dans le Tableau 3.2. Afin de s'assurer que le rayon incident arrive bien sur une surface structurée, nous devons fabriquer des échantillons d'une surface minimum de 5,6 cm<sup>2</sup>, ce qui correspond à la surface de l'ouverture située en haut de la sphère d'intégration où l'on place l'échantillon.

Spectromètre IR Prestige 21	
Type d'interféromètre: Interféromètre de Michelson	Système optique : optiques simple faisceau
Séparateur de faisceau: KBr /Germanium	Source lumineuse: Céramiques (MIR et FIR)
Détecteur : DLATGS	Gamme de fréquences : 7 800 - 350 cm <sup>-1</sup>
Résolution : 0.5, 1, 2, 4, 8, et 16 cm <sup>-1</sup>	Ratio Signal/bruit : ≥ 40 000 : 1
Vitesse du miroir : 2.8, 5 ou 9 mm.s <sup>-1</sup>	Gain : automatique ou manuel (x1 - x128)
Sphère intégrante Pike	
Taille / Surface : 3" (76,2 mm) / Or	Diamètre du porte échantillon : 2,35 cm
Détecteur : DTGS ou MCT	Gamme spectrale : 5 000 - 650 cm <sup>-1</sup>

Tableau 3.2 : Caractéristiques techniques de l'IR Prestige 21 et de la sphère Pike.

Les mesures sont pilotées informatiquement via le logiciel IR Solution fournit par le fabricant. Avant toute mesure, il est nécessaire d'effectuer une calibration. Pour réaliser une mesure en réflexion avec la sphère d'intégration, il faut dans un premier temps faire une mesure de référence avec un miroir d'or poli. Une fois le spectre de référence obtenu, on remplace le miroir d'or par l'échantillon à mesurer. Le spectre obtenu correspond aux intensités de réflexion de l'échantillon normalisées par la référence dans la gamme spectrale choisie. Les données récoltées peuvent être traitées soit via le logiciel IR Solution directement ou être exportées au format texte pour être exploitées dans un tableur type Excel, c'est cette option qui a été choisie pour l'exploitation des résultats.

Les mesures sont réalisées sur plusieurs échantillons (deux au minimum) pour un réseau de dimensions données (période, largeur de poutres ou diamètre de trous, épaisseurs de la couche de silicium et de SiO<sub>2</sub>) et pour chaque échantillon, les mesures sont réalisées sur trois jours différents.

Tous les spectres FT-IR expérimentaux présentés dans la suite de ce chapitre correspondent au spectre moyenné de l'ensemble de ces mesures et les barres d'erreur correspondent à l'écart-type à la moyenne des valeurs maximum et minimum des trois séries de mesures pour chaque réseau de dimensions données.

La comparaison intra-échantillon correspond à la comparaison entre les trois mesures réalisées pour un échantillon donné et la comparaison inter-échantillons à celle des mesures effectuées sur plusieurs échantillons pour un réseau (de poutres ou de trous) de dimensions données.

Les paramètres d'acquisition des spectres ont été optimisés afin de limiter le bruit et obtenir des spectres les plus précis et lisibles possibles. Une calibration de l'appareil ainsi que des mesures de reproductibilité ont été réalisées sur des surfaces planes de référence (un substrat de silicium nu puis recouvert d'une couche de 2 μm de SiO<sub>2</sub> ainsi que d'une couche de 700 nm de silicium polycristallin) afin de valider le protocole de mesure.

Pour définir les paramètres d'acquisitions optimaux, nous avons appliqué différents modes d'apodisation (outil permettant de réduire l'amplitude des pics secondaire responsable du bruit de fond, permet une meilleure séparation de deux pics de fréquences proches mais provoque un élargissement de la base des pics), fait varier le gain ainsi que le nombre d'acquisition du spectre (permet d'améliorer la sensibilité) et la résolution fréquentielle (qui détermine la différence de marche maximum en nombre d'onde autorisé pour conserver une bonne définition des pics). Les paramètres d'acquisition optimaux afin d'obtenir des spectres dont les pics sont distincts et bien définis et les spectres obtenus pour l'étude de la reproductibilité sont résumés dans le Tableau 3.3 et la Figure 3.2 respectivement.

Paramètres d'acquisition FT-IR	
Mode de mesure : % de Transmittance	Nombre de répétitions : 80
Game spectrale : 350-5000 cm-1	Résolution : 8 cm-1
Apodisation : App-Genzel	Détecteur : Standard ou Option 2
Gamme infrarouge : Moyen IR (2,5 – 25 $\mu\text{m}$ )	Source lumineuse : Infrarouge (laser)
Gain : 2	Ouverture: automatique

Tableau 3.3 : Paramètres d'acquisition optimaux retenus.

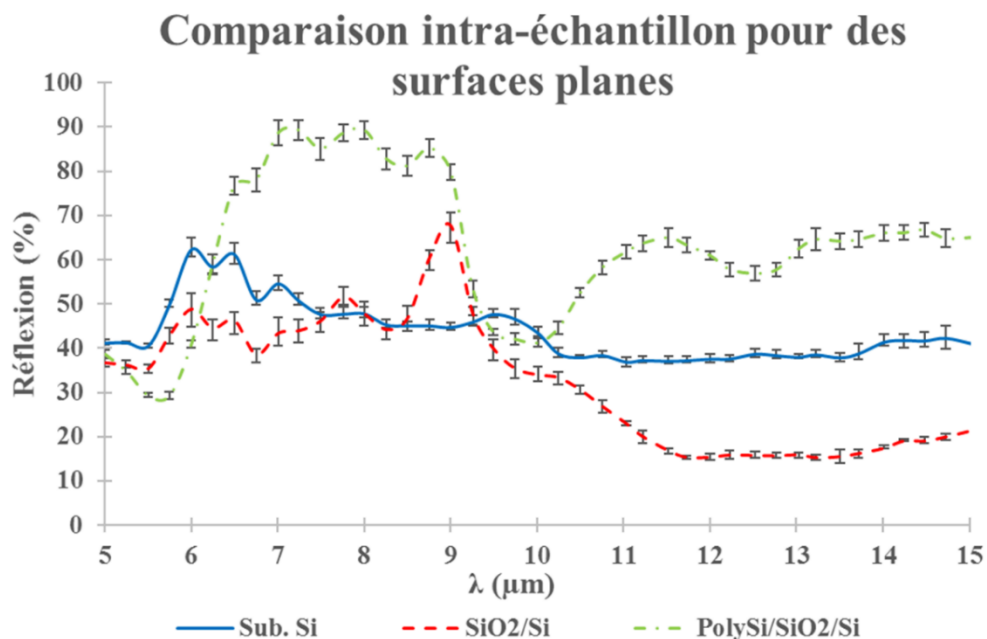


Figure 3.2 : Spectres en réflexion de surfaces planes : substrat de silicium (-), SiO<sub>2</sub>/Si (--) et PolySi/SiO<sub>2</sub>/Si (-.-). Reproductibilité de la mesure.

On peut voir que les écart-types sont très faibles ce qui indique que les paramètres utilisés pour l'acquisition des spectres nous permettent d'obtenir des mesures reproductibles sur un même échantillon. Pour un substrat de silicium simple, on observe peu de variations de l'intensité de réflexion sur la gamme spectrale étudiée. Les intensités de réflexion sont inférieures à 50% sur la quasi-totalité du spectre sauf entre 6 et 7  $\mu\text{m}$ , une intensité constante de 40% entre 10 et 15  $\mu\text{m}$ . Lorsque l'on ajoute une couche de SiO<sub>2</sub> sur le substrat de silicium, celui-ci a pour effet de diminuer l'intensité de réflexion sur l'ensemble du spectre sauf à 9  $\mu\text{m}$  où l'intensité de réflexion est plus importante que pour le substrat de silicium seul. L'ajout d'une couche de PolySi induit une forte augmentation de l'intensité de réflexion entre 6 et 9  $\mu\text{m}$  et au-delà de 10  $\mu\text{m}$ . La faible intensité de réflexion à 9,5  $\mu\text{m}$  et la petite baisse d'intensité à 12,5  $\mu\text{m}$  que l'on peut observer sont dues à la forte absorption de la couche de SiO<sub>2</sub> à 10  $\mu\text{m}$  et en moindre mesure à 12,5  $\mu\text{m}$  qui correspondent respectivement à la longueur d'onde du mode de vibration



de type « stretching » (élongation) et à la longueur d'onde du mode de vibration de type « bending » (flexion) des liaisons Si-O-Si.

### III.2 Méthode de fabrication des réseaux de poutres et de trous

Dans cette partie, nous présentons les étapes de dépôt des couches de dioxyde de silicium (SiO<sub>2</sub>) et de silicium polycristallin (PolySi) ainsi que le processus de fabrication des deux types de réseaux dans la couche de PolySi.

La Figure 3.3 représente le schéma global du processus de fabrication de ces réseaux. Dans un premier temps, une couche de SiO<sub>2</sub> d'environ 2 µm est formée sur un substrat de silicium par oxydation thermique humide puis une couche de silicium polycristallin (PolySi) d'environ 700 nm est ensuite déposée sur cette même couche par dépôt chimique en phase vapeur (CVD). Dans un second temps, des réseaux de poutres et de trous sont structurés dans la couche de PolySi par un procédé de gravure sèche utilisant les méthodes de photolithographie et de gravure ionique réactive (RIE).

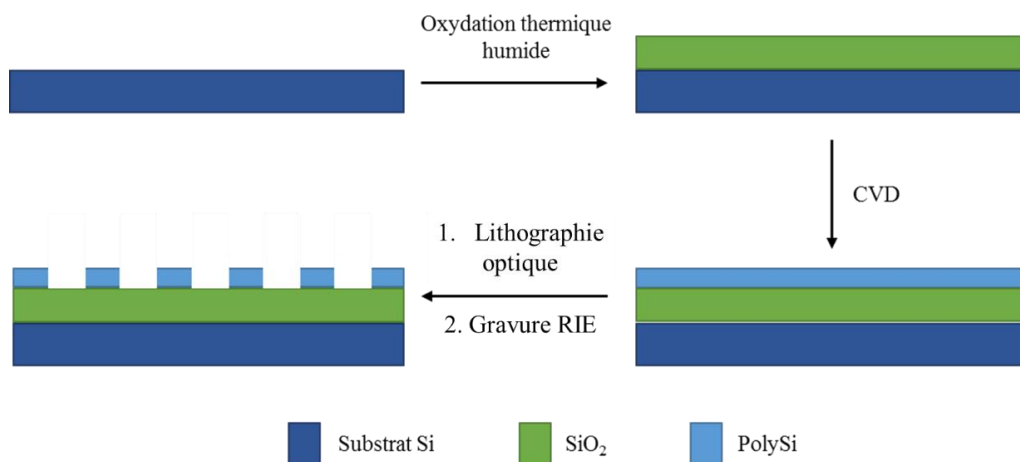
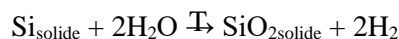


Figure 3.3: Schéma global du procédé de fabrication des réseaux périodiques de poutres et de trous à base de silicium polycristallin.

#### ➤ Dépôt des couches de SiO<sub>2</sub> et de silicium polycristallin.

La couche de SiO<sub>2</sub> est formée par oxydation thermique humide. C'est une technique qui permet d'obtenir rapidement des épaisseurs supérieures au micron. Le substrat de Silicium est placé dans un four tubulaire et porté à une température de 1100°C. Une torche à Hydrogène vaporise du dihydrogène (H<sub>2</sub>) et du dioxygène (O<sub>2</sub>) dans la chambre du four pour créer de la vapeur d'eau selon la réaction suivante : 2H<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> → 2H<sub>2</sub>O.

La vapeur d'eau combinée à une température élevée provoque l'oxydation de la surface du substrat de silicium impliquant une consommation partielle de celui-ci. La réaction d'oxydation mise en jeu est la suivante :

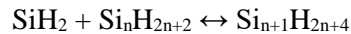
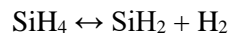


Les paramètres utilisés pour obtenir une épaisseur de SiO<sub>2</sub> de 2 µm environ sont répertoriés dans le tableau 3.4 suivant :

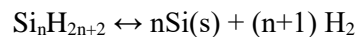
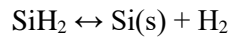
Température du four	Flux de O <sub>2</sub>	Flux de H <sub>2</sub>	Vitesse de dépôt
1 100 °C	1,5.10 <sup>3</sup> sccm	2,5.10 <sup>3</sup> sccm	≈ 3,3 nm.min <sup>-1</sup>

Tableau 3.4 : Paramètres de dépôt de la couche de SiO<sub>2</sub>.

Une couche de silicium polycristallin est ensuite déposée par dépôt chimique en phase vapeur. Le substrat de silicium / SiO<sub>2</sub> est placé dans un four à une température de 585°C. Du SiH<sub>4</sub> sous forme gazeuse est envoyé dans la chambre du four et se décompose pour former du SiH<sub>2</sub> et du Si<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub>. Les réactions mises en jeu sont les suivantes :



Ces espèces chimiques nouvellement formées vont ensuite s'adsorber et se dissocier sur la surface de la couche de SiO<sub>2</sub> pour former la couche de silicium polycristallin, selon les réactions suivantes :



Les paramètres utilisés pour obtenir une épaisseur de silicium polycristallin de 700 nm environ sont regroupés dans le tableau 3.5 ci-dessous :

Température du four	Flux de SiH <sub>4</sub>	Vitesse de dépôt
585 °C	80 sccm	≈ 4,2 nm.min <sup>-1</sup>

Tableau 3.5 : Paramètres de dépôt du silicium polycristallin.

Une fois déposée, la couche de silicium polycristallin peut être structurée dans son épaisseur par un procédé de micro-fabrication.

Les réseaux de poutres et de trous sont réalisés par un procédé de photolithographie suivi d'une gravure ionique réactive (RIE). La Figure 3.4 présente les différentes étapes du procédé de micro-fabrication de ces réseaux.

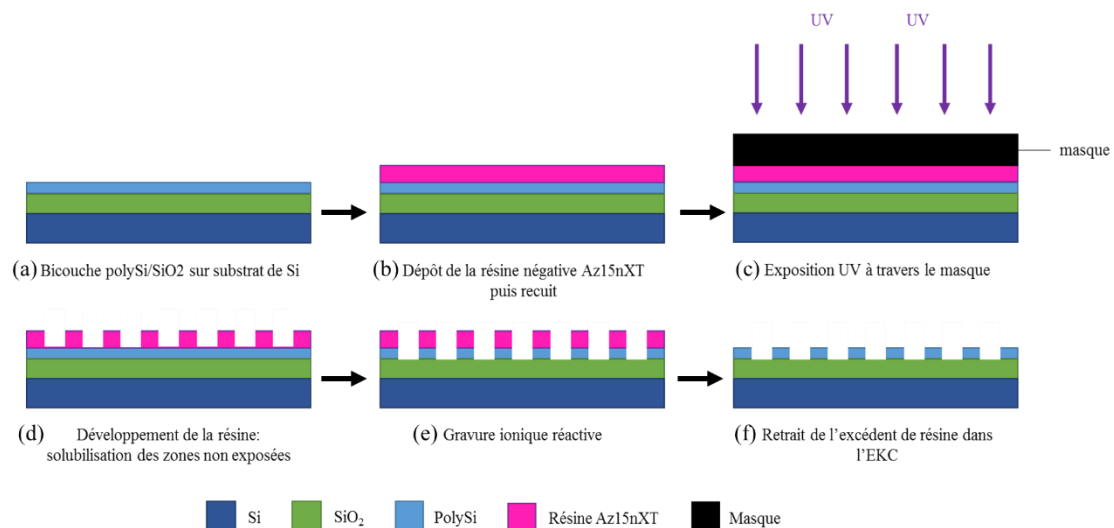


Figure 3.4 : Les différentes étapes du procédé de micro-fabrication : lithographie optique et gravure ionique réactive par plasma (RIE).

Dans un premier temps, la résine photosensible Az15nXT est déposée sur la bicouche PolySi/SiO<sub>2</sub> par enduction centrifuge (b). L'Az15nXT est une résine photosensible négative, c'est-à-dire que lors de l'étape d'insolation, les zones exposées aux UV réticulent et deviennent insolubles contrairement à celles protégées par le masque qui vont se solubiliser lors de l'étape de révélation et ainsi former les espaces inter poutres et les trous. Après un premier recuit, la résine est exposée aux UV ( $\lambda = 365$  nm,

10 mW.cm<sup>-2</sup>) à travers un masque en chrome (c). Trois masques de chrome ont été spécialement fabriqués pour réaliser les deux types de réseaux : des poutres et des trous, reproduits périodiquement sur une surface carrée de 2,3 cm x 2,3 cm pour permettre de réaliser les caractérisations FT-IR nécessaires à notre étude (Figure 3.5). Après un second recuit suivi d'une révélation des structures (d), la couche de PolySi est gravée par gravure ionique réactive (RIE) par plasma (mélange de gaz : CHF<sub>3</sub> / CF<sub>4</sub>) afin d'obtenir un réseau de poutres de PolySi et un réseau triangulaire de trous d'air (e) (les paramètres critiques du procédé de fabrication sont détaillés en Figure 3.6). Après gravure, les restes de résine sont éliminés par immersion dans de l'EKC (solution basique) (f).

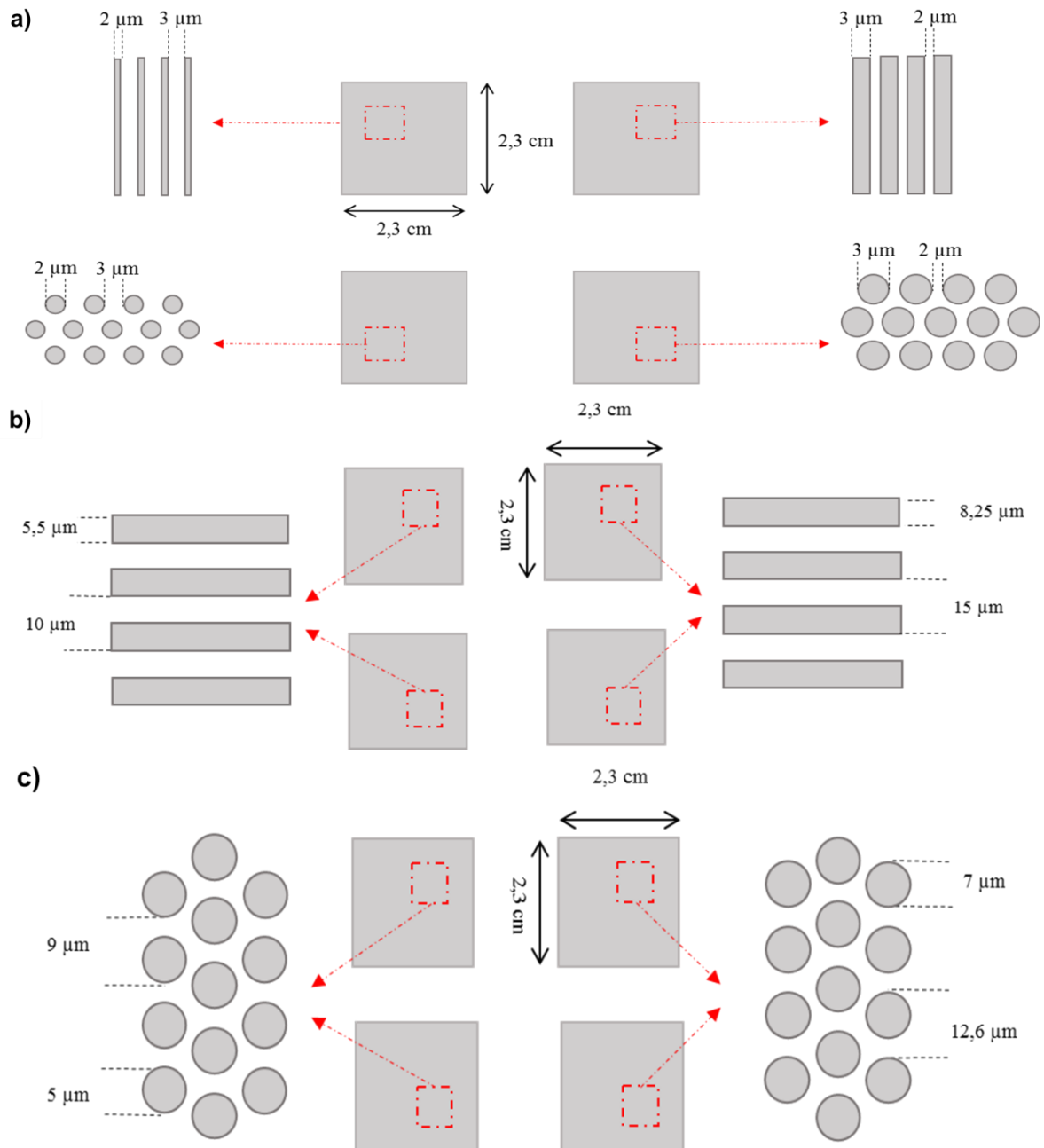


Figure 3.5: Masques optiques utilisés pour l'exposition aux UV d'un substrat 3'' : réseaux de poutres et de trous de période 5 μm a), réseaux de poutres de périodes 10 et 15 μm b) et réseaux de trous de périodes 9 et 12,6 μm c).

Plusieurs phases d'optimisation du procédé de fabrication ont été nécessaires, notamment pour les étapes de photolithographie et de gravure RIE, afin d'obtenir des poutres et des trous ayant les dimensions les plus proches de celles souhaitées.

Dans un premier temps, il faut ajuster les paramètres de dépôt (vitesse, accélération et temps) de la résine afin d'obtenir une épaisseur de résine suffisante vis à vis de sa sélectivité lors du processus de gravure mais avec un rapport d'aspect permettant d'ouvrir entièrement les motifs lors de la révélation des motifs. La résine Az15nXT utilisée ayant une épaisseur trop importante (épaisseur de 10  $\mu\text{m}$  pour un rapport d'aspect de 5) pour nous permettre de développer correctement nos motifs de 2  $\mu\text{m}$  et 3  $\mu\text{m}$ , nous avons dû faire une dilution de l'Az15nXT initiale avec du PGMEA (solvant de la résine) avec un ratio Az15nXT : PGMEA de 2 :1. Ensuite différents paramètres de dépôt ont été testés (en s'appuyant sur des procédés de dépôt déjà établis) afin de déterminer ceux permettant d'obtenir une épaisseur de résine comprise entre 1,5  $\mu\text{m}$  (limite basse nécessaire pour tenir le temps de la gravure) et 2  $\mu\text{m}$  (limite haute au-delà de laquelle le rapport d'aspect est trop grand pour avoir une révélation complète des structures). Les paramètres de dépôt étudiés ainsi que les épaisseurs obtenues sont regroupés dans le Tableau 3.6.

Paramètres	Test 1	Test 2
Vitesse	3000 rpm	4500 rpm
Accélération	1000 rpm.s <sup>-1</sup>	1000 rpm.s <sup>-1</sup>
Temps	30 sec	35 sec
Epaisseur obtenue	2,01 $\mu\text{m}$	1,72 $\mu\text{m}$

Tableau 3.6 : Paramètres de dépôt testés et épaisseurs de résine obtenues pour la résine Az15nXT diluée dans le PGMEA (ratio 2 :1).

Les dimensions des poutres et des trous souhaitées sont de l'ordre de la limite de résolution pour un procédé par photolithographie UV. Ceci nécessite de réaliser une exposition en contact sous vide permettant un contact très étroit entre la résine et le masque afin de limiter au maximum les problèmes de diffraction. Ce type d'exposition ajoute des contraintes technologiques supplémentaires au procédé de fabrication des réseaux. En effet, après avoir déposé la résine photosensible et avant l'exposition aux UV, il faut réaliser un détournage qui consiste à éliminer les effets de bords liés au dépôt de la résine afin d'assurer un contact intime homogène optimum entre la résine et le masque au moment de l'exposition. Cela impose également que la surface de l'échantillon soit exempte de toute irrégularité ou défaut sous peine d'être une source de diffraction lors de l'exposition. La contrainte technologique supplémentaire imposant une grande surface à structurer pour pouvoir caractériser les réseaux (2,3 cm x 2,3 cm) rend très difficile l'obtention d'échantillons sans aucuns défauts.

Le temps optimum d'exposition a été déterminé en réalisant une exposition multiple sur un échantillon test comportant 2 réseaux de poutres dont un avec une largeur de poutre de 2  $\mu\text{m}$  et l'autre avec une largeur de poutre de 3  $\mu\text{m}$  ; et deux réseaux triangulaires de trous dont l'un avec un diamètre de trous de 3  $\mu\text{m}$  et l'autre un diamètre de trous de 2  $\mu\text{m}$  également. Le temps d'exposition retenu correspond à celui permettant d'obtenir les dimensions les plus proches de celles définies sur le masque. Après étude, nous nous sommes aperçus que les deux types de réseaux ne nécessitaient pas les mêmes temps d'exposition. Il a donc fallu réaliser pour tous les échantillons suivants une exposition multiple avec un temps d'exposition pour les poutres et un autre temps d'exposition pour les trous. De même, les temps de révélation sont différents pour les réseaux de poutres et les réseaux de trous. Le substrat de silicium doit donc être clivé en deux afin de pouvoir respecter les temps de révélation et ne pas surgraver les poutres.

L'ensemble des paramètres de dépôt de la résine, des conditions et temps d'exposition aux UV, des conditions et temps de développement ainsi que des paramètres de gravure RIE nécessaires à la

réalisation des deux types de réseaux sont réunis dans le tableau de procédé 3.7. La gravure RIE est réalisée dans un bâti de gravure Plasmalab 80 Plus de chez Oxford Instruments.

Etapas	Réseau de poutres	Réseau de trous
	Photolithographie UV	
Dépôt de la couche d'adhésion	HMDS Capot fermé: 2000 rpm / 1000 rpm.s <sup>-1</sup> / 20 sec	
Dépôt de la résine	Résine négative Az15nXT Capot ouvert: 4500 rpm / 1000 rpm.s <sup>-1</sup> / 35 sec	
Détourage	Capot ouvert: 800 rpm / 1000 rpm.s <sup>-1</sup> Solvant EBRPG 2 / 4 : size 96 / 96 Temps: 6 sec Capot ouvert: 1000 rpm / 1000 rpm.s <sup>-1</sup> / 6 sec	
Recuit	110 °C , 3 min	
Exposition UV	13 sec à 10 mW.cm <sup>-2</sup>	20 sec à 10 mW.cm <sup>-2</sup>
Recuit	120 °C , 1 min	
Révélation	AZ 326 MIF , 1 min 20 sec	AZ 326 MIF , 2 min
	Gravure RIE par plasma	
Gaz	CHF3 (20 sccm) / CF4 (20 sccm)	
Puissance	150 W	
Pression	100 mT	
Vitesse de gravure	34 nm.min <sup>-1</sup> (DC Bias: 470 V)	
	Suppression de la résine	
	EKC 265, 70°C, 20 min	

Tableau 3.7: Tableau récapitulatif des paramètres importants des procédés de photolithographie et de gravure pour la réalisation des réseaux de poutres et de trous.

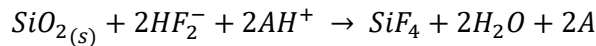
Ce procédé de fabrication optimisé nous a permis d'obtenir douze échantillons présentant des réseaux de poutres ainsi que seize échantillons présentant des réseaux triangulaires de trous répertoriés dans le Tableau 3.8. Chaque réseau à une surface de 2,3 x 2,3 cm.

Type de réseau	Nombre d'échantillon	Largeur de poutre ou Diamètre de trou	Période du réseau
Poutres	4	3 µm	5 µm
	4	2 µm	5 µm
	2	5,5 µm	10 µm
	2	8,25 µm	15 µm
Trous	4	3 µm	5 µm
	4	2 µm	5 µm
	4	5 µm	9 µm
	4	7 µm	12,6 µm

Tableau 3.8 : Tableau récapitulatif des différents réseaux obtenus après photolithographie et RIE.

Nous avons vu dans le chapitre II que la substitution de la couche de SiO<sub>2</sub> par une couche d'air permet d'améliorer la réflexion en augmentant globalement son intensité (augmentation du contraste d'indice) sur la gamme spectrale étudiée et de supprimer la forte chute de réflexion observée aux alentours de 10 µm. Afin de vérifier si nous obtenons les mêmes résultats expérimentalement, nous avons réalisé une

gravure à l'acide fluorhydrique (HF) vapeur de la couche de  $\text{SiO}_2$  sur les réseaux de poutres et de trous PolySi/ $\text{SiO}_2$  afin d'obtenir des réseaux autosupportés (suspendu dans l'air). Cette technique de gravure chimique sèche permet de libérer des structures de taille micrométrique en une seule étape. Elle ne nécessite ni rinçage à l'eau ni séchage contrairement à la gravure humide évitant ainsi le collage des structures tout en conservant une bonne sélectivité entre les matériaux. Ce type de gravure est isotrope c'est-à-dire que l'on grave la même quantité de matériau verticalement et latéralement. C'est une bonne alternative pour la gravure du  $\text{SiO}_2$  lorsque que la gravure humide ne peut être appliquée. La gravure est réalisée dans un bâti Primaxx SPTS  $\mu\text{Etch}$  (Figure 3.6) et les réactions chimiques mises en jeu dans le processus de gravure sont les suivantes :



L'eau étant un des produits de la réaction et pouvant être responsable du collage des structures nécessite de chauffer l'échantillon afin de l'évaporer au fur et à mesure.

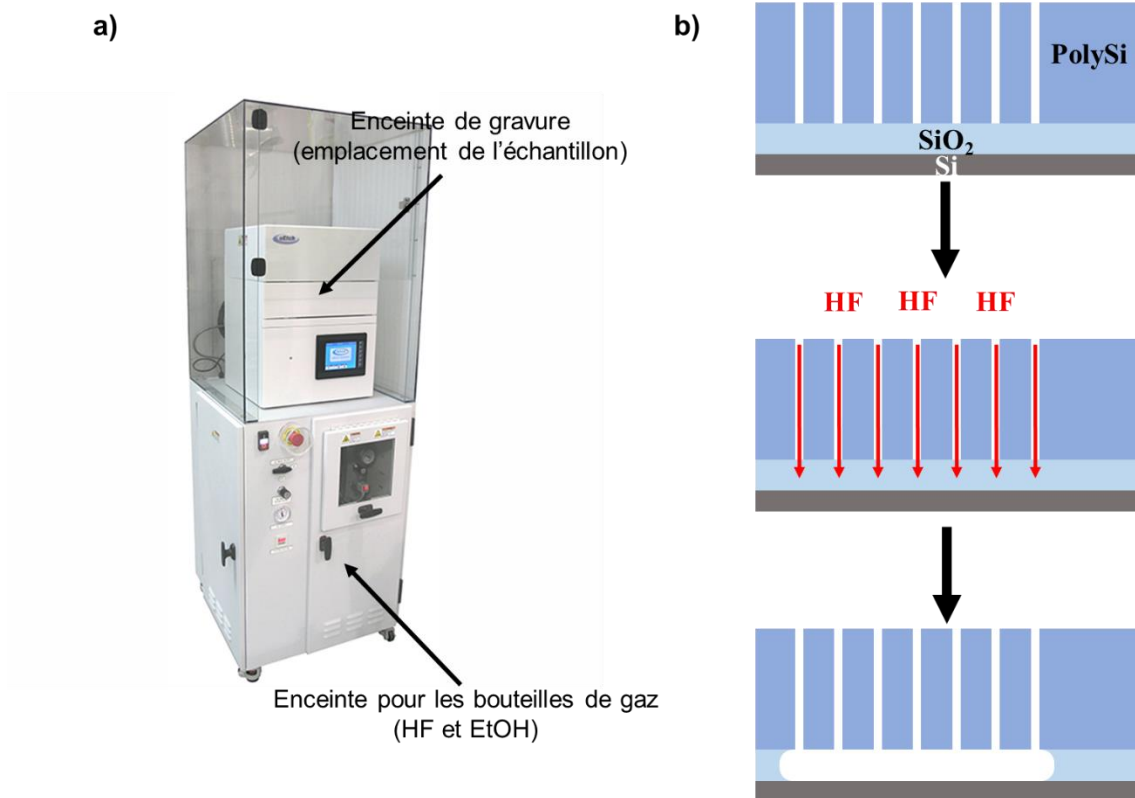


Figure 3.6 : Bâti de gravure Primaxx SPTS  $\mu\text{Etch}$  utilisé pour la gravure HF vapeur du  $\text{SiO}_2$  a) et schéma de principe de la gravure de la couche de  $\text{SiO}_2$  au HF en phase vapeur b).

Les paramètres de gravure utilisés pour graver les  $2\ \mu\text{m}$  de  $\text{SiO}_2$  sont résumés dans le Tableau de procédé 3.8. Ces paramètres donnent une vitesse de gravure permettant de conserver une uniformité de gravure correcte.

Gravure du SiO <sub>2</sub>		
	Réseaux de période 5 μm	Réseaux de périodes 9 et 12,6 μm
Flux de N <sub>2</sub>	1 250 sccm	1000 sccm
Flux de HF	310 sccm	525 sccm
Flux d'Ethanol	350 sccm	400 sccm
Pression	125 Torr	125 Torr
Vitesse de gravure	37 nm.min <sup>-1</sup>	102 nm.min <sup>-1</sup>
Uniformité	2,3 %	1,9 %

Tableau 3.8 : Informations quantitatives sur les paramètres clés utilisés pour la gravure du SiO<sub>2</sub> au HF vapeur.

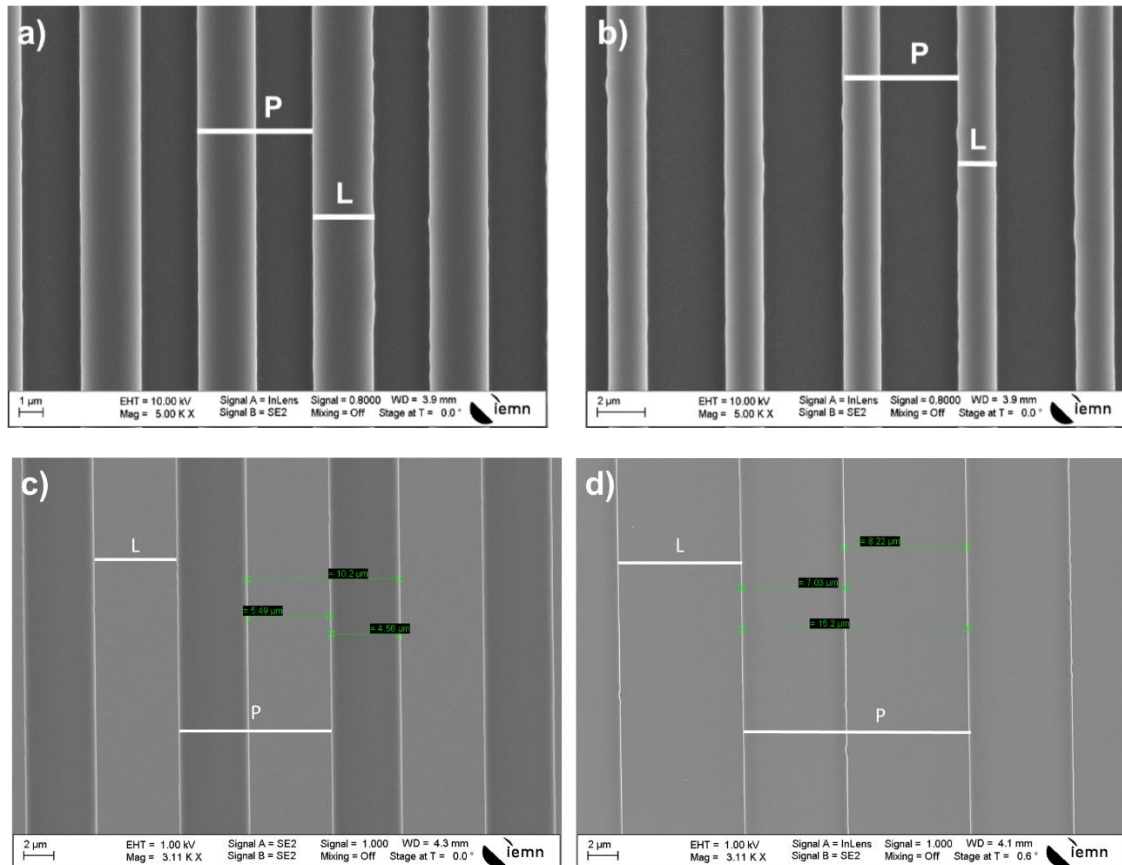
Dans la suite de ce chapitre, nous allons présenter les caractérisations morphologiques et optiques réalisées sur les réseaux de poutres et de trous obtenus.

### III.3 Réseau périodique de Poutres

#### III.3.1 Topographie

Afin de caractériser la forme et l'aspect des réseaux de poutres, ceux-ci sont caractérisés par microscopie électronique à balayage (MEB), profilométrie optique et AFM.

La Figure 3.8 représente les images MEB des réseaux de poutres après gravure du PolySi par gravure ionique réactive (RIE).



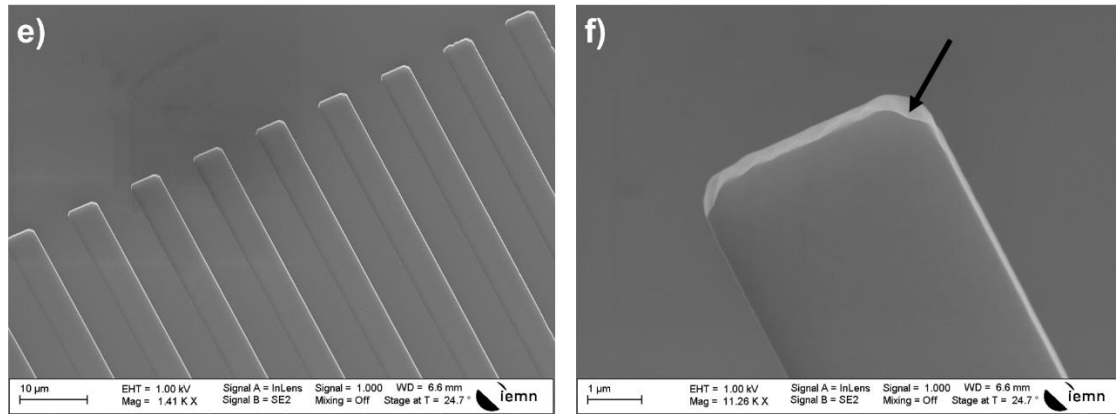


Figure 3.8 : Images MEB des réseaux de poutres réalisés. Poutres de 3 $\mu\text{m}$  a), Poutres de 2 $\mu\text{m}$  b), poutres de 5,5  $\mu\text{m}$  c), et poutres de 8,25  $\mu\text{m}$  de largeur d) (L = largeur et P =période). Image de c) avec une inclinaison de 25° e) et agrandissement de cette même image f).

On obtient des poutres bien droites avec des angles (indiqués par une flèche sur la Figure 3.8 f)) légèrement arrondis et l'alternance poutre/ espace est régulier. Les arêtes des poutres sont un peu moins nettes pour les images a) et b) en raison de leurs dimensions qui sont en limite de résolution pour la lithographie optique.

Tous les échantillons obtenus ont été caractérisés et mesurés. Le tableau 3.9 reporte la largeur moyenne des motifs des échantillons analysés et mesurés au MEB. Les réseaux sont nommés de la manière suivante LxPy, avec x et y désignant respectivement la largeur de la poutre et la période du réseau dessinés sur le masque.

Nombre d'échantillons mesurés	L3P5 (Figure 3.8 a))		L2P5 (Figure 3.8 b))	
	Largeur L	Période P	Largeur L	Période P
4	2,76 $\mu\text{m} \pm 0,1 \mu\text{m}$	5,00 $\mu\text{m} \pm 0,08 \mu\text{m}$	1,83 $\mu\text{m} \pm 0,2 \mu\text{m}$	5,00 $\mu\text{m} \pm 0,1 \mu\text{m}$
Nombre d'échantillons mesurés	L5,5P10 (Figure 3.8 c))		L8,25P15 (Figure 3.8 d))	
	Largeur L	Période P	Largeur L	Période P
2	5,52 $\mu\text{m} \pm 0,04 \mu\text{m}$	10,2 $\mu\text{m} \pm 0,00 \mu\text{m}$	8,21 $\mu\text{m} \pm 0,01 \mu\text{m}$	15,2 $\mu\text{m} \pm 0,00 \mu\text{m}$

Tableau 3.9 : Valeur numérique de la largeur de poutre et de la période moyenne des réseaux de poutres obtenus.

Pour les réseaux de poutres de période 5  $\mu\text{m}$  (Figure 3.8 a) et b)), les dimensions réelles des motifs sont légèrement différentes de celles du masque mais restent néanmoins très proches. On obtient des largeurs de poutres légèrement plus petites que celles initialement prévues sur le masque. Ces différences entre largeurs initiales et largeurs réellement obtenues ont plusieurs origines. La première est due à la gravure du chrome pour réaliser le masque. Elle induit une différence de 100 nm entre le masque de chrome obtenu et celui dessiné sur le logiciel de conception des masques optiques. Les poutres ont par conséquent une largeur de 2,8  $\mu\text{m}$  au lieu de 3  $\mu\text{m}$  et de 1,8  $\mu\text{m}$  au lieu de 2  $\mu\text{m}$  sur le masque de chrome. La seconde raison provient du fait que les dimensions des poutres nécessitent une exposition aux UV en contact sous vide (cf protocole de fabrication des structures au III.2). Ainsi, des phénomènes de diffraction se produisent à la moindre irrégularité de surface (même infime), ce qui réduit légèrement la largeur des poutres. Enfin, un phénomène de sous-gravure se produit lors de la gravure du PolySi qui réduit encore la largeur des poutres.



Pour les réseaux de poutres de période 10  $\mu\text{m}$  et 15  $\mu\text{m}$  (Figure 3.8 c) et d)), les largeurs de poutres et les périodes de réseau mesurées sont très proches de celles prévues sur le masque et il y a très peu de différence entre chacun des échantillons mesurés. Pour ces réseaux, le problème lié à la gravure du chrome a été résolu en dessinant des motifs 100 nm plus large que ceux souhaités au final. De plus, leurs dimensions plus grandes s'éloignent de la limite de résolution du procédé de photolithographie et réduisent les phénomènes de diffraction. C'est ce qui explique des différences moins importantes entre les dimensions.

La topographie (profil, rugosité, largeur des poutres, profondeur des ouvertures) des réseaux de poutres de PolySi de période 5  $\mu\text{m}$  a été caractérisée au profilomètre optique (Figure 3.9) et celle des réseaux de poutres de périodes 10  $\mu\text{m}$  et 15  $\mu\text{m}$  par microscopie à force atomique (AFM) Dimension Edge de la marque Bruker disponible en salle blanche (Figure 3.10) afin de mieux visualiser leur état de surface et le profil de leurs flancs. Cette analyse permet également de confirmer les dimensions relevées au MEB et de visualiser le fond des espaces inter-poutres.

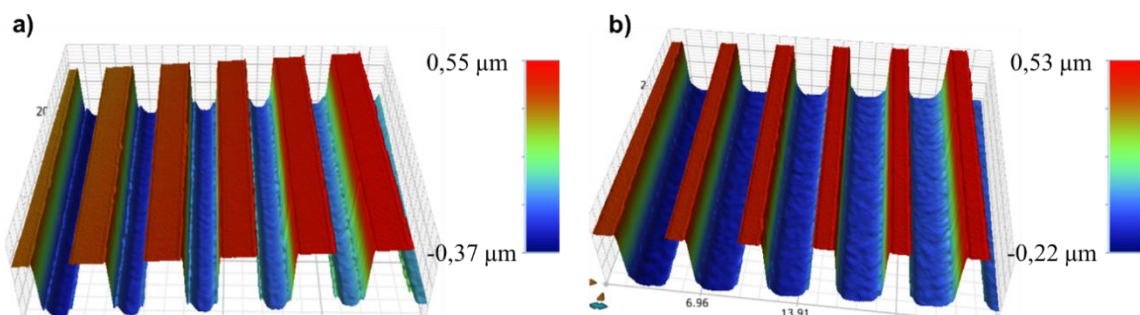


Figure 3.9 : Caractérisation de la topographie par profilométrie optique des réseaux de poutres de 3  $\mu\text{m}$  a) et de 2  $\mu\text{m}$  b) de large pour une période de 5  $\mu\text{m}$ .

On constate que les flancs des poutres ne sont pas parfaitement verticaux de même que le fond des ouvertures n'est pas tout à fait plat (surtout pour les poutres de 3  $\mu\text{m}$  de large). Ce résultat s'explique par le fait que la gravure RIE est une gravure chimique à la base (même si les paramètres ont été choisis pour favoriser une gravure physique) et par le fait que le mélange de gaz utilisé grave également le  $\text{SiO}_2$  (avec une vitesse de gravure plus lente).

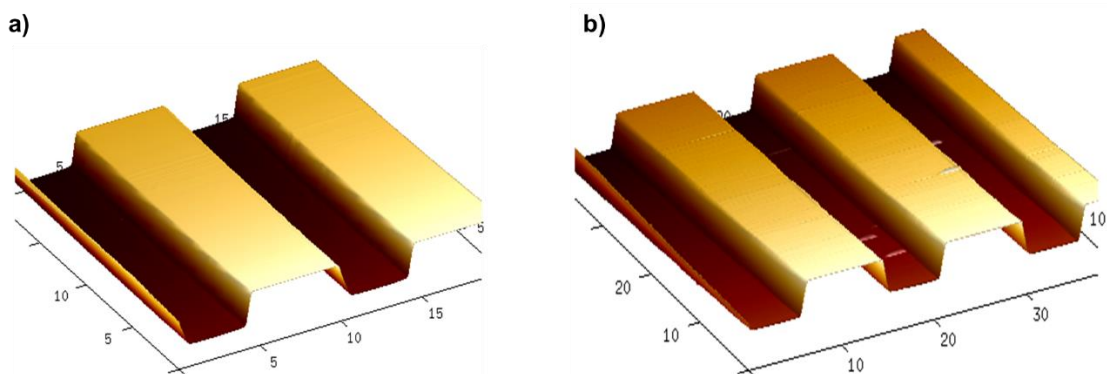


Figure 3.10 : Profils des réseaux de poutres de 5,5  $\mu\text{m}$  avec une période de 10  $\mu\text{m}$  a) et de 8,25  $\mu\text{m}$  avec une période de 15  $\mu\text{m}$  b) mesurés par AFM.

Les images AFM en 3D (Figure 3.10) montrent que les réseaux de poutres obtenus ont une surface lisse et homogène de même que le fond des espaces inter-poutres est bien plat également. On peut également voir que les flancs des poutres sont légèrement inclinés. La valeur de cette inclinaison est peut-être artificielle étant donné que la forme de la pointe ne permet pas d'atteindre les coins des espaces inter-poutres.

La caractérisation au profilomètre optique a été réalisée sur trois échantillons différents pour chaque réseau de poutres de période 5  $\mu\text{m}$  et la caractérisation AFM sur deux échantillons. La largeur moyenne des poutres, la période moyenne du réseau ainsi que la profondeur moyenne des ouvertures mesurées sont récapitulées dans les tableaux 3.10 et 3.11 pour la profilométrie optique et l'AFM respectivement. Les mesures de dimensions des réseaux caractérisés par AFM ont été effectuées via le logiciel de traitement des données AFM (NanoScope Analysis).

Nombre d'échantillons mesurés	L3P5 (Figure 3.9 a))		L2P5 (Figure 3.9 b))	
	Largeur L	Période P	Largeur L	Période P
3	2,75 $\mu\text{m} \pm 0,1\mu\text{m}$	5,05 $\mu\text{m} \pm 0,05\mu\text{m}$	1,80 $\mu\text{m} \pm 0,1 \mu\text{m}$	4,97 $\mu\text{m} \pm 0,03 \mu\text{m}$
	Profondeur des ouvertures		Profondeur des ouvertures	
	782 nm $\pm 30$ nm		734 nm $\pm 17$ nm	

Tableau 3.10 : Récapitulatif des valeurs moyennes des largeurs des poutres, des périodes ainsi que des profondeurs des ouvertures des réseaux de poutres de période 5  $\mu\text{m}$  mesurés au profilomètre optique.

On trouve les mêmes dimensions que celles mesurées au MEB. Les profondeurs mesurées indiquent que l'on a bien gravé tout le PolySi et que l'on a légèrement gravé la couche de  $\text{SiO}_2$ .

L5,5P10 (Figure 3.10 a))			L8,25P15 (Figure 3.10 b))		
Largeur L	Période P	Épaisseur e	Largeur L	Période P	Épaisseur e
5,42 $\mu\text{m}$	10,04 $\mu\text{m}$	867,33 nm	8,31 $\mu\text{m}$	15,00 $\mu\text{m}$	788,23 nm

Tableau 3.11 : Récapitulatif des valeurs moyennes des largeurs des poutres, des périodes ainsi que des profondeurs des ouvertures des réseaux de poutres de périodes 10  $\mu\text{m}$  et 15  $\mu\text{m}$  mesurés par AFM.

Les largeurs de poutres ainsi que les périodes de réseau obtenues correspondent à celles dessinées sur le masque et se retrouvent sur tous les échantillons analysés. Elles sont en accord avec les mesures relevées au MEB (Tableau 3.9). En revanche la mesure d'épaisseur révèle qu'en réalité l'épaisseur de PolySi déposée est supérieure à 780 nm (cette mesure a été également vérifiée au MEB).

Dans les deux cas, les profils obtenus confirment que les paramètres de gravure utilisés permettent de réaliser une gravure principalement physique (anisotrope), respectant le motif défini par lithographie, plutôt qu'une gravure chimique (isotrope).

En raison d'un rapport d'aspect longueur / largeur des poutres trop élevé (imposé par la surface structurée à réaliser qui pour rappel est de 2,3 x 2,3 cm), des phénomènes de relaxation des contraintes mécaniques se produisent dans la couche de PolySi lors de la libération des poutres, entraînant la rupture des poutres au niveau de leur point d'encrage avec le substrat et leur flexion / torsion comme le montre la Figure 3.7 a). Plusieurs essais de libération ont été réalisés conduisant tous au même résultat. Par conséquent, il nous a été impossible d'obtenir des réseaux de poutres autosupportées.

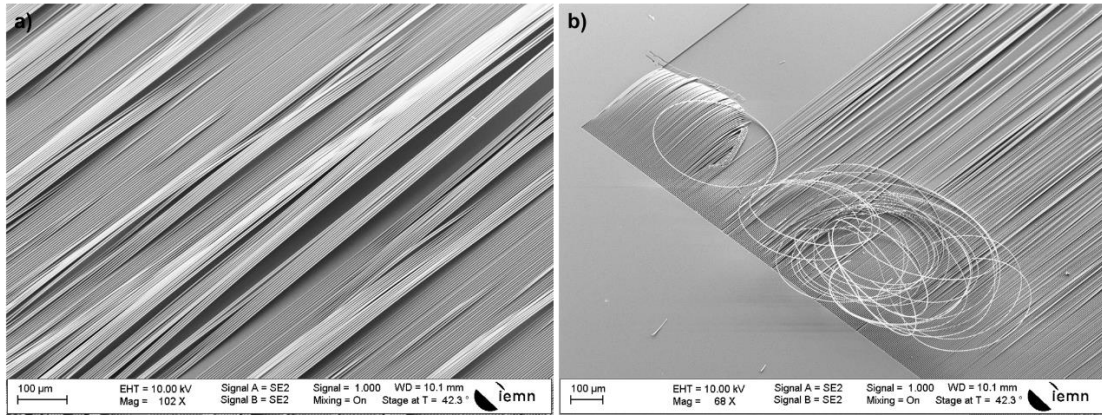
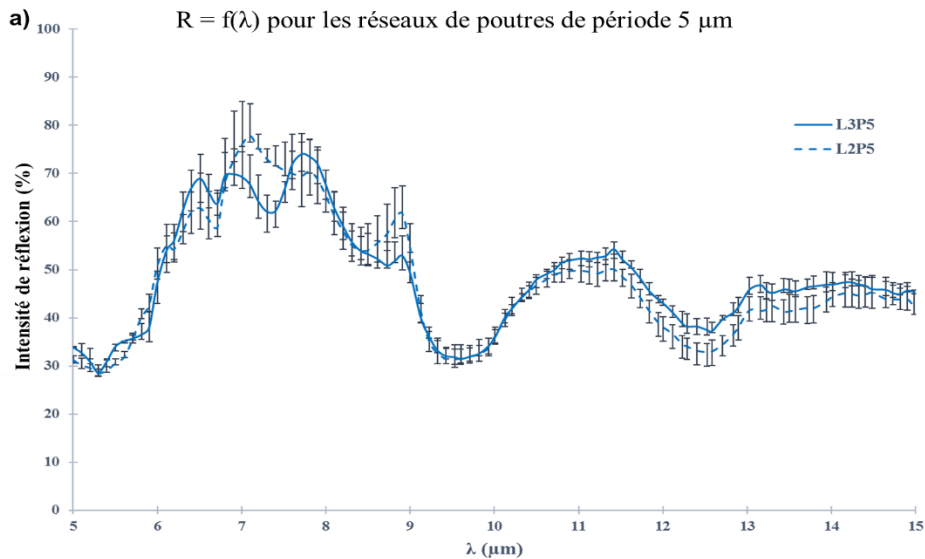


Figure 3.7 : Images MEB des réseaux de poutres de PolySi après gravure du SiO<sub>2</sub> au HF vapeur : flexion des poutres a) et désolidarisation du support b).

### III.3.2 Propriété de réflectivité dans l'IR

Les réseaux de poutres sont analysés par spectroscopie FT-IR et les spectres obtenus pour l'ensemble des réseaux sont présentés dans la suite de cette section.

La Figure 3.11 représente les spectres infrarouges en réflexion en fonction de la longueur d'onde des réseaux de poutres PolySi /SiO<sub>2</sub>/Si obtenus sur la gamme de longueur d'onde [5-15 μm]. La réflexion est exprimée en pourcentage et est normalisée par la référence qui correspond à un 100% de réflexion.



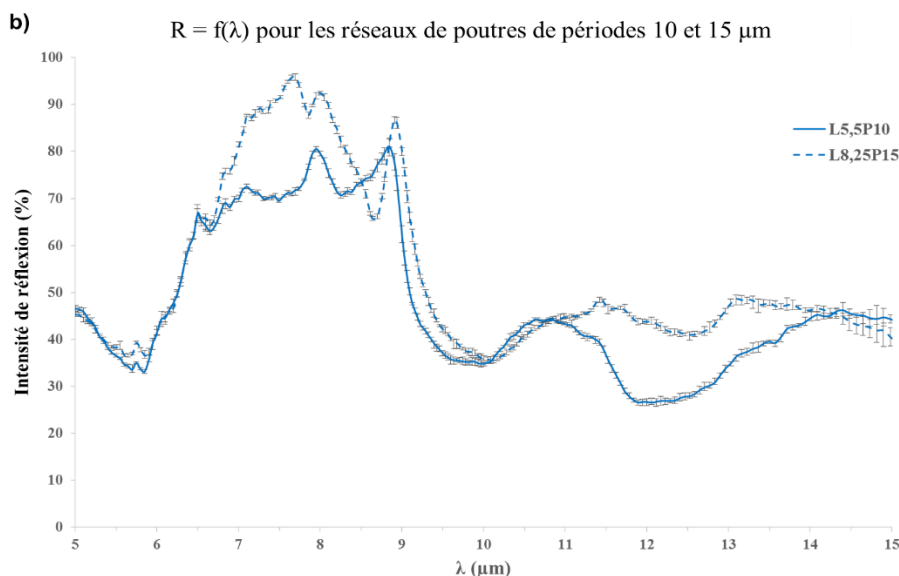


Figure 3.11 : Spectres Infrarouge  $R = f(\lambda)$  des réseaux de poutres obtenus : réseaux de poutres de 3  $\mu\text{m}$  de large (—) et de 2  $\mu\text{m}$  de large (--) pour une période de 5  $\mu\text{m}$  a) et réseaux de poutres de 5,5  $\mu\text{m}$  pour une période 10  $\mu\text{m}$  (—) et de 8,25  $\mu\text{m}$  pour une période de 15  $\mu\text{m}$  (--) b).

Les écart-types de faibles amplitudes sur la majeure partie du spectre rendent compte de la reproductibilité de la mesure.

Pour les réseaux de poutres de période 5  $\mu\text{m}$  (Figure 3.11 a)), on constate qu'il y a très peu de différences entre les deux spectres, les différences marquantes se trouvent dans l'intervalle de longueurs d'ondes allant de 6 à 8  $\mu\text{m}$ . La différence ne réside pas dans l'allure du spectre mais dans l'intensité des bandes de réflexion centrées à 6,5  $\mu\text{m}$ , 7  $\mu\text{m}$ , 8  $\mu\text{m}$  et 9  $\mu\text{m}$ . À 6,5 et 8  $\mu\text{m}$ , la réflexion est plus élevée pour  $L = 2 \mu\text{m}$  que pour  $L = 3 \mu\text{m}$  et inversement pour les bandes situées à 7 et 9  $\mu\text{m}$ . On retrouve également les chutes d'intensité à 9,5 et 12,5  $\mu\text{m}$  dues à la présence du  $\text{SiO}_2$  (Figure 3.2 au III.1.2).

Si l'on compare ces spectres avec celui d'un matériau PolySi/ $\text{SiO}_2$ /Si non structuré (Figure 3.2 au III.1.2), on peut dire que la structuration divise la bande de réflexion allant de 6,5  $\mu\text{m}$  à 9  $\mu\text{m}$  en quatre bandes confondues et d'intensités plus faibles et qu'elle fait diminuer l'intensité de la réflexion sans changer l'allure du spectre entre 9 et 15  $\mu\text{m}$ . Il semblerait donc que la structuration choisie n'ait de réelle influence que sur l'intervalle [6-9  $\mu\text{m}$ ]. La période du réseau étant de 5  $\mu\text{m}$  et les dimensions caractéristiques des poutres de 2 et 3  $\mu\text{m}$ , il est possible qu'il se produise de la diffraction en plus de la réflexion pour des longueurs d'ondes allant de 5 à 9  $\mu\text{m}$  ce qui pourrait expliquer les différences d'intensités plus importantes entre les échantillons dans cette gamme.

Pour les réseaux de poutres de période 10  $\mu\text{m}$  et 15  $\mu\text{m}$  (Figure 3.11 b)), on voit clairement ici une différence entre les spectres en réflexion des deux réseaux de dimensions différentes. Mis à part entre 5 et 6,5  $\mu\text{m}$  et à 10  $\mu\text{m}$  où les allures et les intensités des deux spectres sont identiques, on observe des différences d'allure et / ou d'intensité entre les deux réseaux sur l'ensemble de la gamme spectrale étudiée. On obtient des spectres d'intensités plus élevées pour les réseaux de période de 10 et 15  $\mu\text{m}$  que pour les réseaux de période de 5  $\mu\text{m}$ . L'intensité des spectres est influencée par les dimensions du réseau sur l'ensemble de la gamme spectrale étudiée sauf à 10  $\mu\text{m}$ , où l'ensemble des spectres a strictement la même intensité de réflexion. Pour des longueurs d'onde inférieures à 10  $\mu\text{m}$ , ce sont les réseaux de périodes 10  $\mu\text{m}$  et 15  $\mu\text{m}$  qui se rapproche le plus de notre objectif avec des intensités de réflexion plus élevées tandis qu'au-delà de 10  $\mu\text{m}$ , ce sont les réseaux de poutres de 5  $\mu\text{m}$  de période qui semblent présenter des intensités de réflexion plus importantes.

L'augmentation de la période en conservant un facteur de remplissage (rapport L/P) constant a un effet prononcé sur la réponse optique du réseau particulièrement entre 6,5 et 9,5  $\mu\text{m}$  et entre 11 et 14  $\mu\text{m}$ .

Ces résultats permettent de confirmer expérimentalement que les dimensions choisies pour les réseaux ont bien une influence sur leurs propriétés de réflexion dans la gamme spectrale étudiée [5-15  $\mu\text{m}$ ].

La comparaison inter-échantillons, réalisée sur les quatre échantillons obtenus pour chaque réseau de poutres de période 5  $\mu\text{m}$  (Figure 3.11 a)), présente des variations d'intensité marquées surtout entre 6 et 9  $\mu\text{m}$ . Il semblerait donc que la largeur des poutres ait d'avantage d'influence sur cette partie du spectre que sur le reste de celui-ci. On obtient une plus grande différence pour  $L = 2 \mu\text{m}$  et  $P = 5 \mu\text{m}$  qui pourrait s'expliquer par le fait qu'il y ait une plus grande disparité entre les largeurs de poutres des différents échantillons obtenus pour cette dimension.

La comparaison intra-échantillon pour les réseaux de période 5  $\mu\text{m}$  est présentée Figure 3.12.

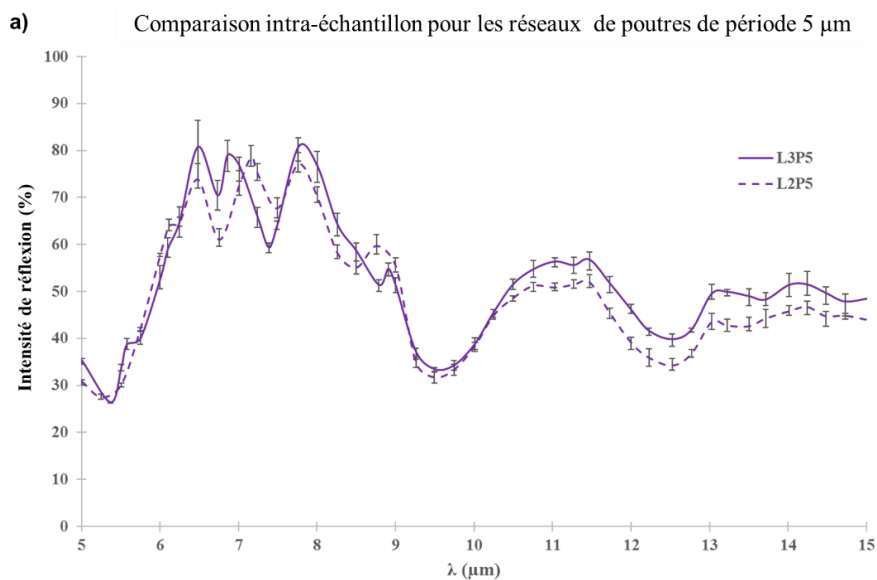


Figure 3.12 : Comparaison intra-échantillon pour les réseaux de poutres de 3  $\mu\text{m}$  de large (—) et de 2  $\mu\text{m}$  de large (--) pour une période de 5  $\mu\text{m}$ .

Les faibles amplitudes des écart-types montrent que les mesures sont très reproductibles pour un réseau et un échantillon donné.

La comparaison inter et intra-échantillon (Figure 3.13 a) et b)) des réseaux de période 10 et 15  $\mu\text{m}$  montre une bonne reproductibilité des échantillons comme le montre la Figure 3.13 a) où les barres d'erreur sont très faibles pour chacun des réseaux. On a également une bonne reproductibilité des mesures pour un échantillon donné illustrée par les barres d'erreur de faible amplitude pour chacun des réseaux en Figure 3.13 b). La reproductibilité est meilleure pour ces réseaux que pour les réseaux de poutres de période 5  $\mu\text{m}$  (Figure 3.12). Les dimensions étant un peu plus grandes, on se trouve moins proche de la limite de résolution de la lithographie optique ce qui rend un peu plus facile l'obtention des réseaux réduisant les écarts de dimensions (L et P) entre les échantillons. Ces mesures ont été réalisées pour chacun des réseaux sur 2 échantillons différents et ont été reproduites quatre fois.

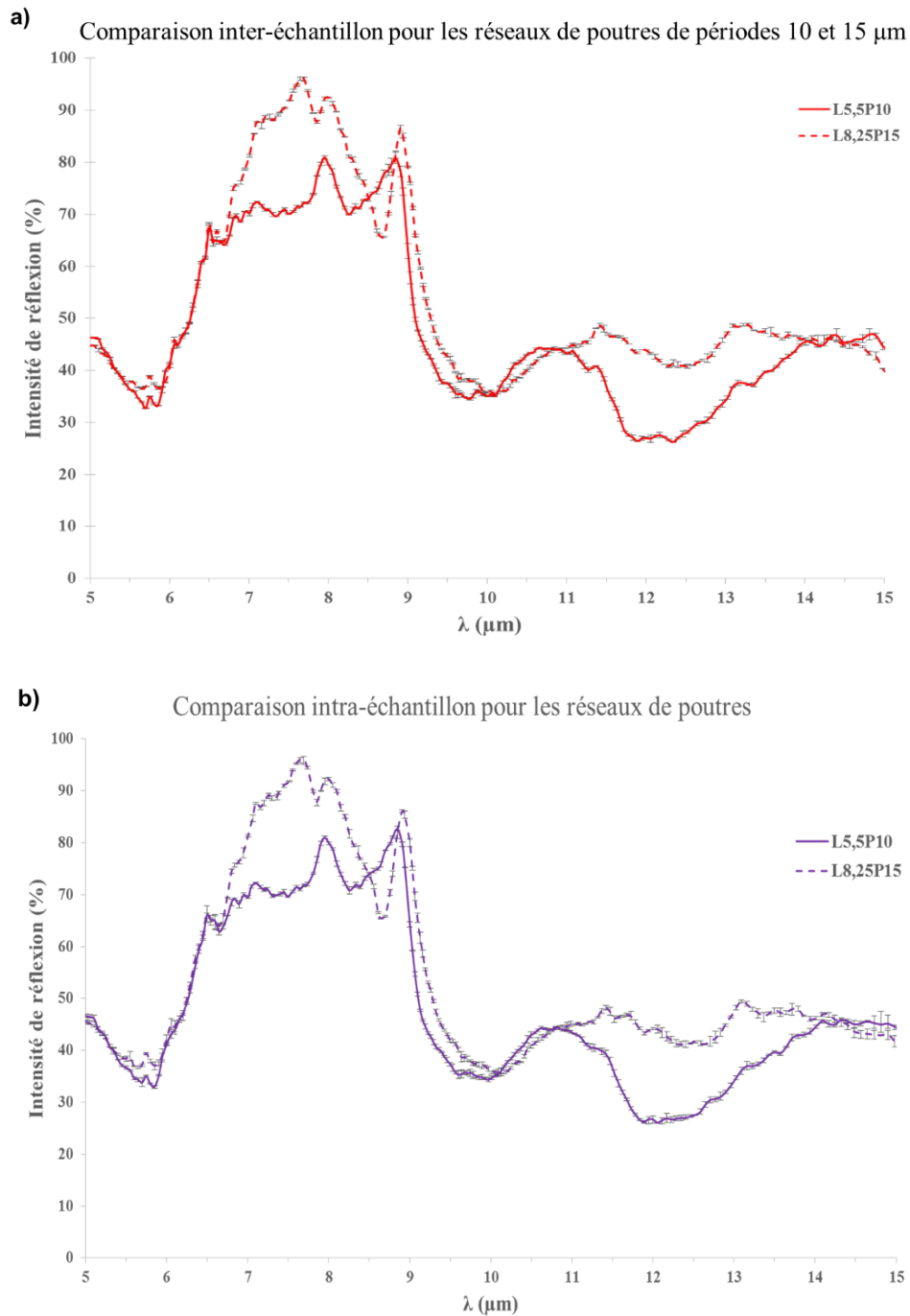


Figure 3.13 : Comparaison inter-échantillon a) et intra-échantillon b) pour un réseau de poutres de 5,5  $\mu\text{m}$  pour une période de 10  $\mu\text{m}$  (—) et de 8,25  $\mu\text{m}$  pour une période de 15  $\mu\text{m}$  (--).

La caractérisation optique de ces réseaux de poutres nous a permis de valider le protocole expérimental de mesure FT-IR avec une bonne reproductibilité et montre également la robustesse du procédé de fabrication des réseaux de poutres. On peut constater que pour une période de réseau fixe, une variation de la largeur de la poutre autour  $\frac{1}{2}P \pm 10\%$  n'a que peu d'effet sur les propriétés de réflexion du réseau (Figure 2.12). En revanche, une augmentation franche de la période pour un facteur de remplissage fixe engendre une variation de l'intensité de réflexion (Figure 2.13).

### III.3.3 Comparaison avec la simulation

Des calculs FDTD ont été réalisés en utilisant comme paramètres structuraux les dimensions réelles des réseaux de poutres obtenus en expérimental et mesurées à partir des images MEB. Ces résultats ont été comparés avec les mesures FT-IR obtenues expérimentalement.

Pour les structures poutres, nous avons comparé les résultats expérimentaux avec les calculs FDTD réalisés avec les dimensions exactes des poutres et en tenant compte du SiO<sub>2</sub> et de son absorption sur la gamme [5-15 μm], les structures expérimentales sans SiO<sub>2</sub> n'ayant pu être obtenues. Les résultats obtenus sont présentés Figure 3.14 et 3.15.

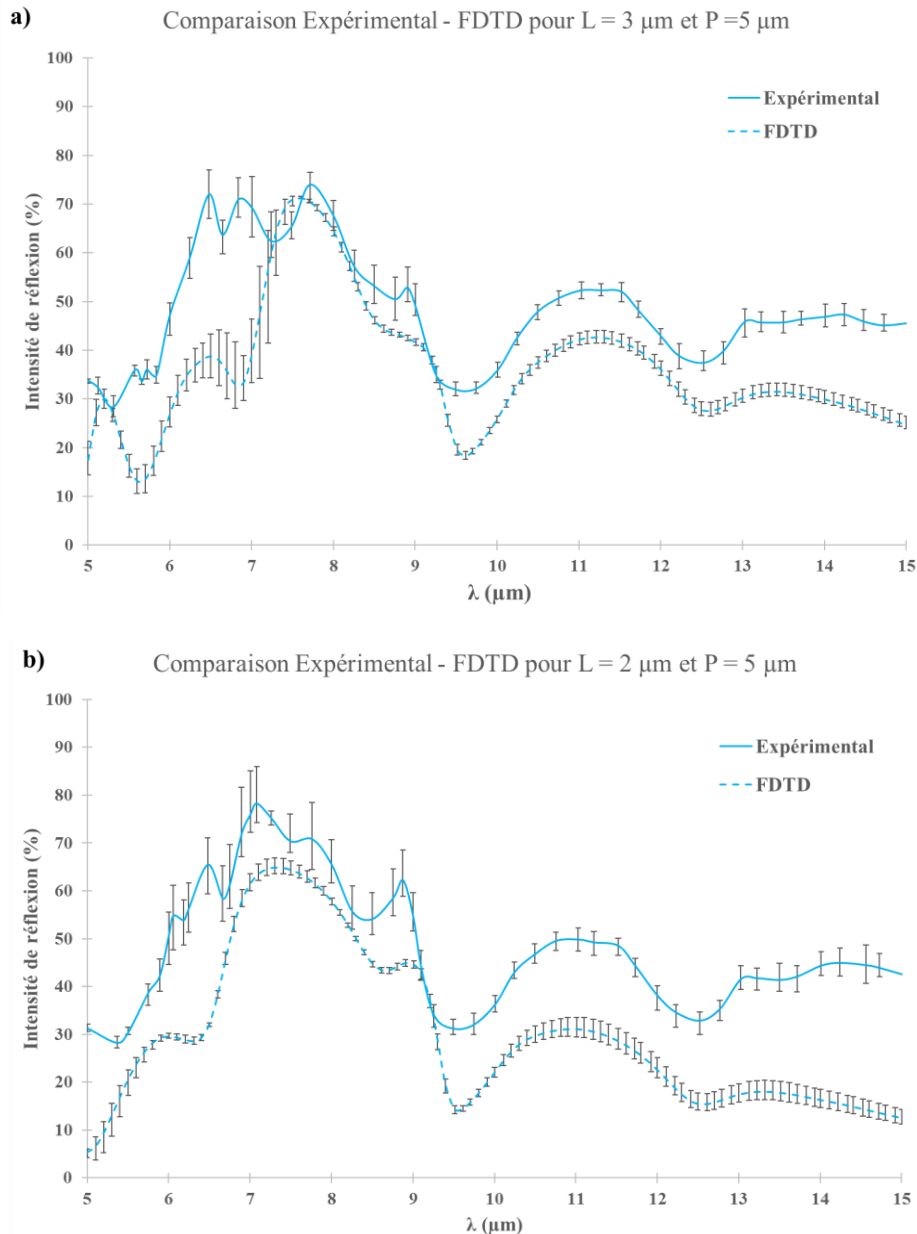


Figure 3.14 : Comparaison entre spectres de réflexion FT-IR expérimentaux (—) et spectres de réflexion obtenus par FDTD (---) pour les réseaux de poutres de largeur 3 μm a) et 2 μm b) pour une période de 5 μm.

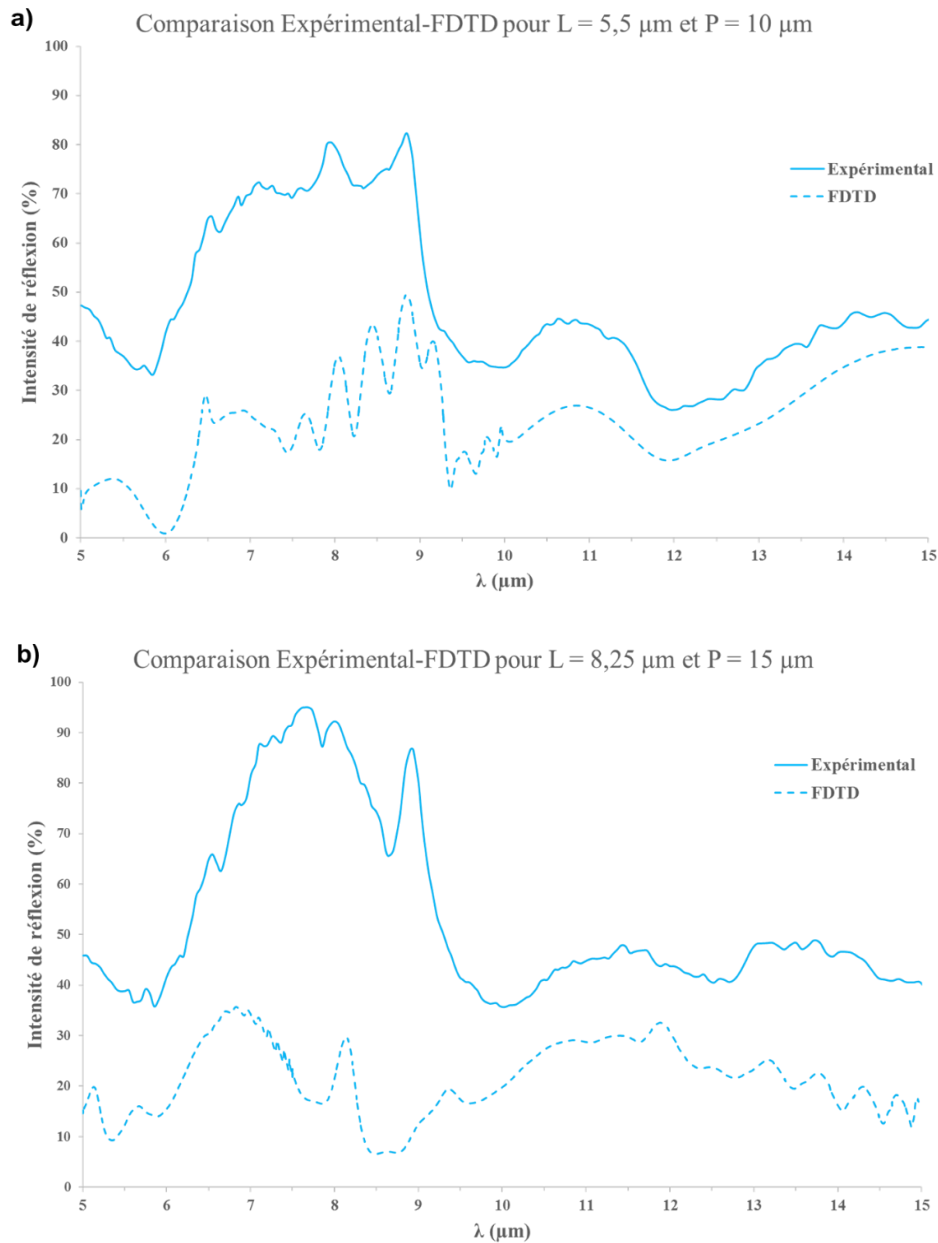


Figure 3.15 : Comparaison entre spectres de réflexion FT-IR expérimentaux (—) et spectres de réflexion obtenus par FDTD (---) pour les réseaux de poutres de largeur 5,5  $\mu\text{m}$  pour une période de 10  $\mu\text{m}$  a) et pour les réseaux de poutres de largeur 8,25  $\mu\text{m}$  pour une période de 15  $\mu\text{m}$  b).

On observe très clairement un fort décalage en intensité de l'ordre de 25 à 60 % selon les réseaux. La ligne de base du spectre calculé par FDTD est bien plus basse que celle du spectre mesuré par FT-IR sur l'ensemble de la gamme spectrale étudiée. En revanche, on obtient les mêmes allures de spectres avec les mêmes bandes de réflexion et un petit décalage en longueur d'onde.

On notera un léger décalage vers la gauche des résultats expérimentaux par rapport aux résultats FDTD pour le réseau de poutres de 5,5  $\mu\text{m}$  de large et de période de 10  $\mu\text{m}$  (Figure 3.15 a)). A l'inverse, on observe un décalage vers la droite et plus important du spectre expérimental par rapport au spectre FDTD pour le réseau de poutres de 8,25  $\mu\text{m}$  de large et de période de 15  $\mu\text{m}$  (Figure 3.15b)).

Différentes hypothèses peuvent être avancées pour expliquer ces différences d'intensité observées : 1) elles peuvent être dues au fait que les simulations sont réalisées dans un cas idéal où les poutres ont des flancs bien verticaux, qu'elles ont toutes exactement la même largeur, ce qui n'est pas forcément le cas



en expérimental ou 2) que les paramètres utilisés pour modéliser l'absorption du SiO<sub>2</sub> rendent compte d'une absorption plus élevée que celle réellement effective dans les structures expérimentales.

Les caractérisations au MEB et au profilomètre optique ont révélées un profil de poutres légèrement conique. Mais l'étude de l'effet conique des poutres sur les propriétés de réflexion des réseaux réalisées par FDTD a montré que celui-ci n'avait que peu d'impact sur la réflexion ce qui infirme la première hypothèse.

Nous avons fait une comparaison entre le spectre de réflexion expérimental d'une couche plane de SiO<sub>2</sub> déposée sur un substrat de silicium et celui obtenu par calcul FDTD pour la même épaisseur de SiO<sub>2</sub> que celle déposée par voie thermique. Comme pour les réseaux, il y a une différence d'intensité entre spectre expérimental et spectre théorique comme le montre la Figure 3.16 a). Cette différence est de l'ordre de 25 % environ aussi bien pour la couche plane que pour les réseaux. Les propriétés diélectriques du SiO<sub>2</sub> peuvent fortement varier en fonction du mode de dépôt et de ses paramètres. Nous avons modifié la valeur de la partie réelle de l'indice de réfraction du SiO<sub>2</sub> dans le code FDTD. Ceci a permis de faire correspondre spectre expérimental et FDTD entre 8 μm et 9,5 μm mais ne permet pas d'obtenir une bonne corrélation sur l'ensemble du spectre (Figure 3.16 b)). Il est donc nécessaire, pour pouvoir avoir une simulation plus juste, d'utiliser dans le modèle de Lorentz-Drude les parties réelle et imaginaire de l'indice de réfraction du SiO<sub>2</sub> utilisé pour la fabrication des réseaux et non celles reprises dans la littérature.

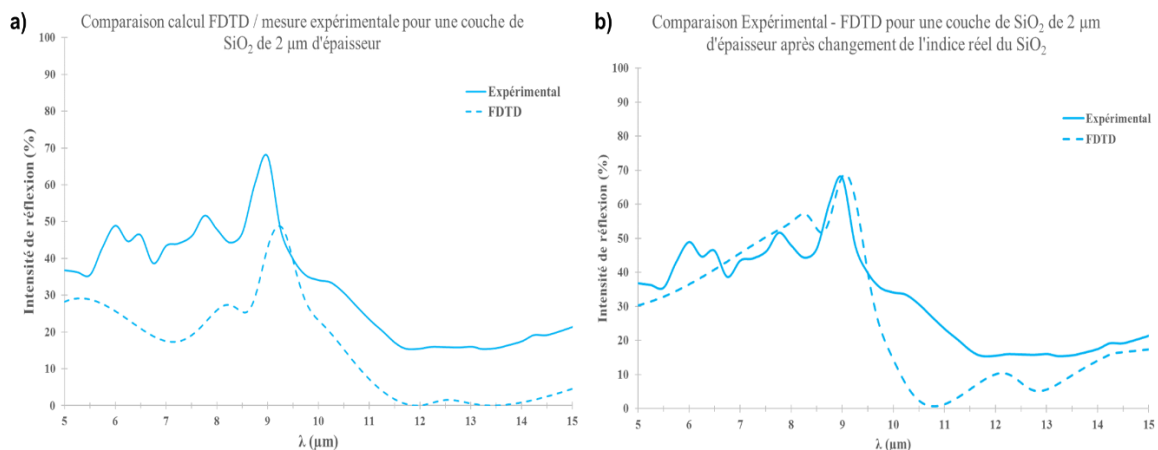


Figure 3.16 : Comparaison entre spectre expérimental et spectre FDTD pour une couche de 2 μm de SiO<sub>2</sub> plane déposée sur substrat de silicium avant a) et après b) correction de la partie réelle de l'indice de réfraction du SiO<sub>2</sub>.

Les facteurs d'efficacité des réseaux obtenus expérimentalement ont été calculés et comparés avec ceux calculés par la méthode FDTD sont présentés Figure 3.17. Cela nous permet également de déterminer lequel des réseaux fabriqués possède le meilleur facteur efficacité sur la gamme spectrale étudiée [5-15 μm].

Cette figure montre que plus les dimensions du réseau augmentent, plus son facteur d'efficacité augmente. On a une différence d'efficacité d'environ 5% entre un réseau de période 5 μm et un réseau de période 15 μm. Le facteur d'efficacité le plus élevé est obtenu pour un réseau de poutres de 8,25 μm avec une période de 15 μm ; ce qui est accord avec les spectres présentés Figure 3.11 puisque c'est le réseau qui présente une intensité de réflexion nettement plus forte que les autres réseaux entre 6,5 et 10 μm et une intensité quasi équivalente au réseau le plus réfléchissant entre 10 et 15 μm (ici L3P5).

Facteurs d'efficacité expérimentaux des réseaux de poutres fabriqués

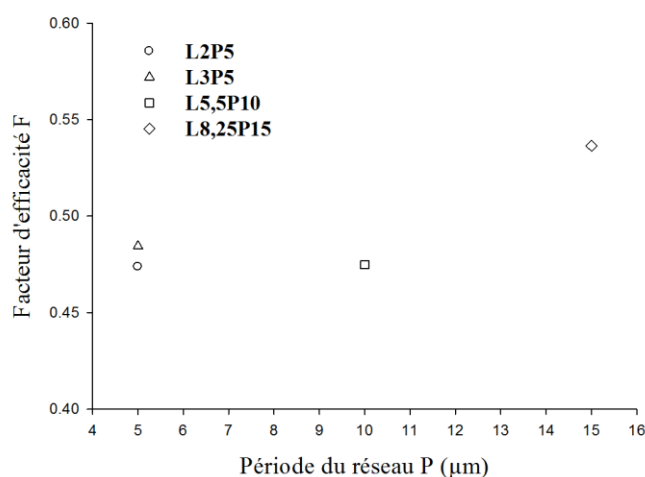


Figure 3.17 : Facteurs d'efficacité calculés expérimentalement des réseaux de poutres fabriqués.

Cette étude sur les réseaux de poutres nous a permis de montrer qu'il était possible de réaliser des réseaux de poutres réguliers de différentes dimensions et sur de grande surface en comparaison de la largeur de poutre et de la période de choisies (quelques micromètres pour une surface structurée de  $5,29 \text{ cm}^2$ ). Ce travail a mis en évidence que la période du réseau et son facteur de remplissage (correspondant au rapport de la largeur de la poutre sur la période et représentant la portion de PolySi par rapport à l'air) ont une influence sur la longueur d'onde et l'intensité des pics de réflexion respectivement.

Les écarts d'intensités observés entre les spectres expérimentaux et FDTD ont pu être justifiés par une surévaluation de l'absorption du  $\text{SiO}_2$  via les coefficients du modèle de Lorentz-Drude utilisé dans le code FDTD. Ceci met en avant la nécessité de connaître les caractéristiques diélectriques (partie réelle et imaginaire de l'indice de réfraction) du  $\text{SiO}_2$  utilisé pour la fabrication des réseaux pour obtenir une bonne corrélation entre les spectres FT-IR expérimentaux et les spectres simulés par FDTD.

Nous avons vu au début de ce chapitre qu'un second type de réseau périodique type cristal photonique 2D suscite un intérêt en raison de ses propriétés optiques dans le MIR, c'est le réseau périodique de trous d'air dans une couche semi-conductrice. Nous avons donc également conçu expérimentalement des réseaux périodiques triangulaires de trous d'air formés dans une couche de silicium polycristallin (PolySi) de même épaisseur que pour les réseaux de poutres.

### III.4 Réseau triangulaire de trous

#### III.4.1 Topographie

Comme pour les structures poutres, les réseaux triangulaires de trous sont caractérisés par MEB, profilomètre optique et AFM. Les résultats sont présentés ci-dessous en commençant par la Figure 3.19 qui représente les images MEB réalisées après structuration du PolySi par gravure ionique réactive.

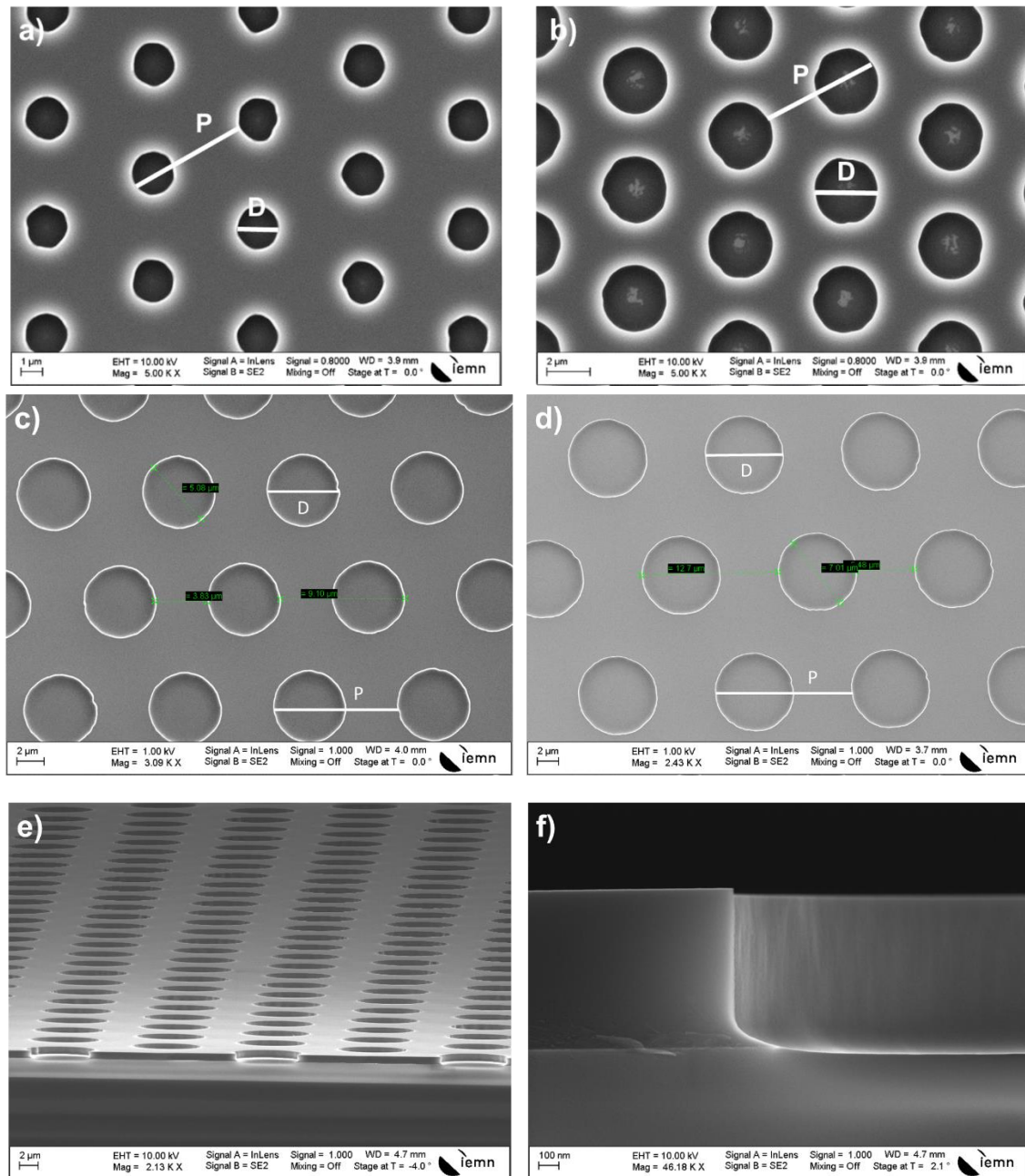


Figure 3.19: Images MEB des réseaux de trous obtenus : trous de 2 μm de diamètre a) et trous de 3 μm de diamètre b) pour une période de 5 μm, trous de diamètre 5 μm pour une période de 9 μm c) et trous de diamètre 7 μm pour une période de 12,6 μm d) (D = diamètre, P = période). Vue en coupe inclinée de 4° e) et vue sur la tranche f) de d).

Pour les réseaux de trous de période 5 μm (Figure 70 a) et b)), on obtient des trous circulaires et assez bien définis dans l'ensemble.

Pour les réseaux de périodes 9 μm et 12,6 μm, on obtient un réseau régulier, sans défaut avec des trous bien circulaires également. Le réseau obtenu est bien un réseau triangulaire (Figure 3.19 c) à e)). La vue sur la tranche nous permet de voir que l'on a bien atteint le SiO<sub>2</sub> et que les flancs des trous formés sont bien droits malgré un petit arrondi au fond (Figure 3.19 f)).

L'ensemble des échantillons réalisés ont été caractérisés et mesurés et les mesures obtenues sont regroupées dans le tableau 3.12. Les échantillons sont nommés de la manière suivante DxPy, avec x et y représentant respectivement le diamètre des trous et la période du réseau.

Nombre d'échantillons mesurés	D2P5 (Figure 3.17 a))		D3P5 (Figure 3.17 b))	
	Diamètre D	Période P	Diamètre D	Période P
4	1,85 $\mu\text{m} \pm 0,2 \mu\text{m}$	4,99 $\mu\text{m} \pm 0,15 \mu\text{m}$	2,91 $\mu\text{m} \pm 0,15 \mu\text{m}$	5,01 $\mu\text{m} \pm 0,17 \mu\text{m}$
Nombre d'échantillons mesurés	D5P9 (Figure 3.17 c))		D7P12,6 (Figure 3.17 d))	
	Diamètre D	Période P	Diamètre D	Période P
4	5,08 $\mu\text{m} \pm 0,03 \mu\text{m}$	9,12 $\mu\text{m} \pm 0,04 \mu\text{m}$	7,01 $\mu\text{m} \pm 0,1 \mu\text{m}$	12,7 $\mu\text{m} \pm 0,1 \mu\text{m}$

Tableau 3.12 : Dimensions moyennes obtenues pour les différents réseaux de trous fabriqués.

Pour les réseaux de période 5  $\mu\text{m}$ , les diamètres des trous sont un peu plus petits que ceux du masque pour les mêmes raisons que celles évoquées pour les poutres, c'est-à-dire la gravure du chrome, les phénomènes de diffraction qui se produisent à cause de l'exposition UV au contact sous vide et le phénomène de sous gravure se produisant lors de la gravure du PolySi.

Pour les réseaux de périodes de 9  $\mu\text{m}$  et 12,6  $\mu\text{m}$ , les dimensions des réseaux obtenus sont identiques à celles du masque et il y a très peu d'écart de mesure entre les échantillons fabriqués. Une mesure sur la tranche (Figure 3.19 f)) nous permet de voir que l'épaisseur réelle de PolySi est de 780 nm environ.

Les réseaux de période 5  $\mu\text{m}$  ont été caractérisés au profilomètre optique (Figure 3.20) et les réseaux de périodes 9  $\mu\text{m}$  et 12,6  $\mu\text{m}$  par AFM (Figure 3.21) afin de confirmer les dimensions relevées à l'aide des images MEB et surtout de visualiser leur topographie de surface, l'aspect intérieur et la profondeur des trous.

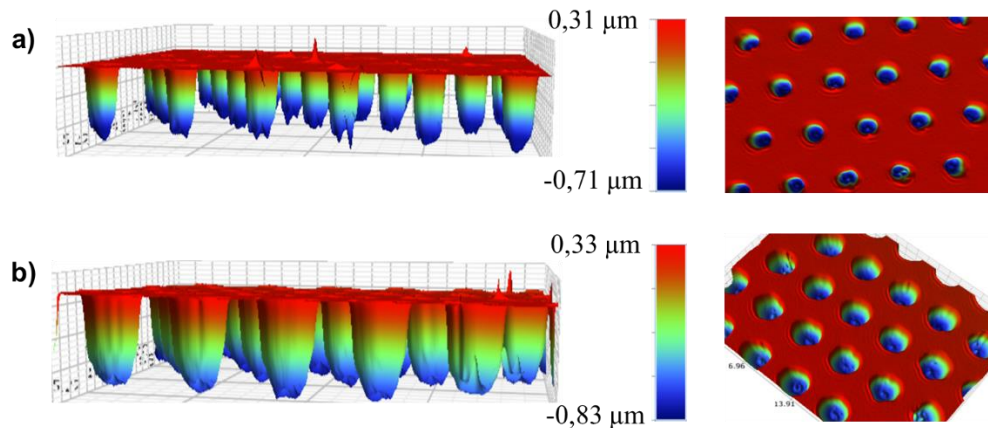


Figure 3.20 : Topographie des réseaux triangulaires de trous mesurée au profilomètre optique : Trous de 2  $\mu\text{m}$  de diamètre a) et trous de 3  $\mu\text{m}$  b). Vue du dessus (à droite).

On constate que le fond des trous n'est pas tout à fait plat pour les mêmes raisons que celles citées pour les poutres mais cet effet est plus prononcé pour les réseaux de trous. Néanmoins ces résultats confirment également que, comme pour les réseaux de poutres, les paramètres de gravure utilisés permettent de réaliser une gravure plutôt physique qu'une gravure chimique. Il y a plus de rugosités à la surface des réseaux de trous même si celle-ci reste majoritairement plane.

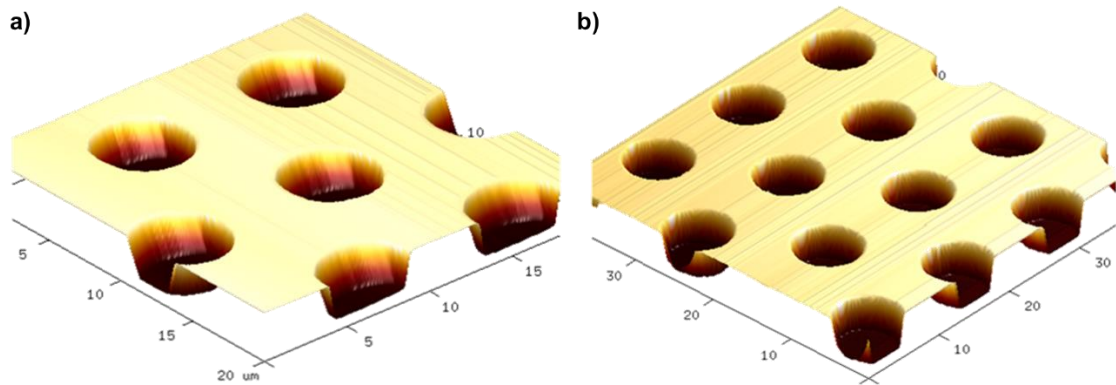


Figure 3.21 : Topographie des réseaux triangulaires de trous obtenus : Trous de 5  $\mu\text{m}$  de diamètre avec une période de 9  $\mu\text{m}$  a) et trous de 7  $\mu\text{m}$  avec une période de 12,6  $\mu\text{m}$  b).

Les images AFM 3D (Figure 3.21) montrent des réseaux ayant une surface présentant une rugosité très faible (non calculée ici). L'espace entre chaque trou est régulier. Le fond des trous ne présente pas d'aspérités et les trous sont bien circulaires. Ceci confirme les observations faites au MEB. Les parois des trous ne sont que très légèrement inclinées mais ceci peut être dû en grande partie à la pointe qui ne suit pas exactement la topographie du réseau en profondeur près des flancs des trous formés.

Le diamètre moyen des trous, la période moyenne du réseau ainsi que la profondeur moyenne des trous mesurés sont récapitulés dans les tableaux 3.13 et 3.14 pour les mesures par profilométrie et par AFM respectivement.

Nombre d'échantillons mesurés	D2P5 (Figure 3.18 a))		D3P5 (Figure 3.18 b))	
	Diamètre D	Période P	Diamètre D	Période P
3	1,92 $\mu\text{m} \pm 0,2\mu\text{m}$	5,04 $\mu\text{m} \pm 0,04\mu\text{m}$	3,08 $\mu\text{m} \pm 0,08 \mu\text{m}$	5,02 $\mu\text{m} \pm 0,02 \mu\text{m}$
	Profondeur des ouvertures		Profondeur des ouvertures	
	669 nm $\pm 10$ nm		692 nm $\pm 20$ nm	

Tableau 3.13 : Récapitulatif des valeurs moyennes des diamètres, des périodes ainsi que des profondeurs des ouvertures des réseaux de trous de période 5  $\mu\text{m}$  mesurés par profilométrie optique.

D5P9 (Figure 3.19 a))			D7P12,6 (Figure 3.19 b))		
Diamètre D	Période P	Épaisseur e	Diamètre D	Période P	Épaisseur e
4,97 $\mu\text{m}$	9,07 $\mu\text{m}$	932,20 nm	7,06 $\mu\text{m}$	12,65 $\mu\text{m}$	786,40 nm

Tableau 3.14 : Récapitulatif des valeurs moyennes des diamètres, des périodes ainsi que des profondeurs des ouvertures des réseaux de trous de périodes 9  $\mu\text{m}$  et 12,6  $\mu\text{m}$  mesurés par AFM.

Pour les réseaux de trous de période 5  $\mu\text{m}$ , on retrouve approximativement les mêmes dimensions que celles mesurées au MEB. Les mesures des profondeurs indiquent que l'on a bien gravé tout le PolySi (et même que l'on a commencé à graver légèrement le  $\text{SiO}_2$ ).

Pour les réseaux de trous de périodes 9  $\mu\text{m}$  et 12,6  $\mu\text{m}$ , les mesures par AFM sont en accord avec celles mesurées au MEB. Les mesures d'épaisseurs montrent que l'on a bien gravé tout le PolySi et que l'on a atteint le  $\text{SiO}_2$  (confirmer avec les vues sur la tranche par MEB également).

La gravure du  $\text{SiO}_2$  ayant permis l'obtention de réseaux de trous autosupportés, ceux-ci ont également été caractérisés par MEB et sont présentées en Figure 3.22.

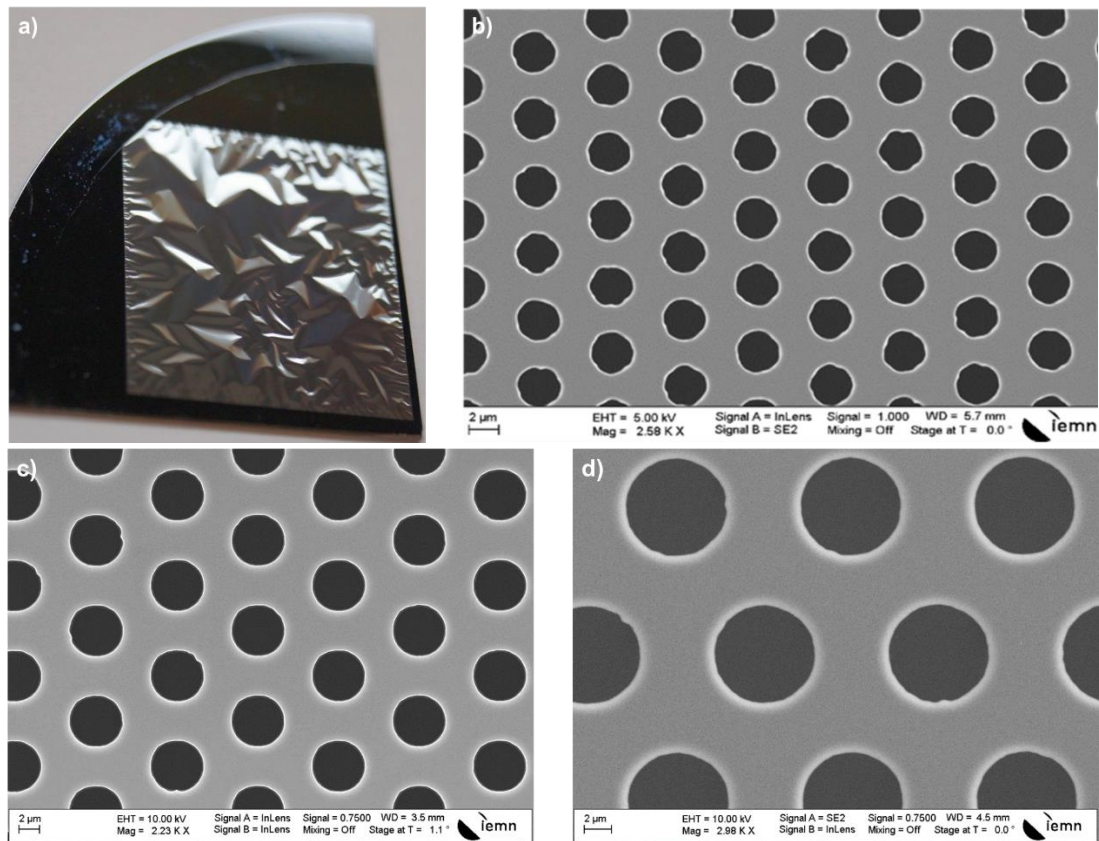


Figure 3.22 : Images MEB des réseaux autosupportés après gravure du  $\text{SiO}_2$  au HF vapeur : vue macroscopique a), réseau de trous de diamètre  $2\ \mu\text{m}$  avec une période de  $5\ \mu\text{m}$  b), réseau de trous de  $5\ \mu\text{m}$  avec une période  $9\ \mu\text{m}$  c) et réseau de trous de  $7\ \mu\text{m}$  avec une période de  $12,6\ \mu\text{m}$  d).

A l'échelle macroscopique (Figure 3.22 a)), nous observons une perte de la planéité de surface du réseau. Cette perte de planéité est due à la relaxation des contraintes mécaniques intrinsèques à la couche de PolySi imposées lors du dépôt. Néanmoins, à l'échelle microscopique, la géométrie du réseau de trous est conservée quelles que soient ses dimensions (Figure 3.22 b) à d)).

### III.4.2 Propriété de réflectivité dans l'IR

La méthode de mesure est identique à celle utilisée pour les réseaux de poutres. Les spectres FT-IR en réflexion en fonction de la longueur d'onde sur la gamme de longueur d'onde [ $5\text{-}15\ \mu\text{m}$ ] obtenus pour chaque réseau sont présentés à la Figure 3.22. Les figures 3.23 à 3.26 correspondent aux spectres FT-IR des réseaux de trous PolySi/ $\text{SiO}_2$ /Si et les figures 3.27 et 3.28 aux spectres FT-IR des réseaux de trous autosupportés PolySi/Air/Si.

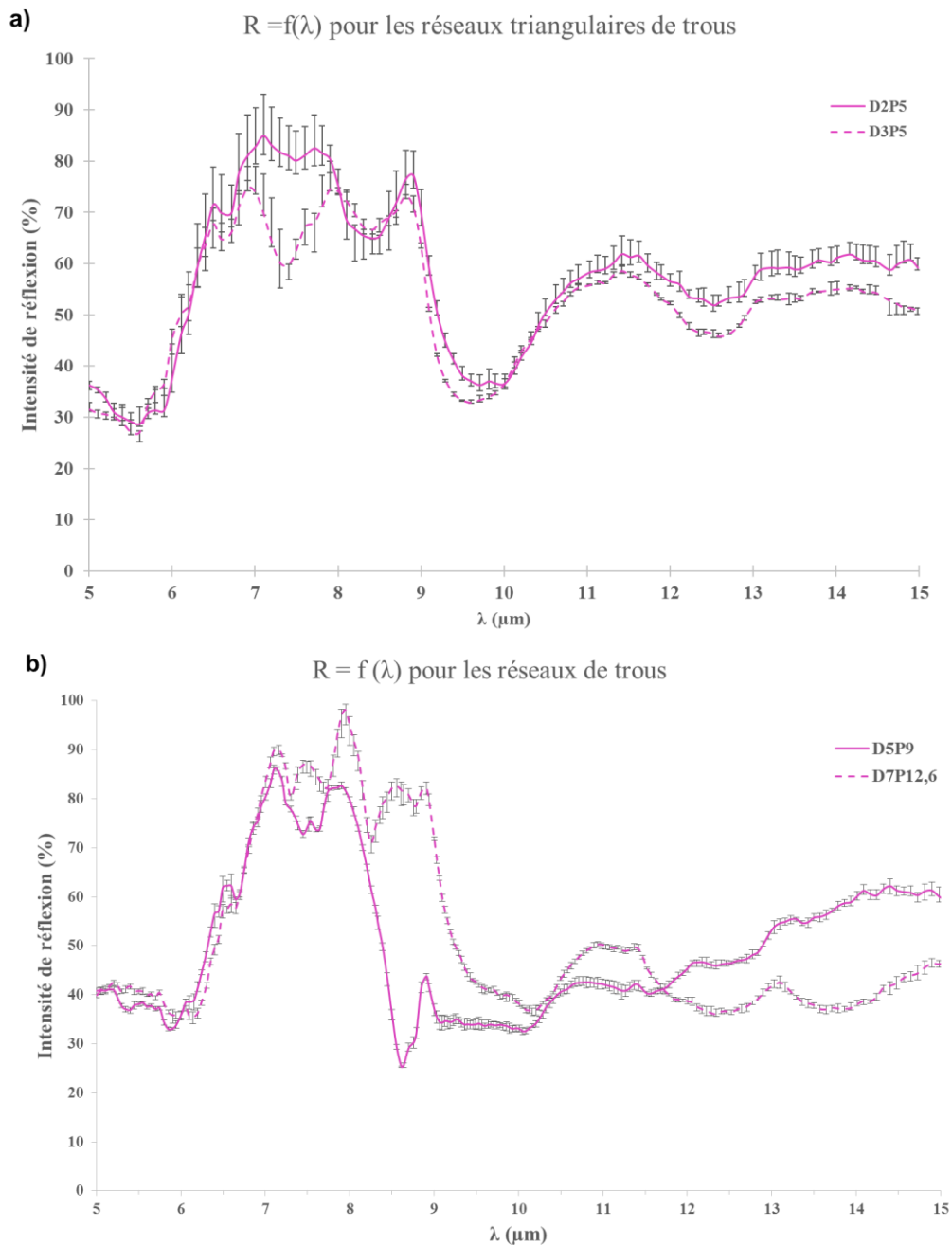


Figure 3.23 : Spectres infrarouge  $R = f(\lambda)$  des réseaux de trous obtenus : trous de 2  $\mu\text{m}$  de diamètre (—) et trous de 3  $\mu\text{m}$  de diamètre (---) pour une période de 5  $\mu\text{m}$  a) et trous de diamètre 5  $\mu\text{m}$  pour une période de 9  $\mu\text{m}$  (—) et trous de diamètre 7  $\mu\text{m}$  pour une période de 12,6  $\mu\text{m}$  (---) b).

Pour les réseaux de période 5  $\mu\text{m}$  (Figure 3.23 a)), les allures des spectres sont similaires sur la quasi-totalité du spectre sauf entre 6,5 et 8  $\mu\text{m}$ . Entre 9 et 15  $\mu\text{m}$ , l'allure est exactement la même et seule l'intensité de réflexion est un peu plus basse pour des diamètres de trous de 3  $\mu\text{m}$ . Le diamètre des trous semble avoir une influence sur le petit intervalle de longueurs d'onde allant de 6,5 à 8  $\mu\text{m}$  uniquement. Comme pour les réseaux de poutres, on retrouve les chutes de réflexion à 10 et 12,5  $\mu\text{m}$  dues à la couche de  $\text{SiO}_2$ . Les barres d'erreurs de faible amplitude pour les intensités mesurées entre 5 et 6  $\mu\text{m}$  et entre 9 et 15  $\mu\text{m}$  indiquent peu de divergence entre les échantillons. L'amplitude des barres d'erreurs plus importante entre 6,5 et 9  $\mu\text{m}$  peut indiquer que la réflexion est plus sensible aux dimensions du réseau dans cet intervalle que sur le reste du spectre ce qui est en accord avec le constat évoqué juste au-dessus.

Pour les réseaux de périodes 9  $\mu\text{m}$  et 12,6  $\mu\text{m}$  (Figure 3.23 b)), on obtient des spectres bien différents entre les deux réseaux. Les deux spectres sont assez similaires en termes d'allures et d'intensités entre 5 et 8,2  $\mu\text{m}$ , avec une intensité plus élevée pour le réseau de période 12,6  $\mu\text{m}$  entre 7 et 8,2  $\mu\text{m}$ . Entre 8,2 et 9  $\mu\text{m}$ , on observe une forte chute de la réflexion pour le réseau de période 9  $\mu\text{m}$  tandis que l'intensité de réflexion reste élevée pour celui de période 12,6  $\mu\text{m}$ . Entre 9 et 11,7  $\mu\text{m}$ , la réflexion diminue pour les deux réseaux jusqu'à atteindre une valeur commune à  $\lambda = 11,7 \mu\text{m}$ . Au-delà de 11,7  $\mu\text{m}$ , la tendance s'inverse, la réflexion est plus intense pour le réseau de période 10  $\mu\text{m}$  que pour celui de 12,6  $\mu\text{m}$ . Les chutes de réflexion à 10 et 11,7  $\mu\text{m}$  sont toujours dues à la présence du  $\text{SiO}_2$  comme pour les réseaux de trous (et de poutres) précédents.

On peut dire que l'effet des dimensions du réseau sur sa réponse en réflexion se fait principalement, pour ne pas dire seulement, sur l'intervalle de longueurs d'onde [7-9,5  $\mu\text{m}$ ]. Les deux réseaux ayant le même facteur de remplissage (72%), c'est donc bien le changement de la période du réseau qui influe ici sur sa réponse optique.

La comparaison intra-échantillon pour les réseaux de période 5  $\mu\text{m}$  (Figure 3.24) montre des mesures assez reproductibles sur l'ensemble du spectre bien que les différences entre les mesures soient plus importantes que pour les réseaux de poutres. Les écart-types d'amplitudes quasi identiques pour l'ensemble des spectres peuvent indiquer que ces différences d'intensités ne sont peut-être pas dues aux échantillons en eux-mêmes mais aux conditions extérieures (notamment la température et le taux d'humidité de la pièce où se trouve le banc de mesure) lors de la mesure.

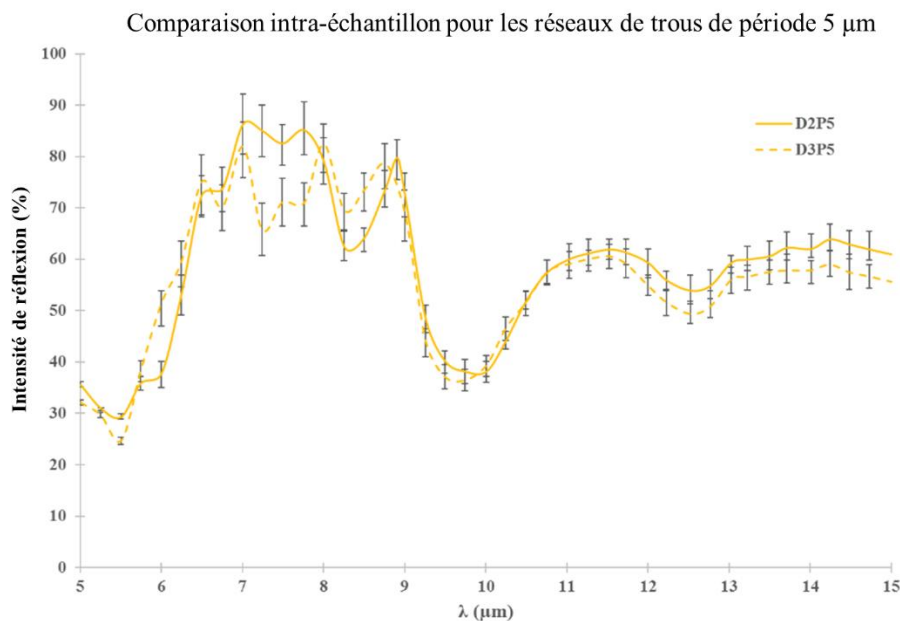


Figure 3.24 : Comparaison intra-échantillon des réseaux triangulaires de trous de diamètres 2  $\mu\text{m}$  (—) et 3  $\mu\text{m}$  (--) pour une période de 5  $\mu\text{m}$ .

La comparaison inter et intra-échantillon des différents réseaux obtenus (Figure 3.25) montre, par les barres d'erreur de très faible amplitude, que les mesures FT-IR sont très reproductibles sur plusieurs séries, ce qui traduit un protocole de mesure robuste, et une bonne reproductibilité des échantillons fabriqués. La comparaison inter-échantillons (Figure 3.25 a)) a été réalisée sur quatre échantillons pour chaque réseau fabriqué et les mesures ont été reproduites trois fois sur chaque échantillon. Pour la comparaison intra-échantillon, le spectre d'un seul échantillon par réseau est présenté ici (Figure 3.25 b)).



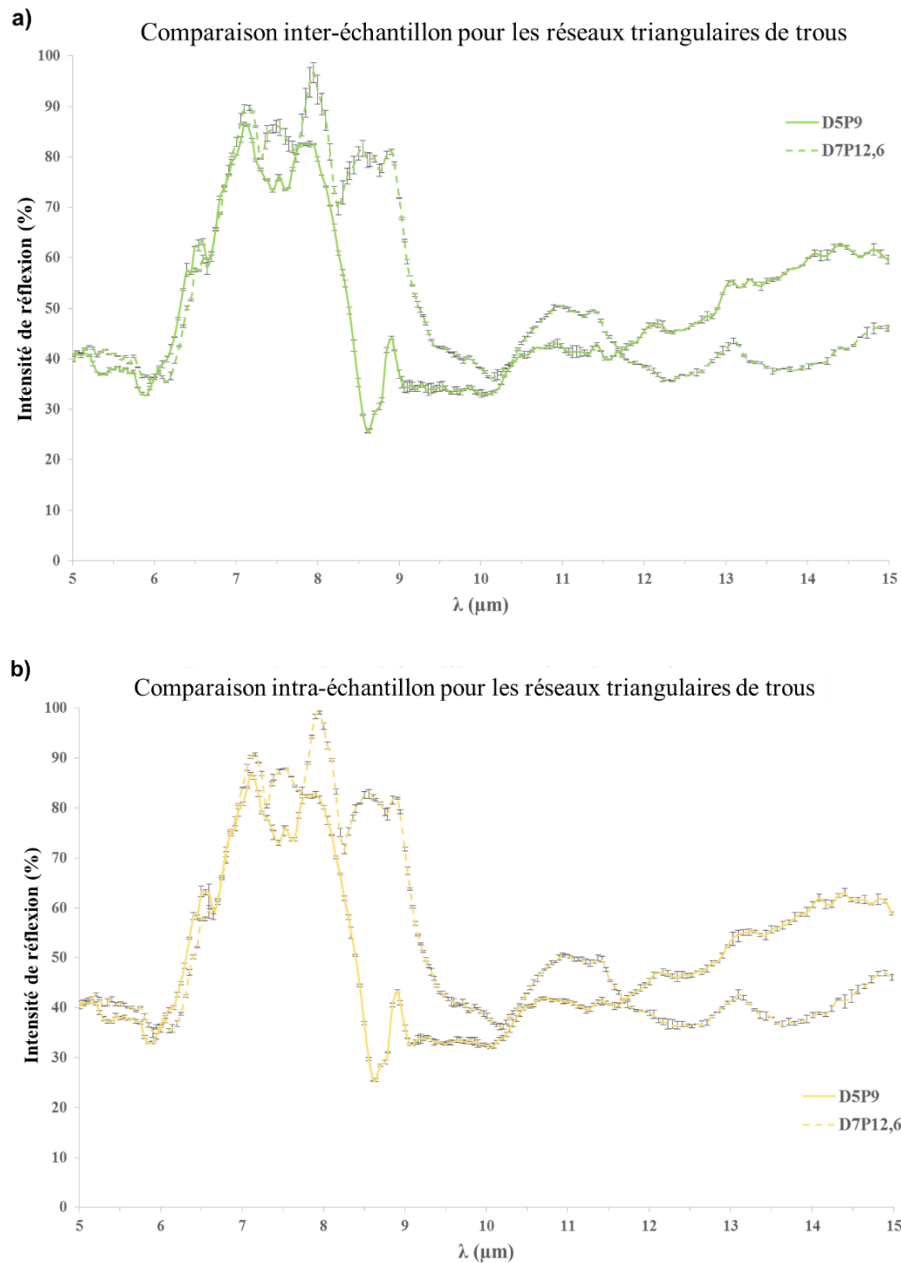


Figure 3.25 : Comparaison inter-échantillon a) et intra-échantillon b) pour des réseaux triangulaires de trous de 5  $\mu\text{m}$  pour une période de 9  $\mu\text{m}$  (—) et de 7  $\mu\text{m}$  pour une période de 12,6  $\mu\text{m}$  (--).

Afin de déterminer si l'un des deux réseaux périodiques (poutres ou trous) possède de meilleures propriétés de réflexion sur la gamme spectrale [5-15  $\mu\text{m}$ ] que l'autre, une comparaison entre réseaux de poutres et réseaux triangulaires de trous a été réalisée pour tous les échantillons caractérisés, la Figure 3.26 représente les spectres moyennés pour chaque largeur de poutre et pour chaque diamètre de trous.

Comparaison entre réseaux de poutres et de trous pour une période de 5  $\mu\text{m}$

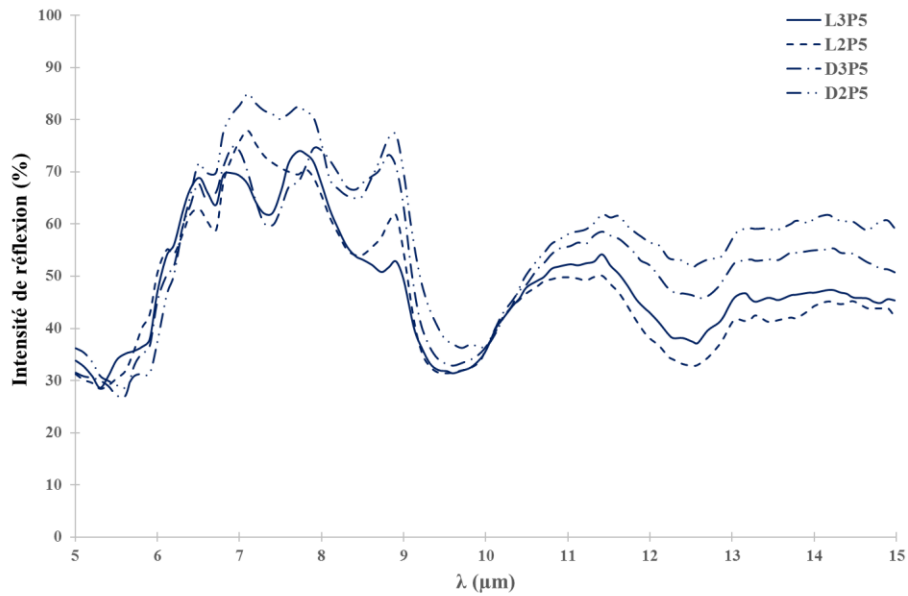
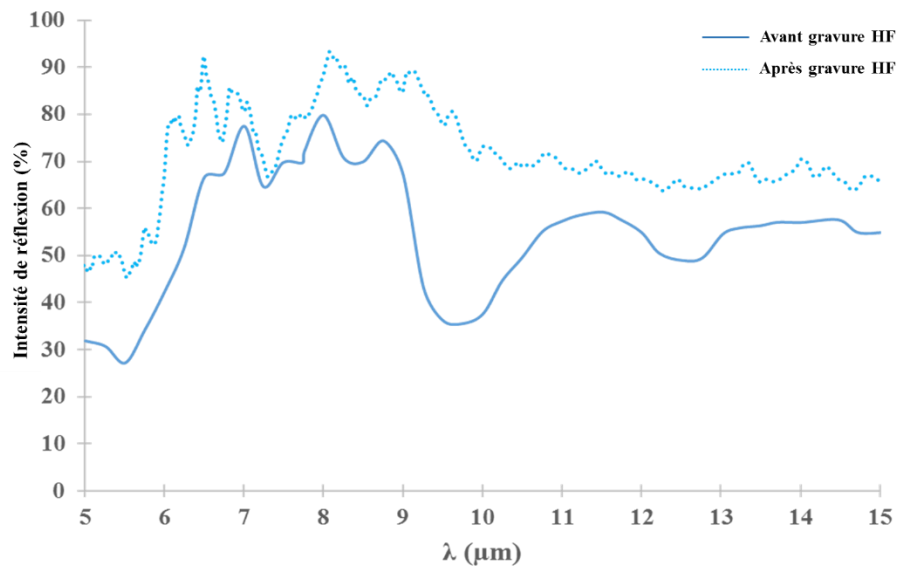


Figure 3.26 : Comparaison des propriétés de réflexion des réseaux de poutres et des réseaux de trous : réseau de poutres de 3  $\mu\text{m}$  (—) et de 2  $\mu\text{m}$  (--) et réseau de trous de 3  $\mu\text{m}$  (-·-) et 2  $\mu\text{m}$  (-··) pour une période de réseau de 5  $\mu\text{m}$ .

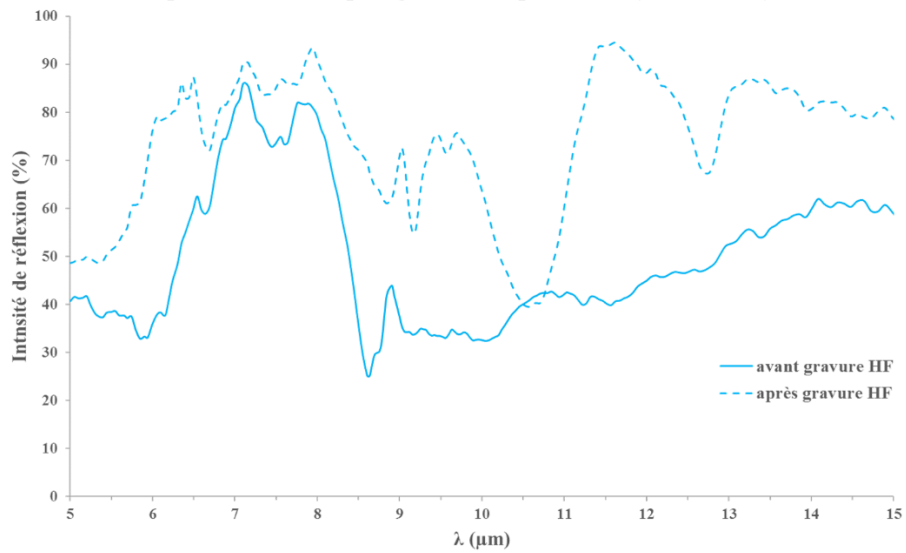
Globalement, les allures de spectres sont tout à fait identiques sur l'intervalle [9-15  $\mu\text{m}$ ] pour les deux types de réseaux, avec cependant des intensités plus élevées pour les réseaux triangulaires de trous. La majeure partie des différences entre les réseaux de poutres et de trous est observée sur l'intervalle [6,5-9  $\mu\text{m}$ ] où l'on constate des différences dans la forme des pics et dans les intensités de réflexion mesurées. Sur cet intervalle, les intensités de réflexion des réseaux trous sont majoritairement plus élevées que celle pour les structures poutres (sauf pour  $\lambda = 7,5 \mu\text{m}$ ). On retrouve la même tendance pour les trous et pour les poutres. Plus la proportion de PolySi est importante, plus la réflexion est grande. Pour des réseaux de poutres et de trous de mêmes dimensions (largeur, diamètre et période), les intensités de réflexion sont en moyenne supérieures pour les réseaux de trous sur la gamme spectrale étudiée. Il y a une différence moyenne de 4,5 % entre les spectres D3P5 et L3P5 et de 10% entre D2P5 et L2P5. Aux vues de ces résultats, les réseaux triangulaires de trous semblent plus intéressants que les réseaux de poutres pour l'objectif visé.

Les réseaux de trous autosupportés ont également été caractérisés par spectroscopie FT-IR et les spectres obtenus sont présentés Figure 3.27.

a)  $R = f(\lambda)$  pour un réseau triangulaire de trous de période de  $5 \mu\text{m}$  avec et sans  $\text{SiO}_2$



b) Comparaison avant / après gravure HF pour  $D = 5 \mu\text{m}$  et  $P = 9 \mu\text{m}$



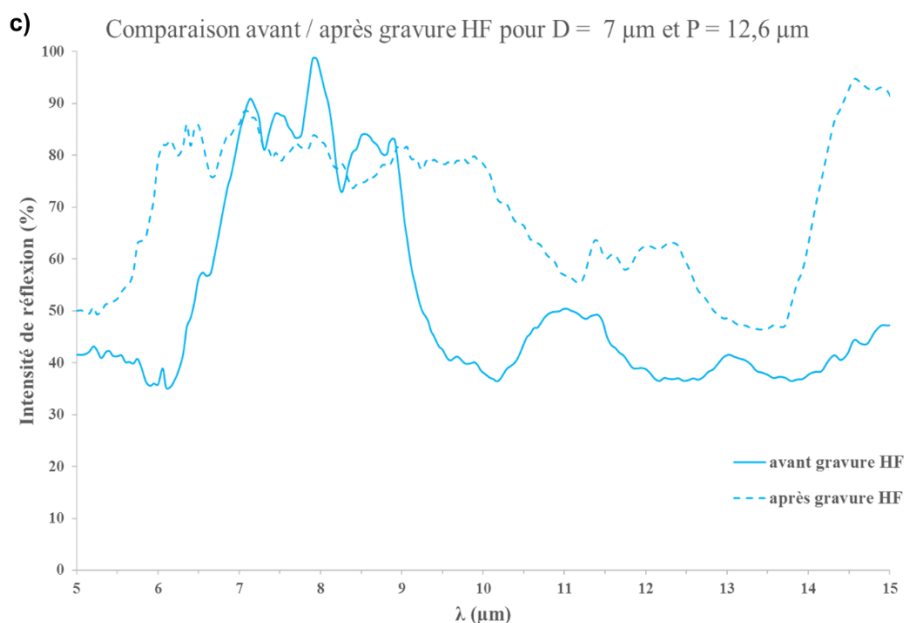


Figure 3.27 : Spectres FT-IR avant (—) et après (---) gravure du  $\text{SiO}_2$  au HF vapeur pour des réseaux triangulaires de trous de périodes  $5 \mu\text{m}$  a),  $9 \mu\text{m}$  b) et  $12,6 \mu\text{m}$  c).

Les chutes de réflexion à  $9,5 \mu\text{m}$  et à  $12,5 \mu\text{m}$  ont disparu, ce qui confirme que celles-ci étaient bien dues à l'absorption de la couche de  $\text{SiO}_2$ . On obtient des intensités de réflexion bien plus importantes pour les réseaux autosupportés.

Pour le réseau de période  $5 \mu\text{m}$  (Figure 3.27 a)), la chute de réflexion à  $7,5 \mu\text{m}$  est toujours présente après gravure du  $\text{SiO}_2$ , indiquant que celle-ci est bien due au réseau de trous.

Pour les réseaux de périodes  $9 \mu\text{m}$  et  $12,6 \mu\text{m}$  (Figure 3.27 b) et c)), de nouvelles bandes de réflexion apparaissent tandis que d'autres se décalent vers des longueurs d'ondes plus longues. Pour un réseau de trous de  $5 \mu\text{m}$  de diamètre et une période de réseau de  $9 \mu\text{m}$ , on observe l'apparition de deux nouvelles larges bandes de réflexion de forte intensité centrées à  $9,5 \mu\text{m}$  et  $11,5 \mu\text{m}$  ( $75\%$  et  $95\%$  respectivement), une augmentation de l'intensité et un élargissement du pic de réflexion à  $6,5 \mu\text{m}$  et enfin une forte augmentation de l'intensité du pic de réflexion à  $9 \mu\text{m}$ .

Pour un réseau de trous de  $7 \mu\text{m}$  pour une période de  $12,6 \mu\text{m}$ , le gain en réflexion semble moins important que pour le réseau de période  $9 \mu\text{m}$  mais n'en reste pas moins significatif. On observe l'apparition d'un pic de réflexion d'intensité élevée à  $6,5 \mu\text{m}$  ainsi qu'une forte augmentation de l'intensité de réflexion des bandes centrées à  $10 \mu\text{m}$  et  $14,5 \mu\text{m}$  et une autre moins importante pour la bande centrée à  $12 \mu\text{m}$ .

On peut donc en conclure que, pour un facteur de remplissage et une période de réseau fixés, l'augmentation du contraste d'indice en substituant la couche de  $\text{SiO}_2$  par une couche d'air permet d'augmenter le pouvoir réfléchissant du réseau. Ce résultat est en accord avec ce que nous avons expliqué dans la partie théorique au chapitre II, à savoir qu'un contraste d'indice élevé renforce le couplage entre les modes de propagation et favorise les résonances de Fano.

Dans tous les cas, quelque soient les paramètres du réseau, il est donc bien plus intéressant, en vue de l'objectif fixé, d'avoir une couche d'air sous la couche de PolySi structurée.

Les comparaisons inter-échantillons (Figure 3.28 a)) et intra-échantillon (Figure 3.28 b)) ont montré que l'on conserve une bonne reproductibilité entre les échantillons et entre les mesures après gravure au HF. Les écart-types ont une amplitude un peu plus grande qu'avant gravure, ce qui peut s'expliquer par la

perte de la planéité de la membrane après gravure et qui induit une différence plus grande entre les spectres mesurés et entre les échantillons.

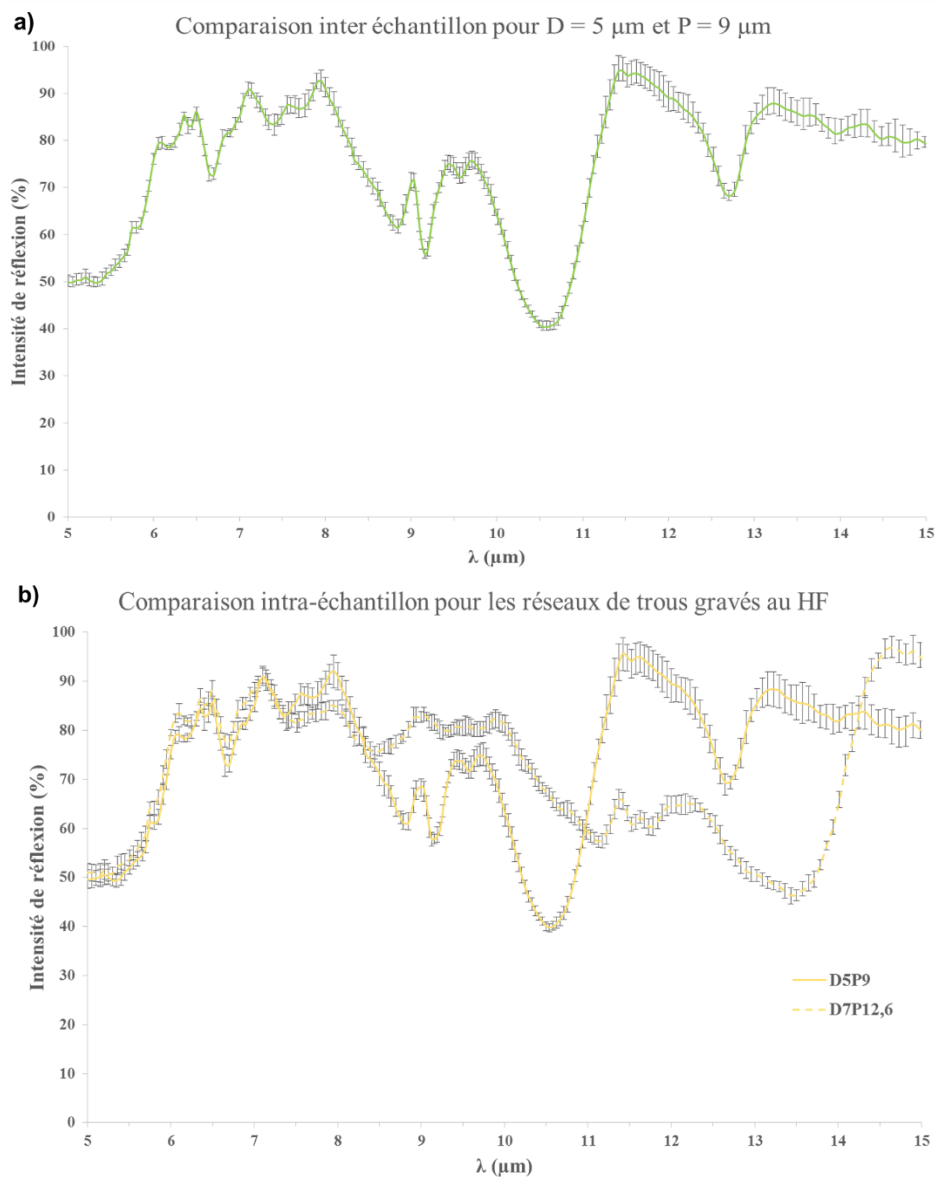


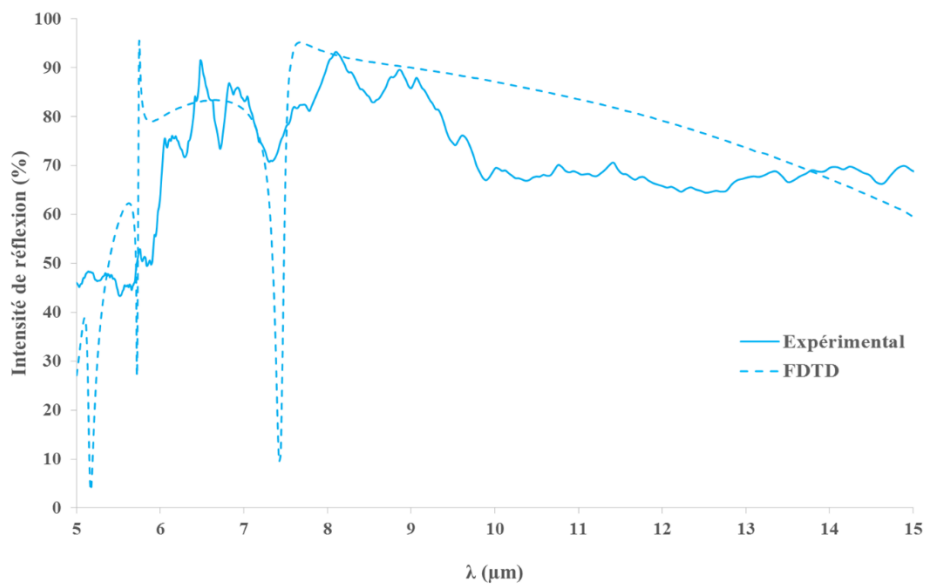
Figure 3.28 : Comparaison inter-échantillons a) et intra-échantillon b) des réseaux triangulaires de trous de 5 μm de diamètre pour une période de 9 μm (—) et de 7 μm de diamètre pour une période de 12,6 μm (- -).

La caractérisation optique des réseaux de trous a montré que ceux-ci présentaient globalement de meilleures propriétés de réflexion que les réseaux de poutres et montre également la robustesse du procédé de fabrication des réseaux de trous. Le procédé de gravure du SiO<sub>2</sub> utilisé permet d'obtenir des réseaux autosupportés mais leur fait perdre leur planéité et leur caractérisation montre une amélioration notable de la réflexion après gravure du SiO<sub>2</sub> au HF vapeur. Nous avons également montré qu'en fonction des dimensions du réseau, les spectres de réflexion obtenus peuvent avoir des profils différents. Les résultats expérimentaux ont ensuite été comparés avec les calculs FDTD.

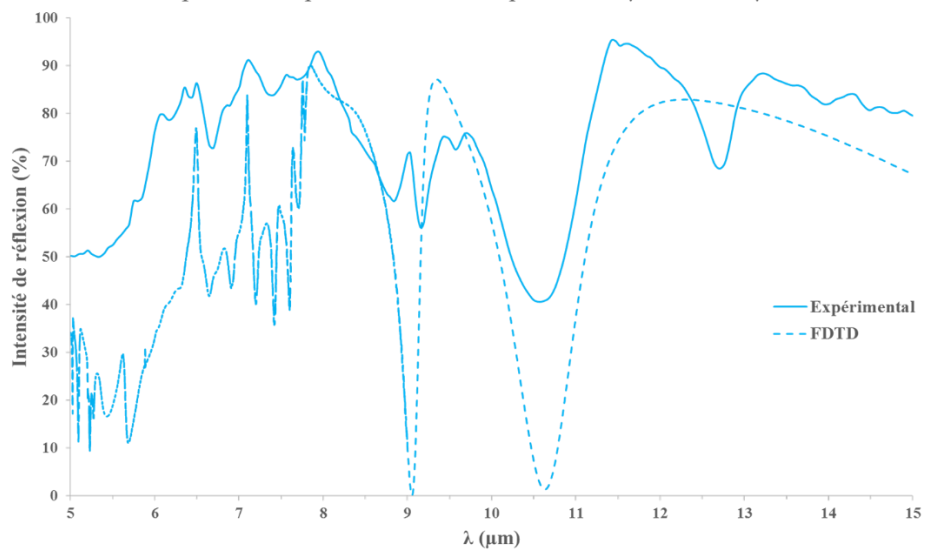
### III.4.3 Comparaison avec la simulation

Les spectres expérimentaux obtenus pour les réseaux autosupportés sont comparés avec ceux obtenus par calcul FDTD en Figure 3.29.

a) Comparaison Expérimental - FDTD pour  $D = 2 \mu\text{m}$  et  $P = 5 \mu\text{m}$



b) Comparaison Expérimental - FDTD pour  $D = 5 \mu\text{m}$  et  $P = 9 \mu\text{m}$



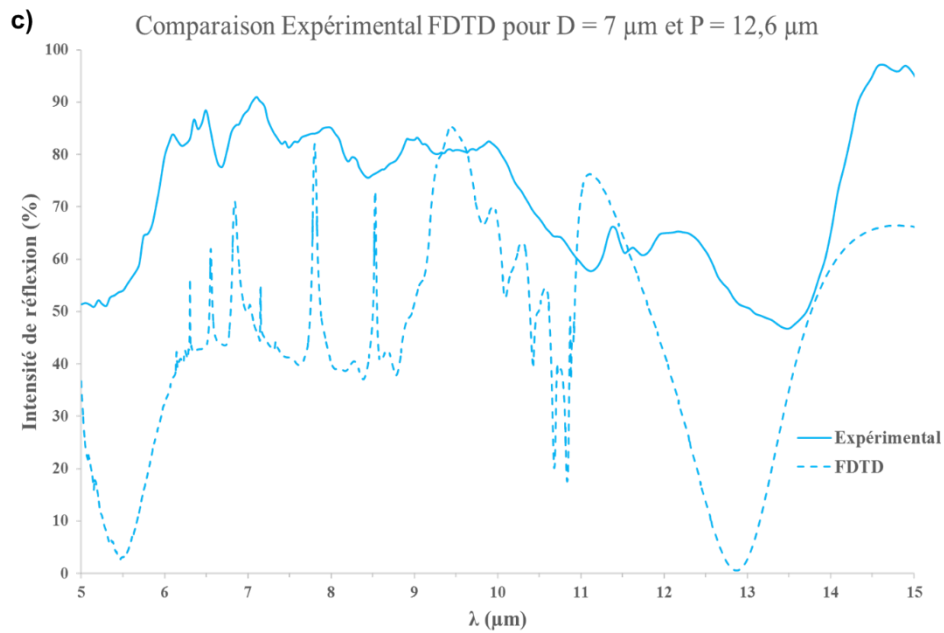


Figure 3.29 : Comparaison entre mesure expérimentale par FT-IR et calcul FDTD pour des réseaux de trous autosupportés de périodes  $5 \mu\text{m}$  a),  $9 \mu\text{m}$  b) et  $12,6 \mu\text{m}$  c).

Pour les trois réseaux de trous présentés, la corrélation entre spectre expérimental et spectre FDTD est moins bonne que pour les réseaux de poutres. On retrouve toutes les bandes de réflexion observées en simulation bien que celles-ci soient fortement atténuées sur le spectre FT-IR. On obtient des pics bien plus large et moins bien définis sur les spectres FT-IR que sur ceux calculés par FDTD. Les chutes de réflexion atteignant presque les 0% de réflexion observés en FDTD ne se retrouvent pas en expérimental.

Nous avons montré, que macroscopiquement la membrane perdait sa planéité après libération (Figure 3.22 a)) ce qui peut modifier la forme des trous et du réseau à l'échelle macroscopique et engendrer des phénomènes de diffusion, de diffraction et de réflexions multiples à la surface de la membrane qui vont interférer entre eux de manière constructive ou destructive menant à un élargissement des pics de réflexion observés et à une atténuation des chutes de réflexion par rapport aux résultats théoriques.

La comparaison des facteurs d'efficacité des réseaux de trous autosupportés réalisés expérimentalement est présentée Figure 3.30. Cela nous permet également de déterminer lequel des réseaux fabriqués possède le meilleur facteur efficacité sur la gamme spectrale étudiée [5-15  $\mu\text{m}$ ].

On s'aperçoit que malgré des spectres IR bien différents, les réseaux possèdent des facteurs d'efficacité proches. On ne détache pas de tendance particulière sur l'évolution du facteur d'efficacité en fonction des dimensions du réseau. Le réseau possédant le meilleur facteur d'efficacité est le réseau de trous ayant une période de réseau de  $9 \mu\text{m}$ , ce qui est en accord avec les observations faites sur les spectres. Ce résultat est en accord avec les spectres présentés en Figure 3.27.

### Facteurs d'efficacité expérimentaux des réseaux de trous fabriqués

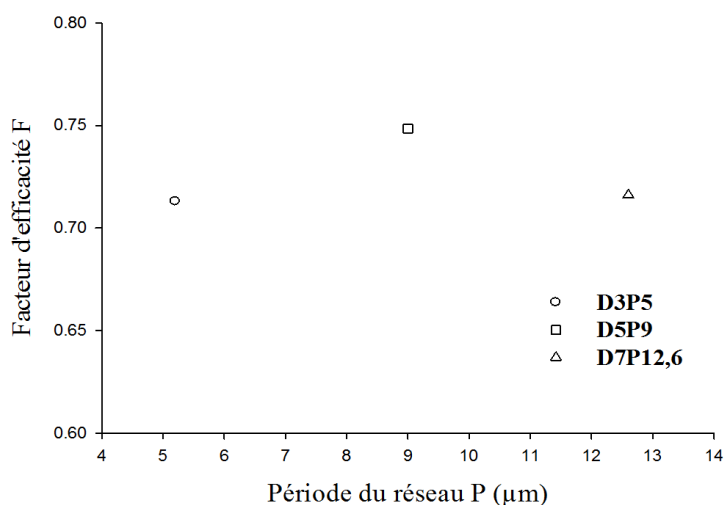


Figure 3.30 : Facteurs d'efficacité calculés expérimentalement des réseaux de trous fabriqués.

Cette seconde étude sur les réseaux triangulaires de trous nous a permis de confirmer que la période du réseau ainsi que son facteur de remplissage (qui correspond à la proportion de silicium par rapport à l'air dans le réseau et qui est donc dépendant à la fois du diamètre des trous et de la période du réseau) ont une influence sur la longueur d'onde et l'intensité des pics de réflexion respectivement, comme nous avons pu le constater lors de l'étude FDTD réalisée sur les réseaux triangulaires de trous présentée au chapitre II. Nous avons pu montrer expérimentalement que l'obtention de réseaux autosupportés permet d'améliorer significativement l'intensité de réflexion sur l'ensemble de la gamme spectrale étudiée, ce qui est en accord avec l'étude théorique FDTD que nous avons présenté dans le chapitre II. Nous avons également pu conclure que pour des réseaux de poutres et de trous de dimensions identiques, les réseaux de trous présentent en moyenne des propriétés de réflexion plus intéressantes que les réseaux de poutres sur la gamme spectrale étudiée.

Nous avons constaté une moins bonne corrélation entre les spectres FT-IR expérimentaux et les spectres simulés par FDTD après gravure du SiO<sub>2</sub> au HF vapeur qui s'explique par la perte de planéité de la surface et qui déforme les réseaux de trous à l'échelle macroscopique. Cependant on retrouve sur les spectres expérimentaux tous les pics caractéristiques observés en FDTD mais élargis du fait des diffusions, diffractions et réflexions multiples engendrées par la perte de planéité. Ceci ne remet pas en cause l'étude FDTD réalisée ainsi que les conclusions issues de cette étude.

### III.5 Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons réalisé deux types de réseaux périodiques à base de silicium polycristallin (PolySi) et de SiO<sub>2</sub> : un réseau de poutres de PolySi et un réseau triangulaire de trous d'air dans une couche de PolySi. Pour chaque type de réseau, plusieurs échantillons de dimensions différentes (largeur des poutres, diamètre des trous et période de réseau) ont été fabriqués par un procédé alliant lithographie optique (UV) et gravure sèche (RIE).

Les caractérisations par MEB, profilométrie et AFM des réseaux ont montré des réseaux réguliers, sans défaut et ayant les dimensions souhaitées. Afin d'évaluer les propriétés optiques des différents réseaux fabriqués, ceux-ci ont été caractérisés par spectroscopie FT-IR.

Les caractérisations FT-IR ont révélés des spectres très différents en allure et en intensité entre les réseaux de poutres et les réseaux de trous. Nous avons pu montrer également que pour un type de réseau



donné, les propriétés de réflexion du réseau peuvent être modulées en jouant soit sur le facteur de remplissage ou de manière plus significative sur la période du réseau. Le facteur de remplissage a principalement une influence sur l'intensité des pics de réflexion tandis que la période a une influence à la fois sur la longueur d'onde réfléchie et sur son intensité.

Nous avons également expliqué les chutes de réflexion à 10 et 12,5  $\mu\text{m}$  observées sur tous les spectres : celles-ci sont dues à l'absorption de la couche de  $\text{SiO}_2$  se trouvant sous le réseau qui est très forte à ces longueurs d'onde. Pour s'en affranchir, nous avons éliminé la couche de  $\text{SiO}_2$  par gravure au HF vapeur, ce qui nous a permis d'obtenir des réseaux de trous autosupportés. En revanche, la gravure de cette couche d'oxyde n'a pas permis de libérer les poutres de manière fonctionnelle en raison des relaxations mécaniques intrinsèques de la couche de PolySi lors de la libération des poutres et d'un trop grand rapport longueur / largeur provoquant leur désolidarisation du substrat.

Pour les réseaux de trous, la suppression de la couche de  $\text{SiO}_2$  au profit d'une couche d'air améliore nettement les propriétés du réseau du fait d'un contraste d'indice plus élevé et de l'absence d'absorption dans la couche d'air. Cependant la perte de la planéité de la membrane due à la relaxation des contraintes intrinsèques à la couche de PolySi induit de la diffraction, de la diffusion et des réflexions multiples mais cela ne semble pas altérer ses propriétés de réflexion.

La comparaison entre les spectres expérimentaux et ceux obtenus par FDTD des réseaux de poutres a mis en évidence un décalage en intensité allant de 25% à 60% selon les réseaux qui a pu être expliqué par une surévaluation de l'absorption du  $\text{SiO}_2$  dans l'étude FDTD. De même, la perte de planéité après libération des réseaux de trous rend cette corrélation moins satisfaisante mais n'invalide pas les conclusions apportées par l'étude FDTD puisque que l'on retrouve en expérimental les mêmes pics que ceux observés en FDTD. Ces observations rendent compte de la nécessité de réaliser les calculs FDTD en implémentant dans le modèle de Lorentz-Drude les propriétés diélectriques du matériau employé lors de la fabrication des structures expérimentales et non celles issus de la littérature.

Les écarts types de faible amplitude témoignent de la reproductibilité des mesures. Les résultats expérimentaux, alliés aux résultats FDTD présentés au chapitre II nous permettent de conclure que l'outil de mesure utilisé est calibré et que la méthode FDTD et la caractérisation FT-IR peuvent être utilisés pour l'étude des propriétés de réflexion des réseaux dans des zones où ils n'ont pas été vérifiés expérimentalement.

L'application finale à laquelle est destinée notre matériau étant dans le domaine du textile, il nous faut à présent transposer les compétences et technologies acquises au domaine des polymères afin d'obtenir des membranes polymères autosupportées dans lesquelles sont formés les mêmes réseaux présentés dans ce chapitre. La méthode FDTD utilisée et calibrée lors de l'étude des structures à base de silicium polycristallin va nous permettre de vérifier si les dimensions des réseaux peuvent être conservées ou si elles doivent être optimisées de nouveau en raison du changement d'indice de la membrane. Elle va également permettre de réaliser une étude plus complète sur l'influence des paramètres du réseau sur la réponse en réflexion de la membrane polymère. Enfin la validation et la calibration de l'appareil de mesure FT-IR va nous permettre d'étudier les propriétés de réflexion dans le moyen infrarouge des membranes polymère structurées obtenus, ce qui, à notre connaissance, n'a pas encore été abordé dans la littérature scientifique. Ce travail est l'objet du prochain et dernier chapitre de ce manuscrit.

## *Références bibliographiques*

- [1] J. M. Foley, A. M. Itsuno, T. Das, S. Velicu, J. D. Phillips, *Optics Lett.*, 2012, 37, No. 9, 1523-1525.
- [2] K. W. Lai, S. D. Lin, Z. L. Li, C. C. Wang, *App. Optics*, 2013, 52, No. 28, 6906-6909.

**Chapitre IV : Conception de membranes en BCB  
microstructurées et étude de leur pouvoir réfléchissant dans la  
gamme spectrale [5-15  $\mu\text{m}$ ]**

## Introduction

En vue de l'application visée, l'utilisation de membranes polymères a été envisagée pour remplacer le silicium afin d'obtenir une membrane transposable sur un textile poreux. Nous présentons dans un premier temps l'étude théorique par simulation FDTD menée afin de déterminer les dimensions des réseaux de trous à réaliser expérimentalement et d'étudier l'effet des différents paramètres géométriques de ces réseaux sur la réflexion des membranes. Dans un second temps, nous décrivons la technologie utilisée pour réaliser ces membranes microstructurées. Puis, les caractéristiques morphologiques (MEB, profilomètre optique) et les propriétés optiques (ellipsométrie et spectroscopie FT-IR) des membranes seront présentées. Enfin, une comparaison entre les résultats expérimentaux et les calculs FDTD sera réalisée.

### IV.1 Choix du polymère utilisé et détermination des dimensions des structures

#### IV.1.1 Choix du polymère

Le polymère choisi pour la réalisation des membranes est le Benzocyclobutène (BCB). Du fait de sa structure chimique non polaire, sa constante diélectrique est de  $\epsilon_r = 2,65$  lui donnant un indice de réfraction de 1,63 ce qui en fait un bon candidat pour notre étude puisque la majeure partie des polymères ont un indice de réfraction compris entre 1,3 et 1,5. Il est peu sensible à l'humidité (absorption d'eau < 0,2 %), il a une très bonne résistance chimique et une transparence optique élevée. Etant synthétisé à partir d'un monomère de petite taille, c'est un polymère fortement réticulé, ce qui lui confère une meilleure stabilité thermique ainsi qu'un comportement totalement isotrope sous forme de film. De plus, la réaction de polymérisation du BCB ne produit pas de composés volatiles (pas d'évaporation de solvant), ce qui réduit son taux de contraction après réticulation à moins de 5% et n'implique qu'une très faible variation d'épaisseur au cours du processus de polymérisation.

En fonction du programme thermique appliqué, on obtient un polymère plus ou moins réticulé. Une polymérisation totale du BCB permet d'obtenir un réseau 3D fortement réticulé ayant une très bonne stabilité thermique. C'est un polymère qui peut être facilement structuré par photolithographie optique et par la gravure sèche (ionique) réactive par plasma.

Le monomère BCB utilisé ici pour fabriquer les membranes est produit par la société Dow Corning sous forme de solution d'oligomères de BCB. Le BCB est disponible sous deux formes : la série 4000 qui regroupe des solutions d'oligomères photosensibles et la série 3022 qui regroupe des solutions d'oligomères non photosensibles thermo-réticulables. Nous avons utilisé cette seconde série pour fabriquer les membranes BCB et plus précisément la 3022-63 qui a une viscosité de 870 centistokes (cSt) soit environ 0,84 Pa.s (844 centipoises (cp)). Les paramètres de dépôt permettant d'obtenir l'épaisseur de BCB souhaitée seront détaillés dans la section IV.2. Le BCB 3022-63 est obtenu par modification chimique du BCB pour obtenir du divinylsiloxane-bis-benzocyclobutène (DVS-bis-BCB) (Figure 4.1).

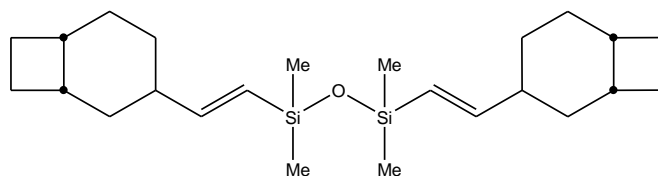


Figure 4.1: Structure chimique du monomère BCB utilisé [1].

#### IV.1.2 Etude FDTD de l'effet des paramètres géométriques du réseau de trous sur les propriétés de réflexion de la membrane BCB

Avant de procéder à la fabrication des membranes, nous avons réalisé une étude théorique par FDTD. Cette étude a trois objectifs principaux : le premier est d'orienter notre choix sur les dimensions des réseaux pour élaborer expérimentalement une première série de membranes BCB structurées. Le second est d'étudier l'effet des paramètres géométriques du réseau triangulaire de trous sur les propriétés de réflexion de la membrane BCB structurée sur la gamme spectrale [5-15  $\mu\text{m}$ ]. Enfin, le dernier objectif de cette étude est de permettre de confronter ces résultats théoriques avec les résultats expérimentaux qui seront présentés dans la section IV.6 de ce chapitre.

La caractérisation par ellipsométrie de la membrane BCB montre une variation de l'indice de réfraction pour certaines longueurs d'ondes de la gamme spectrale étudiée traduisant l'existence de pics d'absorption. Ce paramètre doit donc être pris en compte dans les calculs.

Nous avons utilisé le modèle de Lorentz-Drude qui a déjà été décrit dans le chapitre II, section II.5 et pour lequel nous avons déterminé les coefficients des oscillateurs qui permettent de décrire les parties réelles et imaginaires de la constante diélectrique du BCB dans la gamme spectrale voulue. Pour trouver ces coefficients, la partie imaginaire de l'indice de réfraction du BCB (valeurs fournies par la société SEMILAB) est ajustée à l'aide du logiciel Peakfit et réintroduits dans l'équation de Lorentz-Drude mentionnée au chapitre II, section II.5.

Les coefficients des oscillateurs sont regroupés dans le tableau 4.1 et une vérification par comparaison des résultats obtenus par FDTD avec ceux fournis par SEMILAB a permis de valider le code comme le montre la Figure 4.2.

$\epsilon_{\infty} = 2,41$				
Pic N°		$\nu_p$	$\nu_t$	$\nu_0$
1	Drude - Lorentz	63.8886206	25.6254127	794.224391
2	Drude - Lorentz	101.666530	65.9622864	834.872232
3	Drude - Lorentz	46.0499229	37.4601652	1028.55930
4	Drude - Lorentz	120.316245	58.6347542	1060.78317
5	Drude - Lorentz	65.2296026	20.7377084	1256.51605

Tableau 4.1 : Valeurs des coefficients des oscillateurs du modèle de Lorentz-Drude pour le BCB.

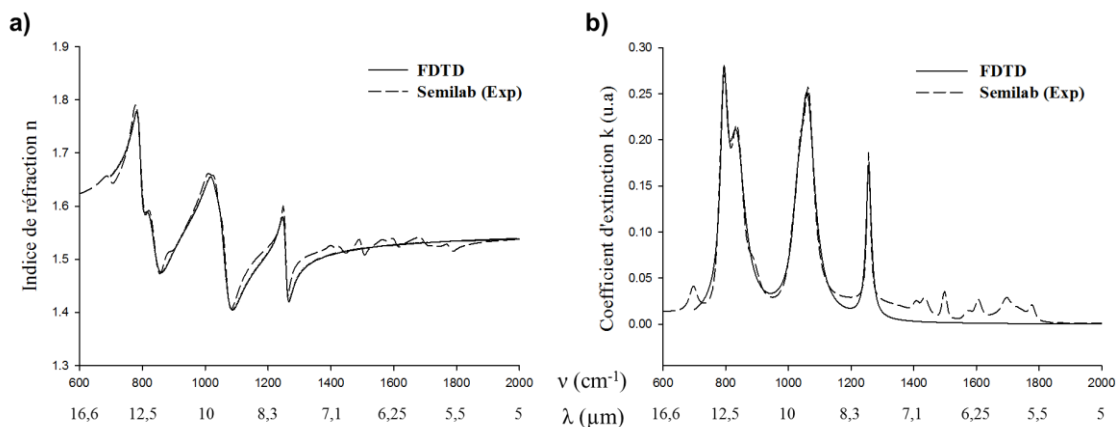


Figure 4.2 : Comparaison des indices de réfraction a) et des coefficients d'extinction b) obtenus par FDTD avec les données expérimentales de SEMILAB.

On observe que les coefficients déterminés permettent d'avoir une bonne corrélation entre les mesures expérimentales par ellipsométrie et les résultats obtenus par calcul FDTD.

La cellule unitaire utilisée pour les calculs est identique à celle utilisée pour l'étude de l'effet des paramètres géométriques des réseaux triangulaires de trous à base de silicium polycristallin présentée en Figure 2.23 du chapitre II section II.8.

Différentes structures ont été modélisées : une membrane BCB structurée sur un substrat de silicium et une membrane BCB structurée autosupportée c'est à dire avec une couche d'air entre la membrane BCB et le substrat de silicium. Les calculs ont été réalisés pour les polarisations TE et TM et les spectres présentés dans la suite de cette section correspondent au spectre moyen de ces deux polarisations. Le rayon incident arrive à la surface du réseau avec une incidence normale.

a) Membrane structurée sur substrat de silicium

Une première série de calculs a été réalisée en simulant une membrane de BCB de 10  $\mu\text{m}$  d'épaisseur structurée par un réseau triangulaire de trous déposée sur un substrat de silicium (membrane non suspendue). Les différents diamètres de trous, périodes de réseau et les facteurs de remplissage, dont la formule de calcul a été présenté au chapitre II, section II.8 (formule (2.29)) correspondant sont regroupés dans le tableau 4.2.

Réseau No.	Diamètre des trous D	Période du réseau P	Facteur de remplissage Ff
1	4 $\mu\text{m}$	7 $\mu\text{m}$	0,70
2	6 $\mu\text{m}$	9 $\mu\text{m}$	0,60
3	5 $\mu\text{m}$	10 $\mu\text{m}$	0,77
4	9 $\mu\text{m}$	12 $\mu\text{m}$	0,49

Tableau 4.2: Diamètres, périodes et facteurs de remplissage des différents réseaux triangulaires de trous modélisés.

Les spectres FDTD obtenus pour chacune des membranes non libérées sont présentés dans la Figure 4.3.

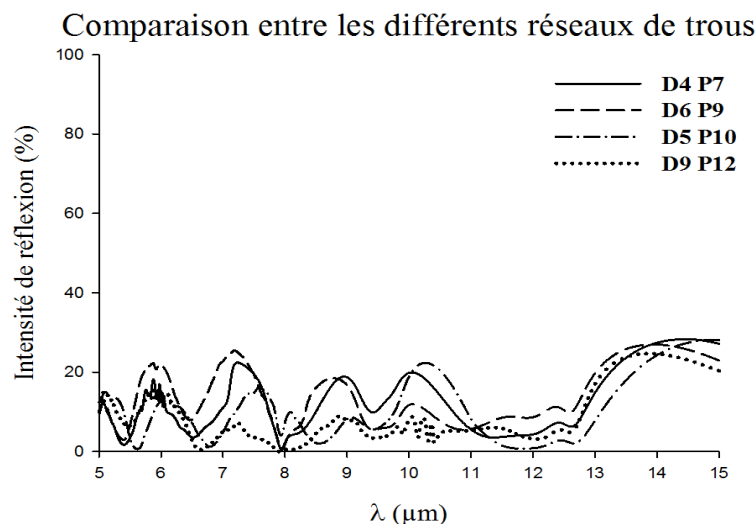


Figure 4.3: Spectres FDTD en réflexion de réseaux triangulaires de trous de périodes 7  $\mu\text{m}$ , 9  $\mu\text{m}$ , 10  $\mu\text{m}$  et 12  $\mu\text{m}$  d'une membrane BCB structurée sur substrat de silicium.

On observe une réflexion sous la forme d'oscillations de Fabry-Pérot (FP) avec une intensité maximale de 25%. Ces oscillations de Fabry-Pérot sont dues à la présence de la membrane BCB au-dessus du

support de silicium. Entre  $5\ \mu\text{m}$  et  $11\ \mu\text{m}$ , on observe une forte variation de l'intensité de réflexion et un léger décalage des oscillations de Fabry-Pérot vers des longueurs d'onde plus grandes en fonction du facteur de remplissage du réseau triangulaire de trous. On peut voir que pour des longueurs d'ondes supérieures à  $11\ \mu\text{m}$ , il y a peu de changements entre les spectres des différents réseaux mis à part une légère variation d'intensité ainsi qu'un léger décalage vers des longueurs d'onde plus grandes en fonction des dimensions du réseau. Enfin, les chutes de réflexion observées aux alentours de  $8\ \mu\text{m}$ ,  $9,5\ \mu\text{m}$  et  $12,5\ \mu\text{m}$  sont dues à l'absorption du BCB (identifiées en figure 4.2 de ce chapitre).

Si on ajoute une couche d'air entre la membrane BCB structurée et le substrat de silicium modélisant une membrane autosupportée, on obtient les spectres présentés en Figure 4.4. On voit apparaître des pics de réflexion de forte intensité à des longueurs d'onde précises correspondant à des résonances de type Fano (pics asymétriques). Ces pics se superposent aux modulations FP et absorptions évoquées dans le cas précédent.

La couche d'air augmente l'amplitude moyenne de réflexion liée aux résonances de Fabry-Pérot. Le nombre de pics de Fano, leur largeur ainsi que la longueur d'onde à laquelle ils apparaissent varient en fonction des dimensions du réseau de trous formé dans la membrane. L'augmentation de la période du réseau permet de faire apparaître des pics de réflexion intenses vers des longueurs d'onde plus grandes de la gamme spectrale étudiée.

Pour les quatre réseaux représentés, les intensités des spectres de réflexion des membranes BCB autosupportées sont plus élevées que celles des membranes non libérées sur l'ensemble de la gamme spectrale étudiée. L'utilisation de membranes autosupportées a donc un intérêt pour améliorer les propriétés de réflexion de la membrane structurée de BCB.

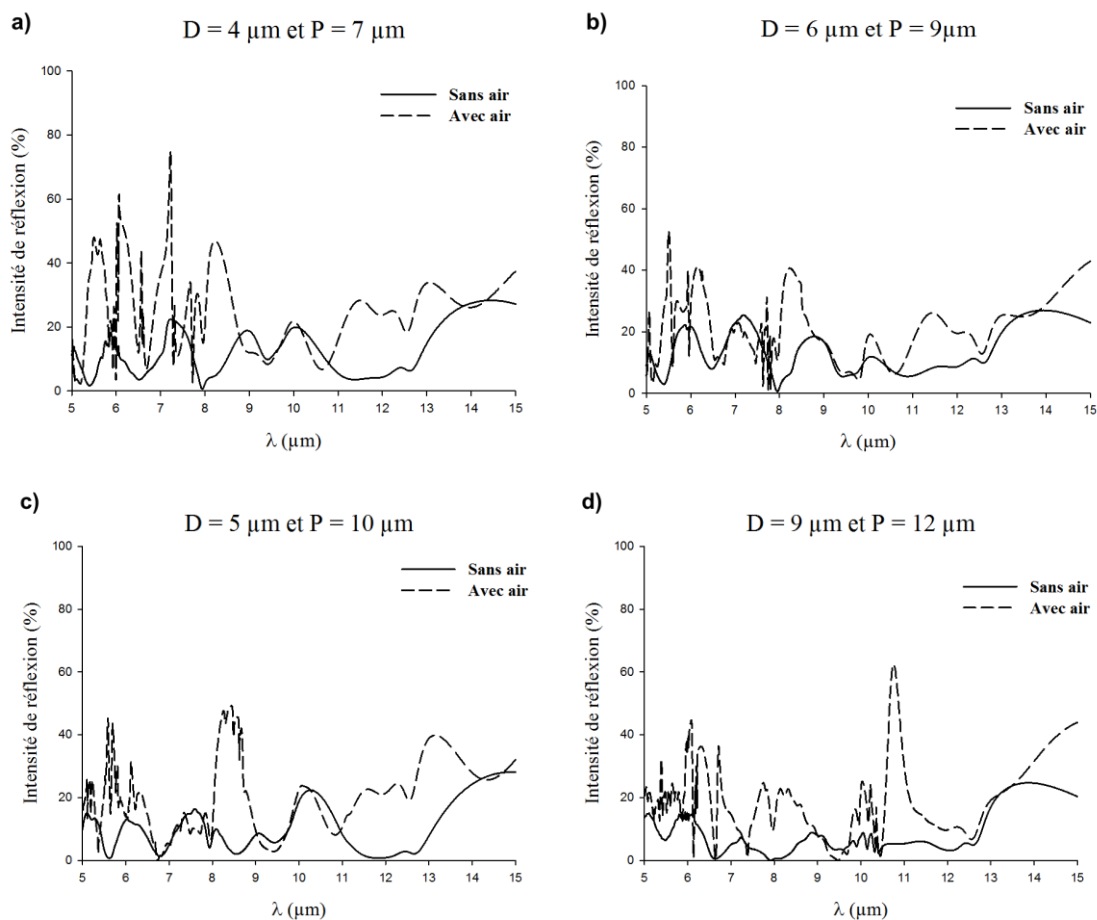


Figure 4.4 : Comparaison entre les spectres FDTD obtenus pour une membrane BCB à réseau de trous libérée (- -) et non libérée (—) en fonction des dimensions du réseau.

## b) Facteur d'efficacité

Comme pour les structures à base de silicium, nous avons calculé les facteurs d'efficacité des membranes simulées par FDTD. La formule utilisée pour calculer ce facteur a déjà été présentée dans la section II.7 paragraphe f) du chapitre II.

Les facteurs d'efficacité ont été calculés pour chaque réseau et pour les membranes libérées et non libérées. Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure 4.5. Les facteurs d'efficacité sont exprimés en fonction du facteur de remplissage du réseau considéré, qui correspond à la proportion de BCB par rapport à l'air dans la membrane.

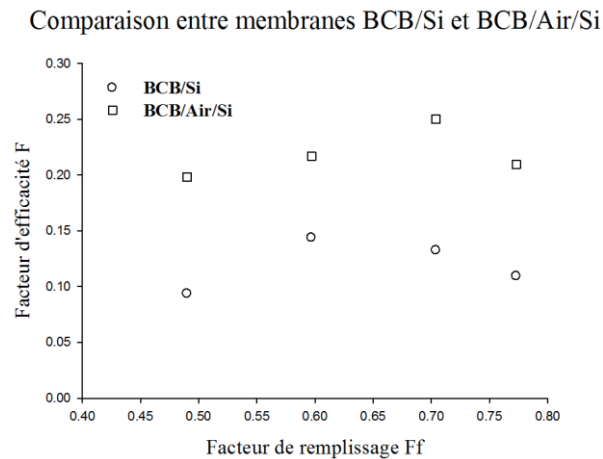
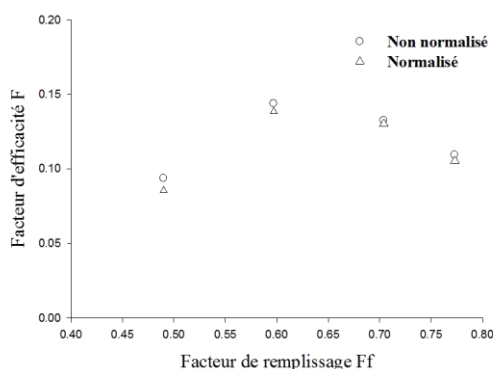


Figure 4.5 : Facteurs d'efficacité obtenus pour chaque réseau pour les membranes libérées ( $\square$ ) et non libérées ( $\circ$ ) en fonction du facteur de remplissage.

L'analyse des facteurs montre un écart non négligeable entre les facteurs d'efficacité obtenus pour les membranes BCB libérés et ceux obtenus pour les membranes non libérées. Les membranes autosupportées ont des facteurs d'efficacité bien meilleurs. On a un gain minimum de 33% pour un facteur de remplissage de 0,6 et pouvant aller jusqu'à près de 53% pour un facteur de remplissage 0,49. Ces résultats montrent la nécessité d'avoir une couche d'air confinée entre la membrane BCB et le substrat de silicium pour améliorer de façon notable l'efficacité de celle-ci.

Les spectres FDTD obtenus ont également été normalisés par rapport au spectre d'émission de la peau du corps humain à la température de 37 °C (figure 4 du Chap. I, section I.1.2, d)) et comparés aux spectres non normalisés. Cette comparaison est présentée en termes de facteur d'efficacité pour les membranes libérées et non libérées ci-après en Figure 4.6.

a) Comparaison normalisé/non normalisé pour les membranes BCB/Si à réseaux de trous



b) Comparaison normalisé/non normalisé pour les membranes BCB/Air/Si à réseaux de trous

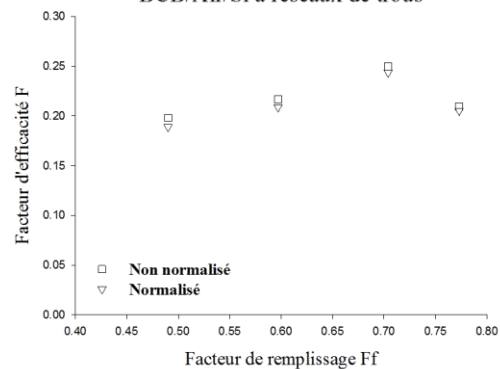




Figure 4.6 : Comparaison des spectres FDTD normalisés et non normalisés par le spectre d'émission de la peau pour les membranes BCB non libérées (a) et libérées (b). Facteur d'efficacité en fonction du facteur de remplissage.

On observe très peu d'écart entre les facteurs d'efficacité des spectres normalisés et non normalisés aussi bien pour les membranes non libérées que celles autosupportées. On a une légère diminution du facteur d'efficacité pour les spectres normalisés mais celle-ci est inférieure à 5% pour tous les réseaux (entre 2 et 4,5%). On peut donc s'affranchir de la normalisation des spectres pour la suite de l'étude.

c) Influence du diamètre des trous D

Pour étudier l'influence du facteur de remplissage du réseau triangulaire de trous sur la réponse optique de la membrane BCB structurée autosupportée, nous avons fait varier le diamètre des trous pour une période de réseau, une épaisseur de BCB et une épaisseur d'air fixées. Le diamètre des trous varie de 1 à 6  $\mu\text{m}$  pour une période de réseau de 7  $\mu\text{m}$  (facteurs de remplissage Ff variant de 0,33 à 0,98), une épaisseur de BCB de 10  $\mu\text{m}$  et une couche d'air de 10  $\mu\text{m}$  également. L'évolution des propriétés optiques de la membrane en fonction du diamètre des trous du réseau est présentée dans la Figure 4.7.

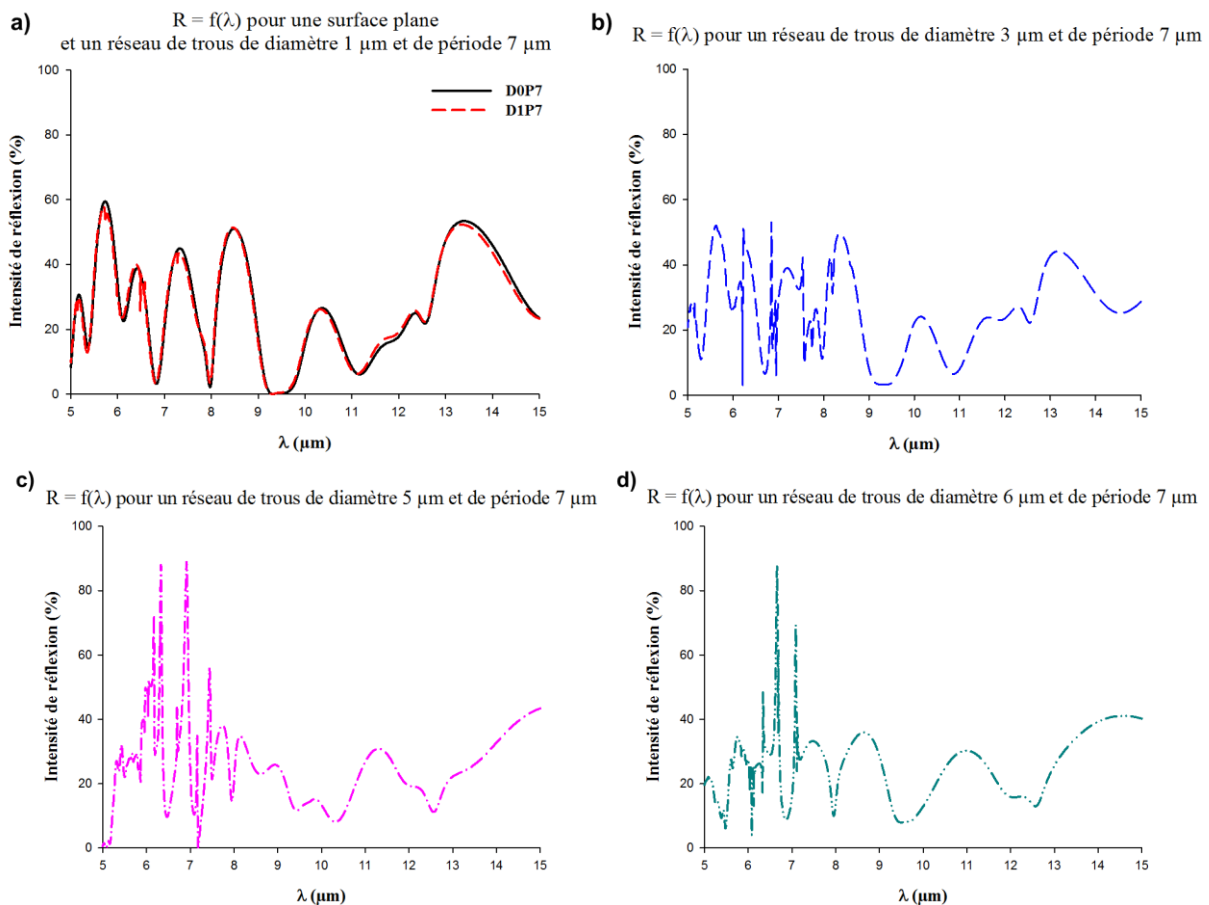


Figure 4.7 : Variation de l'intensité de réflexion en fonction du diamètre des trous pour un réseau de trous de diamètre 1  $\mu\text{m}$  a), 3  $\mu\text{m}$  b), 5  $\mu\text{m}$  c) et 6  $\mu\text{m}$  d) et de période 7  $\mu\text{m}$ .

Lorsque le diamètre des trous est très petit (Figure 4.7 a)), on obtient un spectre de réflexion proche de celui d'une membrane plane non structurée (trait bleu). La membrane structurée est alors considérée comme un milieu d'indice effectif proche de celle non structurée, et présente les mêmes caractéristiques, à savoir des modulations de Fabry-Pérot et de l'absorption.

L'augmentation du diamètre des trous (Figure 4.7 b), c) et d)) fait apparaître des oscillations de type Fano d'intensités variables localisées entre 5 et 8  $\mu\text{m}$ . Ces pics de Fano étroits et bien définis

apparaissent à des longueurs d'onde légèrement différentes en fonction du diamètre des trous du réseau. L'augmentation du diamètre des trous fait donc apparaître des phénomènes vibratoires supplémentaires.

Que ce soit pour des petits ou des grands diamètres de trous, la période du réseau fait que l'on observe des oscillations de Fabry-Pérot entre 8 et 15  $\mu\text{m}$ . Les différences entre les spectres sont principalement localisées entre 5  $\mu\text{m}$  et 8  $\mu\text{m}$  en raison de la période de réseau choisie. En effet, comme nous avons pu le voir dans la seconde partie du chapitre I, les longueurs d'onde auxquelles apparaissent les pics de Fano sont directement liées à la période du réseau. Le facteur de remplissage a plutôt une influence sur l'intensité des pics de Fano observés.

Ces résultats nous permettent de conclure que, pour une période de réseau fixe, le facteur de remplissage a un effet non négligeable sur la réflexion des bandes observées. L'action de modifier le facteur de remplissage en augmentant le diamètre des trous déplace légèrement les pics de Fano autour de la gamme de longueur d'onde [5-8  $\mu\text{m}$ ].

#### d) Influence de la période P

Afin d'évaluer l'effet de la période du réseau sur la réponse en réflexion d'une membrane BCB autosupportée, nous avons fait varier ce paramètre en conservant un facteur de remplissage constant de 0,70, une épaisseur de BCB et une épaisseur d'air fixes de 10  $\mu\text{m}$ . La période du réseau varie quant à elle de 5 à 12  $\mu\text{m}$ . Les spectres obtenus sont présentés en figure 4.8.

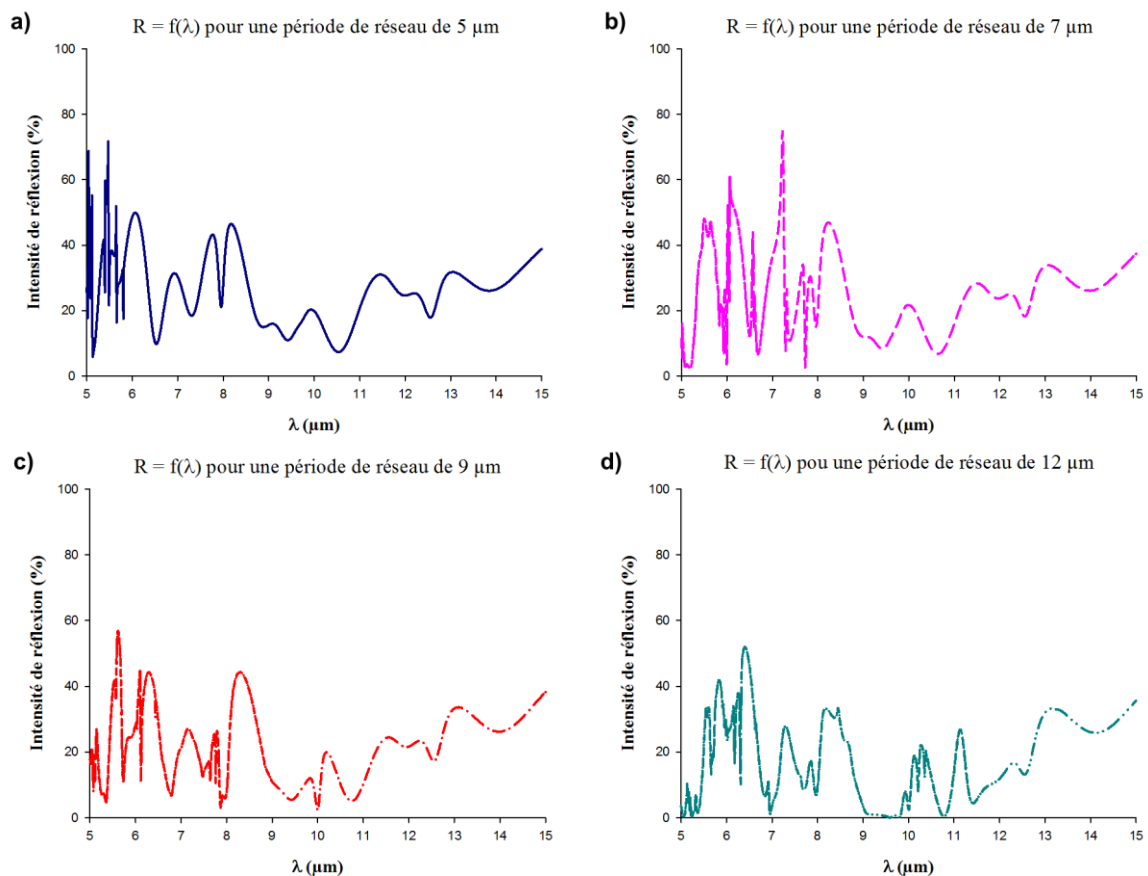


Figure 4.8 : Variation de l'intensité de réflexion d'un réseau de trous de période de 5  $\mu\text{m}$  a), 7  $\mu\text{m}$  b), 9  $\mu\text{m}$  et 12  $\mu\text{m}$  et ayant un facteur de remplissage fixé à 0,704 entre 5 et 15  $\mu\text{m}$ .

En fonction de la période du réseau, on obtient des spectres bien différents pour un même facteur de remplissage. Lorsque l'on regarde l'ensemble de la gamme spectrale étudiée, on constate que pour une période de 5  $\mu\text{m}$  (Figure 4.8 a)) les pics de Fano induits par le réseau apparaissent dans la région des

faibles longueurs d'ondes de cette gamme (entre 5 et 6  $\mu\text{m}$ ). Avec l'augmentation de la période, les résonances se décalent progressivement vers les grandes longueurs d'onde.

Les résonances de Fano sont caractéristiques de l'interaction entre deux modes de propagation : le mode de propagation continu de l'onde incidente (ici à la perpendiculaire du plan du réseau) et un mode de plaque localisé dans le réseau (dans la membrane BCB).

Si on s'intéresse plus particulièrement à l'intervalle de longueur d'onde 5-8  $\mu\text{m}$ , on peut suivre plus spécifiquement les premières résonances de Fano en fonction de la période.

Nous avons vu précédemment que le diamètre a peu d'influence sur les fréquences des pics de Fano (Figure 4.7), c'est donc la période qui permet de déplacer l'ensemble des résonances de Fano sur le spectre. La période du réseau détermine l'intervalle de longueurs d'ondes à laquelle vont apparaître ces résonances. Plus la période du réseau est grande par rapport à la gamme spectrale étudiée, plus les résonances se décalent vers les plus grandes longueurs d'ondes de cette gamme.

Les résonances de Fano sont moins nombreuses pour les périodes de réseau de 9 et 12  $\mu\text{m}$ . Celles-ci doivent apparaître en dehors de la gamme spectrale étudiée ( $\lambda > 15 \mu\text{m}$ ).

Ainsi, par un choix judicieux de la période de réseau, on peut faire apparaître des pics ou des bandes étroites de réflexion, résultat des interactions de type Fano, aux longueurs d'onde que l'on souhaite dans la gamme spectrale d'intérêt et ainsi moduler les propriétés de réflexion de la membrane.

Comme pour les études précédentes, les facteurs d'efficacité de chaque réseau ont été calculés afin de rendre compte de l'effet du diamètre des trous (Figure 4.9 a)) et de la période du réseau (Figure 4.9 b)) sur l'efficacité des membranes BCB structurées.

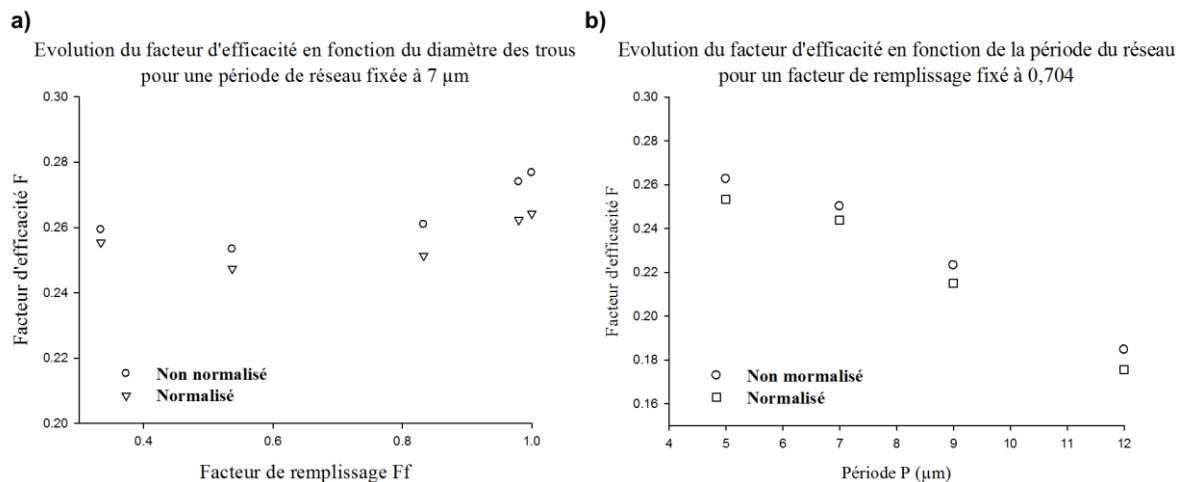


Figure 4.9 : Influence du facteur de remplissage a) et de la période b) du réseau sur le facteur d'efficacité de la membrane.

On peut voir que, pour une période de réseau fixée (Figure 4.9 a)), le facteur d'efficacité varie peu à mesure que le facteur de remplissage augmente. On conclut que le diamètre des trous n'a que peu d'influence sur le facteur d'efficacité lorsque l'on fixe la période du réseau dans la gamme spectrale étudiée [5-15  $\mu\text{m}$ ].

Pour un facteur de remplissage fixe (Figure 4.9 b)), le facteur d'efficacité diminue quasi-linéairement à mesure que la période du réseau augmente. Il est donc possible, en modifiant la période du cristal de diminuer la réflexion d'environ 10%.

Ce résultat est en accord avec celui de la figure 4.8, où nous avons observé que l'intensité des bandes de réflexions diminue quand la période du réseau augmente dans la gamme spectrale où l'émission de la peau est la plus importante (supérieure ou égale à 80% sur l'intervalle [8-13  $\mu\text{m}$ ]).

Lorsque l'on compare les facteurs obtenus pour les spectres normalisés et non normalisés par le spectre d'émission de la peau, on note qu'il y a peu de différences entre les deux courbes ce qui laisse présager que l'on peut obtenir les mêmes résultats sur une structure expérimentale et dans les conditions d'utilisation souhaitées. Ce constat est valable aussi bien pour la variation du diamètre des trous que dans le cas de la variation de la période du réseau.

#### e) Influence de la polarisation

Si l'on regarde les spectres obtenus pour les polarisations TE et TM séparément (Figure 4.10), on peut voir que l'on obtient exactement les mêmes spectres. C'est ce que nous avons déjà pu observer pour les structures à base de silicium polycristallin au chapitre II, section III.8, paragraphe b), Figure 2.26). Les résonances de Fano induites sont omnidirectionnelles et les propriétés réfléchives de la membrane sont indépendantes de la polarisation de l'onde incidente, tout du moins tant que l'onde arrive sous incidence normale à la membrane.

Comparaison polarisation TE et TM pour  $D = 4 \mu\text{m}$  et  $P = 7 \mu\text{m}$

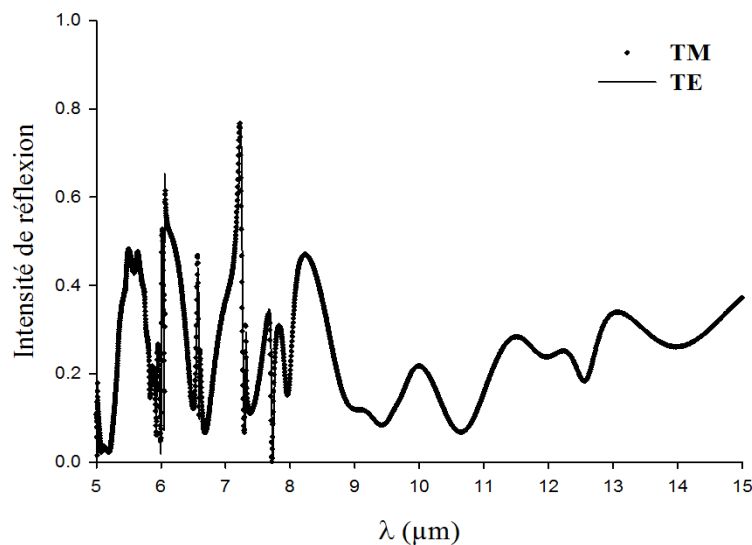


Figure 4.10 : Spectres FDTD obtenus pour un réseau de trous de diamètre  $4 \mu\text{m}$  pour une période de  $7 \mu\text{m}$  en polarisation TE et TM.

#### f) Origine des modes vibratoires observés

Afin d'identifier l'origine physique des pics de Fano observés en Figure 4.10, des cartes de champs ont été réalisées. Pour rappel, celles-ci permettent de connaître la répartition des champs électriques et magnétiques de l'onde incidente lorsque celle-ci traverse le réseau. Les cartes de champs sont calculées par FDTD à une longueur d'onde précise correspondant à la valeur du pic de fréquence, pour un réseau donné et pour chaque polarisation (TE et TM). Dans le cas des réseaux de trous, on a pu voir que les spectres en réflexion obtenus pour les polarisations TE et TM étaient identiques. L'étude des cartes de champs peut donc être réalisée sur une seule des deux polarisations.

Nous avons étudié les cartes de champs pour un réseau de trous de diamètre  $2,86 \mu\text{m}$  pour une période de réseau de  $5 \mu\text{m}$  à la longueur d'onde de  $5,397 \mu\text{m}$  et  $5,399 \mu\text{m}$  en polarisation TM (Figure 4.11 et 4.12). Pour chaque longueur d'onde étudiée, une carte de champs a été réalisée dans le plan de l'onde incidente et une autre dans le plan du réseau. Les géométries des cellules unitaires utilisées pour le calcul

des cartes dans le plan de l'onde incidente et dans le plan du réseau sont rappelées en a) et d), respectivement.

A la longueur d'onde de  $5,397 \mu\text{m}$  (Figure 4.11), on observe que les intensités de l'onde sont identiques avant et après le passage de la membrane signifiant que l'onde incidente est transmise. Cette observation est en accord avec le zéro de réflexion observé sur le spectre à la longueur d'onde de  $5,396 \mu\text{m}$  (voir le spectre de la figure 4.11). Lorsque l'onde atteint le substrat de silicium (couche verte sur la figure 4.11 a)), on a une modification de la longueur d'onde de propagation (diminution de la largeur des bandes min et max) dû au changement d'indice du milieu traversé par l'onde.

L'étude du vecteur de Poynting montre que la densité d'énergie la plus importante est localisée au niveau de la membrane (figure 4.11 b et e)). Il y a une forte interaction entre le mode continu de l'onde incidente et le réseau de trous.

Si l'on se place maintenant dans le plan du réseau (Figure 4.11 f)), on observe un mode de plaque où les champs électrique et magnétique ont une forte interaction avec le réseau dans toute la membrane. Ce mode localisé respecte la géométrie du réseau et est dépendant de celui-ci. On conçoit aisément qu'une variation de la période modifie la fréquence de résonance du mode et que celui-ci est peu affecté par la variation du rayon.

C'est l'interaction du mode vibratoire continu de l'onde incidente et du mode stationnaire localisé dans la membrane BCB dans le plan du réseau qui, en interférant l'un avec l'autre avec un déphasage de  $\pi$  de la phase du mode localisé par rapport à la phase du mode continu, induisent cette chute de réflexion importante observée sur le spectre.

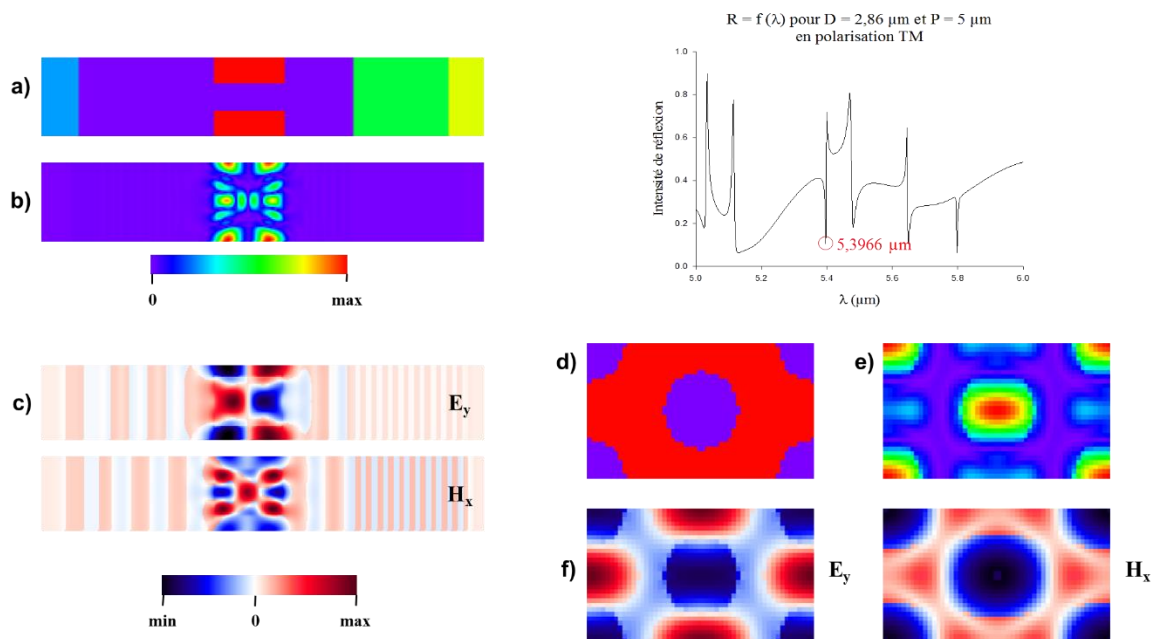


Figure 4.11 : Cartes de champs réalisées pour un réseau de trous de  $2,86 \mu\text{m}$  de diamètre pour une période de réseau de  $5 \mu\text{m}$  à la longueur d'onde de  $5,396 \mu\text{m}$  en polarisation TM : schéma de la cellule a) et d), vecteurs de Poynting b) et e), répartition des champs électrique  $E_y$  et magnétique  $H_x$  c) et f).

Maintenant si l'on se place à la longueur d'onde de  $5,399 \mu\text{m}$  (Figure 4.12), une fois que l'onde incidente a traversé la membrane, on observe une diminution de l'intensité des champs, en bonne correspondance avec un pic de réflexion intense sur le spectre à  $5,399 \mu\text{m}$ . L'étude du vecteur de Poynting montre également une densité d'énergie importante localisée au niveau de la membrane (figure 4.12 b)) comme nous l'avons observé à la figure précédente. D'un point de vue global on observe les mêmes phénomènes que pour  $\lambda = 5,396 \mu\text{m}$  (Figure 4.11) à la différence que les minima et maxima sont inversés en ce qui

concerne le comportement des champs électrique et magnétique au niveau de la structure aussi bien dans le plan de l'onde incidente (Figure 4.12 c)) que dans le plan du réseau (Figure 4.12 f)). Le mode vibratoire du champ magnétique  $H_x$  et du champ électrique  $E_y$  est toujours fortement perturbé au passage de l'onde incidente à travers le réseau.

Si l'on regarde le comportement des champs dans le plan du réseau (Figure 4.12 f)), on observe l'effet inverse de celui observé à la figure précédente. On observe un mode de plaque où les champs électrique et magnétique atteignent un maxima au niveau des trous eux-mêmes et à leur périphérie et non plus avec la partie dense de la membrane. Ce décalage des minima et maxima par rapport à la figure précédente est dû à un changement de phase du mode localisé par rapport au mode continu de l'onde incidente.

Le mode vibratoire continu de l'onde incidente et le mode stationnaire localisé dans la membrane BCB interfèrent alors l'un avec l'autre et sont en phase, ce qui induit le pic de réflexion d'intensité élevée observé sur le spectre à 5,399  $\mu\text{m}$ .

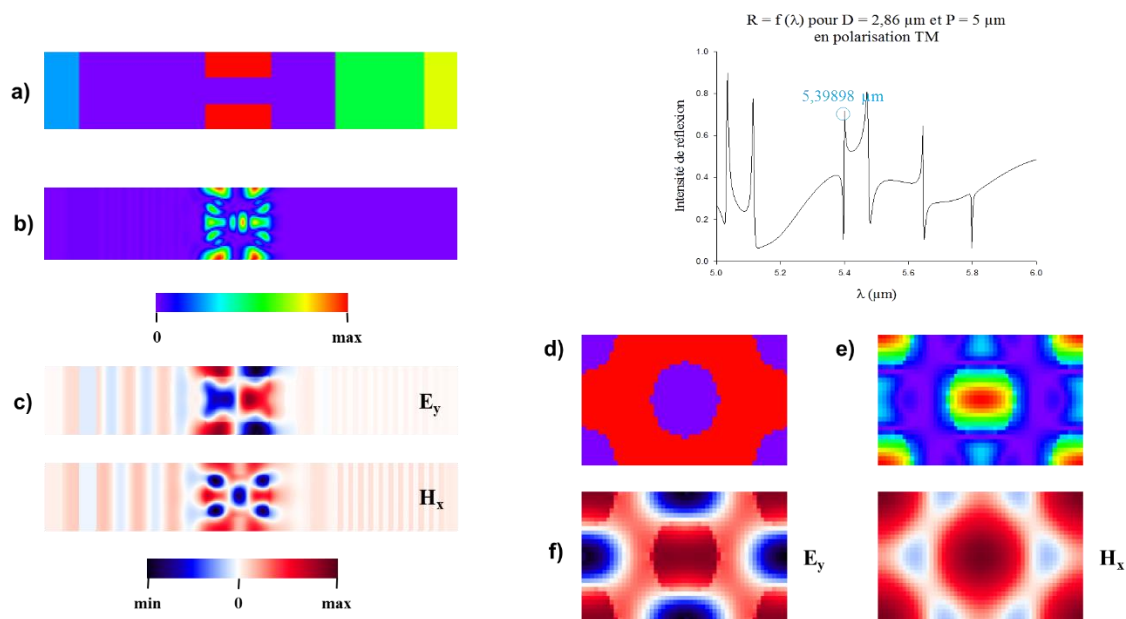


Figure 4.12 : Cartes de champs réalisées pour un réseau de trous de 2,86  $\mu\text{m}$  de diamètre pour une période de réseau de 5  $\mu\text{m}$  à la longueur d'onde de 5,399  $\mu\text{m}$  en polarisation TM : schéma de la cellule a) et d), vecteurs de Poynting b) et e), répartition des champs électrique  $E_y$  et magnétique  $H_x$  c) et f).

Ces cartes de champs permettent de montrer que les pics de réflexion et de transmission observés sur les spectres obtenus sont bien induits par le réseau. Ils sont la résultante d'interactions fortes entre l'onde incidente et le réseau de trous formé dans la membrane. Ils dépendent de l'épaisseur de la membrane et de la géométrie du réseau de trous ainsi que de la phase de chacun des modes vibratoires observés (continu et localisé).

#### i) Influence de l'épaisseur de la membrane BCB

Afin d'étudier l'influence de l'épaisseur de la membrane BCB sur les propriétés de réflexion des réseaux, nous avons réalisé des calculs FDTD pour des réseaux de trous de périodes 7  $\mu\text{m}$ , 9  $\mu\text{m}$ , 10  $\mu\text{m}$  et 12  $\mu\text{m}$  (dimensions présentées dans le tableau 4.2) pour une membrane BCB autosupportée de 4  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. Les résultats en termes de spectres et de facteur d'efficacité sont présentés en Figure 4.13 et 4.15 respectivement.

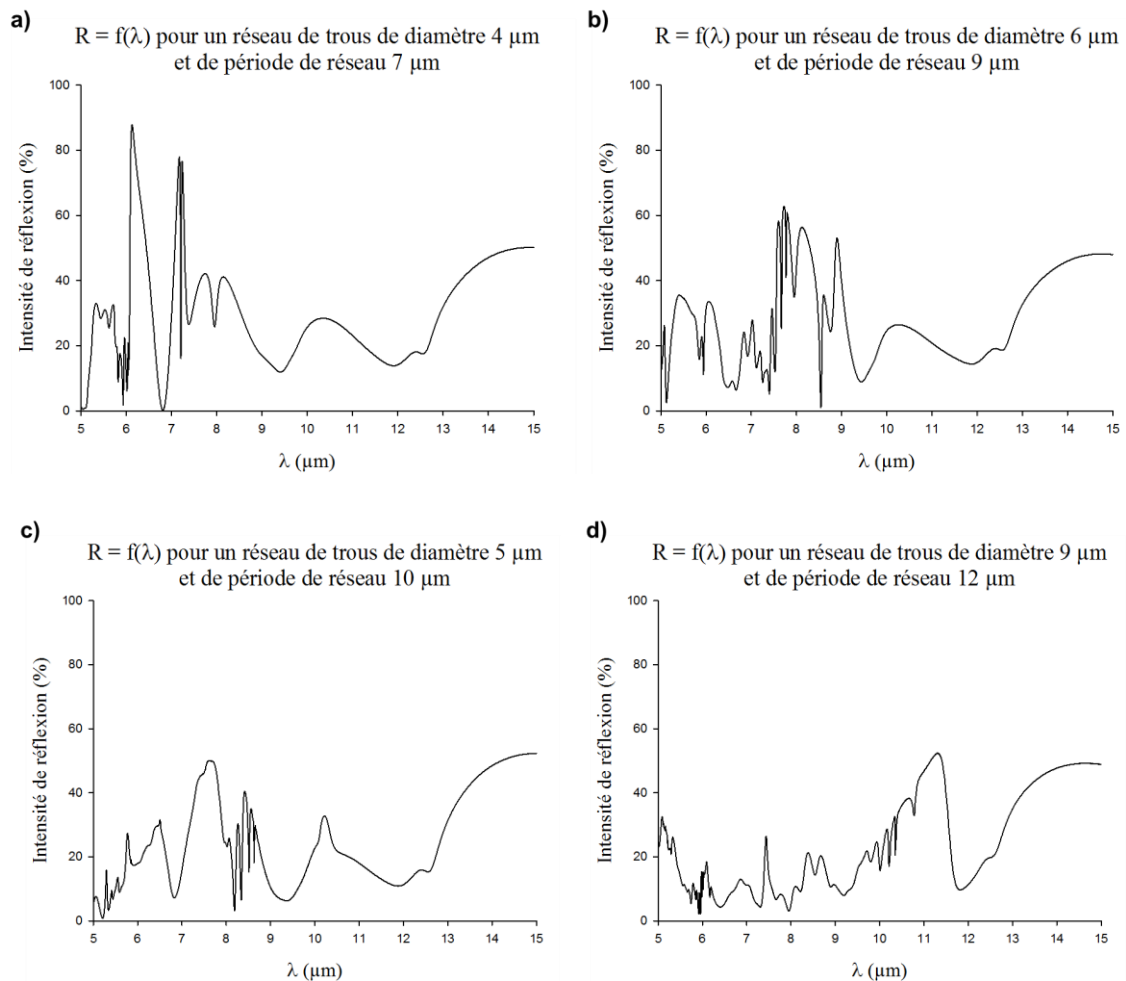


Figure 4.13 : Spectres de réflexion calculés par FDTD de réseaux de trous de périodes 7  $\mu\text{m}$  a), 9  $\mu\text{m}$  b), 10  $\mu\text{m}$  c) et 12  $\mu\text{m}$  d) pour une membrane BCB autosupportée de 4  $\mu\text{m}$  d'épaisseur.

Cette figure montre que les différences entre les spectres de réflexion des différents réseaux apparaissent entre 5 et 12  $\mu\text{m}$ . La période du réseau détermine les longueurs d'ondes auxquelles apparaissent les résonances. Plus elle augmente, plus les résonances se décalent vers les grandes longueurs d'ondes. Au-delà de 12  $\mu\text{m}$ , les dimensions du réseau n'ont pas d'influence sur la réflexion, les allures des spectres et leurs intensités sont identiques pour les quatre réseaux.

Lorsque l'on compare ces spectres à ceux obtenus pour une membrane BCB de 10  $\mu\text{m}$  d'épaisseur (Figure 4.14), on s'aperçoit que pour tous les réseaux, les allures des deux spectres sont similaires. On retrouve les bandes de réflexion de forte intensité aux mêmes longueurs d'ondes mais leurs intensités diffèrent.

Pour les réseaux de périodes 7  $\mu\text{m}$  et 9  $\mu\text{m}$  (Figure 4.14 a) et b)), elles sont plus élevées pour une membrane de 4  $\mu\text{m}$  d'épaisseur que pour une membrane de 10  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. En revanche pour les réseaux de périodes 10  $\mu\text{m}$  et 12  $\mu\text{m}$  (Figure 4.14 c) et d)), la plupart des résonances situées entre 5 et 9  $\mu\text{m}$  ont des intensités plus faibles pour une membrane de 4  $\mu\text{m}$  d'épaisseur que pour une membrane de 10  $\mu\text{m}$  d'épaisseur.

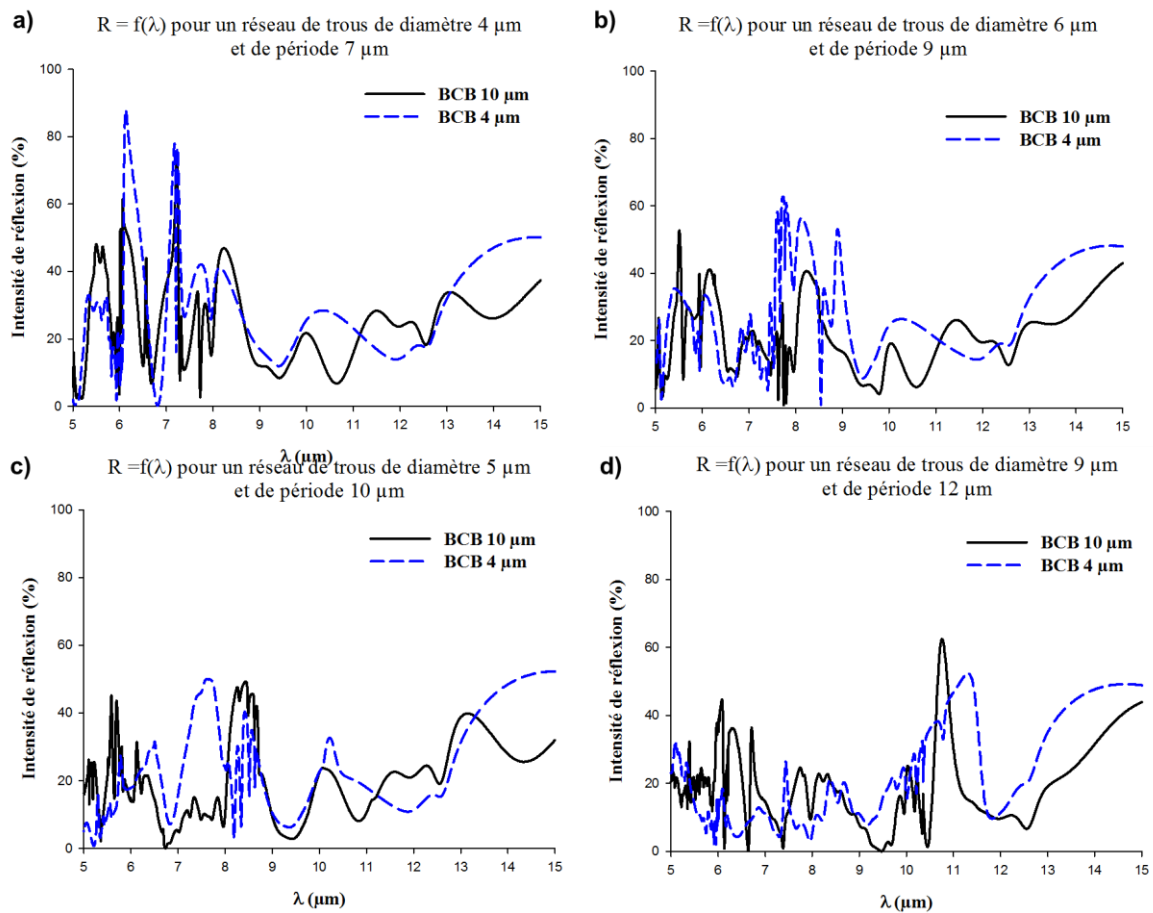


Figure 4.14 : Comparaison entre les spectres de réflexion d'une membrane d'épaisseur 10  $\mu\text{m}$  (—) et 4  $\mu\text{m}$  (- -) pour des réseaux de trous de période 7  $\mu\text{m}$  a), 9  $\mu\text{m}$  b), 10  $\mu\text{m}$  c) et 12  $\mu\text{m}$  d).

On peut donc conclure que l'épaisseur de la membrane a une influence sur l'intensité de la réflexion mais pas sur la longueur d'onde d'apparition des résonances. Ce résultat est en accord avec les observations faites sur l'influence de la période du réseau et du diamètre des trous sur la réflexion de la membrane.

Enfin si l'on compare les facteurs d'efficacité des réseaux pour une épaisseur de BCB de 10  $\mu\text{m}$  et de 4  $\mu\text{m}$  (Figure 4.15), on constate que les facteurs d'efficacité pour les membranes de 10  $\mu\text{m}$  d'épaisseur sont plus faibles que ceux pour une membrane de 4  $\mu\text{m}$  d'épaisseur pour tous les réseaux. On a un gain d'environ 6 %. La membrane étant moins épaisse, elle devient plus transparente. De ce fait, le rayonnement incident va se réfléchir davantage sur le substrat de silicium ce qui peut expliquer l'augmentation de l'intensité des pics de réflexion et des facteurs d'efficacité.

Quelle que soit l'épaisseur de la membrane, les facteurs d'efficacité suivent la même tendance. Le facteur d'efficacité augmente avec l'augmentation du facteur de remplissage du réseau jusqu'à une valeur palier de 0,3 pour un facteur de remplissage de 0,70. Au-delà de cette valeur, le facteur d'efficacité diminue de nouveau.



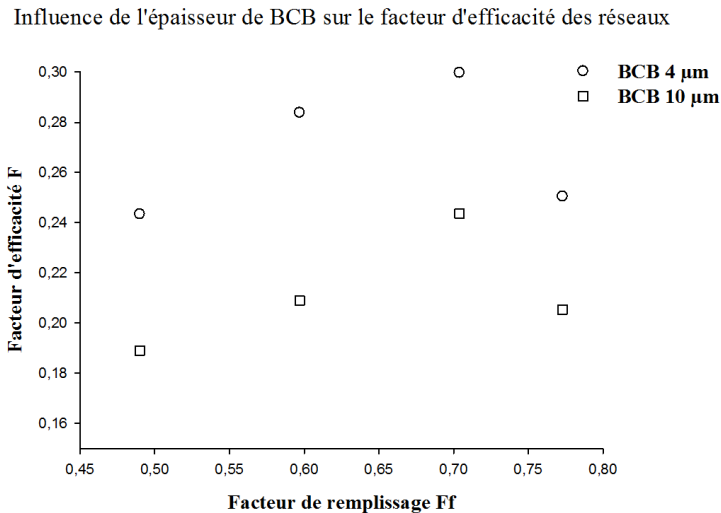


Figure 4.15 : Comparaison entre les facteurs d'efficacité obtenus pour une membrane de 4  $\mu\text{m}$  et 10  $\mu\text{m}$  d'épaisseur.

Cette étude théorique par FDTD nous a permis de mettre en avant quelques conclusions intéressantes qui vont guider notre choix sur les paramètres géométriques à retenir pour la conception des membranes.

Premièrement, nous avons constaté que pour faire apparaître des résonances de Fano, il faut que la membrane soit structurée et autosupportée c'est-à-dire séparée du substrat de silicium par une couche d'air. Ceci est prédit par l'augmentation de l'efficacité allant de 33% à 53% selon les réseaux entre une membrane supportée et une membrane autosupportée.

Deuxièmement, nous avons pu montrer que l'augmentation du diamètre des trous pour une période de réseau constante (et donc son facteur de remplissage) avait une influence sur l'intensité des résonances de Fano observées. De même, l'augmentation de la période du réseau induit un décalage de ces résonances vers les longueurs d'ondes plus élevées de la gamme spectrale étudiée. Ces observations sont renforcées par le calcul des facteurs d'efficacité. Celui-ci varie peu en fonction du facteur de remplissage (variation de l'ordre de 2 à 3%) et diminue d'environ 10 % lorsque l'on augmente la période du réseau et que l'on conserve un facteur de remplissage constant.

Nous avons également constaté que la polarisation de l'onde incidente n'avait pas d'effet sur les propriétés de réflexion du réseau.

L'étude de l'influence de l'épaisseur de la membrane BCB sur ces propriétés de réflexion a révélé qu'une diminution de l'épaisseur permettait d'augmenter le facteur d'efficacité (augmentation d'environ 10 % du facteur d'efficacité en diminuant l'épaisseur de BCB de 60%). Ceci peut s'expliquer par le fait que la membrane devient de plus en plus transparente à mesure que son épaisseur diminue. Ceci a pour effet de rendre le substrat de silicium plus visible par le rayonnement incident et d'augmenter le facteur d'efficacité.

Il est donc possible de moduler les propriétés de réflexion des membranes BCB structurées autosupportées, et donc leur efficacité, sur la gamme spectrale [5-15  $\mu\text{m}$ ] en faisant varier les dimensions caractéristiques (période, facteur de remplissage) du réseau de trous formés.

Afin de voir si l'on retrouve cette modulation des propriétés de réflexion expérimentalement, nous avons choisi de fabriquer des membranes BCB structurées par quatre réseaux triangulaires de trous de dimensions différentes. Les dimensions de chaque réseau sont regroupées dans le tableau 4.3 ci-dessous.

Nom du réseau	Diamètre D	Période P
D4P7	4 $\mu\text{m}$	7 $\mu\text{m}$
D6P9	6 $\mu\text{m}$	9 $\mu\text{m}$
D5P10	5 $\mu\text{m}$	10 $\mu\text{m}$
D9P12	9 $\mu\text{m}$	12 $\mu\text{m}$

Tableau 4.3 : Dimensions choisies pour les réseaux triangulaires de trous (diamètre des trous et période du réseau).

Après avoir défini les dimensions caractéristiques des réseaux à concevoir, nous allons à présent détailler la méthode de fabrication utilisée pour obtenir des membranes polymère micro-structurées à partir d'une membrane polymère pleine plaque ainsi que la méthode utilisée pour libérer ces structures afin d'obtenir une membrane micro-structurée autosupportée.

## IV.2 Méthode de fabrication des membranes BCB microstructurées

Dans un premier temps, une couche de BCB d'environ 10  $\mu\text{m}$  est déposée sur un substrat de silicium par enduction centrifuge puis réticulée thermiquement. De façon optimum, on vise une épaisseur de BCB de 10  $\mu\text{m}$  de manière à obtenir une tenue mécanique de la membrane suffisante et manipulable après libération et pour faciliter le report sur textile poreux par la suite. Dans un second temps, la membrane est structurée en un réseau de trous par photolithographie UV suivie d'une gravure ionique réactive (RIE) (Principe de la gravure exposée en Annexe III).

Les paramètres de dépôt du BCB pour obtenir une épaisseur de 10  $\mu\text{m}$  ainsi que le programme thermique permettant sa réticulation sont regroupés dans le tableau 4.4.

Etapas	Réseau de trous
	Fabrication de la membrane BCB
Dépôt de la couche d'accroche	AP 3000 Capot ouvert: 4500 rpm / 500 rpm.s <sup>-1</sup> / 40 sec
Dépôt du BCB	Cyclotene 3022-63 Capot ouvert: 4500 rpm / 500 rpm.s <sup>-1</sup> / 40 sec
Recuit	95 °C , 3 min
Réticulation thermique	100 °C, 15 min 150 °C, 15 min 250 °C, 1H

Tableau 4.4 : Récapitulatif des paramètres de dépôt et de réticulation thermique pour une membrane BCB de 10  $\mu\text{m}$  d'épaisseur.

Une mesure de la membrane au profilomètre à pointe après réticulation indique une épaisseur de 9,5  $\mu\text{m}$  environ ce qui nous permet de dire que les paramètres choisis sont adaptés.

La Figure 4.16 regroupe les différentes étapes permettant d'obtenir nos membranes micro-structurées.

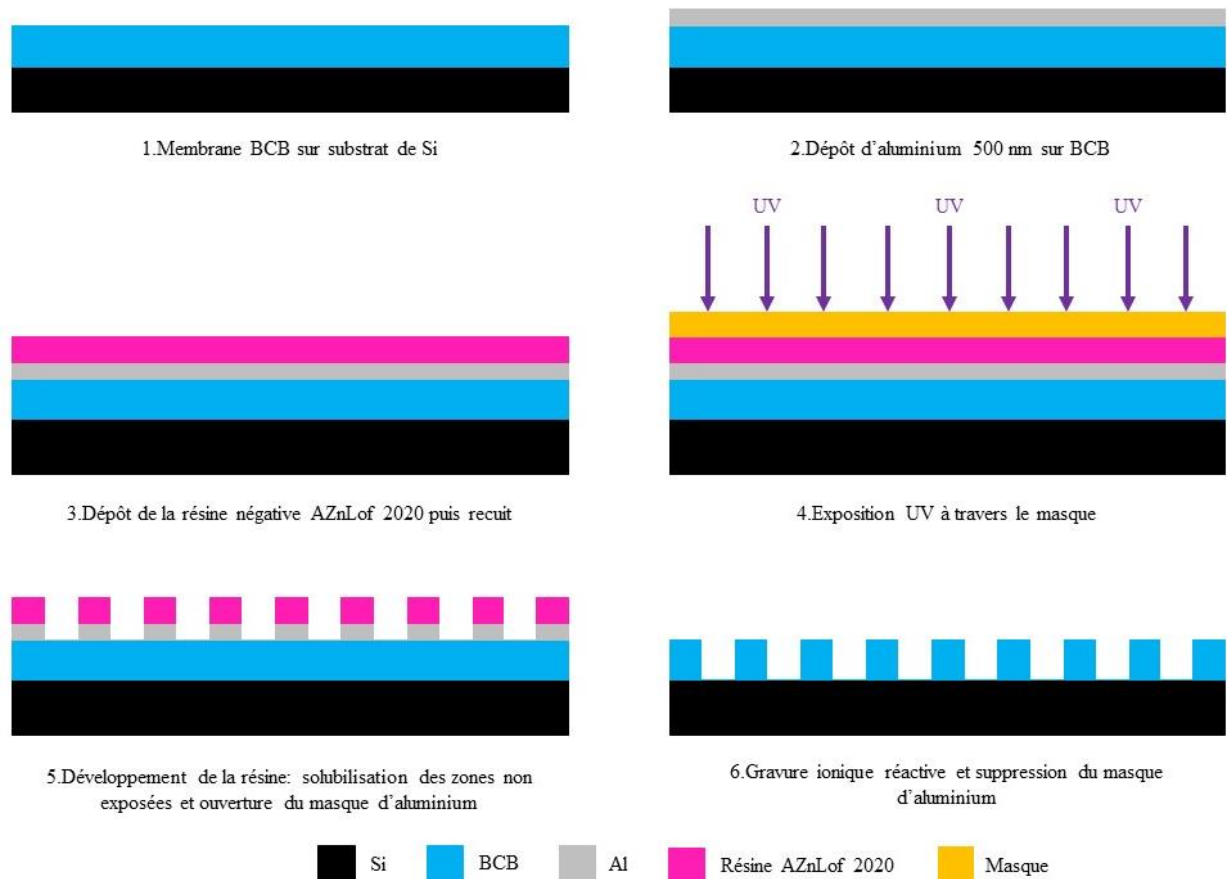


Figure 4.16 : Les différentes étapes du procédé de micro-fabrication des membranes BCB : dépôt de la couche d'aluminium, Lithographie UV et RIE.

Une fois la membrane BCB obtenue (1), on dépose une couche d'aluminium de 500 nm environ par pulvérisation (débit de 70 sccm à 250W pendant 90 sec) avant le dépôt de la résine photosensible afin de pouvoir réaliser la gravure complète du BCB sans endommager la surface de la membrane (2). On dépose ensuite la résine photosensible AznLof 2020 (1  $\mu\text{m}$  d'épaisseur) utilisée pour l'étape de lithographie UV (3). Cette résine est une résine négative ce qui veut dire que, lors du développement de la résine, les parties protégées par le masque de chrome lors de l'exposition UV sont dissoutes.

Après un premier recuit, la résine est exposée aux UV ( $\lambda = 365 \text{ nm}$ ,  $10 \text{ mW.cm}^{-2}$ ) à travers un masque de chrome (4). Après un second recuit suivi d'une révélation des structures (5) (les motifs sont reportés sur l'aluminium lors de la lithographie UV puisque la solution servant à la révélation des motifs sur la résine permettra également de graver chimiquement l'aluminium non protégé par la résine), la membrane BCB est gravée par gravure ionique réactive (RIE) avec un mélange de gaz  $\text{O}_2$  (45sccm) /  $\text{SF}_6$  (5sccm), une puissance de 260W et une pression de 100 mT pour une vitesse de gravure de  $0,6 \mu\text{m.min}^{-1}$  environ afin d'obtenir les réseaux. Après gravure, le masque d'aluminium est dissout dans la solution de développeur AZ 326 MIF servant à la révélation des structures (6).

Un masque de chrome a été spécialement fabriqué pour réaliser les réseaux trous (Figure 4.17). Celui-ci est composé de 4 zones carrées de  $2,5 \text{ cm} \times 2,5 \text{ cm}$  pour permettre de réaliser les caractérisations FT-IR nécessaires à notre étude. Chaque zone correspond à un réseau de trous de dimensions données. Trois d'entre eux ont des diamètres de trous (4, 6 et  $9 \mu\text{m}$ ) et des périodes de réseau (7, 9 et  $12 \mu\text{m}$ ) différents mais un espace inter-trous identique ( $3 \mu\text{m}$ ). Le dernier (en bas à gauche), est un réseau de trous de diamètre et d'espace inter-trous identiques ( $5 \mu\text{m}$ ).

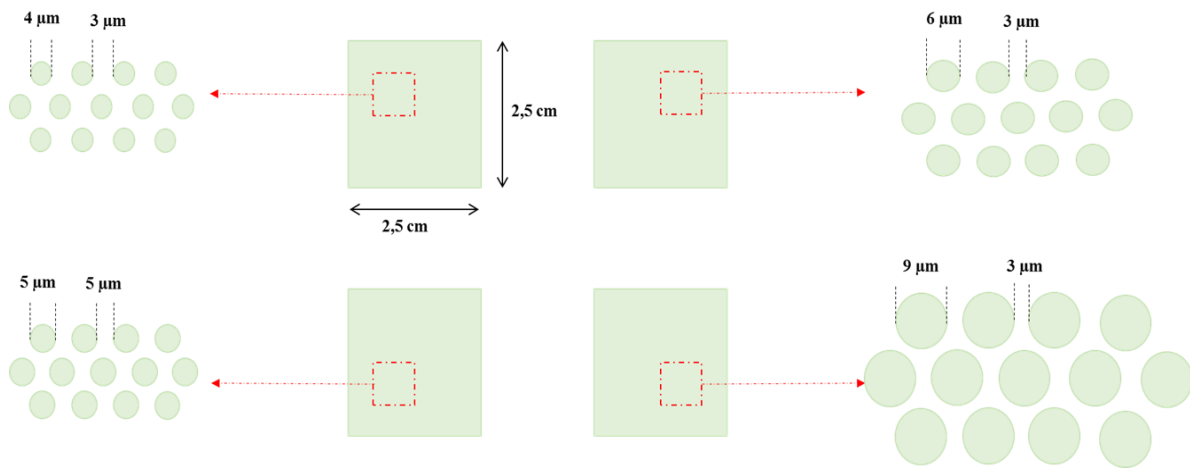


Figure 4.17 : Masques optiques utilisés pour l'exposition aux UV d'un substrat 3 pouces : réseaux de trous de périodes 7  $\mu\text{m}$ , 9  $\mu\text{m}$ , 10  $\mu\text{m}$  et 12  $\mu\text{m}$ .

Les paramètres de gravure du BCB ont été définis par Mr Romain Crunelle lors de son travail de doctorat [2]. L'ensemble des paramètres de photolithographie et de gravure RIE sont regroupés dans le tableau de procédé 4.5.

Afin de déterminer le temps d'exposition aux UV optimum, nous avons réalisé un test en exposition multiple. Celui-ci consiste à exposer aux UV différentes zones du substrat avec des temps d'exposition différents et de choisir celui permettant d'obtenir les motifs les mieux révélés à la fin du procédé par lithographie. Ce test a été reproduit plusieurs fois avec des temps d'exposition de 3,8 sec, 5 sec et 7,6 sec et a permis de déterminer un temps d'exposition adéquat de 3,8 secondes.

Etapas	Réseau de trous
	Photolithographie UV
Dépôt de la résine	Résine négative AZnLof 2020 diluée (ratio AZnLof : solvant 1:1) Capot ouvert: 2000 rpm / 1000 rpm.s <sup>-1</sup> / 20 sec
Recuit	110 °C , 1 min
Exposition UV	Hard contact, 3,8 sec à 10 mW.cm <sup>-2</sup>
Recuit	110 °C , 1 min
Révélation	AZ 326 MIF , 1 min 40 sec
	Gravure RIE par plasma
Gaz	O <sub>2</sub> (20 sccm) / CF <sub>4</sub> (5 sccm)
Puissance	300 W
Pression	100 mT
Vitesse de gravure	0,65 $\mu\text{m}.\text{min}^{-1}$ (DC Bias: 510 V)
	Elimination du masque d'aluminium
	AZ 326 MIF jusqu'à dissolution totale

Tableau 4.5 : Récapitulatif des paramètres importants des procédés de photolithographie UV et de RIE pour la réalisation des réseaux de trous dans une membrane BCB sur substrat de silicium 3 pouces.

Après 15 min 30'' de gravure, la membrane BCB est gravée en totalité sur les parties non protégées par la résine et le masque d'aluminium. Il ne reste plus de résine en surface.

## IV.3 Caractérisation des réseaux triangulaires de trous

### IV.3.1 Topographie

Afin d'évaluer les dimensions des trous et de visualiser leur topographie, les membranes obtenues ont été caractérisées par microscopie électronique à balayage (MEB) ainsi qu'au profilomètre optique. Les méthodes utilisées sont identiques à celles présentées dans le chapitre III. Après gravure, les membranes sont visualisées au MEB en conservant la couche d'aluminium restante pour éviter que la membrane ne se charge pendant le bombardement des électrons. Les images MEB obtenues pour les différents réseaux triangulaires de trous sont regroupées dans la Figure 4.18 ci-dessous. Chaque image représente un réseau avec un diamètre de trous et une période donnée.

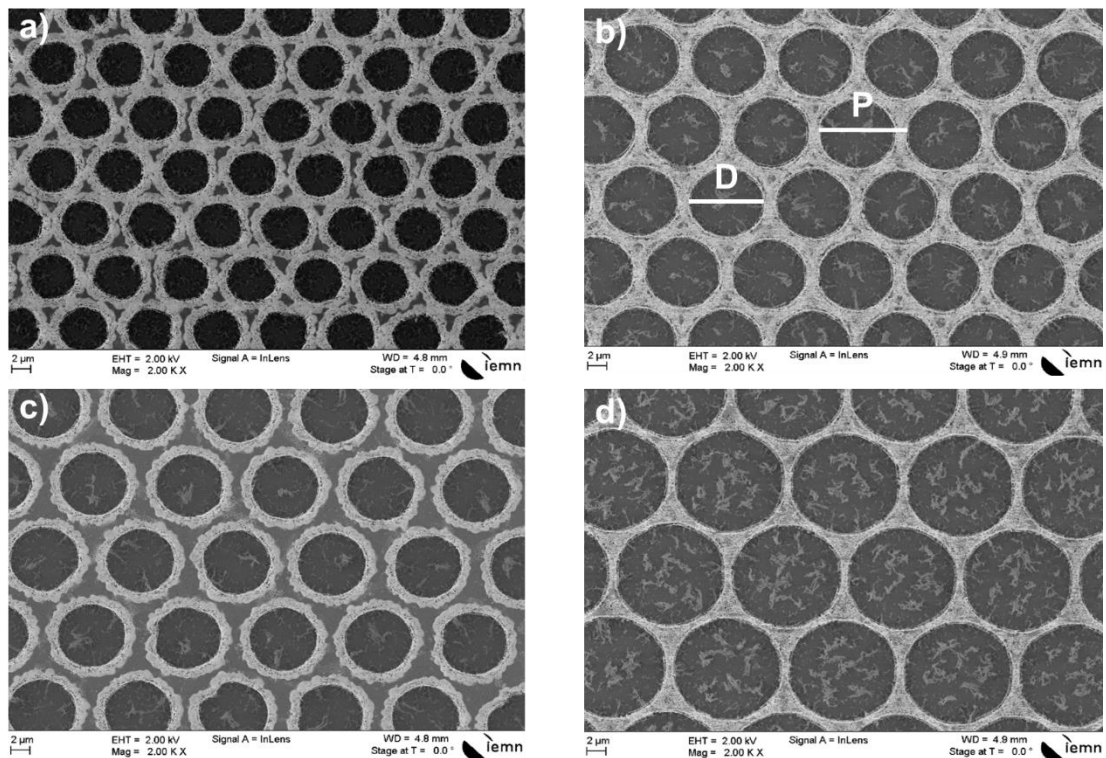


Figure 4.18 : Images MEB des réseaux de trous après gravure du BCB par RIE : diamètre de  $4 \mu\text{m}$  pour une période de  $7 \mu\text{m}$  a), diamètre de  $6 \mu\text{m}$  et période de  $9 \mu\text{m}$  b), diamètre de  $5 \mu\text{m}$  pour une période de  $10 \mu\text{m}$  c) et diamètre de  $9 \mu\text{m}$  et période de  $12 \mu\text{m}$  d).

Deux échantillons ont pu être réalisés, caractérisés et mesurés. Le tableau 4.6 donne le diamètre moyen et la période moyenne des deux échantillons analysés pour chaque réseau réalisé. Chaque réseau est nommé  $D_xP_y$  où  $x$  correspond au diamètre des trous et  $y$  à la période du réseau (dimensionnés sur le masque de chrome) et les lettres (a), (b), (c) et (d) correspondent aux images MEB de chaque réseau présenté en Figure 4.18.

Nombre d'échantillons mesurés	D4P7 (a)		D6P9 (b)	
	Diamètre D	Période P	Diamètre D	Période P
2	$4,94 \mu\text{m} \pm 0,3 \mu\text{m}$	$7,03 \mu\text{m} \pm 0,06 \mu\text{m}$	$7,25 \mu\text{m} \pm 0,01 \mu\text{m}$	$9,24 \mu\text{m} \pm 0,09 \mu\text{m}$
	D5P10 (c)		D9P12 (d)	
	Diamètre D	Période P	Diamètre D	Période P
	$6,26 \mu\text{m} \pm 0,4 \mu\text{m}$	$10,02 \mu\text{m} \pm 0,2 \mu\text{m}$	$10,55 \mu\text{m} \pm 0,4 \mu\text{m}$	$11,95 \mu\text{m} \pm 0,05 \mu\text{m}$

Tableau 4.6 : Dimensions moyennes des différents réseaux triangulaires de trous mesurés au MEB après gravure RIE et avant dissolution du masque d'aluminium.

Les diamètres des trous après gravure plasma sont plus grands que ceux initialement prévus sur le masque. L'écart est d'environ  $1\ \mu\text{m}$  entre le diamètre mesuré et celui initialement prévu sur le masque pour tous les réseaux. En revanche, les périodes sont bien respectées. Plus le diamètre des trous est grand, plus le profil casquette est prononcé. On peut noter la présence de petits résidus au fond des trous qui peuvent résulter de légères traces d'aluminium restées après développement. L'effet d'auréole peut traduire un phénomène de sous gravure dû au profil casquette de la résine photosensible utilisée. En effet, la résine AZnLof a pour caractéristique de former un profil casquette lors de la révélation. Un profil casquette se caractérise par un aspect conique des motifs révélés comme le montre le schéma de la Figure 4.19 ci-dessous.

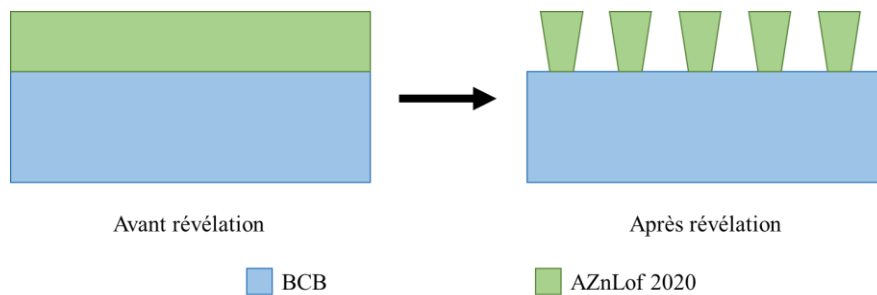


Figure 4.19 : Schéma illustrant le profil casquette de la résine AZnLof 2020 après révélation dans le procédé de photolithographie.

Une caractérisation des membranes BCB à réseau de trous au profilomètre optique montre que le diamètre final des trous est bien plus grand que celui défini sur le masque. Pour le réseau où le diamètre des trous est le plus grand, le BCB a été gravé complètement. De plus, on peut observer que la surface des espaces inter-trous est fortement irrégulière. Ceci indique qu'elle a été attaquée pendant la gravure (Figure 4.20).

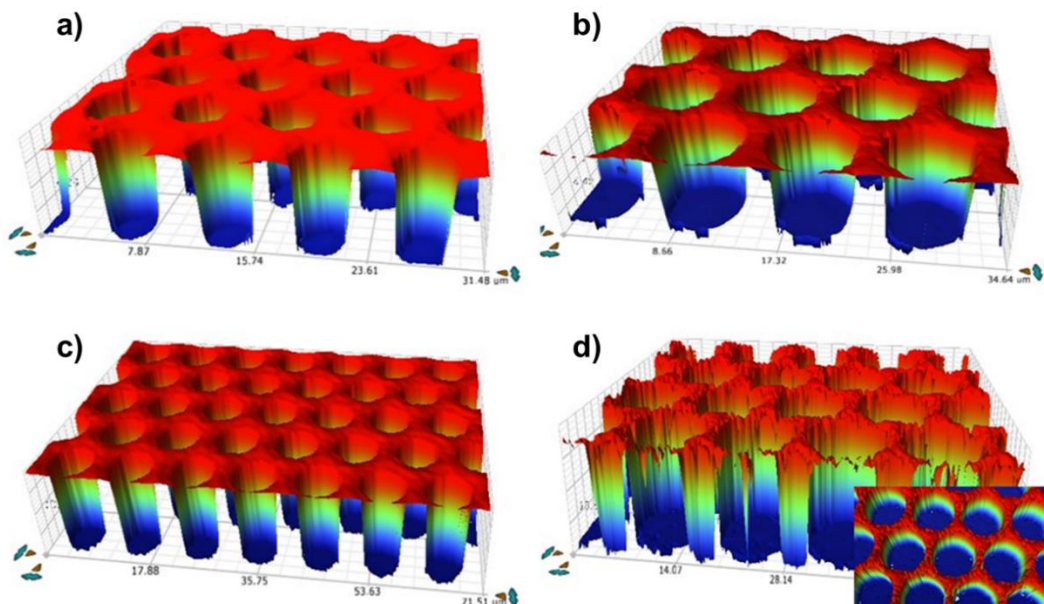


Figure 4.20 : Profils des réseaux de trous gravés dans le BCB : diamètre de  $4\ \mu\text{m}$  pour une période de  $7\ \mu\text{m}$  a), diamètre de  $6\ \mu\text{m}$  et période de  $9\ \mu\text{m}$  b), diamètre de  $5\ \mu\text{m}$  pour une période de  $10\ \mu\text{m}$  c) et diamètre de  $9\ \mu\text{m}$  et période de  $12\ \mu\text{m}$  d).

Les dimensions moyennes mesurées pour les échantillons analysés sont regroupées dans le tableau 4.7. Les réseaux sont nommés DxPy avec x le diamètre des trous et y la période du réseau (dimensionnés sur le masque de chrome) et les lettres (a) à (d) correspondant aux profils de ces mêmes réseaux présentés en figure 4.20.

Nombre d'échantillons mesurés	D4P7 (a)		D6P9 (b)	
	Diamètre D	Période P	Diamètre D	Période P
2	4,10 $\mu\text{m} \pm 0,2 \mu\text{m}$	7,02 $\mu\text{m} \pm 0,1 \mu\text{m}$	7,03 $\mu\text{m} \pm 0,2 \mu\text{m}$	9,04 $\mu\text{m} \pm 0,1 \mu\text{m}$
	Epaisseur e		Epaisseur e	
	9,62 $\mu\text{m} \pm 0,2 \mu\text{m}$		9,61 $\mu\text{m} \pm 0,09 \mu\text{m}$	
	D5P10 (c)		D9P12 (d)	
	Diamètre D	Période P	Diamètre D	Période P
	6,43 $\mu\text{m} \pm 0,4 \mu\text{m}$	10,16 $\mu\text{m} \pm 0,05 \mu\text{m}$	10,30 $\mu\text{m} \pm 0,3 \mu\text{m}$	12,06 $\mu\text{m} \pm 0,06 \mu\text{m}$
	Epaisseur e		Epaisseur e	
	10,00 $\mu\text{m} \pm 0,02 \mu\text{m}$		9,58 $\mu\text{m} \pm 0,08 \mu\text{m}$	

Tableau 4.7 : Récapitulatif des dimensions moyennes des réseaux de trous gravés dans le BCB.

Les mesures de profondeur relevées nous permettent de conclure que le BCB a été gravé dans toute son épaisseur. Les diamètres des trous et les périodes mesurées sont en accord avec ceux mesurés au MEB. Ces résultats confirment que les diamètres des trous sont drastiquement plus grands que ceux attendus malgré des périodes de réseau respectées.

### IV.3.2 Propriété de réflectivité dans l'IR

Les propriétés de réflexion des membranes BCB (sur substrat de silicium et non suspendues) structurées par un réseau triangulaire de trous d'air ont été évaluées par mesure FT-IR et sont présentées dans la Figure 4.21. Elle représente le spectre moyen des quatre échantillons analysés pour chaque réseau. Chaque spectre correspond à un réseau de diamètre de trous D et de période P (DxPy en légende du graphique). Comme lors de la caractérisation FT-IR des structures à base de silicium, les écarts type rendent compte des disparités entre les échantillons.

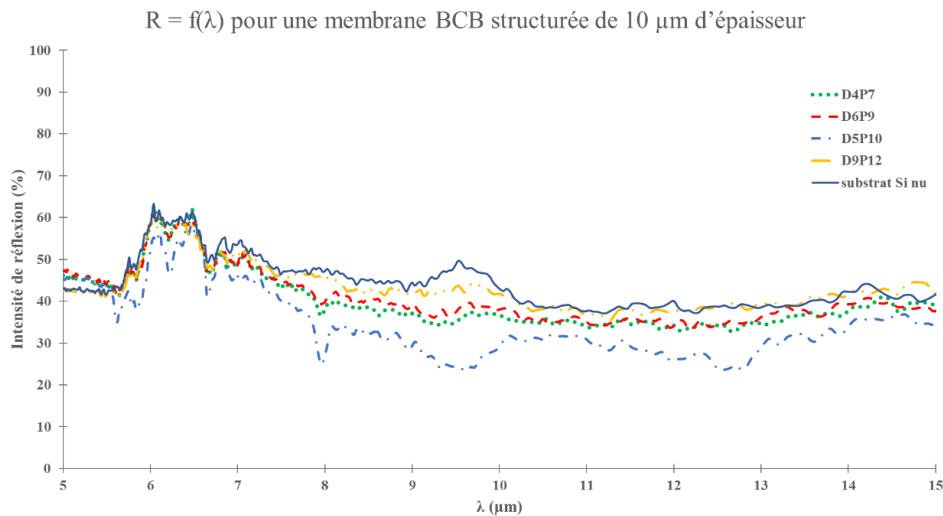


Figure 4.21 : Spectres FT-IR en réflexion des membranes BCB pour différentes géométries et comparaison avec le spectre d'un substrat de silicium nu.

Les allures de spectre sont les mêmes pour tous les réseaux. Les dimensions des trous modulent l'intensité de la réflexion. On n'observe aucune différence entre un réseau de trous de  $4\ \mu\text{m}$  pour une période de  $7\ \mu\text{m}$  et un réseau de trous de  $6\ \mu\text{m}$  pour une période de  $9\ \mu\text{m}$ . Si on augmente le diamètre des trous, l'intensité de réflexion diminue. Cependant, pour le réseau D9P12, le diamètre des trous est tellement grand que le rayonnement incident se réfléchit principalement sur le substrat de silicium ce qui explique que l'on obtienne un spectre proche de celui d'un substrat de silicium nu. Enfin, on ne détecte aucun pic de Fano.

#### IV.4 Différentes solutions apportées pour améliorer la gravure de la membrane BCB

Afin de corriger les problèmes de dimensions des réseaux de trous, différentes solutions ont été envisagées. Les résultats obtenus pour chacune des solutions proposées sont présentées dans cette section.

##### IV.4.1 Réalisation d'un nouveau masque de chrome pour le procédé de photolithographie

En raison d'un profil « casquette » créé par la résine AZnLof qui donne lieu à une augmentation drastique du diamètre des trous après révélation, un second masque a été réalisé. Ce nouveau masque, présenté Figure 4.22 est composé de quatre zones rondes de  $2,5\ \text{cm}$  de diamètre. Chaque zone correspond à un réseau triangulaire de trous de diamètre et de période définis. Les périodes sont identiques à celles du masque précédent et les diamètres des trous ont été réduits de  $1\ \text{à}\ 2\ \mu\text{m}$ .

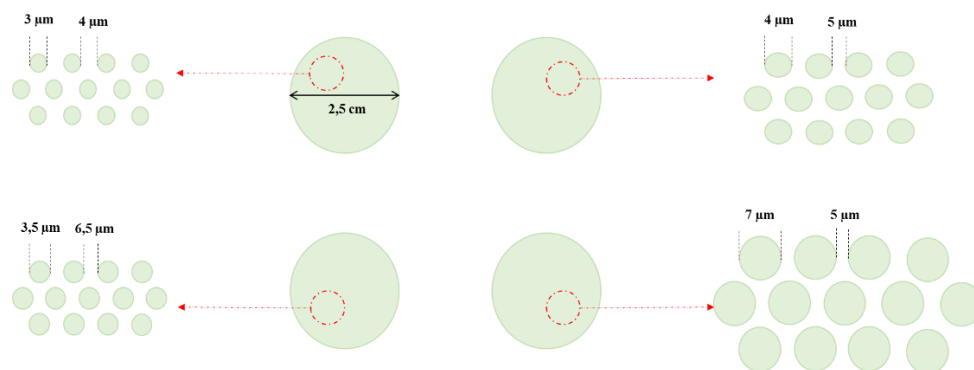


Figure 4.22 : Second masque corrigé pour l'exposition aux UV d'un substrat 3 pouces : réseaux de trous de diamètres  $3\ \mu\text{m}$ ,  $3,5\ \mu\text{m}$ ,  $4\ \mu\text{m}$  et  $7\ \mu\text{m}$  pour des périodes de réseau de  $7\ \mu\text{m}$ ,  $10\ \mu\text{m}$ ,  $9\ \mu\text{m}$  et  $12\ \mu\text{m}$ , respectivement.

Les paramètres des procédés de photolithographie et de gravure du BCB restent ceux du tableau 4.5. Après gravure du BCB, les réseaux sont visualisés au MEB. Les images obtenues sont présentées en Figure 4.23. Chaque image représente un réseau avec un diamètre de trous et une période donnée.



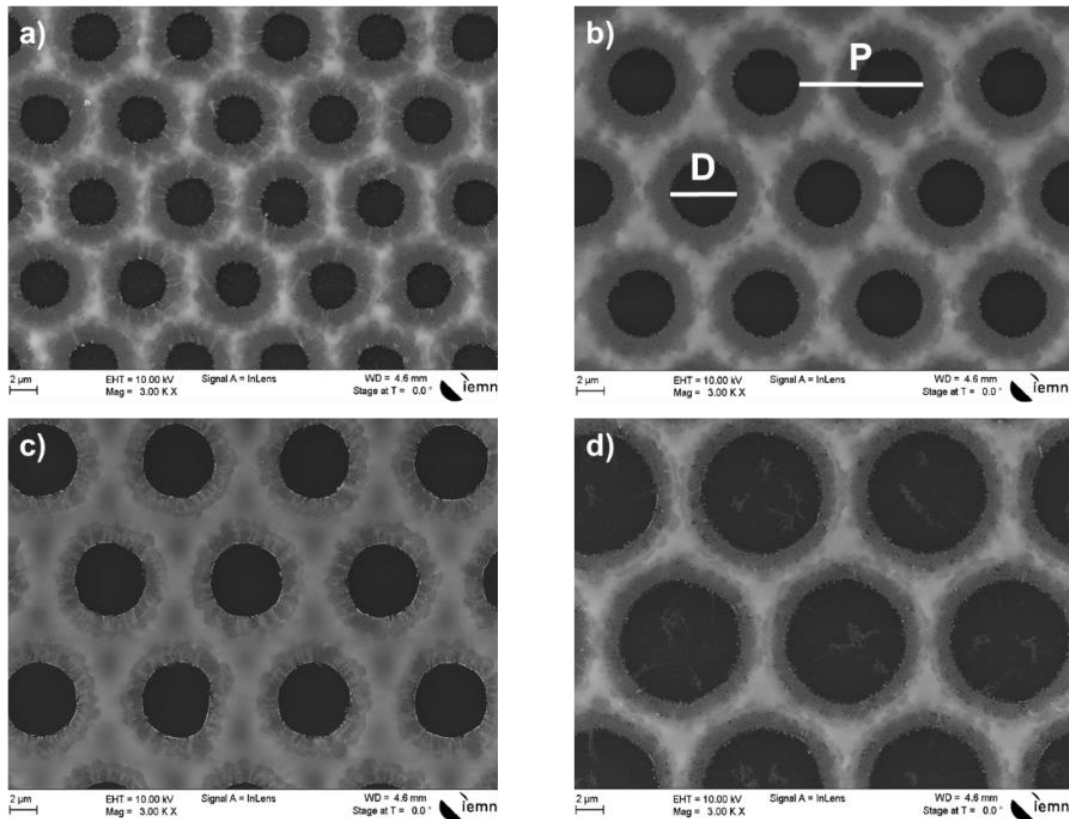


Figure 4.23 : Images MEB des réseaux de trous après gravure du BCB par RIE : diamètre de 4  $\mu\text{m}$  pour une période de 7  $\mu\text{m}$  a), diamètre de 6  $\mu\text{m}$  et période de 9  $\mu\text{m}$  b), diamètre de 5  $\mu\text{m}$  pour une période de 10  $\mu\text{m}$  c) et diamètre de 9  $\mu\text{m}$  et période de 12  $\mu\text{m}$  d) (dimensionnés sur le masque de chrome).

Plusieurs échantillons ont été fabriqués et mesurés. Le tableau 4.8 donne les dimensions moyennes de 4 échantillons analysés pour chaque réseau. Les lettres (a), (b), (c) et (d) correspondent aux images MEB de la Figure 4.23.

Nombre d'échantillons mesurés	(a)		(b)	
	Diamètre D	Période P	Diamètre D	Période P
4	3,69 $\mu\text{m} \pm 0,6 \mu\text{m}$	6,95 $\mu\text{m} \pm 0,05 \mu\text{m}$	4,48 $\mu\text{m} \pm 0,4 \mu\text{m}$	9,01 $\mu\text{m} \pm 0,08 \mu\text{m}$
	(c)		(d)	
	Diamètre D	Période P	Diamètre D	Période P
	5,74 $\mu\text{m} \pm 0,7 \mu\text{m}$	9,98 $\mu\text{m} \pm 0,2 \mu\text{m}$	8,85 $\mu\text{m} \pm 1,0 \mu\text{m}$	12,04 $\mu\text{m} \pm 0,1 \mu\text{m}$

Tableau 4.8 : Dimensions moyennes obtenues pour les différents réseaux triangulaires de trous fabriqués avec le nouveau masque.

Les images MEB montrent des ouvertures circulaires bien définies au fond desquelles on ne voit plus de résidus. On note encore la présence d'un effet couronne qui indique qu'il y a eu sous gravure. La membrane BCB a été gravée dans toute son épaisseur. Il n'y a plus de résine photosensible en surface et le masque d'aluminium a été conservé. Cependant, on peut observer qu'il a été en partie gravé. Les diamètres de trous sont toujours plus grands que ceux dessinés sur le masque et les périodes sont bien respectées.

Une visualisation au MEB en inclinaison des réseaux (Figure 4.24) a révélé qu'en réalité la sous gravure était tellement importante que pour le réseau de trous de grand diamètre, les parois des trous étaient percées et qu'il ne restait quasiment plus de BCB.

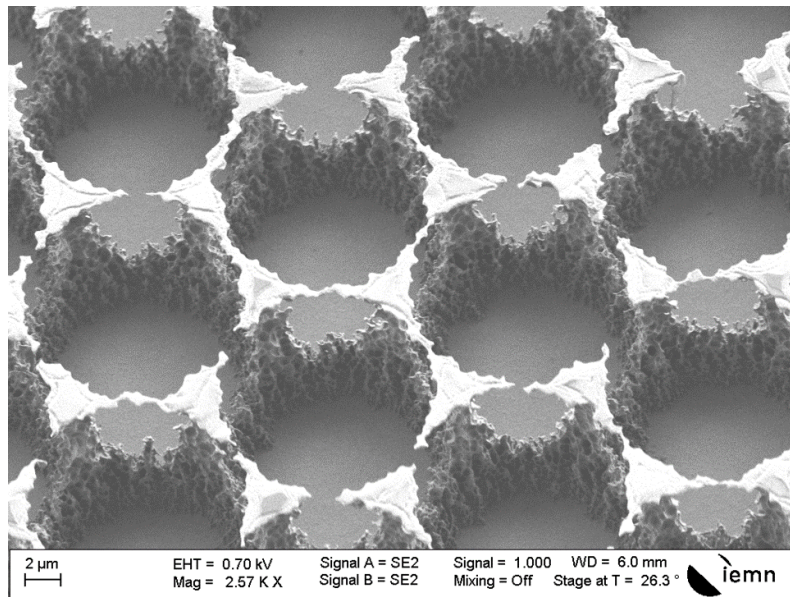


Figure 4.24 : Image MEB avec une inclinaison de  $26^\circ$  du réseau de trous de diamètre  $7 \mu\text{m}$  et de période  $12 \mu\text{m}$  (dimensionnés sur le masque).

Le profil casquette formé par la résine AZnLof 220 est toujours trop prononcé pour nous permettre d'obtenir des réseaux aux bonnes dimensions et fidèles au masque de chrome dessiné. Nous avons donc envisagé l'utilisation d'une autre résine photosensible pour l'étape de photolithographie afin de s'affranchir de l'effet casquette.

#### IV.4.2 Changement de la résine photosensible AZnLof 2020

Nous avons remplacé la résine AZnLof 2020 utilisée dans le procédé de photolithographie par une résine photosensible positive, la SPR 220  $4,5 \mu\text{m}$  diluée (ratio SPR 220 : PGMEA 80 :20). Cette résine a l'avantage de ne pas former de profil casquette lors de la révélation des motifs. La SPR220 est une résine positive ce qui veut dire que les zones non protégées par le masque de chrome sont dissoutes. Comme nous conservons le même masque que précédemment, nous allons obtenir des réseaux de piliers et non de trous. Le but ici est dans un premier temps de savoir si la résine SPR220 nous permet d'obtenir des réseaux aux bonnes dimensions.

Un premier test est entrepris sur un substrat de silicium seul afin de déterminer les paramètres de dépôt, les temps d'exposition et de développement ainsi que la vitesse de gravure de la résine. Les paramètres sélectionnés sont regroupés dans le tableau 4.9. Les diamètres des piliers souhaités nécessitent une exposition en contact sous vide avec cette résine ce qui implique d'inclure une étape de détournage lors du dépôt de la résine.

Etapes	Photolithographie UV
Dépôt de la couche d'adhésion	HMDS Capot fermé: 2000 rpm / 1000 rpm.s <sup>-1</sup> / 20 sec
Dépôt de la résine	Résine positive SPR 220 4,5 µm diluée Capot ouvert: 500 rpm / 1000 rpm.s <sup>-1</sup> / 4 sec Capot ouvert: 3800 rpm / 1000 rpm.s <sup>-1</sup> / 60 sec
Détourage	Capot ouvert: 800 rpm / 1000 rpm.s <sup>-1</sup> Solvant 2 / 4 : size 92 / 92 Temps: 6 sec Capot ouvert: 1000 rpm / 1000 rpm.s <sup>-1</sup> / 10 sec
Recuit	115 °C , 1 min 30 sec
Relaxation	2H à T ambiante
Exposition UV	5,5 sec à 10 mW.cm <sup>-2</sup>
Relaxation	1H à T ambiante
Recuit	115 °C , 1 min 30 sec
Révélation	MF 319, 45 sec EDI, 20 sec

Tableau 4.9 : Paramètres de dépôt, d'exposition et de révélation de la résine SPR220 retenus.

Avec ces paramètres, l'épaisseur de résine est de 1,99 µm et nous permet d'obtenir les quatre réseaux de dimensions différentes. Le substrat de silicium est ensuite clivé en plusieurs morceaux afin de réaliser différents tests de gravure et de déterminer la vitesse de gravure de la SPR220 en fonction de ces paramètres.

La détermination de la vitesse de gravure se fait à l'aide de la détection de fin d'attaque. Cette méthode utilise les phénomènes d'interférences des ondes résultant de leurs interactions avec le matériau analysé. Un laser d'une longueur d'onde de 673 nm est divisé en deux ondes de même fréquence mais déphasées l'un par rapport à l'autre. La réflexion de ces ondes sur le matériau à graver se produit avec un décalage créant ainsi une interférence. Le signal interférentiel reçu sur une photodiode est analysé sous la forme d'une fréquence temporelle dépendante de la longueur d'onde du laser et du chemin optique parcouru par les ondes (signal sinusoïdal). Ce chemin optique est lui-même fonction de l'indice du matériau analysé. Lors de la gravure du matériau, le trajet optique des ondes évolue en raison de son changement d'indice et conduit à une modification de la période du signal. Ceci nous permet d'identifier le moment où la gravure du matériau analysé est terminée. Dans le cas présent la fin d'attaque est facilement repérable car le mélange de gaz utilisé n'attaque pas le silicium ce qui veut dire que l'on obtient un signal plat (dû à l'absence d'interférences) après gravure complète de la SPR 220. Connaissant l'épaisseur de résine gravée par période, qui est de 211 nm pour la résine SPR220, le nombre de période permet de déterminer la vitesse de gravure de la résine. Les paramètres de gravure testés et les vitesses de gravure correspondantes sont regroupés dans le tableau 4.10.

Gaz et débits	Puissance	Pression	DC Bias	Vitesse de gravure
O <sub>2</sub> (20 sccm) / CF <sub>4</sub> (5 sccm)	300 W	100 mT	541 V	665 nm.min <sup>-1</sup>
O <sub>2</sub> (20 sccm) / CF <sub>4</sub> (5 sccm)	300 W	50 mT	573 V	572 nm.min <sup>-1</sup>
O <sub>2</sub> (20 sccm) / CF <sub>4</sub> (5 sccm)	150 W	100 mT	354 V	534 nm.min <sup>-1</sup>
O <sub>2</sub> (20 sccm) / CF <sub>4</sub> (5 sccm)	150 W	50 mT	390 V	400 nm.min <sup>-1</sup>
O <sub>2</sub> (20 sccm) / CF <sub>4</sub> (5 sccm)	150 W	25 mT	408 V	267 nm.min <sup>-1</sup>

Tableau 4.10 : Paramètres de gravure testés et vitesses de gravure associées pour la résine SPR220.

Il faut également prendre en compte le polarisation DC car il indique si l'on a plutôt une gravure isotrope ou anisotrope. Plus le polarisation DC est élevé, plus la gravure est anisotrope. Il s'agit donc de définir les paramètres de gravure qui permettent d'avoir une gravure de la SPR 220 assez lente, pour assurer la protection de la membrane BCB tout le long de la gravure, tout en conservant un polarisation DC assez élevé pour maintenir la gravure anisotrope afin de reproduire le plus exactement possible dans la membrane le réseau dessiner par photolithographie. Aux vues des résultats obtenus (Tableau 4.10), on conclut qu'une puissance de 150W avec une pression de 25 mT sont un bon compromis entre vitesse de gravure lente et anisotropie de gravure.

Un test est réalisé sur membrane BCB avec ces paramètres afin de déterminer la vitesse de gravure du BCB dans ces conditions. Les paramètres de dépôt de la SPR 220 restent inchangés (cf tableau 4.9) à la différence que l'on ne dépose pas de HMDS. En revanche le temps d'exposition aux UV est allongé à 10 sec en raison du phénomène de diffusion qui se produit au sein de la couche de BCB et qui ralentissent la photo-réticulation de la résine comme le montre le schéma de la figure 4.25.

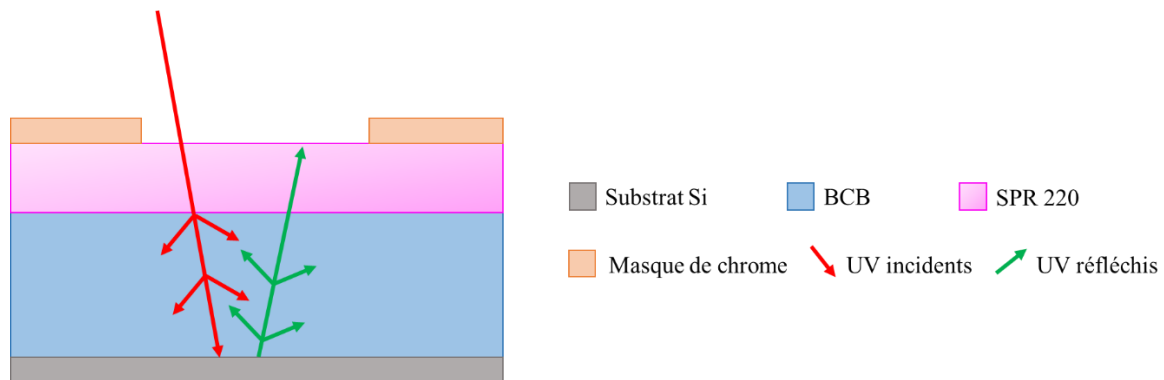


Figure 4.25 : Schéma illustrant le phénomène de diffusion se produisant durant l'exposition UV de la résine SPR220 sur membrane BCB.

Après 45 secondes de développement, les 4 réseaux de dimensions différentes sont révélés. Les dimensions de chacun des réseaux sont regroupés dans le tableau 4.11. Les différents réseaux sont nommés DxPy avec x et y leur diamètre et période respectif prévus sur le masque. Pour D3P7 et D3,5P10, l'observation au microscope optique montre la présence de diffraction malgré l'exposition au contact sous vide, tandis que pour les deux autres réseaux, on obtient des piliers cylindriques et correctement définis.

Réseau	Diamètre des piliers	Période du réseau
D3P7	1,97 $\mu\text{m}$	7,07 $\mu\text{m}$
D4P9	3,80 $\mu\text{m}$	9,05 $\mu\text{m}$
D3,5P10	2,24 $\mu\text{m}$	9,94 $\mu\text{m}$
D7P12	6,45 $\mu\text{m}$	12,09 $\mu\text{m}$

Tableau 4.11 : Dimensions des réseaux de piliers (diamètres et périodes) après révélation.

Pour les piliers de diamètre inférieur à 4  $\mu\text{m}$  les dimensions du masque ne sont pas respectées, ce qui s'explique par la diffraction qui s'est produite lors de l'exposition UV pour ces deux réseaux.

La membrane est ensuite gravée par RIE avec les paramètres définis en ligne 5 du tableau 4.10 pendant 5 minutes (ce qui correspond à un peu moins du temps de gravure complet de la résine). La vitesse de gravure du BCB est déterminée à partir de la mesure de l'épaisseur gravée au profilomètre optique. L'épaisseur mesurée étant de 1,67  $\mu\text{m}$  environ. Sachant que la vitesse de gravure de la SPR 220 pour les paramètres choisis est de 267  $\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$ , on en déduit que la vitesse de gravure du BCB pour ces

mêmes paramètres est de  $208 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$  environ. Ce qui nous fait une sélectivité proche de 1 entre le BCB et la résine pour les paramètres choisis. A cause de la sélectivité de 1, il faudrait  $10 \mu\text{m}$  de SPR220 pour graver  $10 \mu\text{m}$  de BCB. On aurait alors un rapport d'aspect entre les diamètres des trous et l'épaisseur de résine trop important pour obtenir des motifs bien révélés. Il faut donc revoir les paramètres de gravure afin d'avoir une vitesse de gravure plus importante pour le BCB.

Après quelques recherches dans la littérature scientifique [3, 4], nous avons réalisé un nouveau test sur une membrane BCB de  $10 \mu\text{m}$  en utilisant les paramètres de gravure suivants :  $\text{O}_2$  ( $17,5 \text{ sccm}$ ) /  $\text{CF}_4$  ( $7,5 \text{ sccm}$ ),  $300 \text{ W}$ ,  $25 \text{ mT}$ . Ces paramètres doivent nous permettre d'augmenter la vitesse de gravure du BCB. La vitesse de gravure pour la résine SPR220 et le polarisation DC ont été calculée pour ces nouveaux paramètres de gravure. Ils sont de  $448 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$  et  $610 \text{ V}$  respectivement. Nous avons également doublé l'épaisseur de SPR 220 afin d'évaluer si l'on arrive à graver la quasi-totalité de la membrane avant d'avoir complètement consommé la résine. Pour cela nous avons utilisé la résine SPR 220  $4,5 \mu\text{m}$  non diluée.

L'épaisseur de résine déposée étant deux fois plus importante, il a fallu réadapter le procédé de photolithographie. Les nouveaux paramètres sont indiqués dans le tableau 4.12 ci-après. L'épaisseur de résine obtenue est de  $3,9 \mu\text{m}$  environ.

Etapes	Photolithographie UV
Dépôt de la résine	Résine positive SPR 220 $4,5 \mu\text{m}$ Capot ouvert: $800 \text{ rpm} / 1000 \text{ rpm}\cdot\text{s}^{-1} / 4 \text{ sec}$ Capot ouvert: $3500 \text{ rpm} / 1000 \text{ rpm}\cdot\text{s}^{-1} / 45 \text{ sec}$
Détourage	Capot ouvert: $800 \text{ rpm} / 1000 \text{ rpm}\cdot\text{s}^{-1}$ Solvant 2 / 4 : size 120 / 120 Temps: 6 sec Capot ouvert: $1000 \text{ rpm} / 1000 \text{ rpm}\cdot\text{s}^{-1} / 10 \text{ sec}$
Recuit	$115 \text{ }^\circ\text{C}$ , 1 min 30 sec
Relaxation	2H à T ambiante
Exposition UV	Au contact sous vide / 20 sec à $10 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$
Relaxation	1H à T ambiante
Recuit	$115 \text{ }^\circ\text{C}$ , 1 min 30 sec
Révélation	MF 319, 30 sec dans un 1 <sup>er</sup> bain puis 40 sec dans un 2 <sup>nd</sup> EDI, 30 sec dans un 1 <sup>er</sup> bain puis 30 sec dans un 2 <sup>nd</sup>

Tableau 4.12 : Paramètres de dépôt, d'exposition et de révélation utilisés pour le procédé de photolithographie sur membrane BCB avec la résine SPR220 d'épaisseur  $4,5 \mu\text{m}$ .

Après 1 min 10 sec de développement, les 4 réseaux sont bien révélés Les dimensions de chacun des réseaux sont regroupées dans le tableau 4.13. Les différents réseaux sont nommés DxPy avec x et y leur diamètre et période respectifs prévus sur le masque. Les diamètres des piliers sont un peu plus petits que ceux prévus sur le masque et les périodes sont bien respectées.

Réseau	Diamètre des piliers	Période du réseau	Commentaires
D4P7	$3,53 \mu\text{m}$	$7,04 \mu\text{m}$	Piliers bien développés. On a une légère diffraction due aux petits diamètres et à la membrane BCB.
D6P9	$5,11 \mu\text{m}$	$8,97 \mu\text{m}$	Piliers bien circulaires et révélés. Pas de diffraction.
D5P10	$4,37 \mu\text{m}$	$10,04 \mu\text{m}$	Diffraction importante sur une partie du réseau due à un défaut sur la surface de la membrane BCB.
D9P12	$8,17 \mu\text{m}$	$12,06 \mu\text{m}$	Piliers bien révélés et ronds. Pas de diffraction.

Tableau 4.13 : Dimensions des piliers et périodes des réseaux après révélation sur BCB.

Après gravure RIE, les réseaux de piliers sont visualisés au MEB (figure 4.26).

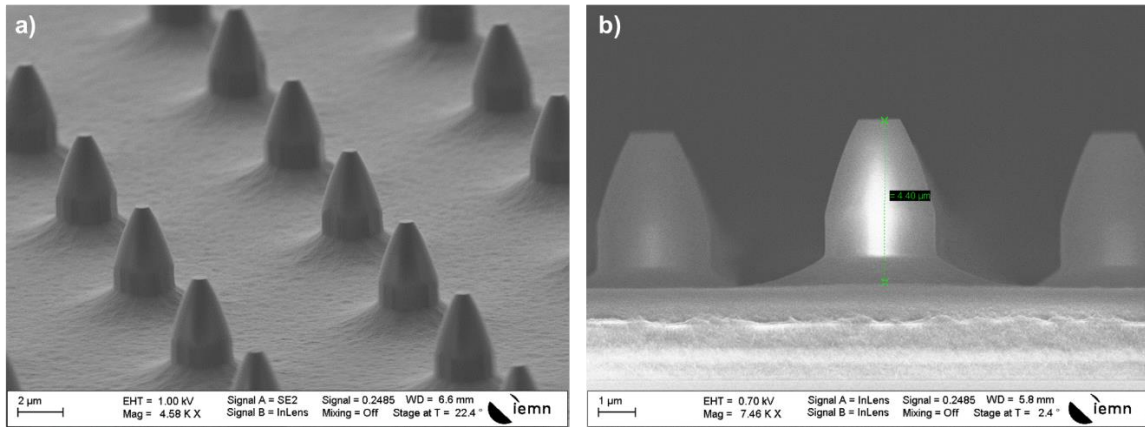


Figure 4.26 : Images MEB obtenus pour les réseaux de piliers réalisés dans les mêmes conditions : vue de dessus avec une inclinaison de 22° a) et vue sur la tranche b).

On constate que les flancs des piliers sont bien droits à leur base mais sont coniques en surface. Une vue en coupe du réseau (Figure 4.26 b)) montre que les piliers sont droits sur environ 4 µm d'épaisseur. On peut donc conclure que les 4,5 µm de résine SPR 220 ne permettent pas de protéger les piliers jusqu'à la gravure complète du BCB. On observe également qu'après 25 min de gravure, il reste encore un peu de BCB au fond des espaces inter-piliers (de l'ordre de quelques centaines de nanomètres). Il faudra donc allonger légèrement les temps de gravure pour le prochain échantillon.

Il faut donc trouver un moyen d'augmenter la durée de vie du masque afin de pouvoir graver les 10 µm de BCB sans altérer la géométrie du réseau.

#### IV.4.3 Utilisation d'un masque d'aluminium en plus de la résine photosensible SPR 220

Un nouveau test est réalisé en ajoutant une couche d'aluminium de 50 nm déposée par évaporation sur la membrane BCB avant d'y déposer les 4 µm de SPR 220. Les métaux comme l'aluminium, le titane ou le cuivre ont des vitesses de gravure beaucoup plus lente que le BCB pour les paramètres de gravure que nous utilisons [4]. C'est pourquoi nous souhaitons utiliser un masque en métal pour assurer la protection de la membrane jusqu'à gravure complète du BCB.

Grâce à la détection de fin d'attaque, nous avons déterminé les vitesses de gravure de la SPR 220, de l'aluminium et du BCB pour les paramètres de gravure retenus. Les résultats obtenus ont été regroupés dans le tableau 4.14 ci-dessous.

Matériau	Epaisseur déposée	Vitesse de gravure
SPR 220	4,4 µm	314 nm.min <sup>-1</sup>
Aluminium	50 nm	5 nm.min <sup>-1</sup>
BCB	9,6 µm	357 nm.min <sup>-1</sup>

Tableau 4.14 : Vitesses de gravure de la SPR 220, de l'aluminium et du BCB pour les paramètres de gravures sélectionnés.

Après gravure, les réseaux de piliers sont observés au MEB (Figure 4.27). Les échantillons sont clivés en plein milieu des réseaux afin de pouvoir réaliser des images en coupe. Les piliers ont un aspect filamenteux. On a une perte de matière importante sur les parties de la membrane ayant été protégées pendant la gravure Cet effet filamenteux est similaire à celui qui a pu être observé sur du silicium dit

« silicium noir » reporté par X. Liu et al. [5]. Les auteurs expliquent que cet effet est le résultat de l'emploi de l'aluminium comme masque. La détérioration du masque d'aluminium durant la gravure crée des nano fissures par lesquelles les gaz viennent graver le BCB ce qui donnent cet aspect filamenteux aux piliers.

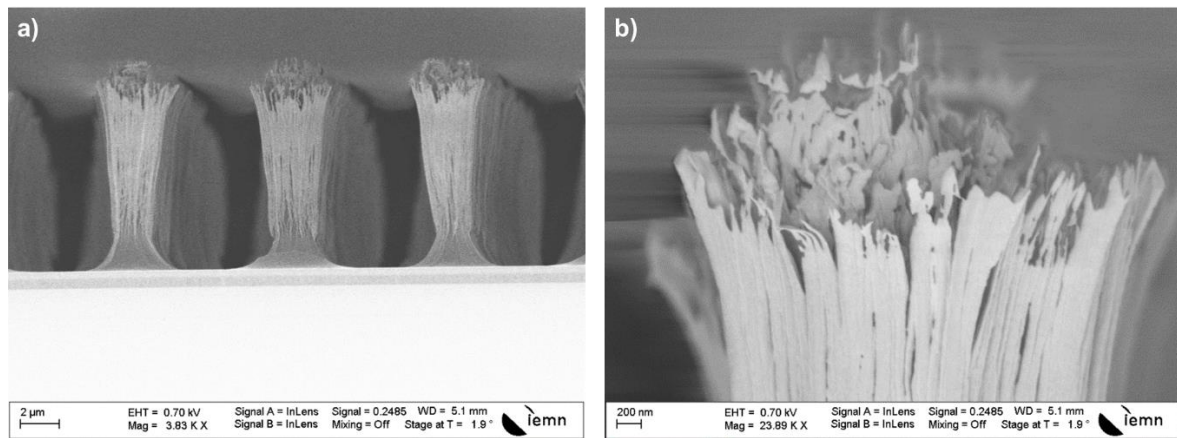


Figure 4.27 : Images MEB obtenus pour les réseaux de piliers réalisés dans les mêmes conditions : vue sur la tranche a) et agrandissement du sommet des piliers b).

Aux vues des résultats obtenus dans les paragraphes IV.4.2 et IV.4.3, nous ne pouvons pas utiliser de masque en aluminium puisque celui-ci se détériore durant la gravure du BCB et ne permet pas une protection totale des zones à protéger de la gravure. Nous ne pouvons pas non plus augmenter d'avantage l'épaisseur de résine car on aurait alors un rapport d'aspect diamètre de trous / épaisseur de membrane trop élevé pour obtenir des motifs bien révélés en photolithographie.

Nous avons donc envisagé de réduire l'épaisseur de la membrane BCB afin que les 4  $\mu\text{m}$  de résine SPR 220 déposés pour le procédé de photolithographie soient suffisants pour protéger à elle seule la membrane durant tout le processus de gravure.

#### IV.4.4 Réduction de l'épaisseur de la membrane BCB à 4 $\mu\text{m}$

Nous avons montré au paragraphe IV.4.2 qu'avec un masque de résine SPR 220 de 4  $\mu\text{m}$  nous arrivons à graver 4  $\mu\text{m}$  de BCB sans altérer la géométrie du réseau. Nous avons donc procédé à la gravure d'une membrane BCB ayant une épaisseur de 4  $\mu\text{m}$ . Avec cette épaisseur de BCB l'épaisseur de résine SPR 220 est suffisante pour pouvoir protéger les parties de la membrane que l'on souhaite conserver durant toute la gravure et devrait donc nous permettre d'obtenir des flancs droits comme ceux de la figure 4.26. Pour obtenir une membrane de 4  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, nous avons utilisé le BCB 3022-46 qui a une viscosité plus faible (52 cSt soit 50 cp) que le BCB 3022-63 et les paramètres de dépôt regroupés dans le tableau 4.15.

Etapes	Fabrication de la membrane BCB
Dépôt de la couche d'accroche	AP 3000 Capot ouvert: 2000 rpm / 1000 rpm.s <sup>-1</sup> / 20 sec
Dépôt du BCB	Cyclotene 3022-46 Capot ouvert: 150 rpm / 500 rpm.s <sup>-1</sup> / 5 sec 2000 rpm / 1000 rpm.s <sup>-1</sup> / 45 sec Détourage: 800 rpm / 1000 rpm.s <sup>-1</sup> Solvant 2/4 size: 98 6 sec Capot ouvert: 1000 rpm / 1000 rpm.s <sup>-1</sup> / 4 sec
Recuit sur plaque	90 °C , 3 min
Réticulation thermique	100 °C, 15 min 150 °C, 15 min 250 °C, 1H

Tableau 4.15 : Paramètres de dépôt pour une membrane BCB de 4 µm d'épaisseur.

Un nouveau masque a été dessiné afin de réaliser des réseaux triangulaires de trous et non plus des réseaux de piliers (Figure 4.28). Il se présente sous la forme de quatre zones circulaires de 2,5 cm de diamètre dont chacune contient un réseau triangulaire de trous de diamètre et de période différents. Une marque au centre du masque a été ajoutée afin de pouvoir réaliser les détections de fin d'attaque permettant de déterminer les vitesses de gravure lors de l'étape de RIE.

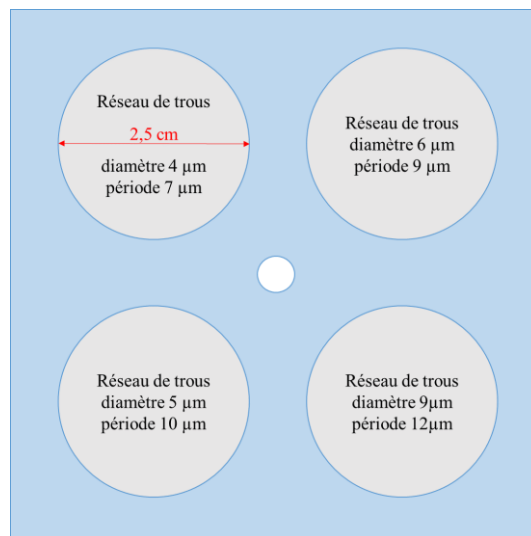


Figure 28 : Détails géométriques du masque réalisé pour la réalisation de réseaux de trous dans une membrane BCB de 4 µm d'épaisseur.

Les contraintes mécaniques induites par la réticulation thermique étant plus importantes dans la membrane d'épaisseur 4 µm que dans celle de 10 µm d'épaisseur, l'exposition aux UV sous vide n'a pu être réalisée car elle provoquait le craquement de la résine. La résine SPR 220 a donc été exposée en « contact fort » (contact intime entre la résine et le masque sans mise sous vide), ce qui a amplifié le phénomène de diffraction. De plus, des défauts ont été détectés sur le masque. En effet, la gravure du chrome qui permet de définir les motifs du masque a été prolongée involontairement ce qui a eu pour effet de déformer les trous comme le montre la Figure 4.29.



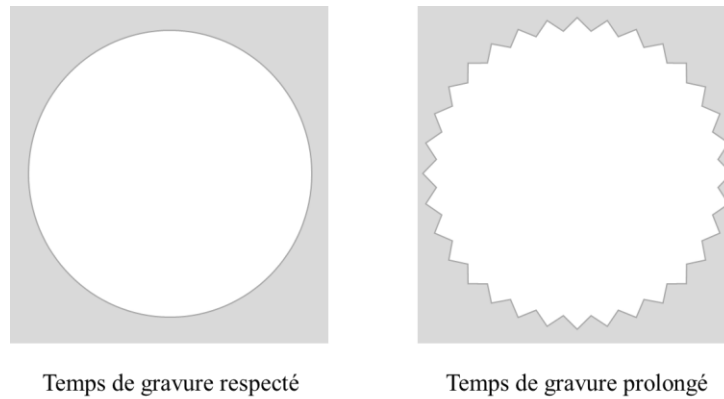


Figure 4.29 : Schéma illustrant la déformation des trous suite à la gravure prolongée du chrome sur le masque.

De ce fait, les diamètres des trous après développement sont plus grands que ceux escomptés. Les paramètres de RIE restent inchangés et on réalise la gravure avec une détection de fin d'attaque sur le BCB afin d'arrêter la gravure dès que le substrat de silicium est atteint et ainsi conserver intactes les parties protégées par le reste de SPR 220 n'ayant pas été consommée.

La gravure complète de la membrane est réalisée en 12 min 30 sec ce qui correspond à une vitesse de gravure de  $305 \text{ nm.min}^{-1}$ . Comme les membranes précédentes, la membrane BCB de  $4 \mu\text{m}$  a été caractérisée par MEB après gravure complète. Comme le montre la Figure 4.30, seul le réseau dont les dimensions initiales étaient un diamètre de  $5 \mu\text{m}$  et une période de  $10 \mu\text{m}$  est préservé dans sa totalité (Figure 4.30 a)).

Pour le plus petit diamètre, nous n'avons pu obtenir de membrane. Pour le diamètre le plus grand (Figure 4.30 c)), nous obtenons un réseau, certes régulier, mais de piliers de forme triangulaire à la place d'un réseau de trous. Pour un diamètre intermédiaire (Figure 4.30 b)), nous observons la trace d'un réseau de trous de forme ronde à la base et hexagonale en surface et dont les parois ont été fortement consommées.

Pour le réseau exploitable (Figure 4.30 a)), on peut voir que le profil de gravure est droit, propre et sans défauts.

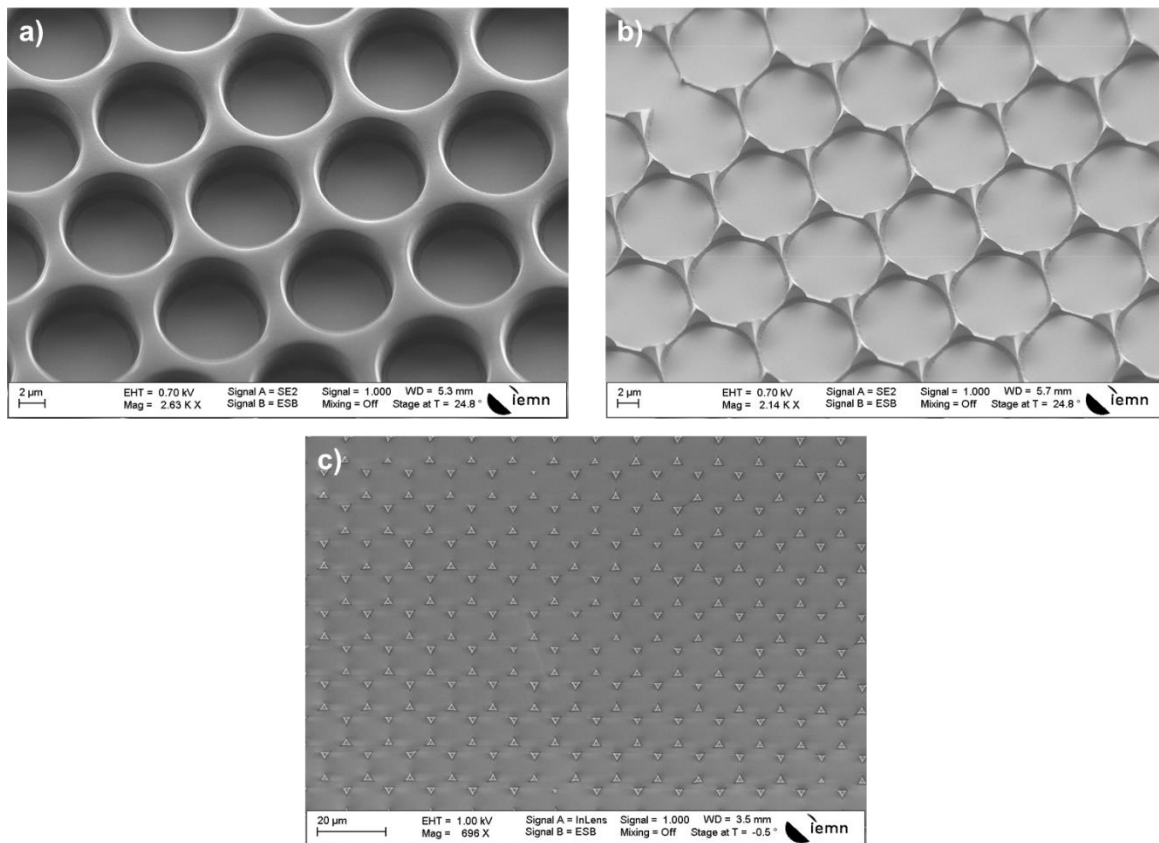


Figure 4.30 : Images MEB des réseaux de trous réalisés dans une membrane BCB de 4  $\mu\text{m}$  d'épaisseur par RIE : diamètre de trous de 5  $\mu\text{m}$  pour une période de 10  $\mu\text{m}$  a), diamètre de trous de 6  $\mu\text{m}$  pour une période de 9  $\mu\text{m}$  b) et diamètre de trous de 9  $\mu\text{m}$  pour une période de 12  $\mu\text{m}$  c) (dimensions initialement prévues sur le masque).

Les dimensions des réseaux mesurées au MEB sont regroupées dans le tableau 4.16 ci-dessous. Les lettres (a) à (c) correspondent aux images MEB de la figure 4.30.

Réseau	Diamètre D	Période du réseau P
D4P7		
D6P9 (b)	8,3 $\mu\text{m}$	9,01 $\mu\text{m}$
D5P10 (a)	7,9 $\mu\text{m}$	10,03 $\mu\text{m}$
D9P12 (c)		

Tableau 4.16 : Dimensions des réseaux de trous mesurées au MEB après RIE pour une membrane BCB de 4  $\mu\text{m}$  d'épaisseur.

Les diamètres des trous sont entre 2 et 3  $\mu\text{m}$  plus grands que ceux prévus mais les périodes des réseaux sont respectées.

Il est donc possible, pour une épaisseur de BCB de 4  $\mu\text{m}$  environ, d'obtenir une membrane structurée par un réseau de trous par le procédé de fabrication que nous avons utilisé avec une épaisseur de résine SPR 220 de 4,5  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. Néanmoins il reste encore à optimiser le procédé de lithographie afin d'obtenir les bons diamètres de trous et pouvoir caractériser les quatre réseaux souhaités.

## IV.5 Libération des membranes par gravure du substrat de silicium

Afin d'obtenir une membrane autosupportée, une tentative de libération du réseau ayant conservé une quantité suffisante de BCB (Figure 4.30 a)) est réalisée par gravure en phase gazeuse au XeF<sub>2</sub> du substrat de silicium. Les paramètres de gravure utilisés sont regroupés dans le tableau 4.17 ci-dessous.

Pression de XeF <sub>2</sub>	Nombre de cycle de 15 sec	Epaisseur de silicium gravée
4 Torr	20	5 μm environ

Tableau 4.17 : Paramètres de gravure du silicium au XeF<sub>2</sub> utilisés pour obtenir une membrane BCB autosupportée de 4 μm d'épaisseur.

Après gravure, on observe un détachement de la membrane sur les bords (indiqué par le cercle rouge sur la Figure 4.31) ce qui la désolidarise de son substrat, même si celle-ci reste entière.

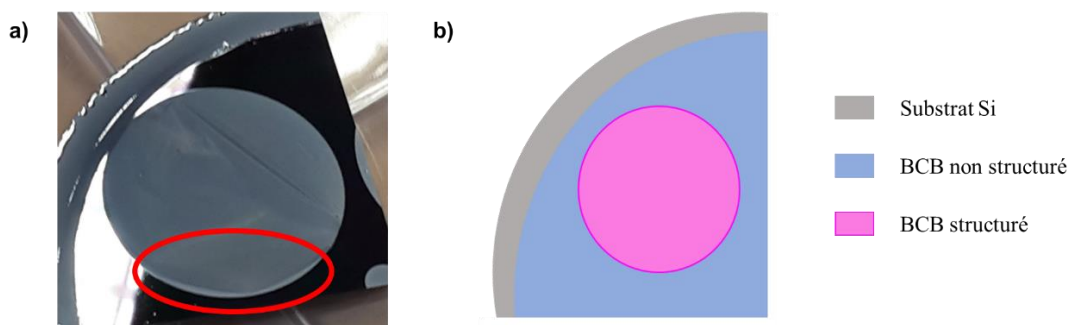


Figure 4.31 : Image de la membrane BCB après gravure du silicium au XeF<sub>2</sub> a) et sa représentation schématique correspondante b).

Pour les échantillons futurs, il faudra tester d'autres méthodes pour graver le silicium afin d'éviter que la membrane ne se désolidarise de son support.

Une solution à envisager pourrait être de réaliser la gravure du silicium en deux étapes. La première étape consisterait à graver le silicium en profondeur via un bâti de gravure ICP STS seulement au niveau des trous, par un procédé Bosch dont le principe est résumé dans la Figure 4.32. Il consiste en la succession d'une phase de gravure isotrope suivi d'une phase de passivation par dépôt d'un polymère fluoré C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> puis d'une seconde phase de gravure. Ces trois étapes forment un cycle qui est répété le nombre de fois requis pour graver l'épaisseur de silicium souhaitée. Les différents paramètres du procédé Bosch sont regroupés dans le tableau 4.18. Cette technique permet d'avoir une gravure anisotrope très physique fidèle au réseau de trous de la membrane BCB. La seconde étape consisterait à ouvrir l'espace sous la membrane par gravure du silicium au XeF<sub>2</sub>.

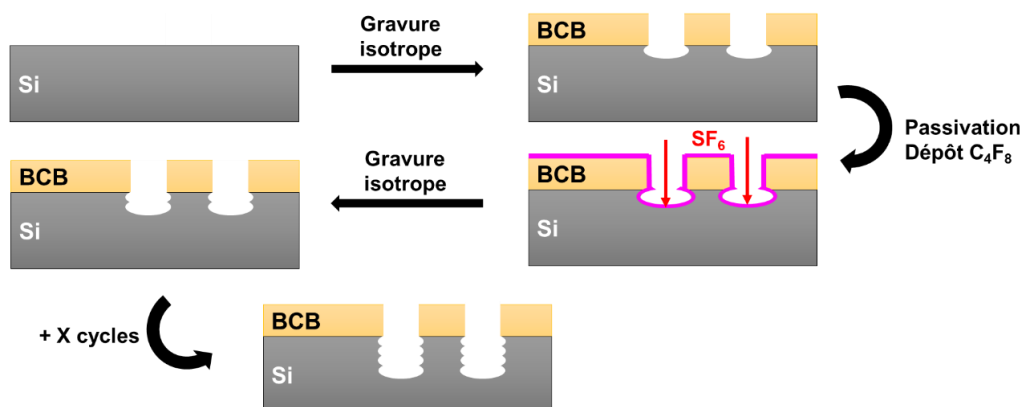


Figure 4.32 : Gravure du silicium par procédé Bosch au STS.

Etapes	SF <sub>6</sub>	C <sub>4</sub> F <sub>8</sub>	Puissance	Temps
Préparation du bâti	Température du porte substrat à -10°C Conditionnement de la chambre			
Gravure	450 sccm	0	2500 W	3 sec
Passivation	0	100 sccm	1000 W	2,2 sec
Nombre de cycles : 20				
Epaisseur de Si gravée souhaitée : 7 μm				
Vitesse de gravure : 350 nm / cycle				

Tableau 4.18 : Paramètres utilisés pour le procédé Bosch.

## IV.6 Caractérisation FT-IR et comparaison avec la simulation

La membrane BCB autosupportée de 4 μm d'épaisseur structurée avec un réseau de trous de 7,9 μm de diamètre pour une période de réseau de 10,03 μm présentée en figure 4.30 a) a été caractérisée par spectroscopie FT-IR afin d'évaluer ces propriétés de réflexion sur la gamme spectrale [5-15 μm] et comparé au spectre théorique calculé par FDTD. Le résultat obtenu est présenté en figure 4.33.

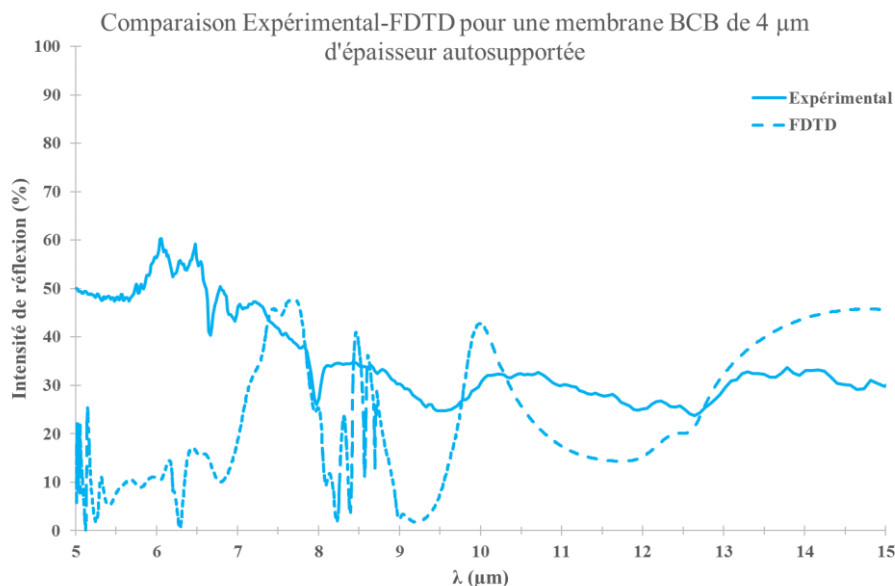


Figure 4.33 : Comparaison entre le spectre expérimental mesuré par FT-IR et le spectre théorique calculé par FDTD d'un réseau de trous de diamètre 7,9 μm et de période 10,03 μm formé dans une membrane BCB autosupportée de 4 μm d'épaisseur.

Nous n'obtenons pas une bonne corrélation entre le spectre expérimental et le spectre FDTD. Le spectre expérimental ressemble fortement au spectre d'un substrat de silicium nu (même allure mais intensité différente). On ne retrouve aucune des résonances de Fano observées en FDTD. Ce résultat peut s'expliquer par le fait qu'une bonne partie de la membrane BCB est désolidarisée du substrat et de ce fait elle se retrouve collée au substrat par force électrostatique. Il n'y a alors plus d'air entre la membrane et substrat ce qui explique l'absence de résonances de Fano. Pour pouvoir valider l'obtention d'une bonne corrélation entre résultats expérimentaux et résultats théoriques, il faudra obtenir une membrane totalement autosupportée et non désolidarisée du support. Pour cela, il faudra revoir la méthode de libération de la membrane.

## IV.7 Conclusions

Ce chapitre est consacré à l'élaboration et à la caractérisation de membranes polymère autosupportées structurées par un réseau triangulaire de trous. Le but ici est d'évaluer les propriétés optiques, plus spécialement de réflexion des membranes en fonction de leur structuration sur une gamme de spectrale allant de 5 à 15  $\mu\text{m}$  (plage de longueurs d'ondes où l'émission du corps humain est la plus importante).

Le travail réalisé s'articule en deux parties : une partie théorique et une partie expérimentale.

La première partie concerne l'étude théorique menée par calcul FDTD afin d'orienter notre choix sur les dimensions des réseaux de trous à fabriquer et d'étudier l'influence des paramètres du réseau sur les propriétés de réflexion de la membrane.

Cette étude a permis de montrer que :

- Une couche d'air est indispensable entre la membrane et le substrat pour faire apparaître des résonances de Fano.
- Le facteur de remplissage a une influence sur l'intensité des résonances de Fano observés tandis que la période du réseau détermine les longueurs d'onde auxquelles elles apparaissent.
- Le facteur de remplissage a peu d'influence sur l'efficacité de la membrane (2 à 3 %) tandis qu'une augmentation de la période du réseau la fait diminuer (diminution d'environ 10%).
- La polarisation de l'onde incidente n'a pas d'effet sur les propriétés de réflexion du réseau.
- Une diminution de l'épaisseur de la membrane rend celle-ci plus transparente ce qui a pour effet de rendre le substrat de silicium plus visible et fait augmenter le facteur d'efficacité.

A la suite de cette étude, nous avons choisi quatre dimensions de réseau différentes (réseaux de trous de diamètres 4, 6, 5 et 9  $\mu\text{m}$  pour des périodes respectives de 7, 9, 10 et 12  $\mu\text{m}$ ) pour la conception des membranes afin de confirmer expérimentalement la possibilité de moduler leur efficacité en fonction de leur structuration.

La seconde partie de ce chapitre rend compte de la méthodologie de conception des membranes mise en place.

Le polymère utilisé pour la fabrication des membranes est le benzocyclobutène (BCB). Il a été choisi en raison de son indice de réfraction élevé pour un polymère (1,6 contre 1,2 à 1,5 pour la majorité de polymères), sa faible sensibilité à l'humidité, sa bonne stabilité thermique, sa facilité de mise en œuvre sous forme de film, sa très faible variation d'épaisseur au cours du processus de polymérisation et la possibilité de le structurer par photolithographie et gravure sèche. L'épaisseur de la membrane BCB a été fixée à 10  $\mu\text{m}$  afin de garantir une tenue mécanique suffisante pour pouvoir manipuler les membranes et dans l'objectif futur de les reporter sur un textile poreux.

Les membranes ont été structurées via un procédé de photolithographie suivie d'une RIE puis libérées par gravure en phase vapeur au  $\text{XeF}_2$  du substrat de silicium afin d'obtenir des membranes autosupportées.

Des difficultés à obtenir des réseaux aux bonnes dimensions, à graver le BCB sur 10  $\mu\text{m}$  d'épaisseur et à libérer les membranes nous ont conduit à revoir chaque étape du procédé de fabrication.

En raison du profil casquette de la résine AZnLof 2020 conduisant à des diamètres de trous trop importants, celle-ci a été remplacée par la résine SPR220 permettant ainsi d'obtenir des réseaux aux bonnes dimensions mais ne permettant pas de protéger la membrane durant toute la gravure. L'épaisseur de résine ne pouvant être augmentée sans altérer la définition des motifs, un masque d'aluminium a été

ajouté afin d'assurer la protection de la membrane durant tout le processus de gravure. Des caractérisations MEB ont mis en évidence la détérioration du masque d'aluminium au cours de la gravure altérant l'intégrité de la membrane (aspect filandreux). L'épaisseur de la membrane BCB a alors été réduite à 4  $\mu\text{m}$  afin de permettre à la SPR220 de protéger à elle seule la membrane durant tout le processus de gravure.

Lors de la libération de la membrane, nous avons observé un détachement de celle-ci au niveau des bords des zones structurées (pouvant être dû à la relaxation des contraintes intrinsèques de la membrane) la désolidarisant du substrat de silicium et rendant sa manipulation difficile. Il faudra donc améliorer le procédé afin de pallier ce problème.

Cette désolidarisation du support ne nous a pas permis de corréler le spectre expérimental (obtenu par FT-IR) avec le spectre théorique (obtenu par FDTD).

## *Références bibliographiques*

- [1] M. Woehrmann, M. Toepper, « New polymers for special applications, Chapter 4 : Polymerization of thin film polymers », 2012.
- [2] R. Crunelle, Thèse de doctorat : « Etude, conception et réalisation de transitions verticales coaxiales pour une intégration hétérogène 3D de microsystèmes en gamme millimétrique. », chapitre III, section 3.5, p.140, 2011.
- [3] J. Almerico, S. Ross, P. Werbaneth, J. Yang, P. Garrou, « Plasma Etching of Thick BCB Polymer Films for Flip Chip Bonding of Hybrid Compound Semiconductor-Silicon Devices », 2001.
- [4] E. B. Liao, W. H. Teh, K. W. Teoh, A. A. O. Tay, H. H. Feng, R. Kumar, « Etching control of benzocyclobutene in  $CF_4 / O_2$  and  $SF_6 / O_2$  plasmas with thick photoresist and titanium masks », Thin solid films, 2006, 504, 1–2, 10, 252-256.
- [5] X. Liu, P. R. Coxon, M. Peters, B. Hoex, J. M. Cole, D. J. Fray, « Black silicon: fabrication methods, properties and solar energy applications. », Energy Environ. Sci., 2014, 7, 3223.





## Conclusion générale et perspectives de recherche

## Conclusion générale

Depuis les vingt dernières années, l'industrie textile européenne innove sans cesse en développant des textiles intelligents de plus en plus techniques et à haute valeur ajoutée afin de contrer la concurrence asiatique qui est devenue leader dans la production de textiles traditionnels bon marché. Le développement de ces textiles intelligents passe par l'alliance de technologies de pointe telles que les micro- et nanotechnologies aux méthodes classiques de l'industrie textile telles que le tissage, le filage, le tricotage... Ce rapprochement ouvre des perspectives dans des domaines d'applications diverses allant du bâtiment à la médecine en passant par le vestimentaire et l'agroalimentaire. Cette thématique s'inscrit également dans la volonté de concevoir des produits toujours plus économes en énergie, un des axes de recherche majeur de la troisième révolution industrielle.

Ce travail de thèse s'inscrit dans cette convergence entre ces deux mondes. Elle a pour objectif la fabrication de membranes polymères structurées à l'échelle de la longueur d'onde du moyen infrarouge capables de moduler dynamiquement et de façon intelligente leurs propriétés optiques dans le MIR en fonction des conditions environnementales dans lesquelles elles se trouvent. Cette membrane sera intégrée à un textile afin d'agir sur le confort thermique du porteur en renvoyant plus ou moins intensément le rayonnement infrarouge émit par le corps humain.

Dans le premier chapitre de cette thèse, nous avons vu que la notion de confort thermique est une notion subjective, purement qualitative et complexe faisant intervenir de nombreux facteurs physiologiques et psychologiques. Il existe différents aspects du confort : le confort psychologique, le confort sensoriel, le confort ergonomique et le confort thermique mais dans le cadre de ce projet nous nous sommes seulement intéressés au confort thermique. Celui-ci est très sensible à la physiologie (métabolisme) de l'individu ainsi qu'aux conditions environnementales dans lesquelles il se trouve et son maintien résulte dans l'équilibre entre les gains (thermogénèse) et les pertes de chaleur (thermolyse) subies par l'individu. Dans ces conditions, le textile va alors agir sur les transferts thermiques et hydriques à l'interface peau-textile (microclimat), afin de maintenir ce confort thermique en toute situation (aspect dynamique de la thermorégulation), le textile est alors qualifié de textile intelligent (« smart textiles »). En effet, celui-ci va alors agir sur les transferts thermiques et hydriques se produisant par convection, conduction, évaporation et rayonnement. C'est sur le dernier que nous nous sommes concentrés puisque qu'il représente la majorité des pertes thermiques subies par le corps humain. Le rayonnement thermique du corps humain se trouvant dans la gamme du moyen infrarouge (MIR), la membrane polymère incorporée au textile devra être capable de renvoyer ce rayonnement vers le corps humain afin de limiter les pertes thermiques et maintenir le confort.

Dans le domaine du textile, certains matériaux sous forme de membranes ou de fibres existent déjà et sont même commercialisés par des enseignes célèbre (Nike, GoreTex, Damart...) mais ceux-ci agissent sur les transferts par conduction, convection et évaporation mais pas sur les transferts radiatifs. Cependant dans la littérature, on trouve des matériaux, qui dotés d'une structuration bien choisie, possèdent des propriétés de réflexion particulières qui peuvent être ajustées et/ou modulées en fonction de la gamme spectrale sur laquelle on veut voir apparaître ces propriétés (visible, proche infrarouge, moyen infrarouge ou encore infrarouge lointain) ; ce sont les cristaux photoniques. Mais les cristaux ayant un effet sur les longueurs d'onde du moyen infrarouge trouvés dans la littérature sont fabriqués à partir de silicium ou de germanium et sont incompatibles avec une application textile. Le but est de fabriquer une membrane photonique tout polymère capable d'agir sur les longueurs d'onde du moyen infrarouge. Quelques articles très récents font état de fibres et de membranes polymère présentant des propriétés réfléchives dans l'IR fortement intéressantes, cependant ils ont soit un effet refroidissant soit un effet réchauffant et n'entrent pas dans une thermorégulation dynamique.

In fine, nous proposons donc de fabriquer une membrane polymère capable d'agir dynamiquement sur la réflexion du rayonnement émis par le corps humain, ce qui, à notre connaissance, n'a jamais encore été mis en avant dans une publication scientifique.

Le second chapitre nous a permis de décrire la méthode de simulation FDTD que nous avons utilisé pour déterminer les dimensions des structures à fabriquer et réaliser une étude théorique complète sur l'influence des différents paramètres des réseaux de poutres et de trous à base de silicium polycristallin sur leurs propriétés de réflexion dans le domaine spectral du moyen infrarouge. Le principe et les exigences de la méthode ont été énoncés et la méthode employée pour l'ajout des propriétés électromagnétiques du SiO<sub>2</sub> implémentées dans le code via un modèle de Lorentz-Drude adapté a été détaillée et validée par la corrélation des résultats obtenus avec des exemples issus de la littérature. L'étude de l'influence des paramètres géométriques sur la réflexion des réseaux de poutres et de trous a montré que la période des réseaux permet de moduler le plus significativement leurs propriétés de réflexion. La période du réseau influe sur la gamme spectrale dans laquelle apparaissent les résonances dues à la structuration tandis que le facteur de remplissage a un effet sur l'intensité de ces résonances. Une augmentation de la période décale les résonances vers des longueurs d'ondes plus grandes et une augmentation du facteur de remplissage induit une augmentation de l'intensité de réflexion. L'intensité de réflexion des réseaux de poutres est très dépendante de la polarisation (TE ou TM) de l'onde incidente (réflexion spéculaire) contrairement aux réseaux de trous où la réflexion est omnidirectionnelle.

La réalisation de cartes de champ a permis de démontrer que les résonances de type Fano, sont bien induites par le réseau et sont le résultat du couplage du mode continu de l'onde incidente et du mode localisé dans le réseau.

Un facteur d'efficacité a été déterminé pour comparer objectivement chacune des structures étudiées. Une comparaison des facteurs d'efficacité pour chaque type de réseau nous a permis de conclure que pour la gamme spectrale étudiée (5-15  $\mu\text{m}$ ), les facteurs d'efficacité sont plus importants et la possibilité de les moduler plus large pour les réseaux de trous avec une modulation de  $\pm 50\%$  du facteur d'efficacité.

Dans le troisième chapitre, des structures modèles à base de PolySi et de SiO<sub>2</sub> (des réseaux de poutres et des réseaux triangulaires de trous). Ces réseaux ont été fabriqués par un procédé alliant lithographie optique (UV) et gravure sèche (RIE). Les caractérisations par MEB, profilométrie et AFM des réseaux fabriqués ont montré des réseaux réguliers, sans défauts et aux dimensions souhaitées. Les caractérisations FT-IR ont confirmé les observations faites lors de l'étude théorique par FDTD à savoir que facteur de remplissage a principalement une influence sur l'intensité des pics de réflexion tandis que la période a une influence à la fois sur la longueur d'onde réfléchi et sur son intensité.

Nous avons également expliqué que les chutes de réflexion à 10 et 12,5  $\mu\text{m}$  observées sur tous les spectres étaient dues à l'absorption de la couche de SiO<sub>2</sub> se trouvant sous le réseau. Nous avons aussi mis en évidence que la suppression de cette couche de SiO<sub>2</sub> au profit d'une couche d'air améliore nettement les propriétés du réseau du fait d'un contraste d'indice plus élevé et la suppression de l'absorption du SiO<sub>2</sub> pour les réseaux de trous malgré une perte de planéité de la surface à l'échelle macroscopique. Les écarts types de faible amplitude témoignent de la reproductibilité des mesures.

La comparaison entre les spectres expérimentaux et ceux calculés par FDTD des réseaux de poutres a mis en évidence un décalage en intensité allant de 25% à 60% selon les réseaux qui a pu être expliqué par une surévaluation de l'absorption du SiO<sub>2</sub> dans l'étude FDTD. De même, la perte de planéité après libération des réseaux de trous engendre un élargissement des pics sur les spectres expérimentaux par rapport aux spectres FDTD. Ces observations rendent compte de la nécessité de réaliser les calculs FDTD en implémentant dans le modèle de Lorentz-Drude les propriétés diélectriques du matériau employé lors de la fabrication des structures expérimentales et non celles issus de la littérature.

Ces résultats ont permis de conclure que l'outil de mesure utilisé est calibré et que la méthode FDTD et la caractérisation FT-IR peuvent être utilisés pour l'étude des propriétés de réflexion des réseaux dans des zones où ils n'ont pas été vérifiés expérimentalement.

Et enfin le quatrième et dernier chapitre a été consacré au transfert technologique sur membrane BCB et à leurs caractérisations morphologiques et optiques dans le MIR. Une étude préalable par simulation FDTD a permis d'étudier l'influence des paramètres des réseaux de trous (diamètre de trous, période de réseau) sur leurs propriétés de réflexion dans le MIR et de définir leurs dimensions caractéristiques pour la fabrication des membranes polymères micro-structurées. Cette étude a mis en évidence la nécessité d'avoir une couche d'air entre la membrane et le substrat pour faire apparaître des résonances de Fano. Elle a également montré que le facteur de remplissage a une influence sur l'intensité des résonances de Fano mais peu d'effet sur le facteur d'efficacité tandis que la période du réseau détermine les longueurs d'onde auxquelles elles apparaissent et fait diminuer le facteur d'efficacité à mesure qu'elle augmente. Enfin, la polarisation de l'onde incidente (TE ou TM) n'a aucune influence sur les propriétés de réflexion des réseaux de trous.

Les membranes ont été structurées via un procédé de photolithographie suivie d'une RIE puis libérées par gravure en phase vapeur au XeF<sub>2</sub> du substrat de silicium afin d'obtenir des membranes autosupportées.

Des difficultés à obtenir des réseaux aux bonnes dimensions, à graver le BCB sur 10 μm d'épaisseur et à libérer les membranes nous ont conduits à revoir chaque étape du procédé de fabrication.

En raison du profil casquette de la résine AZnLof 2020 conduisant à des diamètres de trous trop importants, celle-ci a été remplacée par la résine SPR220 permettant ainsi d'obtenir des réseaux aux bonnes dimensions mais ne permettant pas de protéger la membrane durant toute la gravure. L'épaisseur de résine ne pouvant être augmentée sans altérer la définition des motifs, un masque d'aluminium a été ajouté afin d'assurer la protection de la membrane durant tout le processus de gravure. Des caractérisations MEB ont mis en évidence la détérioration du masque d'aluminium au cours de la gravure altérant l'intégrité de la membrane (aspect filandreux). L'épaisseur de la membrane BCB a alors été réduite à 4 μm afin de permettre à la SPR220 de protéger à elle seule la membrane durant tout le processus de gravure.

Lors de la libération de la membrane, nous avons observé un détachement de celle-ci au niveau des bords des zones structurées (pouvant être dû à la relaxation des contraintes intrinsèques de la membrane). La désolidarisation de la membrane vis-à-vis de son support supprimant la couche d'air entre la membrane et le substrat, nous ne sommes pas parvenus à obtenir une bonne corrélation entre le spectre FT-IR et celui calculé par FDTD. Il faudra donc améliorer le procédé de libération de la membrane afin de pallier ces problèmes.

Ce travail de thèse nous a donc permis de mettre en place et de valider un protocole de caractérisation des propriétés optiques dans le MIR de matériaux structurés à l'échelle du micromètre. La robustesse de ce protocole a été montrée par la caractérisation de structures modèles à base de silicium polycristallin déjà étudiées dans la littérature.

L'étude théorique par FDTD réalisée sur les membranes polymères a permis de montrer qu'une structuration à l'échelle micrométrique a une influence sur la réponse optique de celles-ci dans le MIR. Le transfert du procédé de microstructuration sur membrane polymère a pu être réalisé après avoir résolu de nombreux verrous technologiques et nous a permis d'obtenir des membranes polymères microstructurées passives à base de BCB possédant une structuration de type réseau triangulaire de trous régulière sur une surface de quelques centimètres carrés. Cependant ce procédé doit être encore amélioré afin d'obtenir des membranes totalement autosupportées et transposables sur textile.

Pour obtenir une membrane stimulo-répondante, il faudra ensuite remplacer le BCB par un polymère actif sensible à son environnement (température, humidité...). Enfin le passage à une structure fibreuse va engendrer du désordre dans la structure, ce qui va amener d'autres verrous technologiques qu'il

faudra lever. Si l'on se réfère aux exemples que l'on peut trouver dans la nature (biomimétisme), cela va également apporter de la robustesse au dispositif mis en œuvre.

## Perspectives de recherche envisagées

Les résultats obtenus au cours de ce travail de thèse montrent qu'il est possible de réaliser une membrane photonique tout polymère structurée à l'échelle de la longueur d'onde dont les propriétés optiques varient fonction des dimensions caractéristiques de la structuration de la membrane. Ces résultats ouvrent de nouvelles perspectives de recherche pour la conception de textiles photoniques. Cependant, des efforts doivent être fournis pour améliorer l'efficacité du système et certains verrous technologiques doivent être encore levés avant d'obtenir un textile photonique pouvant être produit à grande échelle.

La perspective à court terme à l'issue de ce travail de thèse est d'optimiser le procédé de fabrication des membranes structurées de BCB de 4  $\mu\text{m}$  d'épaisseur afin d'obtenir les quatre réseaux de trous de diamètre et de période souhaités et de terminer l'étude qui a été commencée afin de valider définitivement la faisabilité du procédé de fabrication proposé. Cette phase d'optimisation implique de revoir le programme thermique appliqué pour la réticulation du BCB (température de réticulation, rampe de montée et de descente en température) afin de limiter les contraintes dans la membrane, de modifier les paramètres d'exposition UV et de développement si nécessaire afin de limiter la diffraction lors de l'exposition UV pour avoir des réseaux aux bonnes dimensions. Une fois ces paramètres optimisés, il s'agira de trouver une méthode de libération des membranes ne provoquant pas de rupture de celle-ci et de réaliser les caractérisations FT-IR et les comparaisons entre théorie et expérience.

A la suite de cela, on peut envisager de revenir à une épaisseur de BCB de 10  $\mu\text{m}$  en utilisant un autre matériau que l'aluminium pour réaliser un masque métallique comme le chrome ou le titane par exemple mais cela implique de rajouter une étape supplémentaire de gravure pour ouvrir le masque métallique car contrairement à l'aluminium, ces matériaux ne se grave pas chimiquement en même temps que le développement de la résine photosensible. Si cela n'est pas réalisable, il faudra alors envisager une autre méthode de fabrication pour les membranes de 10  $\mu\text{m}$  d'épaisseur (ex : moulage).

Les perspectives à moyen et long terme pour la suite de ce travail de thèse peuvent être envisagées selon trois axes.

Nous avons pu voir dans le chapitre IV que les niveaux moyens des intensités de réflexion des membranes polymères étaient relativement faibles (hormis pour les pics de Fano) comparés à ceux des structures à base de silicium polycristallin. Le premier axe de recherche futur pourrait donc être d'augmenter l'indice effectif de la membrane polymère afin d'augmenter son niveau moyen d'intensité de réflexion. Cet indice de réfraction effectif peut être amélioré en ajoutant des charges dans la membrane. On pourrait ainsi ajouter à la matrice polymère des microparticules minérales (ex. :  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ...) ou métalliques, des argiles (ex. : montmorillonite), des ions ou encore des nanotubes de carbone. La difficulté majeure résidera dans le contrôle de la répartition des charges afin d'obtenir / de garantir une dispersion homogène et régulière de celles-ci dans toute la membrane et sans affecter sa structuration. Il faudra également déterminer les taux de charges minimum et maximum pour obtenir un effet significatif sur les propriétés optiques de la membrane.

Il est possible également d'utiliser des polymères conducteurs comme le PEDOT dont le passage de l'état oxydé à l'état réduit (et inversement) a une influence sur l'intensité de réflexion du matériau dans le moyen infrarouge (Article du LPPI). Il faudra alors déterminer l'épaisseur minimale de polymère conducteur nécessaire pour avoir une bonne conductivité sur l'ensemble de la membrane ainsi que le moyen par lequel l'activer.

Il sera également important de réaliser, aussi bien pour l'ajout de charges que l'utilisation de polymères conducteurs, une étude de vieillissement sur les membranes obtenues afin de voir si leurs propriétés optiques sont altérées au cours du temps.

Enfin, une fois les membranes les plus efficaces sélectionnées, il faudra alors passer à l'intégration de celles-ci à un textile support. Les verrous technologiques que l'on peut entrevoir pour cette étape seront

le choix de la méthode la plus adaptée pour réaliser cette intégration et l'évaluation / la caractérisation de l'effet des déformations mécaniques (torsions, froissements, perte de planéité...) engendrées par le passage sur un support textile sur les propriétés optiques de la membrane et donc sur son efficacité.

Le deuxième axe de recherche pouvant être développé concerne l'aspect dynamique de la modulation de l'intensité de réflexion. Nous avons montré avec le travail présenté dans ce manuscrit qu'une membrane polymère structurée par un réseau triangulaire de trous périodique à l'échelle micrométrique pouvait voir son intensité de réflexion modulée en fonction des dimensions caractéristiques de ce réseau. L'un des critères du cahier des charges énoncé au début de ce manuscrit était d'avoir une modulation dynamique de cette intensité de réflexion en fonction des conditions environnementales, notamment les changements de température et d'hygrométrie. Une solution pour apporter ce dynamisme dans la réponse optique serait de remplacer le BCB, qui n'est sensible ni à la température ni à l'humidité, par un polymère « stimuli-responsive ». Différentes catégories de polymères peuvent être alors envisagées en fonction du stimulus auquel ils sont sensibles.

Si le stimulus est la température, on peut utiliser des matériaux à changement de phase, des polymères à mémoire de forme, des polymères thermochromiques, des cristaux liquides ou des hydrogels thermo-stimulables. Si le stimulus est la présence d'eau ou d'un solvant, on pourra utiliser des polymères ioniques, des sels ioniques, des polymères d'électrolyte et également des hydrogels.

Les hydrogels semblent être une piste intéressante à étudier du fait de leur sensibilité à la fois thermique et hydrique pour certains d'entre eux. En particulier, il serait intéressant d'étudier le poly-N-isopropyl acrylamide (PNIPAM) car cet hydrogel thermosensible a la particularité d'avoir une LCST (Lower Critical Solution Temperature) proche de la température du corps humain (37°C) ajustable de quelques degrés en fonction de sa composition chimique et dont le taux d'expansion varie en fonction de son taux de réticulation. De plus, le PNIPAM a déjà été greffé sur des fibres de polyuréthane pour des applications textiles autres que le confort thermique comme en médecine par exemple. Les propriétés ainsi que le potentiel de ces matériaux organiques pourront alors être évalués selon deux critères principaux qui sont leur réponse au rayonnement thermique infrarouge du corps humain d'une part et l'évolution de leurs propriétés optiques en réponse à un stimulus externe d'autre part. Comme pour le premier axe de recherche, le transfert sur support textile sera envisagé et nécessitera une étude afin de déterminer l'impact de celui-ci sur la sensibilité de l'hydrogel ainsi que sur ses propriétés mécaniques et optiques. Une étude de vieillissement devra également être réalisée afin de voir si le système ne se dégrade pas dans le temps.

Enfin, une dernière perspective à plus long terme pour la suite de ce travail serait le passage d'une forme membranaire à une fibre. L'effet sur les intensités de réflexion seraient alors fonction du type de polymère choisi pour réaliser les fibres ainsi que du diamètre, de l'agencement et de la structuration de surface des fibres conçues. Des calculs par simulation numérique (différences finies FDTD et éléments finis) devront être réalisés afin de déterminer la structure et les dimensions optimales des fibres ainsi que l'agencement permettant d'obtenir les meilleures intensités de réflexion et de prévoir l'effet induit par l'application d'un stimulus externe sur celles-ci.

Le défi majeur sera de trouver une méthode de structuration de la fibre transposable / adaptable aux procédés de fabrication utilisés en industrie textile. Actuellement les structures photoniques, comme celles réalisées et étudiées au cours de cette thèse, sont conçues à l'aide de procédés utilisés en microélectronique difficilement transposables au domaine du textile. Une solution pourrait être le recours à des procédés d'auto-assemblage ou l'élaboration de fibres multi-composants composées de deux polymères (ou plus) ayant des propriétés thermomécaniques différentes, texturant ainsi la surface des fibres lors de l'étape de filage.

De même que pour les membranes, on peut envisager de charger les fibres. En introduisant des charges dans les polymères par des procédés issus de la plasturgie (ex : extrusion) et en contrôlant leur dispersion

et leur migration lors du filage en voie fondue, on peut imaginer de moduler l'indice optique de la fibre, voire même contrôler sa structuration de surface afin de moduler ses propriétés optiques.

Pour obtenir une modulation dynamique, ces fibres devront être composées de polymères « stimuli-sensible », ce qui pourra faire apparaître certains verrous technologiques quant à la mise en forme des fibres lors du filage tels que leur résistance, l'orientation des chaînes polymère entre elles...

In fine, une fois les verrous technologiques levés, ce travail permettra de passer de l'échelle du laboratoire à l'échelle semi-industrielle puis industrielle.



## Annexes

## Annexe I : Généralités sur les cristaux photoniques.

### I.1 Définition d'un cristal photonique.

Les cristaux photoniques sont des structures périodiques composées de deux matériaux (ou plus) dont les constantes diélectriques sont très différentes. Cette variation périodique de la constante diélectrique au sein du cristal lui confère des propriétés optiques particulières. En effet, les conditions de propagation de l'onde électromagnétique sont alors dépendantes de la périodicité du cristal. Ainsi, on peut voir apparaître des bandes photoniques interdites. Ces bandes interdites correspondent à un ensemble de fréquences pour lesquelles la propagation de l'onde électromagnétique n'est pas autorisée au sein de la structure. Celles-ci sont alors réfléchies à la surface du matériau, permettant ainsi une réflexion sélective de certaines longueurs d'ondes.

Il existe différents types de structures photoniques : 1D, 2D ou 3D selon que la variation périodique de l'indice de réfraction se fasse dans une, deux ou les trois directions de l'espace. Dans le cas de structures photoniques 1D et 2D, l'ouverture d'une bande interdite se fera selon une et deux directions de l'espace respectivement contrairement aux structures photoniques 3D pour lesquels l'ouverture de la bande interdite est omnidirectionnelle et permet d'avoir une bande interdite complète [1].

A chaque type de structure photonique est associée une architecture caractéristique : typiquement, une structure photonique 1D est formée d'un empilement de bicouches composées d'une couche d'un matériau d'indice de réfraction fort et d'une couche d'indice faible d'épaisseurs définies (empilement de Bragg) [2], l'épaisseur de la double couche étant appelée la période de la structure. Une structure photonique 2D peut être typiquement un réseau périodique de trous formés dans matériau diélectrique, dans ce cas la période de la structure correspond à une « alternance indice fort / indice faible » [3]. Enfin, les structures photoniques 3D sont appelées opales ou opales inverses et fabriquées par assemblage périodique de microsphères ou microparticules diélectriques. La Figure 1 représente schématiquement ces 3 grands types de structures photoniques.

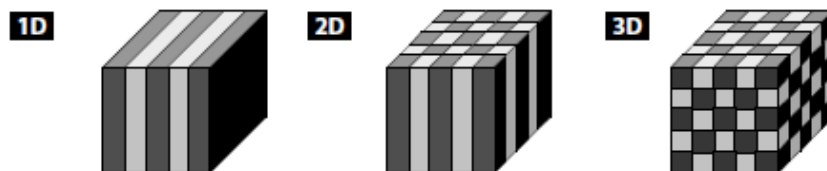


Figure 1 : Représentation schématique des différents types de structures photoniques : 1D, 2D et 3D.

Cependant, les opales et opales inverses artificielles sont difficiles à synthétiser et possèdent souvent de nombreux défauts qui altèrent les propriétés optiques recherchées [4]. Pour pouvoir réaliser de telles structures, il est nécessaire de revenir sur quelques notions théoriques afin de comprendre comment naissent ces bandes interdites dans les cristaux.

### I.2 Phénomènes physiques engendrés.

Dans cette partie, nous allons aborder différents points : nous commencerons par énoncer les généralités sur la propagation des ondes EM puis nous décrirons plus en détails l'ouverture de bandes interdites photoniques dans les cristaux photoniques 1D et 2D. Enfin, nous citerons quelques exemples, non exhaustifs, de structures 1D, 2D et 3D étudiées dans la littérature et leur intérêt potentiel pour le textile. Les éléments théoriques de cette partie ont été repris des thèses de Mr Amaury Avoine [5] et Mr Benoit Lombardet [6].

- a) Espace direct, espace réciproque et zone de Brillouin

Avant d'aborder les mécanismes de formation de bandes interdites dans les cristaux photoniques, nous allons étudier le cas simple de la réflexion aux interfaces de plans semi-réfléchissants infiniment fins dans un milieu homogène d'indice  $n$ , de vecteur directeur  $\hat{z}$  et espacés d'une distance  $a$ . Le schéma de la structure est résumé en Figure 2 (définit l'espace direct).

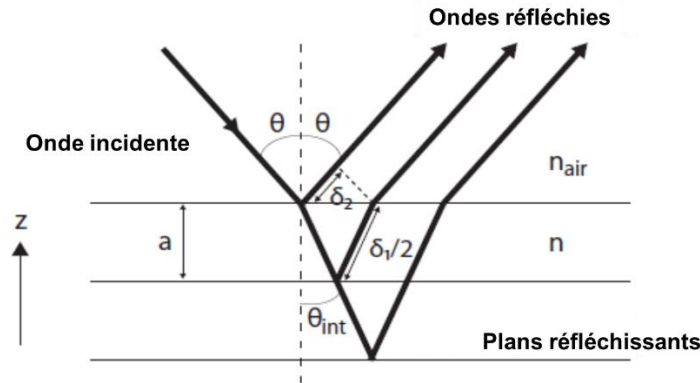


Figure 2 : Représentation schématique de plans réfléchissants infiniment fins dans un milieu homogène d'indice de réfraction  $n$ .

Lorsqu'une onde arrive à l'interface entre les deux milieux avec un angle d'incidence  $\theta$  par rapport à la normale des plans, celle-ci est réfractée avec un angle  $\theta_{int}$  relié à  $\theta$  par la relation de Snell-Descartes :

$$n_{air} \sin \theta = n \sin \theta_{int} \quad \text{avec } n_{air} = 1$$

En plus de la diffraction, l'onde est également partiellement réfléchie sur chaque plan et l'observation d'un faisceau lumineux réfléchi n'est possible que si la différence de marche  $\delta$  entre deux ondes réfléchies successives est un multiple de la longueur d'onde dans le vide de l'onde incidente, c'est-à-dire si  $\lambda = 2\pi \frac{c}{\omega}$ , telle que :

$$m\lambda = \delta = (\delta_1 - \delta_2).$$

$\delta_1$  et  $\delta_2$  représentent les chemins optiques parcourus par l'onde dans le milieu d'indice  $n$  et correspondent respectivement à :

$$\delta_1 = 2na / \cos \theta_{int} \quad \text{et} \quad \delta_2 = 2na \tan \theta_{int} \sin \theta_{int}$$

On en déduit alors la condition d'interférences constructives telle que :  $m\lambda = \delta_1 - \delta_2 = 2na \cos \theta_{int}$  qui constitue la loi de Bragg et reflète l'évolution des longueurs d'ondes réfléchies en fonction de l'angle d'incidences.

Le passage de l'espace direct à l'espace réciproque, nécessaire pour la description des mécanismes d'ouverture de bandes interdites, se fait par la relation :

$$a \cdot g = 2\pi \quad \text{Avec } g \text{ le vecteur primitif du réseau réciproque.}$$

La Figure 3 donne un schéma représentatif du réseau réciproque d'une structure périodique. La première zone de Brillouin (1ZB) est la maille primitive du réseau réciproque (réseau de points régulièrement espacés du vecteur primitif  $g = 2\pi/a$  suivant l'axe  $z$ ), elle correspond à la cellule élémentaire qui, répétée à l'infini, permet de reconstruire le réseau périodique. L'origine de cette zone de Brillouin est un point du réseau et ses limites sont définies par les plans se trouvant à mi-chemin entre l'origine et ses deux plus proches voisins. Dans le cas d'un réseau périodique à une dimension dans la direction  $z$  et dont l'origine est positionnée à  $Z = 0$ , ces limites sont alors situées à  $z = \pm \pi/a$  comme le montre la Figure 14.

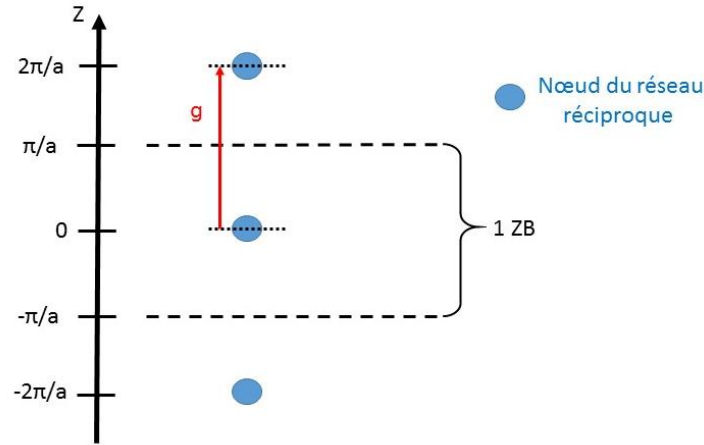


Figure 14 : Réseau réciproque et première zone de Brillouin (1 ZB)

La formation de bandes interdites photoniques est le résultat d'une distribution particulière du champ électrique et du champ magnétique de l'onde dans le cristal. Dans la suite de cette partie, nous présenterons les mécanismes de formation des bandes interdites photoniques et l'élaboration des diagrammes de bandes sera expliquée. Les trois types de cristaux photoniques 1D, 2D et 3D seront abordés et une attention particulière sera portée aux cristaux 2D, qui seront d'avantage détaillés.

#### b) Ouverture d'une bande photonique interdite dans un CP 1D

Pour décrire la propagation d'une onde EM dans un miroir de Bragg, il nous faut utiliser les équations de Maxwell qui régissent les conditions de propagation d'une onde EM ainsi que le théorème de Bloch qui permet de dire que, dans un réseau, les solutions des équations de Maxwell se retrouvent sous la forme d'une onde plane modulée par une fonction périodique dont la période est celle du réseau.

On peut définir les champs électrique et magnétique complexes (fonctions de l'espace et du temps) d'une onde par les expressions suivantes :

$$H(r, t) = H(r)e^{-i\omega t} \quad \text{et} \quad E(r, t) = E(r)e^{-i\omega t}$$

Avec  $r$ , un vecteur de l'espace et  $H(r)$  et  $E(r)$  les distributions spatiales des champs magnétique et électrique respectivement.

Si l'on considère un milieu diélectrique transparent et non dispersif, ces champs satisfont alors aux équations de Maxwell qui sont :

$$\begin{aligned} \nabla \times E(r) - i\omega\mu_0 H(r) &= 0 & \nabla \cdot H(r) &= 0 \\ \nabla \times H(r) + i\omega\epsilon_0\epsilon(r)E(r) &= 0 & \nabla \cdot [\epsilon(r)E(r)] &= 0 \end{aligned}$$

Avec  $\epsilon_0$ ,  $\mu_0$  et  $\epsilon(r)$  la permittivité diélectrique du vide, perméabilité magnétique du vide et la permittivité relative respectivement.

En découplant les champs, on obtient :

$$\frac{1}{\epsilon(r)} \nabla \times \nabla \times E(r) = \frac{\omega^2}{c^2} E(r) \quad \text{et} \quad \nabla \times \left( \frac{1}{\epsilon(r)} \nabla \times H(r) \right) = \frac{\omega^2}{c^2} H(r)$$

Avec  $c = 1/\sqrt{\epsilon_0\mu_0}$  la vitesse de la lumière dans le vide et  $\frac{\omega}{c} = k_0 = \frac{2\pi}{\lambda_0}$  le module du vecteur d'onde dans le vide.

Le théorème de Bloch [ref thèse A. Avoine] permet de montrer que les solutions des équations de Maxwell dans la première zone de Brillouin d'une structure présentant une variation périodique de l'indice de réfraction déterminent tous les modes propres de type ondes planes du cristal.

L'exemple type d'un cristal photonique 1D est le miroir de Bragg, qui se définit comme une alternance de deux couches d'indices de réfraction différents ( $n_1 \neq n_2$ ) et d'épaisseurs finies ( $h$  et  $l$ ) induisant une périodicité de l'indice de période  $a = h + l$  et qui conditionne  $n$  tel que :  $n(z) = n(z + a)$ .

La Figure 4 représente les différents diagrammes de bandes correspondant à la fréquence  $\omega$  en fonction du vecteur d'onde  $|k| \leq \pi/a$  dans la 1ZB qu'il est possible d'obtenir pour des épaisseurs de couches fixes  $h = l = 0,5a$  mais des valeurs de  $n_1$  et  $n_2$  différentes. Ici la fréquence est exprimée en énergie normalisée  $\frac{a\omega}{\lambda} = \frac{a\omega}{2\pi c}$  ainsi que le vecteur d'onde en  $\frac{ka}{2\pi}$ . Cette représentation est privilégiée du fait de l'invariabilité d'échelle des propriétés de propagation du champ EM dans les structures photoniques.

Dans le cas où  $n_1 = n_2 = 1,5$  (Figure 4 a)), le milieu est considéré comme homogène et on lui attribue une périodicité  $a$  fictive pour nous permettre de définir la 1ZB incluant tous les vecteurs d'onde  $k$  et de construire la courbe  $\omega = n_1 kc$  sous sa forme repliée. Les valeurs propres des modes suivent alors la relation  $\omega = k \frac{c}{n_1}$ . On peut voir que dans ce cas, aucune bande interdite ne peut être ouverte.

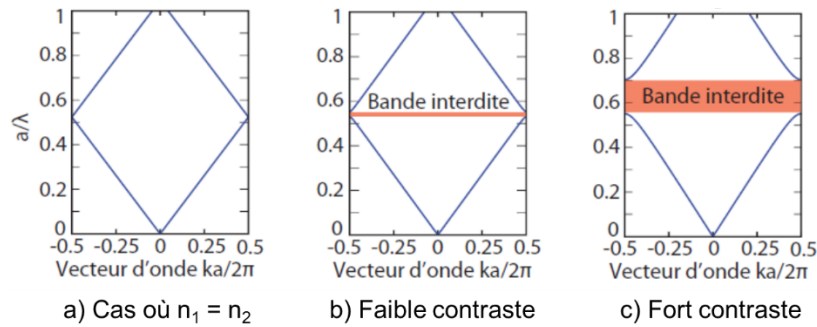


Figure 4 : Diagrammes de bandes obtenus pour un milieu considéré homogène (a) et pour une succession de couches ayant un faible contraste d'indice (b) et un fort contraste d'indice (c). [7]

Lorsqu'il existe un faible contraste d'indice entre les deux couches (léger écart entre  $n_1$  et  $n_2$  comme par exemple ici  $n_1 = 1,4$  et  $n_2 = 1,5$ ) (Figure 4 b)), on obtient un miroir de Bragg avec une périodicité de l'indice de période  $a$ . On voit apparaître une bande interdite étroite aux bords de la zone de Brillouin pour  $k = \pi/a$  et les ondes correspondantes sont alors dites évanescentes, elles ne peuvent se propager dans le cristal et sont par conséquent réfléchies.

Lorsque l'on augmente ce contraste d'indice (par exemple  $n_1 = 1$  et  $n_2 = 1,5$ ) (Figure 4 c)), on peut voir que la bande interdite s'élargit très nettement.

La largeur de la bande interdite ouverte par ce contraste d'indice peut être déterminée, dans le cas d'un miroir de Bragg à empilement quart d'onde ( $k_1 l = k_2 h = \pi/2$ , ondes réfléchies en phase au centre de la bande interdite  $\omega_0$ ), par la formule suivante :

$$\Delta(\omega) = \frac{4\omega_0 |n_2 - n_1|}{\pi (n_2 + n_1)}$$

On comprend donc aisément que plus le contraste d'indice entre deux couches successives est important, plus la largeur de la bande interdite photonique ouverte est grande.

c) Ouverture d'une bande photonique interdite dans un CP 2D

Pour ouvrir une bande interdite omnidirectionnelle, la périodicité doit se faire dans deux ou trois directions de l'espace. Si l'on se place dans le cas d'un cristal photonique 2D, quelle que soit la direction de propagation de l'onde incidente dans le plan de périodicité, elle va rencontrer une structure périodique, ce qui induit que pour chaque vecteur d'onde incident  $k_i$  est associée une bande interdite unidimensionnelle. Pour ouvrir une bande interdite dans le plan ou dans l'espace, toutes ces bandes interdites unidimensionnelles doivent se recouvrir sur la première zone de Brillouin. Le recouvrement sera d'autant plus important que les bandes interdites seront centrées à des énergies proches, c'est notamment le cas lorsque la zone de Brillouin est quasi isotrope (Figure 5 [6]) ce que l'on retrouve dans les réseaux triangulaires à deux dimensions et les réseaux cubiques faces centrées à trois dimensions.

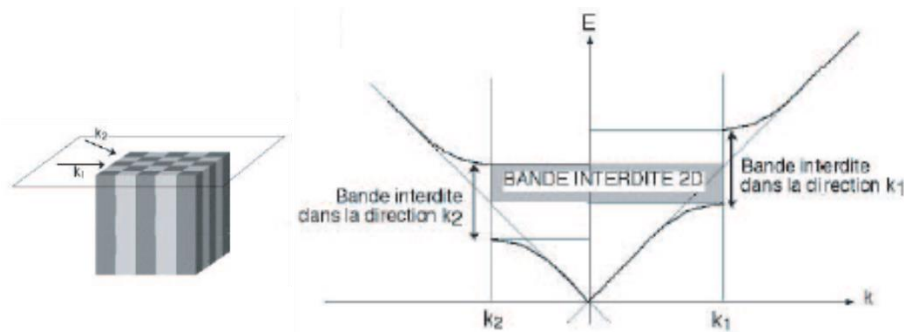


Figure 5 : Représentation schématique d'un cristal photonique à deux dimensions et diagramme de bande associé : création d'une bande interdite omnidirectionnelle par recouvrement des bandes interdites unidirectionnelles dans les deux directions de périodicité du cristal.

L'obtention de larges bandes interdites nécessite un fort contraste d'indice entre les deux couches diélectriques. La réalisation d'un réseau triangulaire large bande impose d'avoir un contraste d'indice élevé pour ouvrir une bande interdite dans tout le plan. Aux longueurs du moyen infrarouge utilisées dans le cadre de notre projet, les semi-conducteurs ont à la fois un indice de réfraction élevé, compris entre 2.5 et 4 et une faible absorption, ce qui, combinés à une couche d'air, en font des matériaux de choix pour la conception de cristaux photoniques dans cette gamme spectrale. Les équations de Maxwell sont indépendantes de l'échelle de longueur dans le cas des cristaux photoniques [8], autrement dit les modes optiques d'un second cristal peuvent être déduits de ceux du premier cristal si les dimensions de celui-ci sont celles du premier cristal augmentées d'un facteur  $x$  ( $\lambda \leftrightarrow x\lambda$ ).

La structure la plus utilisée pour réaliser des cristaux photoniques 2D est le réseau de trous. L'existence d'une périodicité de l'indice de réfraction (ou de la constante diélectrique) dans deux des trois directions de l'espace va alors définir un plan de périodicité. Comme pour les CP 1D, soit l'onde EM se propage dans le CP 2D, soit elle est réfléchi si sa fréquence se trouve dans la bande interdite photonique du cristal. Les géométries les plus pertinentes pour les réseaux de trous sont les réseaux cubiques et triangulaires. Nous nous intéresserons à la formation de bandes interdites photoniques dans les réseaux triangulaires dans la suite de cet exposé.

Prenons un réseau triangulaire de trous d'air formés dans une couche diélectrique dont la représentation du réseau direct est donnée en Figure 6 a). Les trous de rayon  $r$  sont espacés avec une période  $a$  et les vecteurs  $a_1$  et  $a_2$  correspondent aux vecteurs de la maille et exprimés par :

$$a_1 = \frac{\hat{x}}{2} + \frac{\sqrt{3}\hat{y}}{2} \quad \text{et} \quad a_2 = \frac{\hat{x}}{2} - \frac{\sqrt{3}\hat{y}}{2}$$

Les vecteurs réciproques qui définissent le réseau réciproque présenté en figure 6 b), correspondant à un réseau triangulaire tourné de  $\pi/2$  par rapport au réseau direct. Ils sont notés  $b_1$  et  $b_2$  et s'expriment par les relations suivantes :

$$b_1 = (2\pi/a)(\hat{x} + \frac{\hat{y}}{\sqrt{3}}) \quad \text{et} \quad b_2 = (2\pi/a)(\hat{x} - \frac{\hat{y}}{\sqrt{3}})$$

Les limites de la zone de Brillouin de ce réseau sont représentées en Figure 6 c) où les points de haute symétrie de la zone de Brillouin irréductible (en bleu) sont notés M, K et  $\Gamma$ . Une onde de vecteur d'onde  $k_M = (2\pi/\lambda_M)\hat{y}$  ou  $k_K = (2\pi/\lambda_K)\left(\frac{a_1}{\|a_1\|}\right)$  aura pour vecteur d'onde dans la ZB  $\overline{\Gamma M}$  ou  $\overline{\Gamma K}$  correspondant à une longueur d'onde  $\lambda_M = \sqrt{3}a$  se propageant suivant la direction y et  $\lambda_K = \frac{3a}{2}$  se propageant dans la direction colinéaire à  $a_1$ . Elle permet de décrire tous les vecteurs d'onde de la ZB par symétrie.

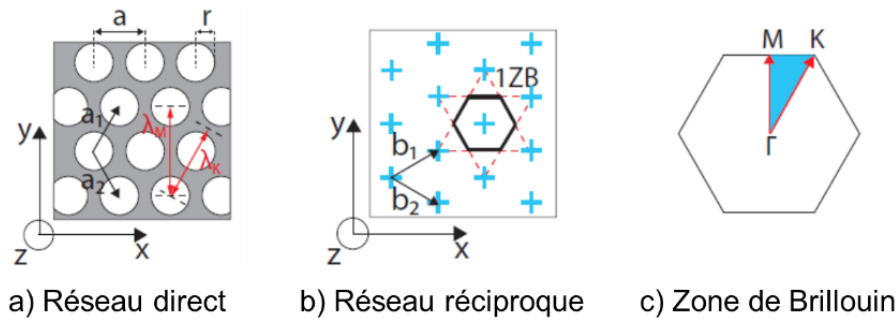


Figure 6 : Représentation du réseau direct (a), du réseau réciproque (b) et de la première zone de Brillouin (c) d'un réseau triangulaire de trous.

La Figure 7 donne le diagramme de bande d'un CP 2D composé d'un réseau triangulaire de trous d'air formés dans une couche diélectrique d'indice de réfraction  $n = 2,1$  ; le diamètre des trous est de  $d = 0,76a$  avec  $a$  la période du réseau. Le diagramme prend en compte les vecteurs d'onde se propageant aux bords la zone de Brillouin irréductible (passant par les points de haute symétrie  $\Gamma, M, K$ )

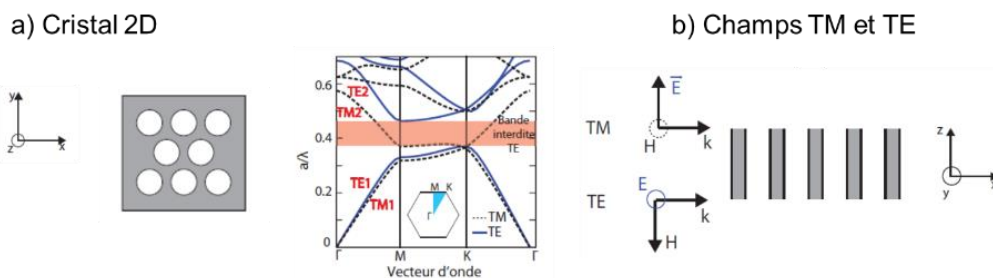


Figure 7 : Représentation schématique du cristal 2D et diagramme de bande associé (a) et orientation des champs TE et TM dans la structure (b) [9].

On peut voir que, contrairement au cristal 1D, les polarisations transverse magnétique (noté TM et où le champ électrique E est orthogonal au plan de périodicité) et transverse électrique (noté TE et où E est parallèle au plan de périodicité) d'une onde se propageant dans le plan de périodicité sont découplées. Du fait de ce découplage, on obtient un diagramme de bande différent pour chacune des polarisations. En effet, on observe qu'au point de haute symétrie  $\Gamma$  les bandes TE et TM sont séparées formant chacune une bande interdite respective. Lorsque l'on passe du point M au point K, les bandes TM se rapprochent progressivement jusqu'à se rencontrer au point K rendant la bande interdite inexistante dans cette direction pour la polarisation TM ; tandis que les bandes TE, elles, restent séparées jusqu'au point K et leurs largeurs étant suffisantes pour qu'elle se recouvrent et permettent la formation d'une bande interdite omnidirectionnelle du vecteur d'onde de polarisation TE (en rouge sur le diagramme).

La formation d'une bande omnidirectionnelle seulement pour la polarisation TE s'explique par la géométrie du réseau et la discontinuité de densité énergétique qu'il induit au passage du champ électrique à l'interface diélectrique. En effet, lors du passage du champ E d'un milieu de constante diélectrique  $\epsilon_1$  vers un milieu de constante  $\epsilon_2 < \epsilon_1$ , la densité énergétique varie différemment selon

l'orientation de celui-ci. Si  $E$  est parallèle à l'interface (TM), la densité énergétique décroît d'un facteur  $\epsilon_2/\epsilon_1$  discontinuellement. A l'inverse, si  $E$  est orthogonal à cette interface (TE), la densité énergétique augmente de manière discontinue d'un facteur  $\epsilon_1/\epsilon_2$ .

Dans le cas d'un réseau de trous où les interfaces entre le milieu diélectrique et l'air ont des constantes diélectriques  $\epsilon_2 = n^2$  et  $\epsilon_1 = 1$  respectivement. Dans le cas d'une onde de polarisation TE s'y propageant, le champ  $E$  est donc orthogonal aux interfaces et sa densité énergétique augmente de manière discontinue d'un facteur  $\frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} = n^2$  lorsqu'il les traverse. Afin de se propager avec une énergie minimale, l'onde EM répartit ses champs de manière à éviter la traversée des interfaces entre milieu diélectrique et air ce qui est rendu possible par la continuité du milieu diélectrique entre les trous.

Inversement, dans le cas d'une onde de polarisation TM se propageant dans ce même réseau, le champ  $E$  est cette fois-ci parallèle aux interfaces induisant une densité énergétique constante relativement faible dans les trous d'air ou de façon équivalente importante dans le milieu diélectrique. Le contraste d'énergie entre les bandes TM est alors insuffisant pour ouvrir une bande interdite omnidirectionnelle de polarisation TM.

Enfin nous terminerons cette partie par la description du diagramme de bande pour un cristal photonique à trois dimensions.

#### d) Ouverture d'une bande photonique interdite dans un CP 3D

Le cristal photonique 3D le plus commun et le plus étudié est l'opale (le deuxième étant la structure « tas de bois » mais elle ne sera pas abordée ici). Sa structure consiste en un agencement de billes (d'indice de réfraction élevé) dans une matrice d'air formant ainsi un réseau cubique à faces centrées (cfc). Les espaces inter-billes peuvent être comblés par un matériau d'indice  $n > 1$  suivi d'une suppression des billes laissant place à des pores pour former une opale inverse. Une représentation schématique d'un réseau cfc est donnée en Figure 8 a). La première zone de Brillouin servant à construire le diagramme de bande est représentée en Figure 8 b). Un exemple de diagramme de bandes obtenu pour une opale composée de billes d'indice de réfraction  $n > 1$  dans une matrice d'air et pour une opale inverse composée de billes d'air dans une matrice hôte d'indice de réfraction  $n > 1$  sont également présentés en Figure 8 c) et d) respectivement.

Dans le cas de l'opale (Figure 8 c)), formée ici par un agencement de billes d'indice  $n = 1,46$  de géométrie cfc dans une matrice d'air, on peut voir que le diagramme de bandes obtenu contient deux bandes interdites symétriques ouvertes dans deux directions différentes de la 1ZB. Ces bandes interdites ne sont pas assez larges pour se recouvrir et ouvrir une bande interdite omnidirectionnelle (bandes interdites incomplètes).

En revanche dans le cas de l'opale inverse (Figure 8 d)), formée cette fois par des pores formés dans un matériau diélectrique d'indice  $n = 1,46$  (inverse de la structure précédente), on voit apparaître une bande interdite omnidirectionnelle.



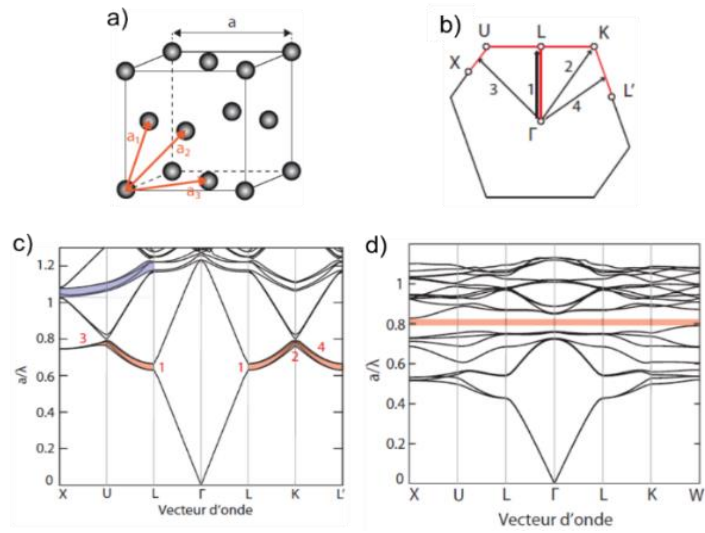


Figure 8 : Géométrie fcc d'une opale (a), Première zone de Brillouin du cristal avec ses points de haute symétrie (b) et diagrammes de bandes d'une opale (c) et d'une opale inverse (d) [10].

## *Références*

- [1] E. Yablonovitch, Physical review Letters, 1987, 58, No 20, 2059-2062.
- [2] T.E. Sale, Vertical cavity surface emitting lasers, Research Studies Press. Taunton, Somerset, England, 1995.
- [3] S. Y. Lin, J. G. Fleming, D.L. Hetherington, B.K. Smith, R. Biswas, K. M. Ho, M. M. Sigalas, W. Zubrzycki, S.R. Kurtz, and J. Bur, \A three-dimensional photonic crystal operating at infrared wavelengths", Nature, 1998, vol. 394, no. 6690, 251-253.
- [4] K. M. Ho, C. T. Chan, and C. M. Soukoulis, \Existence of a photonic gap in periodic dielectric structures", Phys. Rev. Letters, vol. 65, no. 25, pp. 3152, 1990.
- [5] A. Avoine, « Etude optique de cristaux photoniques : opales et cavités 2D », Université Pierre et Marie Curie, 2011 (Manuscrit de thèse).
- [6] B. Lombardet, « Etude et réalisation de cristaux photoniques pour l'optique intégrée », Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2005 (Manuscrit de thèse).
- [7] Thèse A. Avoine, chapitre 1 p.14.
- [8] K. Sakoda, Optical Properties of Photonic Crystals, vol. 80 of Springer series in optical sciences, Springer, Berlin Heidelberg New York, 2001.
- [9] Thèse A. Avoine, chapitre 1 p.20-22.
- [10] Thèse A. Avoine, chapitre 1 p.28-30.

## Annexe II : Diffraction de Mie et de Rayleigh [11, 12].

### 1. Diffusion de Mie

La théorie de Mie décrit le phénomène de diffraction de la lumière par des particules sphériques. Elle a été énoncée pour la première fois en 1908 par les physiciens Ludvig Lorenz et Gustav Mie.

La diffusion de Mie s'applique pour des particules ayant un rayon allant de 0,1 à 10 fois la longueur d'onde. C'est une théorie complexe qui ne permet d'obtenir des résultats quantitatifs uniquement pour des particules de géométries symétriques typiquement des particules sphériques. Pour ces particules, elle montre que la puissance diffusée est maximale lorsque le diamètre des particules est grand devant la longueur d'onde.

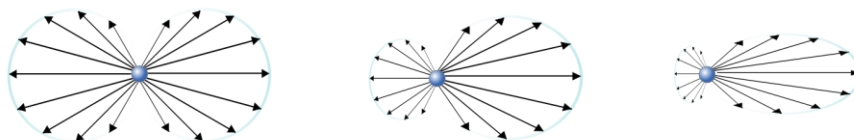
La diffusion de Mie montre que les propriétés de diffusion des particules dépendent de leur taille, de leur forme et de leurs constantes intrinsèques. Selon Mie, la quantité d'énergie diffusée dans la direction de propagation de l'onde incidente est plus importante que dans n'importe quelle autre direction et qu'elle augmente (dans cette direction) avec l'augmentation de la taille des particules. Cette diffusion est dépendante de la polarisation de l'onde incidente, du paramètre de taille (lui-même fonction de la longueur d'onde de l'onde incidente, de l'indice de réfraction du milieu propageant et du rayon de la particule) et du rapport d'indice entre la particule et le milieu environnant.

### 2. Diffusion de Rayleigh

Le cas de la diffusion par des très petites particules, telles que des molécules, de dimensions inférieures au dixième de la longueur d'onde considérée, est un cas limite appelé diffusion Rayleigh. Par exemple, lorsque la lumière traverse l'atmosphère, elle est donc diffusée dans toutes les directions. La diffusion Rayleigh varie proportionnellement à  $\lambda^{-4}$  ( $\lambda$  étant la longueur d'onde de l'onde incidente). Elle est bien plus forte dans le bleu, à 400 nm, que dans le rouge à 650 nm. La diffusion de Rayleigh est un cas limite de la diffusion de Mie.

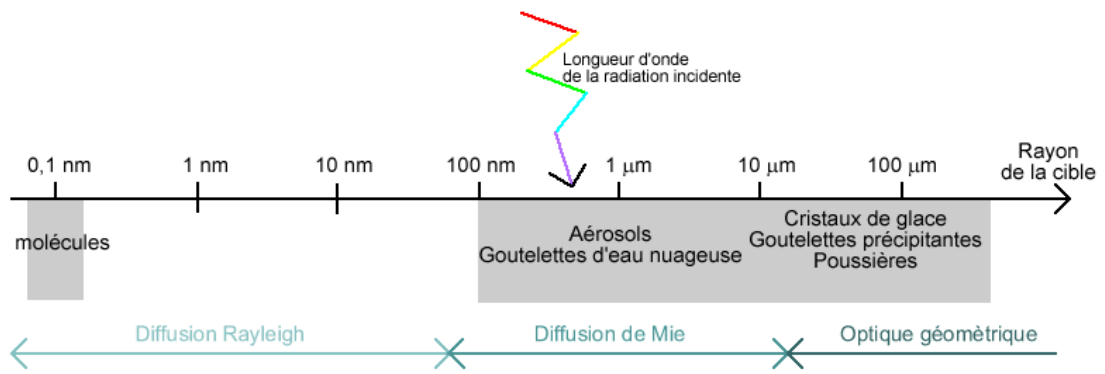
On peut différencier diffusion de Rayleigh et diffusion de Mie en observant le ciel. Les molécules qui constituent l'atmosphère expliquent la couleur bleue du ciel (Rayleigh). La diffusion de Mie provient en partie des très fines gouttelettes d'eau formant les nuages et expliquant leur couleur blanche mais aussi des aérosols qui existent aux tailles correspondant à cette diffusion.

La diffusion de Rayleigh est fortement dépendante de la longueur d'onde, mais disperse uniformément dans toutes les directions tandis que la diffusion de Mie varie peu avec la longueur d'onde mais sa dispersion est hétérogène (figure ci-dessous).



De gauche à droite : intensité de la diffusion Rayleigh, de la diffusion Mie pour de petites particules et de la diffusion Mie pour de grosses particules, en fonction de la direction. L'onde incidente arrive par la gauche.

Lorsque la taille des particules étudiées devient très grande devant la longueur d'onde, ce sont les lois de l'optique géométrique qui s'appliquent (figure ci-dessous).



[11] [http://physique.unice.fr/sem6/2008-2009/PagesWeb/SBM/D\\_un\\_point\\_de\\_vue\\_physique....html](http://physique.unice.fr/sem6/2008-2009/PagesWeb/SBM/D_un_point_de_vue_physique....html)

[12] [https://fr.wikipedia.org/wiki/Théorie\\_de\\_Mie](https://fr.wikipedia.org/wiki/Théorie_de_Mie)

### Annexe III : Principe de la gravure ionique réactive (RIE) [13].

La gravure ionique réactive RIE (pour Reactive-Ion Etching), est une technique de gravure sèche des semi-conducteurs. Dans cette technique, le plasma généré pour la gravure réagit à la fois physiquement et chimiquement avec le semi-conducteur, ce qui en retire une partie ou certaines des substances qui y ont été déposées. Le plasma est généré sous basse pression ( $10^{-2}$  à  $10^{-1}$  torr) par un ou plusieurs champs électriques et/ou magnétiques. Les ions générés par le plasma attaquent alors la surface du semi-conducteur.

La gravure ionique réactive est un hybride entre les deux grandes catégories de gravures :

Les gravures dites « chimiques », où le phénomène de gravure se fait par réaction chimique entre le produit gravant et la surface gravée.

Les gravures dites « physiques », où la gravure est due à un bombardement de gaz ionisé (plasma) sur le matériau gravé. L'inconvénient de la gravure « chimique » est qu'elle est isotrope. Le matériau est gravé uniformément dans toutes les directions, donnant des profils de gravure semi-sphériques, et posant des problèmes lors de gravure à échelle de quelques dizaines de nanomètres. Les inconvénients de la gravure « physique », outre sa mise en œuvre plus lourde, sont d'une part les dommages qu'elle inflige au substrat, et d'autre part des vitesses de gravure beaucoup plus lentes.

La gravure ionique réactive est une gravure physique à laquelle on ajoute un aspect chimique dans le but de cumuler les avantages des deux techniques. Dans ce type de gravure les espèces qui gravent sont sous forme ionisée (ion chlorure ou fluorure), mais vont réagir aussi chimiquement avec le substrat. On parle alors de gravure chimique sèche (CDE - Chemical Dry Etching).

Les systèmes RIE les plus courants, dit à plaques parallèles (celui utilisé dans les procédés RIE mentionnés dans ce manuscrit), comportent une chambre à vide, de forme cylindrique et deux plaques métalliques parallèles, qui sont en fait des électrodes. L'électrode située dans la partie basse de la chambre sert de support au substrat. Elle est isolée électriquement en composante DC du reste de la chambre. L'autre électrode et les parois de la chambre sont généralement reliées à la masse.

Les gaz réactifs entrent par de petites ouvertures dans la chambre, et sortent par un système de pompe à vide. Le type et la quantité de gaz utilisés varient selon la gravure et le matériau à graver. Pour des substrats en silicium, les gaz réactifs employés sont généralement des dérivés fluorés tels que l'hexafluorure de soufre ( $\text{SF}_6$ ) ou le tétrafluorure de carbone ( $\text{CF}_4$ ). Ils ont l'avantage d'être en général non toxiques bien que présentant d'autres inconvénients (environnementaux en particulier).

À ces gaz sont généralement ajoutés des gaz plus ou moins inertes (hélium, argon, dioxygène), dans le but de rendre le plasma plus ou moins réactif, et d'améliorer la vitesse de gravure. Ce taux est très important afin de rendre les gravures les plus rapides possibles ; en effet la photorésine (ou directement le masque dans certains cas) qui protège les parties du substrat qui ne doivent pas être gravées ne résiste qu'un temps à la gravure. Si celle-ci est trop longue, cette couche protectrice peut être attaquée, voire détruite, et les parties qu'elle est censée protéger peuvent alors être elles aussi gravées.

La pression des gaz est généralement maintenue dans une gamme allant de quelques millitorrs jusqu'à une centaine de millitorrs, ceci en ajustant le flux de gaz entrant ou l'orifice de sortie.

Le plasma est créé dans le système en appliquant un fort champ électrique en radio-fréquence entre les deux électrodes. Ce champ va ioniser les molécules de gaz en leur arrachant certains de leurs électrons, créant ainsi un ensemble de gaz ionisé composé de cations et d'électrons libres.

Les électrons libres vont alors entrer en collisions avec les cations libres et avec les molécules (ou atomes dans le cas de gaz rares) non ionisés qu'ils vont ioniser à leur tour, créant ainsi de nouveaux ions et

électrons libres. Par réaction en chaîne, les ions et électrons libres générés directement par le champ électrique vont créer un plasma (plus ou moins) stable.

Les électrons sont accélérés à chaque cycle du champ électrique, contrairement aux cations, beaucoup plus lourds et par conséquent beaucoup moins réactifs aux variations de champs.

Lorsque les électrons entrent en collision avec l'électrode inférieure et donc avec le substrat, ceux-ci étant isolés électriquement en composante DC, les électrons sont piégés, et s'accumulent, créant un potentiel négatif au niveau de l'électrode inférieure.

Les cations chargés positivement sont attirés par ce potentiel négatif, viennent bombarder le substrat et attaquer ainsi la surface. C'est le principe de la gravure au plasma. Ils peuvent également capturer des électrons libres au voisinage de la surface, et devenir des radicaux. Ces radicaux vont par la suite réagir chimiquement avec la surface. Dans le cas d'un substrat de silicium, les radicaux de fluorés vont se lier aux atomes de silicium, créant une molécule de tétrafluorure de silicium qui, de par la faible pression et l'augmentation de la température, va être désorbée.

Plusieurs explications ont été données pour expliquer l'anisotropie de la gravure par ions réactifs. Deux mécanismes sont en général retenus :

Les cations, lorsqu'ils seront attirés par l'électrode inférieure chargée négativement, peuvent suivre les lignes du champ électrique. Celles-ci étant principalement verticales (entre les deux électrodes), les cations arrivent de façon perpendiculaire au substrat, et ne s'attaquent donc pas aux parois, les laissant lisses et droites, mais pas forcément verticales.

Un second mécanisme suppose qu'une partie des matériaux arrachés au wafer, mêlés à certains composants du plasma vont se redéposer sur les parois, et agissent comme une couche protectrice contre la gravure.

En plus des gaz réactifs, sont injectés des gaz non réactifs ayant des rôles différents. Le dioxygène sert en général à rendre le plasma plus réactif, en générant plus d'ions et radicaux réactifs ; il peut aussi servir à provoquer l'apparition d'une couche d'oxyde (silicium) à la surface du substrat. Le dihydrogène a le rôle exactement inverse, et « nettoie » la contamination du substrat par des polymères carbonés dans le cas d'un gaz réactif carboné (CF<sub>4</sub> par exemple). L'argon sert à rendre lui aussi le plasma moins réactif, en augmentant l'aspect physique de la gravure.

[13] [https://fr.wikipedia.org/wiki/Gravure\\_ionique\\_réactive](https://fr.wikipedia.org/wiki/Gravure_ionique_réactive)

## Résumé

L'objectif de cette thèse est la fabrication de membranes polymères pouvant être complexées à un textile pour améliorer le confort thermique ressenti. Ces structures doivent être capables de moduler dynamiquement, et de façon intelligente, leurs propriétés optiques dans le moyen infrarouge (MIR) en fonction des conditions environnementales dans lesquelles elles se trouvent.

La première partie de ce travail présente les notions théoriques liées au confort thermique fortement lié aux mécanismes physiques de transferts hydrique et thermique à travers les membranes textiles. Un état de l'art permet d'identifier d'une part les technologies au stade de l'industrialisation. Il introduit également le concept des cristaux photoniques et leur application dans le domaine du moyen infrarouge. Cette partie s'achève par l'établissement d'un cahier des charges pour la conception d'une membrane polymère structurée utilisant le principe des cristaux photoniques pour moduler l'interaction du rayonnement thermique humain.

La seconde partie de ce travail décrit la méthode de simulation par différences finies dans le domaine temporel (FDTD) mise en œuvre pour prédire les propriétés de transmission et de réflexion de membranes micro-structurées en fonction de leurs caractéristiques géométriques. Une première réalisation en silicium polycristallin a permis de valider le calibrage du modèle numérique ainsi que le protocole de caractérisation électromagnétique. Le procédé de fabrication utilise les technologies de salle blanche issues de la microélectronique et des microsystèmes.

La dernière partie de ce travail est consacrée à l'étude par simulation numérique (FDTD) de membranes polymères microstructurées à partir du modèle 'in-silico' précédemment calibré. Cette étude permet de définir des paramètres géométriques permettant de moduler la réflexion des infrarouges ayant une longueur d'onde entre 5 et 15 microns. Un procédé de fabrication est développé qui permet de réaliser des membranes structurées autosupportées aux dimensions appropriées.

Mots clés : membranes polymères microstructurées, confort thermique, textile, microfabrication, cristaux photoniques.

## Abstract

The goal of this thesis is the manufacturing of polymer membranes that can be complexed to a textile to improve the thermal comfort felt. These surfaces structured must be able to dynamically modulate their optical properties in the mid-infrared (MIR) according to the environmental conditions.

The first part of this work presents the theoretical notions related to thermal comfort highly dependent on both hydric physical mechanisms and thermal transfers through the textile membranes. A state of the art makes it possible to identify, on the one hand, the technologies at the stage of industrialization. On the other hand, the concept of photonic crystals and their application in the field of infrared medium are presented. This part ends with the establishment of specifications for the design of a structured polymer membrane using the principle of photonic crystals to modulate the interaction of human thermal radiation.

The second part of this work describes the method of finite differences in time domain simulation (FDTD) used to predict the transmission and reflection properties of micro-structured membranes as function of their geometric characteristics. A first realization in polycrystalline silicon authorizes the validation of the numerical model calibration as well as the protocol of the electromagnetic characterization. The manufacturing process uses cleanroom technologies from microelectronics and microsystems.

The last part of this work is devoted to the study by numerical simulation (FDTD) of microstructured polymer membranes from the previously calibrated 'in-silico' model. This study makes it possible to define geometrical parameters able to modulate the reflection of the infrared having a wavelength between 5 and 15 microns. A manufacturing process is developed which makes it possible to realize self-supporting structured membranes to the appropriate dimensions.

**Keywords:** microstructured polymer membranes, thermal comfort, textiles, microfabrication, Photonic crystals.