

UNIVERSITE DE LIMOGES

Faculté des Sciences et Techniques

Ecole Doctorale Sciences-Technologie-Santé

T H E S E

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LIMOGES

Discipline : Electronique des hautes fréquences et optoélectroniques

Présentée et soutenue publiquement par

Elodie PIALAT

Le 15 octobre 2004

LE MICRO-USINAGE DE DISPOSITIFS POLYMERES A BANDE INTERDITE PHOTONIQUE PAR FAISCEAU D'IONS

Thèse dirigée par J.P. MOLITON et T. TRIGAUD

PRESIDENT :

Olivier BONNAUD, Professeur, Université Rennes 1 (RENNES)

RAPPORTEURS :

Gérard BENASSAYAG, Chargé de Recherches, Université P. Sabatier (TOULOUSE)

Joël LEYMARIE, Professeur, Université Blaise Pascal (CLERMONT-FERRAND)

EXAMINATEURS :

Jean-Paul CANO, Essilor Int. R&D (TOULOUSE)

Augustin MARTINEZ, Professeur, INSA (TOULOUSE)

Jean-Pierre MOLITON, Professeur, Université de Limoges (LIMOGES)

Marc THEVENOT, Chargé de Recherches, Université de Limoges (LIMOGES)

Thierry TRIGAUD, Maître de Conférence, Université de Limoges (LIMOGES)

INVITES :

Pierre Noël FAVENNEC, Direction Scientifique France Télécom (PARIS)

Renaud MOLITON, Essilor Int. R&D (St MAUR)

A Frédéric

A mes parents

A mes frères

A ma grand-mère

Je tiens à exprimer ma gratitude à Monsieur Jean-Pierre MOLITON, Professeur à l'Université de Limoges, et à Monsieur Thierry TRIGAUD, Maître de Conférence à l'Université de Limoges, pour la confiance, la disponibilité ainsi que la gentillesse qu'ils m'ont accordée tout au long de ces trois années.

Je remercie Monsieur Oliver BONNAUD, Professeur à l'Université de Rennes 1, de me faire l'honneur de présider ce jury.

Que Monsieur Gérard BENASAYAG, Chargé de recherche au CEMES à Toulouse, et Monsieur Joël LEYMARIE, Professeur à l'Université de Clermont-Ferrand, reçoivent tous mes remerciements pour avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail.

Je remercie également Messieurs Jean-Paul CANO, Augustin MARTINEZ et Marc THEVENOT pour leur participation au jury de ma thèse, ainsi que Messieurs Pierre-Noël FAVENNEC et Renaud MOLITON pour avoir accepté l'invitation qui leur a été faite.

J'adresse mes vifs remerciements à Monsieur Michel CLAMADIEU pour son aide précieuse et sa capacité d'adaptation.

Que Madame Anne-Marie ROCHETTE, Messieurs Rémi ANTHONY, Bruno LUCAS, Bernard RATIER, ainsi que mes camarades de recherche au sein du laboratoire, sachent que leur simplicité, leur gentillesse et leur constante bonne humeur ont permis d'adoucir un tempérament un peu « vif ».

Je remercie le fond social européen pour avoir financé ce travail

Je n'oublierais pas mes proches sans qui rien de tout cela ne serait arrivé.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION.....	21
CHAPITRE I.....	25
STRUCTURE DE BANDES ET VBDOs ELECTRONIQUES	25
DES MILIEUX ORGANIQUES	25
I – VUE D’ENSEMBLE SUR LE PROBLEME POSE PAR LE SOLIDE ORGANIQUE.....	26
I.1- <i>Comparaison avec les milieux cristallins ; découverte des points clefs.</i>	26
I.2- <i>Comment imaginer que, de la présence d’états localisés, résulte l’existence d’une structure de bandes ?</i>	28
I.2.1- Présence d’une bande d’énergie liée à l’existence d’états localisés vus comme défauts dans un milieu organisé ; conditions de IOFFE et REGEL.	28
I.2.2- Structure de bandes dans les milieux amorphes : existence de deux types d’états localisés ; les conditions d’Anderson.	30
I.3- <i>La façon de voir des physiciens du solide et ses limites.</i>	32
I.4- <i>Pourquoi l’étude de la structure de bandes des milieux organiques peut se ramener à un problème unidimensionnel.</i>	34
I.5- <i>Les méthodes en usage pour déterminer une structure de bandes d’un matériau organique.</i>	37
I.5.1- Différence entre outils pédagogiques et méthodes pratiques.	37
I.5.2- Les techniques de calcul qui aboutissent à des solutions exploitables.	38
II – LES FONDEMENTS DES TECHNIQUES DE CALCUL.....	40
II.1- <i>L’équation de Schrödinger dans l’approximation de Born-Oppenheimer</i>	40
II.1.1- Forme générale de l’équation de Schrödinger.	40
II.1.2- L’approximation de Born-Oppenheimer et l’équation de Schrödinger électronique.	42
II.1.3- Formalisme en unités atomiques.....	43
II.2- <i>L’approximation “du modèle indépendant”</i>	44
II.2.1- Forme des solutions, et méthode CLOA.....	44
II.2.2- Rôle du spin sur la forme des fonctions d’onde. <i>Spin-orbitales “déterminantes”</i> de Slater.....	46
II.3- <i>La méthode de Hartree-Fock-Slater</i>	48
II.3.1- La méthode de Hartree des potentiels auto-cohérents.....	48
II.3.2- La méthode de Hartree-Fock-Slater.....	49
II.3.3- Conséquences « semi classiques » de la méthode HFS.....	52
II.3.3.1- Signification des termes matriciels de l’opérateur de Fock	52
II.3.3.2- Niveau fondamental et énergie de corrélation	53
II.3.3.3- Théorème de KOOPMANS, énergie de relaxation et bande HOMO.....	53
II.3.3.4- Electroaffinité et bande LUMO.....	54
III – LES METHODES VIABLES ADAPTEES AUX MOLECULES ET POLYMERES: LA METHODE DE ROOTHAAN ET HALL, SUIVIE DES PROCEDES SEMI-EMPIRIQUES OU VEH.....	55
III.1- <i>La méthode de ROOTHAAN et HALL et ses perfectionnements</i>	55
III.1.1- Les fondements de la méthode de Roothaan et Hall.....	55
III.1.2- Mise en œuvre : choix de formes simples des fonctions de base ; premier pas vers les méthodes semi empiriques tout en restant ab-initio. Représentation en zeta et double zeta.....	58
III.2- <i>Les méthodes semi-empiriques</i>	61

III.2.1- Les méthodes dérivées des procédés CNDO et NDDO	61
III.2.2- La méthode VEH (Valence Effective Hamiltonian).....	62
II.2.2.1- Principe de la méthode VEH	63
III.2.2.2- Extension de la méthode VEH aux systèmes polymères	64
IV- CALCUL DES STRUCTURES DE BANDES DANS LA BANDE DE VALENCE DES POLYMERES ;	
APPLICATION AU <i>PMMA</i>	65
<i>IV.1- Méthodologie générale</i>	65
IV.1.1-Les deux représentations : première zone de Brillouin, et VBDOS	65
IV.1.1.1- Première zone de Brillouin.....	65
IV.1.1.2- Représentation en VBDOS.....	65
IV.1.2- Les facteurs empiriques de détermination de la VBDOS à partir de la méthode VEH	66
<i>IV.2- Application à la molécule de PMMA [46]</i>	68
IV.2.1- Choix et optimisation de la géométrie de la molécule.....	68
IV.2.2- Structure de bande du PMMA.....	69
CHAPITRE II.....	75
UNE PREMIERE VUE D'ENSEMBLE DES CRISTAUX PHOTONIQUES	75
I- D'OU VIENNENT LES CRISTAUX PHOTONIQUES ET POUR QUOI FAIRE ?	76
II- COMMENT CA MARCHE, OU COMME QUOI YABLONOVITCH ET JOHN NE SONT PAS PARTIS DE RIEN	77
<i>II-1 La couche anti-reflet</i>	78
<i>II-2- Le miroir obtenu par un milieu périodique stratifié</i>	83
III- LA DEMARCHE DE YABLONOVITCH OU COMMENT CONTOURNER LA FATALITE DE LA PRESENCE DE L'EMISSION SPONTANEE.....	90
<i>III-1- Quelques rapides rappels sur la théorie d'Einstein de l'émission</i>	91
<i>III-2- La densité de modes d'un champ de radiation en espace libre</i>	93
<i>III-3- Comment on en vient au cristal photonique pour favoriser l'émission laser</i>	94
<i>III-4- Cas d'un laser à semi-conducteur en optoélectronique intégrée, première notion d'état photonique localisé</i>	95
IV- LA DEMARCHE DE JOHN : LES PROMESSES ET LES LIMITES DU PARALLELE ELECTRON - PHOTON [55,57]	
.....	98
<i>IV-1- En quoi le cristal photonique crée une réelle nouveauté en physique</i>	98
<i>IV-2- Comment l'analogie formelle entre équation de Schrödinger et équation d'Helmoltz semble indiquer que les états photoniques localisés ne peuvent pas exister dans les milieux naturels</i>	99
<i>IV-3- Conditions de localisation de la lumière dans un milieu constitué d'une distribution aléatoire de centres diffusants</i>	
.....	102
IV-3-1- Les résultats de JOHN.....	103
IV-3-2- Interprétation physique : rôle des milieux denses en centres de diffusion.....	105
<i>IV-4- Condition d'ouverture d'une bande interdite photonique : la diffusion cohérente</i>	106
<i>IV-5- La localisation photonique en diffusion cohérente</i>	110
CHAPITRE III.....	115
DETERMINATION PAR METHODE NUMERIQUE D'UN CRISTAL PHOTONIQUE POLYMERE 2D	115
I- DISTRIBUTION DIELECTRIQUE PERIODIQUE A UNE DIMENSION, ANALYSE DES RELATIONS DE DISPERSION	116
II- LA METHODE DES ONDES PLANES	121

II-1- Notations des principaux réseaux utilisés.....	122
II-2- Schématisation de l'énergie en fonction du vecteur d'onde pour un électron appartenant à un réseau linéaire monoatomique de paramètre a :	123
II-3- Calcul du diagramme de bande pour une polarisation TM dans un matériau 2D à bande interdite photonique.....	124
III) DETERMINATION DE LA POSITION DES BANDES INTERDITES PHOTONIQUES	128
III-1- Architecture du programme	128
III-2- Comment se lit une zone de Brillouin photonique avec les conditions de guidage.....	130
IV- CONFIGURATIONS ETUDIEES	131
IV-1- Influence du substrat	131
IV-2 Limite imposée à la constante diélectrique du polymère servant de support au réseau.....	132
IV-3 Forme du réseau périodique.....	132
V- DIMENSIONS DES CONFIGURATIONS ETUDIEES.....	133
V-1 Simulations de BIP avec substrat SiO_2 et réseau diélectrique	134
V-1-1 Cas de réseaux carrés	134
V-1-1-a- Résultats	134
V-1-1-b-Schéma des structures de bandes obtenues :	135
V-1-2- Cas de réseaux triangulaires	136
V-1-2-a- Résultats	136
VI- CONCLUSION	139
CHAPITRE IV	141
LA MACHINE À FAISCEAU D'IONS FOCALISE	141
I- DESCRIPTION DE LA COLONNE EXISTANT AU LABORATOIRE	141
I-1- Conception générale de cette machine à faisceau d'ions focalisé	141
I-2- Nécessité de fabriquer une nouvelle machine	142
I-3- Perspectives sur le travail à réaliser	143
II- LES LENTILLES ELECTROSTATIQUES DE FOCALISATION	144
II-1- Qualité de l'optique.....	144
II-1-1-Les aberrations sphériques	145
II-1-2- Les aberrations chromatiques.....	145
II-2 Nature du faisceau.....	147
II-2-1- La charge d'espace du faisceau	147
II-2-2- La composante normale à la vitesse.....	148
III – CALCUL DES PROPRIETES DU SYSTEME OPTIQUE A PARTIR DU PROGRAMME DE MUNRO	149
III-1- Premier programme E11.....	150
III-2 Deuxième programme E21	150
III-3- Système optique avant modifications.....	152
III-4- Rajout d'une nouvelle lentille.....	153
III-4-1- Choix de l'architecture	153
III-4-2-Géométrie de la deuxième lentille	154
III-5-Résultat des calculs de MUNRO	154
III-5-1 Résultats escomptés	154
III-5-2 Caractéristiques optiques du système d'après MUNRO	155
IV- LES AUTRES ELEMENTS CONSTITUANT LA COLONNE.....	156

IV-1- La source liquide métal au Gallium	156
IV-2- Le diaphragme.....	159
IV-3- L'octopôle	159
IV-4- Système de balayage du faisceau d'ions.....	160
V- DESCRIPTION DE LA NOUVELE COLONNE	162
V-1 - Le canon à ions et la première lentille.....	163
V-2 – Le balayage et l'octopôle.....	165
V-3 – La deuxième lentille	166
V-4- Les alimentations électriques.....	167
VI- ALIGNEMENT DES DIFFERENTS ELEMENTS DE LA COLONNE ET PREMIERS TESTS	168
VI-1- Nécessité d'un alignement rigoureux	168
VI-2 Technique d'alignement.....	169
VI-2- Premiers tests	170
VI-2-1- Importance de l'imagerie ionique	170
VI-2-2- Focalisation	171
VII- DESSINS INDUSTRIELS DES DIFFERENTS ELEMENTS DE LA FIB.....	172
CHAPITRE V.....	175
LA FABRICATION DE CRISTAUX PHOTONIQUES 2D POLYMERES PAR FAISCEAU D'IONS FOCALISE	
(FIB).....	175
A- L'INTERACTION ION-POLYMERES ET LES POLYMERES UTILISES.....	175
I- RAPPEL SUR L'INTERACTION ION-POLYMERES [109,110].....	175
I-1- Du point de vue de la particule incidente	175
I-2- Du point de vue de la cible	176
I-3- Les différentes cinétiques.....	176
I-3-1- Réactions de première espèce.....	176
I-3-2- Réactions de seconde espèce	177
I-3-3- Le rôle des plasmons	177
I-3-4- Modification des polymères tels que le PMMA et le CR39 par gravure ionique non réactive	179
II- LES POLYMERES ET PREPARATION DES ECHANTILLONS	181
II-1- Polymères utilisés.....	181
II-1-1- Le PMMA.....	181
II-1-1a- Formule chimique	181
II-1-1b- Dépôts effectués.....	181
II-1-1c- Préparation des échantillons.....	182
II-1-2- Le CR39.....	184
II-1-2a- Formule chimique	184
II-1-2b- Echantillons utilisés	184
II-2- Substrats utilisés.....	184
B- TECHNOLOGIE DE GRAVURE DE RESEAUX DIFFRACTIFS 2D PAR FIB	185
I- REGLAGES DE LA COLONNE IONIQUE	185
I-1- Premières gravures avec un diaphragme 100 μ m.....	185
I-2- Changement de diaphragme	186
I-2-1- Influence de la réduction du diamètre du diaphragme.....	186

I-2-2- Passage à un diaphragme de 30 μ m.....	187
III- IMPORTANCE DU TEMPS D'EXPOSITION ET DU TEMPS DE RAFRAICHISSEMENT.....	188
II-1- Brève définition et rôle de ces paramètres	188
II-1-1- Influence du temps d'exposition sur un échantillon de PMMA	189
II-1-2- Influence du temps d'exposition sur un échantillon de CR39.....	190
II-2- Rôle du temps de rafraîchissement (t_2).....	192
II-2-1- Comparaison entre PMMA et CR39	192
II-2-2- Analyse par spectrométrie de masse [112].....	193
II-3- Etude de la profondeur de gravure en fonction du temps d'exposition	197
III- INFLUENCE DU SUBSTRAT UTILISE	199
IV- RESEAUX DIFFRACTIFS 2D GRAVES, APRES OPTIMISATION DE T_1 ET T_2 , DANS DU PMMA ET DU CR39 ..	201
IV-1- Réseaux carrés	201
IV-1-1- Dans du PMMA	201
IV-1-2- Dans du CR39	202
IV-2- Réseaux triangulaires.....	202
IV-2-1- Dans du PMMA	202
IV-2-2- Dans du CR39	203
IV-3- Conclusion.....	203
V- AUTRES EXEMPLES DE GRAVURES ET AUTRES APPLICATIONS POSSIBLES AVEC LA FIB	204
V-1- Lentille de Fresnel.....	204
V-2 Sigle du laboratoire	205
V-3- Autres applications possibles avec une telle machine.....	205
CONCLUSION.....	207
BIBLIOGRAPHIE	211
ANNEXE A- L'OUVERTURE DU GAP ELECTRONIQUE A PARTIR DES CONDITIONS DE BRAGG	217
ANNEXE B- RESOLUTION DE L'EQUATION DE DISPERSION DANS UNE STRUCTURE PERIODIQUE DIELECTRIQUE 1D.....	235
ANNEXE C- DESSINS INDUSTRIELS CONCERNANT LES DIFFERENTS ELEMENTS CONSTITUANT LA FIB.....	241
ANNEXE D - DESCRIPTION DES PROGRAMMES INFORMATIQUES PERMETTANT DE PILOTER LES TENSIONS APPLIQUEES AUX PLAQUES	255

LISTE DES FIGURES ET TABLEAUX

CHAPITRE I

Figure I-1 : Représentation de la densité spectrale $G(\omega)$ dans la matière organique d'après Brandt et Ritchie. Chaque fréquence propre ω_{0k} correspond à l'énergie nécessaire pour extraire du solide un électron de la liaison k [7].

Figure I.2 : Enchevêtrement d'oligomères (un oligomère est un polymère à nombre réduit de monomères ; 15 dans l'exemple choisi). Les flèches bleues symbolisent les forces d'interaction coulombiennes qui soudent les unités répétitives (ici au nombre de 3) entre elles pour constituer le squelette de l'oligomère. Les interactions sont essentiellement localisées le long de la chaîne de chaque oligomère. Les interactions latérales entre chaînes existent, mais elles sont faibles en intensité, et ne dépassent généralement pas le quart de celle des interactions longitudinales.

Chaque chaîne oligomère de type AD est constituée de 3 unités géométriques répétitives AB, BC, CD, identiques entre elles. Chaque unité répétitive est elle-même formée de 5 monomères, AA_1 , A_1A_2 , A_2A_3 , A_3A_4 , A_4B , identiques individuellement entre elles au plan de la géométrie, mais avec des orientations dans l'espace qui diffèrent.

Par contre, les orientations spatiales des unités répétitives sont identiques de l'une à l'autre.

Figure I.3 : (a) Première zone de Brillouin $E(\mathbf{k})$ du PMMA déterminée par la méthode VEH

(b) VBDOS du PMMA résultant directement de (I.46)

(c) VBDOS du PMMA après la convolution issue du désordre

Figure I.4 : Configurations du PMMA (a) syndiotactique, (b) isotactique

Figure I.5 : Représentation dans l'espace du monomère de PMMA, avec la numérotation des atomes telle qu'elle a été utilisée dans les calculs VEH de la référence [46].

Figure I.6 : Structure de bandes dans la bande de valence du PMMA

Figure I.7 : Tableau d'attribution des bandes d'énergie

Figure I.8 : Densité d'états dans la bande de valence (VB DOS) du PMMA. Chaque bande est repérée par son numéro. (La courbe en pointillé représente la courbe de résonance plasmon, centrée à -21,5 eV, cf. chapitre IV)

CHAPITRE II

Figure II-1 : La monocouche anti-reflet

Figure II-2 : Orientation des vecteurs champs avec $n_1 < n_2$

Figure II-3 : Structure multicouche à réflexions multiples faibles

Figure II-4 : Structure multicouche de type miroir, avec l'ordre des couches de haut et de bas indice, où $q=2p$, p étant entier.

Figure II-5 : Représentation du volume élémentaire dans le réseau réciproque

Figure II-6 : Résonateur Fabry-Pérot dont les miroirs face à face sont constitués d'alternance de couches quart-d'onde haut et bas indice. La cavité résonante d'épaisseur $\frac{\lambda}{2}$ crée un glissement de phase de $\frac{\lambda}{4}$ en rompant la périodicité de l'empilement des couches.

Figure II-7 : Impossibilité d'existence dans les milieux naturels d'états photoniques localisés : l'analogie de l'énergie pour le photon : $\frac{\omega^2}{c^2}(1+\bar{\chi})$ est toujours dans un milieu naturel au dessus de l'analogie du puit de potentiel $\frac{\omega^2}{c^2}\tilde{\chi}$, puisque si $\tilde{\chi}$ peut être négatif, sa valeur absolue n'excède jamais $(1+\bar{\chi})$

Figure II-8 : Comportement du libre parcours moyen b en fonction de λ , autour de la longueur de corrélation a et aux limites $\lambda \rightarrow \infty$ et $\lambda \rightarrow 0$. Pour un désordre dense, on voit apparaître un domaine relativement étroit pour lequel la localisation est possible ($b < \lambda$), mais reste faible. Pour les milieux désordonnés, mais dilués, la situation de localisation n'est pas possible. Pour $\lambda=4\pi a$ et $\epsilon_a/\epsilon_b=4$, on se trouve à la condition de Ioffe et Regel.

Figure II.9 : La condition de Bragg dans le réseau réciproque se traduit par le fait que l'extrémité du vecteur d'onde \mathbf{k} se projette au milieu du vecteur de la base réciproque \mathbf{G}_i .

Figure II.10 : Représentation dans l'espace des vecteurs d'onde (espace réciproque) de la relation de dispersion, ou encore structure de bandes photoniques : en polarisation s (trait épais), en polarisation p (trait fin). Le vecteur d'onde \mathbf{k}_i , pour lequel se produit l'ouverture de la bande interdite, est celui qui vérifie la condition de Bragg (II.49). Deux bandes interdites apparaissent : E_{Gis} relative à la polarisation s, E_{Gip} plus large, et relative à la polarisation p.

Figure II.11 : densité d'états photoniques d'un milieu diélectrique désordonné, présentant un ordre à faible distance autorisant l'ouverture d'une pseudo-bande interdite (zone ombrée), dans laquelle se localisent des états dépendant de la densité des centres de diffusion et du facteur de remplissage. A la limite des faibles énergies, on se trouve dans les conditions de l'approximation de Rayleigh pour la diffusion. Aux hautes énergies, donc pour les petites longueurs d'onde, l'approximation géométrique s'applique.

Figure II.12 : Cristal photonique 1D constitué de murs diélectriques d'indice n , d'épaisseur a et de période L

CHAPITRE III

Figure III-1 : Distribution de la permittivité électrique ε le long de la direction x dans une modélisation 1D d'un cristal photonique

Figure III-2 : diagramme de dispersion d'un cristal photonique 1D, constitué suivant le modèle de la figure III-1

Figure III-3 : Cas d'un réseau carré 2D

Figure III-4 : Cas d'un réseau triangulaire 2D

Figure III-5: 1^{ère} zone de Brillouin réduite

Figure III-6 : Le champ électrique \vec{E} vibre selon Oz, orthogonalement au plan (Ox, Oy) dans lequel se situe le guide plan (polarisation en TM)

Figure III-7 :Exemple de structure de bande photonique pour un réseau carré 2D en polarisation TM. Les deux petites fenêtres montrent le réseau étudié et la première zone de Brillouin avec les points de plus hautes symétries.

Figure III-8 : Pavage de l'espace dans la méthode FDTD ; extraction de la maille élémentaire

Figure III-9 : (a) Première zone de Brillouin d'un réseau carré ; (b) découpage de la structure de bande le long de la première zone de Brillouin d'un réseau carré gravé dans un polymère de $\epsilon_a = 9$ déposé sur un substrat de $\epsilon_b = 1.77$

Figure III-10 : Paramétrage générique des structures étudiées : a = profondeur des motifs, b = taille des motifs, c = périodicité du réseau, d = épaisseur du substrat.

Tableau III-1 : Simulations déterminant les positions des bandes LAMUB et HAMIB dans le cas d'un réseau carré en fonction des dimensions (a, b, c, d) et de la valeur des constantes diélectriques du substrat et du matériau gravé

Figure III-11 : Structures de bandes d'un réseau carré dans la configuration n°1 du tableau III-1 en polarisation TE (a) et TM (b). Aucun gap n'existe dans le cas d'une polarisation TE (il n'existe donc pas de réflexion de Bragg) alors qu'une bande interdite est présente pour une polarisation TM (présence des bandes LAMUB et HAMIB) entre 1,6 et 2 μm .

Figure III-12 : Schématisation du réseau triangulaire (vue de dessus) dans le repère réel. Les carrés hachurés sont les plots saillants et la zone colorée est la zone gravée. Les dimensions b et c sont toujours respectivement (d'après les caractéristiques de la figure III-12) la taille des motifs et la périodicité du réseau.

Tableau III-2 : Simulations déterminant les positions des bandes LAMUB et HAMIB dans le cas d'un réseau triangulaire en fonction des dimensions (a, b, c, d) et de la valeur des constantes diélectriques du substrat et du matériau gravé

Figure III-13 : Structure de bande d'un réseau triangulaire dans la configuration n°1 du tableau III-2 : en polarisation TE (a) et TM (b). Une bande interdite existe dans les deux types de polarisations, mais est bien plus étroite en polarisation TE qu'en TM.

Graphique III-1 : Influence du contraste de permittivité sur la largeur de la bande interdite dans le cas d'un réseau triangulaire. Ce n'est qu'à partir d'un contraste au moins égal à 2,13 que la bande interdite s'ouvre. Ce résultat a été également démontré par John (chapitre II)

CHAPITRE IV

Figure IV-1 : Schéma de principe de la colonne ionique fabriquée par D. Chiron

Figure IV-2 : Effet des aberrations sphériques transverses avec Z_o : position de l'objet, Z_i : position de l'image, r_{si} : rayon de l'image dû aux aberrations sphériques transverses

Figure IV-3 : effet des aberrations chromatiques : défocalisation transverse d_{ci} dûe aux aberrations chromatiques

Figure IV-4 : Formation de la source virtuelle à partir de la source réelle. D_{zo} mesure le déplacement en amont de la source virtuelle par rapport à la pointe de l'aiguille émettrice (source réelle)

Figure IV-5 : Représentation de la lentille utilisée par David Chiron de type Orloff à immersion

Figure IV-6 : Positionnement et dimensions des deux lentilles du type Orloff de la colonne ionique. Les données numériques sont en millimètres.

Figure IV-7 : Schéma d'une source avant chargement

Photo IV-1 : Photo d'une source de Gallium propre avant chargement visualisée au MEB

Photo IV-2 : Source LMIS de Gallium chargée en gallium

Figure IV-8a : Principe de l'émission par effet de champ par disorsion de la courbe de potentiel

Figure IV-8b : Schématisation de la pointe liquide d'émission et des différents types d'ionisation [83]

Figure IV-9 : Octopôle

Figure IV-10 : Déviation d'une particule chargée dans un champ électrostatique

Figure IV-11 : Dimensions du système de balayage

Photo IV-3 : Photo de la nouvelle FIB

Figure IV-12 : Vue en 3D de l'ensemble de la colonne ionique

Photo IV-4 : Vue du canon à ions et de son support

Figure IV-13 : Enveloppe de la partie supérieure de la colonne dans laquelle se trouve la première lentille et le diaphragme d'entrée. Le canon à ions se positionne à l'intérieur de cette partie.

Photo IV-5 : Photo du tube de la partie inférieure de la colonne contenant l'effaceur (que l'on voit en premier plan), l'octopôle (que l'on aperçoit) et les plaques déflectrices (invisibles ici car elles se situent derrière l'octopôle)

Figure IV-14 : Support contenant la deuxième lentille et son isolant. Cette pièce est la dernière constituant la colonne. Le faisceau sort de cette dernière par un trou de 3mm de diamètre

Figure IV-15 : Schéma de la colonne ionique mise en œuvre pour la gravure des cristaux photoniques organiques 2D

Tableau IV-1 : Etude de l'intensité du faisceau ionique tout au long de l'axe optique à différents niveaux

Photo IV-6 : Réglage de la focalisation du faisceau. Visualisation directe en imagerie ionique à balayage. On aperçoit la trame du balayage image donnant ainsi directement la capacité largement submicronique de la machine (≈ 130 nm)

Figure IV-16 : Vue générale de la colonne ionique

CHAPITRE V

Figure V.1 : Densité d'états dans la bande de valence (VB DOS) du PMMA (chaque bande est repérée par son numéro) superposée avec la courbe de résonance plasmon (en pointillé). Le tableau d'attribution des principales contributions des orbitales atomiques en fonction de l'énergie est donné dans le chapitre I (figure I-7)

Figure V-2 : Illustration des trois principales ruptures de liaisons lors des réactions de première espèce dans le PMMA.

Figure V-3 : profilométrie d'une couche de PMMA déposée à la tournette. Les dimensions de l'échantillon étudié sont 16×10 mm² et le pas de l'échantillonnage est de 2mm.

Photo V-1 : Réseau carré 2D gravé par FIB dans du PMMA avec une périodicité de $6\mu\text{m}$. Ce réseau subit une destruction de sa surface sous l'effet des charges électriques provenant du faisceau électronique permettant d'obtenir une image.

Photo V-2 : réseau carré de plots saillants gravés dans du PMMA avec diaphragme de $100\mu\text{m}$

Tableau V-1 : Conditions de gravure du réseau de la photo V-2

Figure V-4 : Trajet du faisceau d'ions lors de son passage à travers le diaphragme

Photo V-3 : réseau carré de plots saillants gravés dans du PMMA avec un diaphragme de $30\mu\text{m}$
Les conditions de gravure de ce réseau ont été les mêmes que pour celui gravé avec un diaphragme de $100\mu\text{m}$ (tableau V-1).

Photo V-4 : Effet du temps d'exposition sur le diamètre des trous dans du PMMA déposé sur substrat de verre, observé par microscopie ionique. Le pas d'incrémentation est de 1ms dans le cas de la figure a et de 10ms pour la figure b. On constate une augmentation du diamètre des trous lorsque le temps d'exposition croit.

Photo V-5 : Effet du temps d'exposition sur le diamètre des trous dans du CR39, observé par microscopie ionique

Tableau V-2 : Récapitulatif de l'impact du temps d'exposition sur la gravure du PMMA et du CR39

Photo V-6 : Réseaux carrés de plots saillants gravés sur une couche de PMMA déposé sur verre, débit de fluence : $\overset{\circ}{\Phi} = 2,2.10^{17} \text{cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$

Tableau V-3 : Identification des espèces observées dans les spectres du PMMA et du CR39

Graphique V-1 : Spectre de masse d'espèces émises lors de la gravure de PMMA sur substrat d'aluminium avec $t_1 / t_2 = 2,6.10^{-4}$ et $\overset{\circ}{\Phi} = 2,21.10^{17} \text{cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$

Graphique V-2 : Spectre de masse des espèces émises lors de la gravure de CR39 avec $t_1 / t_2 = 2,6.10^{-4}$ et $\overset{\circ}{\Phi} = 2,21.10^{17} \text{cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$

Figure V-5 : Etude de la profondeur de gravure dans du PMMA et du CR39 en fonction du temps d'exposition t_1 avec $\overset{\circ}{\Phi} = 2,1.10^{17} \text{cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$

Figure V-6 : Etude de la profondeur de gravure dans le PMMA et le CR39 en fonction du temps d'exposition t_1 et de $\sum t_{i1}$ avec un t_2 constant = 1,99ms

Tableau V-4 : Conditions de gravure des réseaux V-7a et V-7b

Photo V-7 : Réseaux 2D de plots saillants gravés dans du PMMA sur substrat de verre (a) et d'aluminium (b). Les conditions de gravure sont celles du tableau V-4.

Photo V-8 : Profils de gravure obtenus lors de la gravure par FIB dans Si. De gauche à droite, les t_1 de chacune des gravures sont : 500ms, 1500ms, 1500ms, 500ms

Tableau V-5 : Récapitulatif des paramètres de la FIB permettant de graver les réseaux ci-dessous

Photo V-9 : Réseau carré de plots saillants gravé dans du PMMA sur substrat d'aluminium avec une périodicité de 4 μm . La largeur des fossés gravés est de 700 nm et la profondeur de gravure de l'ordre de 1 μm .

- Photo V-10** : Réseau carré de plots saillants gravé dans du CR39 avec une périodicité de $3\mu\text{m}$. La largeur des fossés gravés est de 500 nm et la profondeur de gravure de l'ordre de 80 nm .
- Photo V-11** : Réseau triangulaire de trous gravé dans du PMMA sur substrat d'aluminium avec une périodicité de $2\mu\text{m}$. Le diamètre des trous est de l'ordre de 450 nm et la profondeur de gravure de 45 nm .
- Photo V-12** : Réseau triangulaire de trous gravé dans du CR39 avec une périodicité de $2\mu\text{m}$. Le diamètre des trous est de l'ordre de $400\mu\text{m}$ pour une profondeur gravée de 200 nm .
- Photo V-13** : Réseau triangulaire de trous gravé dans du CR39 avec une périodicité de $5\mu\text{m}$. Le diamètre des trous est de l'ordre de $1.2\mu\text{m}$ pour une profondeur de gravure de 400 nm .
- Photo V-14** : Lentille de Fresnel gravée dans du CR39. Sa focale est de $150\mu\text{m}$ pour une longueur d'onde de $0.45\mu\text{m}$.
- Figure V-15** : Sigle du laboratoire gravé dans du CR39

INTRODUCTION

La montée en débit des systèmes de transmission, tout support confondu, n'est pas un phénomène nouveau et a constamment jalonné les progrès réalisés dans les différentes technologies. Le plus remarquable actuellement est la vitesse à laquelle cette évolution s'opère. L'explication tient dans le développement sans précédent des réseaux de télécommunications. L'ouverture des marchés, l'explosion des données, l'essor des réseaux mondiaux favorisé par le développement du web ont contribué à une croissance de la demande de capacité portée par la transmission de données.

Pour faire face à cette augmentation du trafic, il a fallu innover. La première révolution a eu lieu avec l'introduction des fibres optiques comme support de transmission. La seconde mise en place fut le multiplexage en longueur d'onde (Wavelength Division Multiplexing) qui a permis de considérablement accroître les capacités de transmission et d'acheminement mais également la flexibilité et la rentabilité des systèmes. Tout cela conduisant à une optimisation des systèmes existants et à une meilleure intégration et adéquation des systèmes de nouvelles générations.

Pendant de nombreuses années, l'électron a eu son heure de gloire. En effet, dans une puce d'ordinateur, un circuit intégré ou encore un transistor, l'électron est roi. Cette particule dotée d'une charge électrique domine l'électronique depuis des décennies. Tous les systèmes actuels sont fondés sur son transport, son confinement et ses propriétés physiques. Seulement voilà, le roi a des défauts. Plutôt lourd, pas très rapide, il est aussi incapable de passer dans un circuit sans lui donner des bouffées de chaleur. Des défauts qui risquent de lui faire perdre son trône, au bénéfice d'une autre particule, autrement plus légère, celle de la lumière : le photon. Dénué de masse, le grain de lumière vogue dans le vide à 300 000km/s. Pour remplacer l'électron par le photon, encore faut-il le contrôler. Mais là, pas question d'utiliser les fibres optiques, un peu trop encombrantes. Exit également les miroirs simples qui ont une fâcheuse tendance à absorber une partie du rayon incident. Pour localiser la lumière, il a fallu s'intéresser à la possibilité de créer des matériaux capables d'empêcher des photons d'une certaine longueur d'onde de se propager, à l'instar des semi-conducteurs qui interdisent aux électrons dotés d'une certaine énergie de se déplacer. La différence est cependant dommageable pour l'homme ; la nature ne s'est pas montrée aussi généreuse envers le photon qu'envers l'électron puisque ces matériaux n'existent pas à l'état naturel, contrairement au Silicium.

Le travail exposé dans les lignes qui suivent est basé sur l'étude de ce type de matériaux, appelés également BIP (matériaux à Bande Interdite Photonique). Mais les dimensions nécessaires à l'obtention de telles structures étant submicroniques, il a fallu dans un premier temps construire et calculer une machine capable de telles prouesses.

Cette machine est appelée « machine à faisceaux d'ions focalisés » ou FIB (Focused Ion Beam). Elle permet la gravure de structures polymères à l'échelle submicronique et son procédé est dit par « voie sèche », c'est à dire sans résidus chimiques responsables notamment de court-circuits aux petites dimensions.

Les objectifs de ce travail ont été :

- de calculer et construire la machine afin d'obtenir un diamètre de spot inférieur au micron,
- de simuler la bande interdite photonique, grâce à un programme que nous avons adapté aux dimensions des structures plaçant cette bande autour de $1.55\mu\text{m}$, la longueur d'onde des télécommunications,
- de graver des réseaux 2D de lignes ou de trous à des dimensions submicroniques dans différents polymères, tels que le PMMA et le CR39.

Le chapitre I de cet exposé fait le point sur les structures de bandes et les VBDOS électroniques des milieux organiques, dont il est fait usage au chapitre V. Il introduit en plus le critère de localisation d'états électroniques et photoniques.

Le deuxième chapitre est consacré à la compréhension des phénomènes physiques et des concepts liés à la notion de cristal photonique. Les travaux de deux précurseurs en la matière, E. Yablonovitch et S. John, y sont exposés. Ils débouchent sur les ordres de grandeur des paramètres utiles au chapitre suivant.

Le chapitre III développe la théorie des ondes planes, utilisée dans la mise au point d'un programme conduisant à la détermination des bandes interdites photonique de réseaux 2D polymères. Grâce à ce programme, une optimisation des dimensions de structures périodiques présentant une bande interdite photonique a été réalisée, permettant ainsi de connaître les dimensions de gravure à obtenir avec une colonne ionique.

Le chapitre IV est une partie très importante pour la finalité du travail. En effet, y est traitée la mise en place de la machine utilisée pour graver les polymères. Ce chapitre détaille les calculs, la construction, l'alignement des différents éléments et les premiers tests de cette colonne ionique (FIB) nouvelle génération. En effet, ce fut T. TRIGAUD qui mit en place la

première génération de FIB au laboratoire dédiée aux polymères (à un niveau de focalisation), permettant d'obtenir un diamètre de spot de l'ordre de 2 μ m. La FIB que nous avons conçue et construite lors de ces 3 années de doctorat est à deux niveaux de focalisation et permet d'atteindre un diamètre de spot inférieur à 500nm.

Le dernier chapitre est relatif à la gravure de réseaux 2D de lignes ou de trous à des dimensions submicroniques. On y montre l'influence des différents paramètres de gravure, tels que le temps d'exposition et le temps de rafraîchissement, sur l'épaisseur et la profondeur des zones gravées, paramètres essentiels à l'obtention de structures BIP. L'influence du type de polymère utilisé ainsi que celle du substrat y est également étudiée. Et enfin, nous montrerons l'utilité d'une telle FIB dans d'autres domaines que celui de l'étude et la gravure de BIP polymères.

Compte tenu du volume et de la compacité des travaux et des études déployés pour en arriver au stade décrit précédemment, il ne nous a pas été possible de procéder aux tests optiques contrôlant la bande interdite photonique. D'autant plus qu'il est nécessaire de procéder à une étude et à la construction d'un appareil spécialement adapté à ces structures organiques. Cette tâche doit faire l'objet d'un travail commun avec l'Université Blaise Pascal de Clermont-Ferrand.

STRUCTURE DE BANDES ET VBDOs ELECTRONIQUES DES MILIEUX ORGANIQUES

L'appréhension par l'électronicien du concept de liaison covalente, incontournable en milieu organique, trouve son origine dans la nature des connaissances qu'il nécessite en mécanique quantique. Ainsi, comme le faisait remarquer R. Daudel, "aux certitudes de la mécanique classique, se trouve substitué un climat entièrement probabilistique" [1], dont on sait que les conséquences ne sont pas toujours aisément acceptables par un esprit rationnel. Comment en effet admettre qu'une liaison covalente puisse reposer sur l'association de deux électrons de spin anti-parallèles, alors que normalement :

- l'interaction coulombienne devrait repousser ces électrons,

- l'association de deux particules de spin anti-parallèles, si elle est bien cohérente avec l'attraction de deux aimants, ne l'est plus avec le fait que les forces magnétiques sont infiniment plus faibles que les forces électrostatiques.

On ne peut dans ces conditions que partager les avis impertinents de J.C. Lorquet, : « la façon traditionnelle d'exposer le mécanisme selon lequel s'effectue la liaison covalente relève d'un verbiage plus ou moins persuasif, sous-tendu par une pseudo physique spéculative », et : « la soi-disant "théorie de l'hybridation" (des orbitales) a ceci de particulier qu'elle permet aisément de prédire des angles de valence et donc une géométrie moléculaire à la condition expresse que l'on connaisse préalablement la réponse à la question que l'on se propose de résoudre ». Comment, de plus, ne pas être inquiet de lire sous la plume d'un des spécialistes des polymères conducteurs: " We must start with another important caveat, regarding all theoretical methods applied to Conducting Polymers to date, that they form an inexact science at best, and at worst can even yield misleading trends" [2].

Alors, par quelle voie un esprit rationnel peut aborder le domaine de l'électronique et de l'opto-électronique des milieux organiques?

Le premier point est de faire confiance à des méthodes de raisonnement et des résultats cohérents qui aboutissent et sont expérimentalement contrôlés, sans prendre forcément pour parole d'évangile les assertions de certains spécialistes de la physique du solide, puisque l'expérience montre qu'ils se sont souvent trompés. Max Born ne prétendait-il pas que Heisenberg ne savait pas ce qu'était une matrice ! [3]. Il est plus constructif de savoir pourquoi ces spécialistes se sont trompés. C'est ce que nous essaierons de faire dans une vue d'ensemble du problème que posent les milieux organiques au physicien, car contrairement à ce que croit volontiers l'électronicien, la modélisation du solide organique n'est pas une affaire de chimiste, mais de physicien, dont le plus bel exemple est Hückel, qui se révèle avant tout être l'homme qui a su rendre utilisable le concept d'orbitale π , et qui, pour la petite histoire, avait refusé de poursuivre son travail avec Max Born pour rejoindre à Zürich son ancien patron, Debye. En second, avec les connaissances en mécanique quantique d'un honnête électronicien, donc avec nos certitudes, nous aborderons la description du solide organique, et de la liaison covalente en particulier. Cela nous rendra possible l'acceptation des contradictions apparentes du type de celle présentée plus haut.

Munis de ces outils, nous pourrons ensuite décrire, sans entrer dans des détails calculatoires non essentiels pour l'électronicien, les grandes classes de procédés de détermination des structures de bandes, et de la densité des états électroniques dans la bande de valence (VB DOS) des polymères. La présentation ne sera pas exhaustive tant le nombre des méthodes possibles est grand et dépend du but recherché; elle se limitera aux catégories utiles pour nos besoins, qui sont essentiellement la détermination des niveaux électroniques d'énergie et la densité d'occupation de chacun.

Nous présenterons enfin les résultats qui nous seront utiles pour comprendre, par la suite, le phénomène de gravure sèche non réactive par faisceau d'ions dans les polymères.

I – VUE D'ENSEMBLE SUR LE PROBLEME POSE PAR LE SOLIDE ORGANIQUE

I.1- Comparaison avec les milieux cristallins ; découverte des points clefs.

Cette comparaison s'impose naturellement à un initié au domaine des semi-conducteurs classiques, et abordant celui des milieux organiques. La rigueur apparente et la relative simplicité de la théorie de Félix Bloch pour résoudre le cas des milieux périodiques invitent naturellement à

appliquer cet outil à celui des milieux organiques. Se dresse alors la difficulté majeure ; la matière organique est rarement cristalline. S'enclenche alors assez naturellement une démarche de raisonnement apparemment imparable, selon laquelle, en l'absence de périodicité, la méthode de Bloch n'est pas applicable. Et d'en déduire de façon totalement erronée qu'en conséquence les milieux organiques ne peuvent pas présenter de structure de bandes pour les niveaux d'énergie électroniques. On entendait encore ce sophisme dans les années 80, alors que depuis 1958 P.W. Anderson avait formalisé le problème des milieux désorganisés, et montré qu'ils pouvaient dans certains cas posséder une structure de bandes [4]. Ce modèle, qui repose sur le passage progressif d'une structure spatiale périodique du potentiel électrique au sein du solide, en tout point semblable à la représentation de Kronig-Penney [5], vers une répartition aléatoire, a mis en exergue les rôles jusqu'alors insuffisamment reconnus

- de la notion d'ordre à courte distance face à celle d'ordre à grande distance qui imprègne toutes les théories des solides cristallins, dont celle de Bloch,

- de la notion d'états localisés dans l'espace et situés dans la bande interdite, ou en bordure d'une autre bande, par opposition à celle d'états délocalisés dans l'espace et placés dans la bande de conduction, qui représentent la voie prépondérante et classique de transport des électrons dans les milieux organisés.

Les rôles critiques de ces deux paramètres, *ordre à courte distance* et *états localisés* ou délocalisés, n'ont malheureusement pas été considérés à la hauteur de leurs importances respectives, avec les conséquences qu'elles entraînent. On peut essayer de comprendre pourquoi. Il est notoire, depuis leur découverte, que les polymères sont des matériaux de permittivité électrique élevée. Lorsqu'on sait que ce paramètre représente la fonction écran du potentiel électrique appliqué à l'électron au sein de la matière, il apparaît assez évident que l'électron y soit davantage localisé autour de l'atome dont il est issu que dans le cas d'un métal de permittivité faible. En particulier, dans une liaison covalente entre deux atomes de carbone, les électrons de la liaison resteront localisés entre ces deux atomes, montrant ainsi que la liaison est forte. Par opposition, dans un métal, un électron de la bande de conduction est délocalisé sur plusieurs atomes ; on parle alors de liaison faible. Le modèle de Bloch du solide est longtemps resté attaché à cette seconde représentation, sous des formes diverses, comme celle assez classiquement répandue dite NFE (Near Free Electrons). Le succès de ces types de modélisation, inapplicables a priori par nature à la matière organique, a retardé l'émergence des théories convenables.

Nous allons maintenant essayer de comprendre comment au fil des ans se sont accumulées les informations et les preuves qui ont permis de dégager les points clefs précédents tout en passant outre aux points de blocage évoqués.

I.2- Comment imaginer que, de la présence d'états localisés, résulte l'existence d'une structure de bandes ?

Avant d'entrer dans une argumentation théorique plus ou moins savante, effectuons une observation physique de simple bon sens. Examinons une règle d'écolier ; elle est constituée de PMMA (Poly-Méthyle-MétAcrylate), un polymère amorphe et isolant qui constitue également la base des résines pour lithographie électronique. A l'œil nu, cette règle est transparente. Cela signifie pour quiconque qui a quelque notion du modèle de Lorentz qu'il n'existe pas d'oscillateurs absorbant le rayonnement dans la partie visible du spectre électromagnétique. Ce matériau, qui est également un bon diélectrique, par conséquent à électrons liés suivant la dénomination classique, et par suite à états d'énergie électroniques localisés dans l'espace, présente donc une bande interdite. On peut même préciser que la largeur de cette dernière couvre au moins l'étendue du domaine du spectre visible, soit en gros 4eV. D'autres arguments aussi simples et d'ordre expérimental, peuvent être avancés pour dire que l'existence d'une structure de bandes n'est pas l'apanage des milieux cristallins ou à électrons libres.

Pour ce qui est de l'argumentation plus savante, deux présentations peuvent être envisagées, en partant soit d'un milieu cristallin parfait, soit au contraire d'un matériau totalement amorphe.

I.2.1- Présence d'une bande d'énergie liée à l'existence d'états localisés vus comme défauts dans un milieu organisé ; conditions de IOFFE et REGEL.

Nous allons montrer comment l'introduction du désordre dans un milieu initialement structuré introduit des états localisés et une bande d'énergie attachée à ce désordre. Prenons l'exemple, classique pour l'électronicien, d'un semi-conducteur dopé par implantation ionique. Après un recuit thermique insuffisant, des atomes dopeurs implantés sont restés en position interstitielle, créant pour les électrons des sites de défauts spatialement localisés autour de l'impureté, et énergétiquement souvent localisés dans la bande interdite. Ces sites de défauts limitent le libre parcours moyen b d'un électron de la bande de conduction, qui, dans le cas d'un

cristal idéal, est avant le dopage égal à la dimension du cristal (conditions aux limites des fonctions de Bloch). Si \mathbf{k} est le vecteur d'onde associé à la fonction d'onde décrivant l'électron, la relation d'incertitude d'Heisenberg

$$\Delta x \cdot \Delta k \geq \frac{1}{2}, \quad \text{s'écrit :} \quad b \cdot \Delta k \geq \frac{1}{2}$$

Dans le cas du cristal parfait et infini, $b = \infty$, et $\Delta k = 0$; la solution est harmonique pure, c'est un résultat bien connu. Imaginons maintenant que la limitation du libre parcours moyen provoquée par la présence des défauts impose un libre parcours moyen b , de l'ordre de grandeur de la dimension de la maille cristalline a , ou de quelques mailles. Il en résulte que :

$$\Delta k \geq \frac{1}{2b}$$

A la distribution Δk en vecteurs d'onde, correspond une distribution ΔE en énergie, que l'on peut évaluer en fonction de Δk . En effet, l'énergie s'exprime en fonction de k au moyen de la relation : $E = \frac{p^2}{2m}$ où \mathbf{p} représente la quantité de mouvement, elle-même reliée au vecteur d'onde par l'expression : $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$. On en déduit avec $\Delta \mathbf{p} = \hbar \cdot \Delta \mathbf{k}$,

$$\Delta E = \frac{p}{m} \Delta p = \frac{\hbar^2}{m} k \cdot \Delta k \geq \frac{\hbar^2}{2mb} k \quad (\text{I.1})$$

Plus l'étendue du désordre b est petite, autrement dit plus la localisation est importante, plus la largeur de la bande ΔE est grande. C'est l'ordre à courte distance, fixé par b qui est de l'ordre de grandeur de quelques distances inter atomiques, qui détermine la largeur de bande. La structure de bandes, au sens de Bloch, issue du cristal parfait à états délocalisés perd son sens au profit de celle à états localisés dans un matériau devenu désorganisé, en raison d'une répartition au hasard des sites de défauts. Par ailleurs, l'expression (I.1) peut être interprétée en terme de propagation comme un effet de diffusion sur les centres de défauts d'une onde plane de vecteur d'onde \mathbf{k} . Si cette interprétation n'est pas fautive, elle ne décrit pas correctement l'accumulation locale d'énergie résultant du phénomène d'interférences multiples constructives des ondes diffractées à partir de ces centres de défauts, et prouve de la formation d'états spatialement localisés. Afin de bien percevoir cette autre façon d'envisager les événements, considérons un vecteur d'onde de l'ordre de grandeur du Δk précédent, par exemple : $k = \frac{1}{b}$. L'expression résultante de ΔE est d'après (I.1) :

$$\Delta E = \frac{\hbar^2}{2mb^2} = E_a \quad (\text{I.2})$$

On reconnaît là l'expression de l'énergie de l'électron d'un hydrogénoïde sur une orbitale de rayon b dans le modèle simple de Bohr. Cela montre que l'électron associé à cette valeur de l'énergie est spatialement localisé sur une distance égale à b , soit l'ordre de grandeur de quelques mailles cristallines. Il est entendu qu'on ne raisonne que sur des ordres de grandeur. Si l'on voulait être plus précis, en choisissant $k \simeq \frac{\pi^2}{b}$, on obtiendrait pour ΔE la valeur $\frac{\pi^2 \hbar^2}{2mb^2}$, qui est le premier niveau d'énergie d'un électron localisé dans une boîte de potentiel de côté b . Bref, on comprend qu'à ΔE correspond une bande d'énergie d'électrons localisés dans la matière. Dans (I.2), E_a représente l'échelle de grandeur d'énergie pour une longueur de corrélation de l'étendue du désordre égale à b . Son rôle est important, ainsi que la suite le montrera.

La présentation qui vient d'être donnée traduit ce qu'il est maintenant convenu d'appeler "les conditions de Ioffe et Regel" [17]. Ces auteurs avaient remarqué qu'expérimentalement il n'existe pas de discontinuité dans les propriétés électroniques des semi-métaux et des composés vitreux lors de leur changement d'état entre la phase solide et la phase liquide, donc que ce n'est pas tant l'ordre à grande distance qui compte, que celui à courte distance.

Ioffe et Regel ont formalisé ce glissement entre états délocalisés (ou étendus) et états localisés en fixant la frontière pour :

$$\Delta k \simeq \frac{k}{2} = \frac{\pi}{\lambda} \quad \text{où par ailleurs d'après (I.1a) } \Delta k \simeq \frac{1}{2b}, \text{ soit :}$$

$$\boxed{2\pi b \simeq \lambda} \quad \text{(I.1c)}$$

I.2.2- Structure de bandes dans les milieux amorphes : existence de deux types d'états localisés ; les conditions d'Anderson.

Abordons maintenant le problème inverse en partant d'un milieu au contraire totalement désorganisé. Dans ce cas, la localisation des électrons est plus souvent la règle que l'exception. Envisageons un milieu rendu désordonné par l'existence en son sein d'un potentiel aléatoire $V(x)$ résultant de la nature, souvent amorphe, du milieu. Les électrons qui y sont plongés, seront piégés dans les zones profondes de $V(x)$ à condition que leur énergie E soit suffisamment négative. Désignons toujours par b l'échelle de grandeur de l'étendue du désordre, et désignons par V_e la valeur efficace de la fonction aléatoire $V(x)$. Dans un semi conducteur amorphe, où $b=a$, la distance inter atomique, l'énergie de corrélation E_a vaut :

$$E_a = \frac{\hbar^2}{2ma^2} \quad (I.3)$$

Elle joue dans ce cas le même rôle que précédemment, mais qui, par rapport au reste du matériau, doit être envisagé différemment. En effet, puisque a est la distance sur laquelle les électrons peuvent se mouvoir, alors qu'en dehors ils ne le peuvent pas, E_a peut être vue comme l'analogue d'une largeur de bande de conduction pour le semi conducteur amorphe. Examinons quelques cas aux limites.

1. Si $V_e \ll E_a$, c'est-à-dire si le désordre est faible, deux éventualités peuvent se présenter :

- il existe suffisamment d'électrons qui ont statistiquement une énergie élevée, supérieure

à une valeur seuil E_M , telle que:
$$E > E_M = -\frac{V_e^2}{E_a} \quad (I.4)$$

pour effectuer une transition les autorisant, par saut assisté par effet thermique, ou par effet tunnel, ou encore les deux conjugués, à migrer à l'intérieur du solide, entraînant l'apparition d'un transport, c'est à dire d'une forme de conductivité électrique. E_a se présente alors comme une largeur de bande dont l'origine est calée en E_M , et fonctionnant comme bande de conduction.

- il existe d'autres électrons dont, au contraire, l'énergie est inférieure à E_M , les contraignant à rester piégés dans les profondeurs de $V(x)$. E_a , cette fois-ci se présente comme une largeur de bande située au dessous de E_M , et faisant fonction de bande de valence. Aucun phénomène de transport dû à ces électrons n'existe.

2. Si $V_e \gg E_a$, c'est-à-dire lorsque le désordre devient grand, pour les électrons dont les énergies sont beaucoup plus grandes que E_M (la première catégorie ci-dessus), leur longueur de diffusion croît plus vite que la longueur d'onde de De Broglie qui leur est associée, de sorte que ces électrons se déplacent encore plus facilement dans le solide. Il peut arriver que le seuil E_M se déplaçant vers le haut puisse même, avec des états localisés, envahir la bande de conduction, s'il en existait une auparavant (cas des semi conducteurs amorphes). Il en résulte la formation d'états localisés en pied de bande de conduction. La même discussion peut être menée avec des trous en tant que défauts, auquel cas naissent des états localisés dans le sommet de la bande de valence.

Bien entendu, les électrons d'énergie inférieure à E_M sont piégés dans des états encore plus profonds ; ils sont totalement liés.

C'est de l'existence ou non de la première classe d'électrons que résulte celle du phénomène de diffusion dans les milieux amorphes ; c'est d'elle dont en fait Anderson discute dans son article de 1958, intitulé " Absence of diffusion in certain random lattices" [4]. La valeur critique E_M a été appelée par Sir Nevill Mott "seuil, ou front, de mobilité" [16].

I.3- La façon de voir des physiciens du solide et ses limites.

Il ne s'agit pas de faire de l'histoire, mais cette dernière illustre bien, d'une part les points de blocage qui peuvent encore demeurer, d'autre part, de façon plus intéressante, comment on peut s'en dégager quand cela est possible. Les milieux organiques ont longtemps été vus comme uniquement amorphes, à électrons liés suivant le modèle de Lorentz, donc forcément isolants ; ne pouvait exister qu'un seul type de population électronique, les électrons liés. Le point qui a cristallisé cette crispation est celui de l'existence d'oscillations collectives d'électrons dans la phase condensée. Ce phénomène était en effet reconnu comme caractéristique des milieux à électrons libres [5], considérés comme seuls aptes au transport des charges. Pour beaucoup, dont Platzman en figure de proue, il en résultait que les milieux à électrons liés, tels que les milieux organiques, ne pouvaient par conséquent pas donner lieu à l'existence d'un plasmon d'origine électronique. Cependant des physiciens réputés, comme R.H. Ritchie (Directeur du Health Department aux USA dans les années 70-90) et W. Brandt (son adjoint, élève de Niels Bohr, et Directeur du Solid State Laboratory à l'Université de New York) avaient des idées un peu plus avancées résultant de leurs travaux et des nombreuses expertises qu'ils avaient pratiquées à travers le monde entier. Pour eux, la force d'oscillateur des électrons d'une molécule organique $G(\omega)$ (telle que Brandt et Ritchie l'entendaient à l'époque, on la désignerait plutôt maintenant par le terme de "densité spectrale", représentant la contribution de tous les oscillateurs actifs dans le champ électromagnétique, et définissant par exemple le facteur de transmission dans le domaine optique) présentait les mêmes discontinuités que celles de la fonction permittivité électrique relative $\epsilon_r(\omega)$. La figure I.1 illustre la forme de $G(\omega)$.

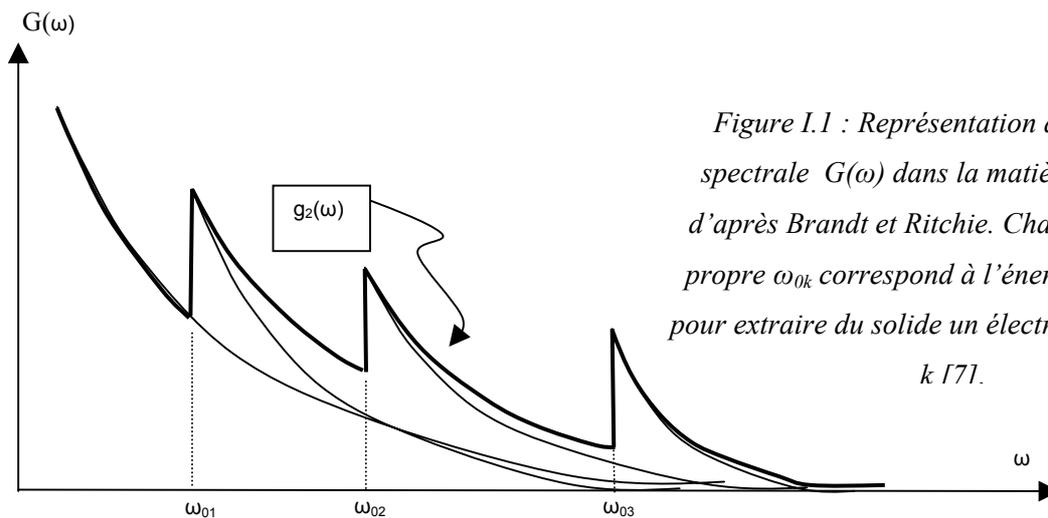


Figure I.1 : Représentation de la densité spectrale $G(\omega)$ dans la matière organique d'après Brandt et Ritchie. Chaque fréquence propre ω_{0k} correspond à l'énergie nécessaire pour extraire du solide un électron de la liaison k [7].

Au-delà de chaque transition ω_{0k} , correspondant au départ d'un électron de la liaison de type k (transition du niveau d'énergie k vers le niveau 0, par exemple la liaison C-O), donc en fait à la rupture de la liaison, la force d'oscillateur de ce type d'électron $g_k(\omega)$ varie comme dans les gaz, donc suivant un continuum en ω^{-3} . La hauteur de chaque distribution $g_k(\omega)$ est proportionnelle à la densité volumique en liaisons de type k dans la matière [7,8]. La force d'oscillateur totale $G(\omega)$ est la somme des contributions de chacune des forces d'oscillateur $g_k(\omega)$:

$$\sum_k g_k(\omega) = G(\omega)$$

Aux hautes fréquences, se trouvent des discontinuités de même type, liées aux électrons des couches internes. Il apparut très vite expérimentalement, par spectroscopie UV et hertzienne, c'est à dire par mesure de ϵ_r en fonction de la fréquence, qu'entre les énergies d'ionisation ω_{0k} des électrons de liaison et celles des électrons de cœur, se trouve une zone vide relativement étendue. Brandt et Ritchie, à partir de données relevées par spectroscopie UV sur l'eau et le benzène, postulèrent dès 1974 que les électrons de valence pouvaient entrer en oscillations collectives. Cela signifie qu'il existe une catégorie d'électrons, ceux des couches de valence, qui bénéficient d'une certaine liberté pour les autoriser à transporter les charges, contrairement à la classe des électrons de cœur, qui, eux, demeurent liés. Cette catégorie d'électrons "un peu libres" (« like free ») ne peut que concerner les couches énergétiques du sommet de la bande de valence, les moins solidement rattachées à leur noyau. Platzman considéra cette hypothèse comme totalement incorrecte, et attribua la fréquence plasmon relevée par le tandem Brandt-Ritchie à l'effet de l'oscillation d'une charge effective supérieure à un, constituée de plusieurs électrons individuels [8]. La suite des événements a montré que Brandt et Ritchie avaient raison, puisque

différents auteurs ont montré, expériences à l'appui, notamment au moyen de spectroscopies plus performantes comme celle par perte d'énergie des électrons secondaires (EELS) que le phénomène d'oscillation collective existe bien dans les milieux organiques [9-12]. Et finalement, le successeur de Platzman, M. Hinokuti, a bien voulu accepter en 1991 que l'on puisse penser que quelque chose ressemblant à des oscillations collectives d'électrons pouvait exister dans la matière organique [13, 14]. Il n'empêche que le point très précis en relation avec l'existence de deux catégories d'électrons, est la présence dans le spectre EELS d'une zone vide entre 30 et 60 eV pour la plupart des polymères [12]. Il y a donc les électrons des couches supérieures de la bande de valence, dont les énergies s'étendent en principe depuis 0 eV jusqu'à 30 eV, et ceux de cœur possédant des énergies s'échelonnant depuis 60 eV jusqu'à des valeurs pouvant dépasser largement plusieurs centaines d'eV. Seuls les électrons dont les énergies sont localisées dans le domaine [0 – 30] eV possèdent une liberté suffisante pour les rendre aptes aux oscillations collectives, et par voie de conséquence à une certaine forme de transport de charge.

Il est maintenant possible, avec le recul, d'observer que la description des niveaux d'énergie électronique proposée par Brandt et Ritchie était un peu trop ambitieuse. En effet, les forces d'oscillateur dans la matière organique sont loin d'être connues. La force d'oscillateur est en effet le produit de la densité d'états ou DOS (pour Density Of States), $\mathcal{N}(E)$, par les probabilités de transition, qui peuvent faire intervenir des phénomènes de différentes origines. On se rend compte, de plus, que ces forces d'oscillateur évoluent de façon notable entre un polymère à n monomères et le polymère de rang immédiatement supérieur, $n+1$ [15].

Autre remarque, la présence entre 30 eV et 60 eV d'un domaine d'énergie vide d'électron dans la matière organique ne doit pas être assimilée à l'existence d'une bande d'énergie interdite analogue à celle qui existe dans les semi-conducteurs classiques, et séparant la bande de valence de la bande de conduction dans laquelle les électrons sont délocalisés sur un grand nombre d'atomes au point qu'on les dit quelques fois libres. Dans les milieux organiques, les électrons situés sur les niveaux supérieurs, entre 5 eV et 30 eV, sont des électrons de valence et ne peuvent en aucune façon être considérés comme libres à la manière des électrons de la bande de conduction d'un semi-conducteur. Cependant, ainsi que nous l'avons vu, ils bénéficient d'une certaine forme de liberté les autorisant tout au moins à entrer collectivement en oscillation.

I.4- Pourquoi l'étude de la structure de bandes des milieux organiques peut se ramener à un problème unidimensionnel.

Dans le cas général à trois dimensions, celui qui est utile, il faut bien avouer que l'on entre dans le domaine du "non rigoureux" évoqué plus haut par Chandrasackhar [2]. Effectivement, il est possible d'avancer trois arguments majeurs soutenant que la représentation à une dimension est insuffisante:

1. pourquoi la conductivité électrique mesurée est-elle isotrope dans la plupart des polymères conjugués ? Si la modélisation 1D effectuée était crédible, on devrait normalement enregistrer une valeur bien plus élevée de la conductivité dans la direction des chaînes polymères que dans n'importe quelle autre direction. Un effet directif devrait se manifester. Or, tel n'est pas le cas.
2. des effets d'optique non linéaire, liés à la non centro-symétrie du tenseur de susceptibilité électrique, sont observés (un grand nombre de polymères est optiquement non linéaire). Cela signifie qu'il existe bien des directions privilégiées, et qu'une modélisation en 3D s'impose.
3. le théorème dit d'"Instabilité de Peirls" montre qu'à une dimension, la qualité métallique de la conduction (on veut dire au moyen d'électrons libres, comme dans un métal) ne peut pas être atteinte. Or l'obtention de ce type de conductivité, dans le polyacétylène notamment, a valu à Mac Diarmid, Heeger, et Shirakawa le prix Nobel de chimie en 2000. Et c'est l'existence de la troisième dimension qui peut seule expliquer le phénomène.

Si ces trois remarques plaident effectivement pour montrer que les trois dimensions jouent certains rôles, on verra par la suite plus exactement lesquels, il existe cependant un certain nombre d'arguments, qui reposent sur des faits expérimentaux, pour penser que dans la plupart des cas une représentation 1D du solide organique est largement suffisante pour modéliser ses propriétés, électriques et opto-électroniques notamment. Il faut noter que ce sont les progrès effectués dans le domaine des polymères dits "conducteurs" qui ont permis de lever une partie du voile. En effet, l'étude des polymères à structure conjuguée non dégénérée montre qu'une représentation 1D suffit à décrire correctement les propriétés électriques et optiques en volume.

Les résultats de calculs, de mesures expérimentales et les études des mécanismes réactionnels dans les milieux solides organiques montrent que les interactions électroniques entre chaînes polymères sont très faibles par rapport aux effets le long d'une même chaîne. De fait, il apparaît que les interactions électroniques le long du squelette sont de type coulombien, alors que celles qui s'exercent entre chaînes, même si elles sont également essentiellement d'origine coulombienne, sont seulement de l'ordre de grandeur de celles qui résultent de l'action d'un potentiel de type Van der Waals (Fig. I.2).

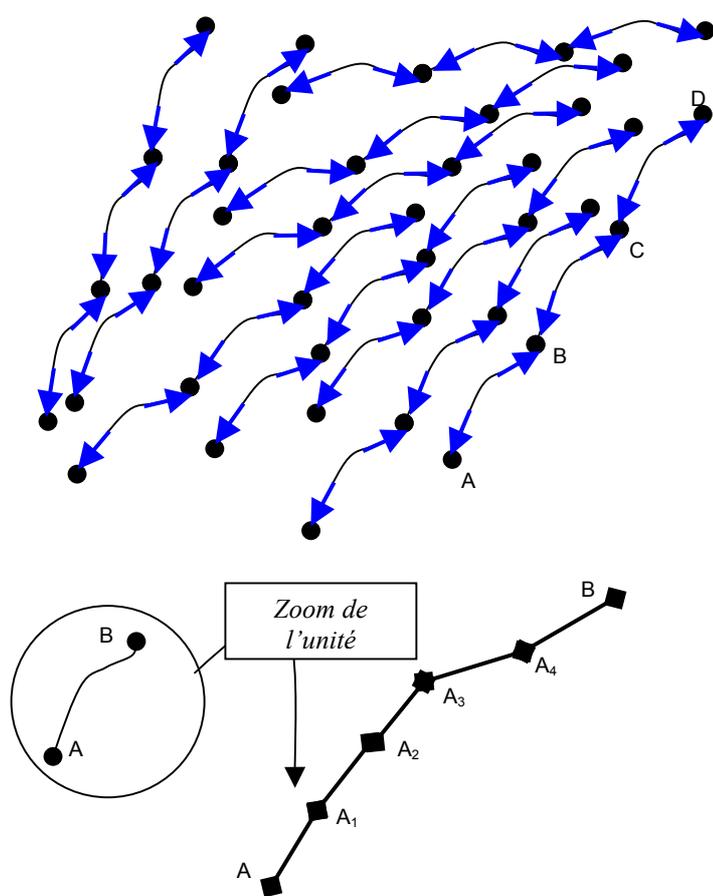


Figure I.2 : Enchevêtrement d'oligomères (un oligomère est un polymère à nombre réduit de monomères ; 15 dans l'exemple choisi). Les flèches bleues symbolisent les forces d'interaction coulombiennes qui soudent les unités répétitives (ici au nombre de 3) entre elles pour constituer le squelette de l'oligomère. Les interactions sont essentiellement localisées le long de la chaîne de chaque oligomère. Les interactions latérales entre chaînes existent, mais elles sont faibles en intensité, et ne dépassent généralement pas le quart de celles des interactions longitudinales.

Chaque chaîne oligomère de type AD est constituée de 3 unités géométriques répétitives AB, BC, CD, identiques entre elles. Chaque unité répétitive est elle-même formée de 5 monomères, AA₁, A₁A₂, A₂A₃, A₃A₄, A₄B, identiques individuellement entre elles au plan de la géométrie, mais avec des orientations dans l'espace qui diffèrent.

Au sens général du terme, l'oligomère AD est dit constituer une structure 1D, même si des orientations spatiales de type 3D sont organisées autour du squelette. L'intérêt de cette représentation est de ne faire intervenir que les atomes de l'unité répétitive et la répartition du potentiel le long de la chaîne, sans se préoccuper des potentiels inter chaînes. Il est alors aisé de percevoir l'importance qu'il y aura, avant de calculer une structure de bandes, à connaître très précisément la géométrie du monomère, puis du dimère, du trimère, ainsi de suite, de façon à

déterminer les angles valenciels, de rotation et de torsion, à chaque fois que la chaîne est augmentée d'une unité monomérique. L'unité répétitive est déterminée lorsqu'on retrouve les mêmes valeurs pour ces angles. Dans le cas de la figure 1, c'est au sixième monomère que l'on retombe sur la même position spatiale du monomère, fixant à 5 monomères la taille de l'unité répétitive. Le long de la chaîne AD, il n'apparaît pas alors absurde de parler de périodicité spatiale, de période égale à la longueur de l'unité répétitive AB. On retombe alors dans un canevas un peu plus classique, un peu seulement, puisqu'on se situe dans l'hypothèse de potentiels à courte portée, autrement dit de milieux à liaisons fortes, en raison d'une permittivité électrique élevée, en opposition avec le cas des milieux cristallins habituels dans lesquels les liaisons sont dites faibles, et où la théorie classique de Bloch s'applique.

On retiendra, en résumé de ce qui vient d'être exposé, qu'il n'est pas nécessaire qu'un milieu soit rigoureusement cristallin, donc bien organisé, et disposant par conséquent d'états électroniques spatialement délocalisés, pour qu'existe d'une part une structure de bandes, et d'autre part une conduction électrique. Des milieux désorganisés, disposant d'états localisés, ont une structure de bandes et peuvent même dans certaines conditions présenter une conduction électrique. Il reste maintenant à choisir les méthodes et les techniques de calcul pour parvenir à leur détermination.

1.5- Les méthodes en usage pour déterminer une structure de bandes d'un matériau organique.

1.5.1- Différence entre outils pédagogiques et méthodes pratiques.

Il faut bien distinguer les méthodes qui permettent de comprendre dans quelles conditions apparaissent pour certains milieux des bandes d'énergie électroniques, des techniques de calcul qui aboutissent effectivement à leur détermination dans des conditions où le résultat est exploitable. Les premières constituent des outils pédagogiques très importants, puisque c'est en général eux qui vont déterminer les différents types d'approximations qui seront utilisés dans les secondes. Mais il ne faut pas considérer que le problème de la détermination des structures de bandes se résume à ces outils ; l'histoire montre qu'ils se sont montrés incapables d'aboutir à des résultats tangibles. Nous ferons donc appel aux informations qu'ils génèrent afin de percevoir les

fondements sur lesquels reposent les techniques numériques. Rappelons qu'il existe en gros deux types de modélisation parmi ces outils,

- celui dit NFE (Near Free Electrons), ou modèle des électrons "presque libres",
- celui des électrons "fortement liés", ou "tight-binding method".

1.5.2- Les techniques de calcul qui aboutissent à des solutions exploitables.

De façon générale, le physicien du solide, dont l'ambition louable consiste à traiter les problèmes de façon complète, ab-nihilo dira-t-on, doit s'avouer impuissant quand il s'agit de résoudre un problème à plus de deux corps, même avec les ordinateurs disposant des plus fortes capacités. "Le problème à trois corps" n'a pas de solution analytique rigoureuse conduisant à un résultat réellement exploitable. Ainsi, des méthodes d'approximation sont nécessaires. Le sujet n'est pas propre à celui de la physique et de la chimie de l'état solide. On le rencontre également dans le domaine de la mécanique classique ; citons notamment le premier exemple de réussite de grande précision des méthodes numériques d'approximation, celui du calcul de la trajectoire d'*Appolo XI* en 1969, dans le problème à trois corps, terre, lune et capsule. C'est bien entendu le développement de la puissance des grands ordinateurs modernes qui permet un dénouement heureux à ce problème à trois corps. Pour résoudre le sujet qui nous préoccupe, sa décomposition en deux phases s'est révélée nécessaire. La première phase du calcul doit consister, comme il a été dit précédemment, à déterminer la géométrie dans l'espace du polymère. Ce sont les spécialistes de chimie quantique qui ont entrepris dans un premier temps de résoudre cette question de la géométrie de la molécule organique, en général par minimalisation de l'énergie de formation. En second, le réel travail a porté sur les méthodes d'approximation les mieux adaptées pour déterminer la structure de bandes, c'est-à-dire celles qui fournissent des formes de bandes en accord avec les phénomènes physiques et chimiques au prix d'un temps de calcul minimum.

Les approximations sont menées par des procédés différents suivant la finalité du calcul. La détermination du tenseur de rang trois de la susceptibilité électrique tolérera par exemple certaines approximations inadmissibles dans le cas où le but recherché est la détermination exacte de la position du niveau HOMO d'un polymère (niveau de plus forte énergie de la bande de valence, Highest Occupied Molecular Orbital). Beaucoup voient dans ces approximations la limitation principale de ces méthodes, et il est curieux d'observer la façon dont les chimistes quantiques s'investissent dans ce domaine. J.M. André écrit notamment dans son cours "*Une*

introduction à la chimie quantique” : « Cette quête de solutions théoriquement approchées, mais numériquement précises est une des missions de la chimie quantique moderne ».

Dans la catégorie de ces méthodes qui aboutissent réellement, mais pour d’autres types de matériaux comme les semi-conducteurs IV-IV, III-V, citons simplement, sans entrer dans les détails, les procédés OPW (Orthogonalized Plane Waves), du pseudo potentiel, et APW (Augmented Plane Waves) [18, 19].

Pour ce qui concerne les milieux organiques, toutes les techniques de calcul reposent sur la méthode dite LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals) de combinaison linéaire d’orbitales atomiques. En prenant pour critère la complexité des calculs, on veut dire le degré de finesse dans l’approximation, on ne parlera pas de longueur puisque cette dernière dépend du nombre d’électrons qui interviennent, donc de la taille de la molécule considérée, le classement suivant se dégage :

- 1- Les procédés dits de “Hückel”, simples ou étendus. Ils reposent bien entendu sur la méthode classique d’approximation par combinaison linéaire d’orbitales (LCAO), associée à un certain nombre de simplifications dites de “Hückel”. Notamment : choix d’un seul électron par atome, sans interaction entre électrons. Ce sont des méthodes dérivées de la technique des “orbitales frontières”.
- 2- Le procédé SSH (Su, Shrifffer, Heeger). Il s’agit d’une technique de type “Hückel” étendue à trois dimensions, et tenant compte cette fois des interactions entre électrons. Elle trouve actuellement l’essentiel de son usage dans le calcul des propriétés non linéaires des molécules.
- 3- Les procédés semi-empiriques, et les techniques mettant en œuvre des pseudo-potentiels. Il y est fait usage de méthodes hybrides entre les procédés ab-initio et des modélisations destinées à simplifier certains types d’interaction (exemple : les potentiels de Hartree-Fock restreints au cas d’un électron par atome), ou de structures. Ces modélisations sont constamment améliorées par étalonnage des résultats précédents avec la réalité expérimentale, qui relève de la mesure de paramètres physico-chimiques, ou de l’étude des mécanismes réactionnels en chimie organique. La géométrie de la structure est souvent prédéterminée par une autre méthode, et constitue le point de départ. On se satisfait de rechercher la densité de présence de chaque électron dans l’espace, et par suite la position des niveaux d’énergie dans la première zone de Brillouin. La DOS s’en déduit par une simple dérivation corrigée de facteurs semi-empiriques. Ce sont pratiquement les procédés les plus fiables, et par conséquent les plus usités dans la détermination d’une

structure de bandes. C'est eux qui sont à l'origine des résultats que nous présentons un peu plus loin.

4- Les procédés totalement ab-initio. Très ambitieux, mais rendus pratiquement ingérables au plan informatique, étant donnée la lourdeur des calculs, ces procédés doivent être constamment confrontés aux résultats expérimentaux, sinon ils peuvent totalement dériver en dehors de toute réalité physique. Ils présentent toutefois certains intérêts pour contrôler justement la façon dont ils dérivent, et en tenir compte dans les procédés semi-empiriques. Ils peuvent également permettre de lever des ambiguïtés dans certains fragments de structures plus complexes. Ainsi, par exemple, ils peuvent montrer que, dans un procédé semi-empirique, une structure géométrique qui sert d'hypothèse de travail, n'a pas été déterminée assez finement.

II – LES FONDEMENTS DES TECHNIQUES DE CALCUL

II.1- L'équation de Schrödinger dans l'approximation de Born-Oppenheimer

II.1.1- Forme générale de l'équation de Schrödinger.

La fonction d'onde Ψ décrivant la structure de bandes d'un système polyélectronique, tel que celui constitué par un milieu organique, est obtenue en résolvant l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

$$H\Psi = E_T \Psi \quad (I.5a)$$

où : H représente l'opérateur hamiltonien du système,

Ψ , la fonction d'onde d'un état stationnaire du système,

E_T , l'énergie totale du système correspondant à cet état.

La fonction d'onde Ψ dépend des coordonnées spatiales de toutes les particules du système dans l'état considéré, et du spin des particules qui en possèdent. L'opérateur H est constitué de la somme de plusieurs termes :

$$H = T_A + T_e + V_{AB} + V_{ee} + V_{eA} + V_{ech} \quad (I.5b)$$

- le terme T_A est relatif à l'énergie cinétique des N noyaux des atomes de masse générique M_a , et de vecteur espace \mathbf{r}_A :

$$T_A(\mathbf{r}_A) = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_a^N \frac{\nabla_a^2}{M_a} \quad (\text{I.6})$$

- le terme T_e se rapporte à l'énergie cinétique des n électrons de masse m et de vecteur position \mathbf{r}_e :

$$T_e(\mathbf{r}_e) = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^n \nabla_i^2 \quad (\text{I.7})$$

- le terme V_{AB} représente le potentiel de répulsion entre les différents noyaux :

$$V_{AB}(\mathbf{r}_A) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{a>b}^{N,N} \frac{Z_a Z_b}{|\mathbf{r}_a - \mathbf{r}_b|} q^2 \quad (\text{I.8})$$

- le terme V_{eA} est le potentiel d'attraction entre électrons et noyaux :

$$V_{eA}(\mathbf{r}_A, \mathbf{r}_e) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{a,i}^{N,n} \frac{Z_a}{|\mathbf{r}_a - \mathbf{r}_i|} q^2 \quad (\text{I.9})$$

- le terme V_{ee} décrit le potentiel d'interaction entre électrons :

$$V_{ee}(\mathbf{r}_e) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i>j}^{n,n} \frac{q^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (\text{I.10})$$

- V_{ech} traduit un terme d'échange tenant compte, par exemple et sans être exhaustif, des effets d'écran sur les électrons des couches internes, de couplage par spin, de couplage avec les phonons et/ou les plasmons, etc... Nous ne détaillerons pas ce terme tant il peut être complexe.

La fonction d'onde Ψ est a priori une fonction de la position des N noyaux des atomes décrite par les vecteurs espace $\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_b, \dots$, génériquement notés (\mathbf{r}_A) , et des n vecteurs espace des n électrons \mathbf{r}_i , i variant de 1 à n , l'ensemble étant noté (\mathbf{r}_e) . Compte tenu des équations précédentes, l'équation de Schrödinger (I.5a) prend la forme :

$$\left\{ \begin{array}{l} -\frac{\hbar^2}{2} \sum_a^N \frac{\nabla_a^2}{M_a} - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^n \nabla_i^2 \\ + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{a>b}^{N,N} \frac{Z_a Z_b}{|\mathbf{r}_a - \mathbf{r}_b|} q^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{a,i}^{N,n} \frac{Z_a}{|\mathbf{r}_a - \mathbf{r}_i|} q^2 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i>j}^{n,n} \frac{q^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + V_{ech} \end{array} \right\} \Psi(\mathbf{r}_A, \mathbf{r}_e) = E_T \Psi(\mathbf{r}_A, \mathbf{r}_e) \quad (\text{I.11})$$

Cette équation n'admet de solutions exactes que dans des cas extrêmement réducteurs, comme l'atome d'hydrogène et plus généralement les systèmes hydrogénoïdes. Pour des ensembles plus

complexes comme les molécules organiques, des simplifications sont nécessaires. La première est de se mettre dans des conditions de relative stabilité des molécules, et par conséquent de ne pas envisager d'effets de couplage, comme avec les phonons par exemple, ce qui revient à ignorer le terme d'échange V_{ech} .

II.1.2- L'approximation de Born-Oppenheimer et l'équation de Schrödinger électronique.

L'approximation de Born-Oppenheimer consiste de façon générale à dissocier l'étude des noyaux atomiques, de celle des électrons [20]. Elle n'est pas toujours simple à mettre en œuvre. Nous allons l'envisager dans le cas qui nous intéresse, celui de la détermination des états d'énergie électroniques. Dans ces conditions, il est possible de négliger dans l'expression (I.11)

les termes en $\frac{\nabla_a^2}{M_a}$ devant les termes en $\frac{\nabla_i^2}{m}$ compte tenu du rapport des masses M_a/m . L'équation

de Schrödinger peut alors s'écrire sous la forme :

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^n \nabla_i^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{a,i}^{N,n} \frac{Z_a}{|\mathbf{r}_a - \mathbf{r}_i|} q^2 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i>j}^{n,n} \frac{q^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right\} \Psi(\mathbf{r}_A, \mathbf{r}_e) = \left[E_T - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{a>b}^{N,N} \frac{Z_a Z_b}{|\mathbf{r}_a - \mathbf{r}_b|} q^2 \right] \Psi(\mathbf{r}_A, \mathbf{r}_e) \quad (I.12)$$

Ne pas tenir compte du terme cinétique des noyaux atomiques, c'est considérer ces derniers comme pratiquement fixes, si bien que les différents vecteurs espace \mathbf{r}_a n'apparaissent plus

comme des variables. La quantité $\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{a>b}^{N,N} \frac{Z_a Z_b}{|\mathbf{r}_a - \mathbf{r}_b|} q^2$ se comporte comme une constante qui

décale la position de l'origine des niveaux d'énergie. En posant :

$$E = E_T - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{a>b}^{N,N} \frac{Z_a Z_b}{|\mathbf{r}_a - \mathbf{r}_b|} q^2 \quad (I.13)$$

et en tenant compte que l'ensemble \mathbf{r}_A n'est plus une variable, mais définit en fait un solide rigide cette fois-ci, alors que précédemment il était déformable, (I.12) s'écrit :

$$H(\mathbf{r}_e)\Psi(\mathbf{r}_e) = E\Psi(\mathbf{r}_e)$$

avec
$$H(\mathbf{r}_e) = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^n \nabla_i^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{a,i}^{N,n} \frac{Z_a}{|\mathbf{r}_a - \mathbf{r}_i|} q^2 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i>j}^{n,n} \frac{q^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right\} \quad (I.14)$$

Cette équation fait apparaître un nouvel hamiltonien $H(\mathbf{r}_e)$ uniquement relatif aux électrons, de la même façon que la fonction d'onde. L'énergie E caractérise l'ensemble stationnaire des n électrons.

II.1.3- Formalisme en unités atomiques

Dans la pratique, il est usuel de mettre en œuvre le système d'unités atomiques dans beaucoup de cas, dans le but de simplifier l'aspect formel des équations. Dans ce système,

- une masse s'exprime comme un multiple de m , la masse de l'électron,
- une charge électrique comme un multiple de celle d'un électron (q),
- une longueur comme un multiple du rayon de la première orbite de Bohr

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{mq^2} = 0,529 \text{ \AA}$$

- une énergie comme un multiple du Hartree

$$E_h = \frac{\hbar^2}{ma_0^2} = \frac{mq^4}{(4\pi\epsilon_0)^2\hbar^2} = 4,3597 \cdot 10^{-18} \text{ J} = 27,211 \text{ eV}, \text{ le double du potentiel d'ionisation de}$$

l'hydrogène : 13,6 eV (quelques fois appelé le Rydberg E_r)

Pour faire apparaître les unités atomiques, divisons par $\frac{\hbar^2}{m}$ les deux membres de (I.14) :

$$-\sum_i^n \frac{1}{2} \nabla_i^2 \Psi(\mathbf{r}_e) \Big|_{\mathbf{r}_i} - \frac{mq^2}{4\pi\epsilon_0\hbar^2} \sum_{a,i}^{N,n} \frac{Z_a}{|\mathbf{r}_a - \mathbf{r}_i|} \Psi(\mathbf{r}_e) + \frac{mq^2}{4\pi\epsilon_0\hbar^2} \sum_{i>j}^{n,n} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \Psi(\mathbf{r}_e) = \frac{m}{\hbar^2} E \Psi(\mathbf{r}_e) \quad (\text{I.15})$$

$$\text{et posons : } |\mathbf{r}_a - \mathbf{r}_i| = a_0 \cdot r_{Ai} \quad (\text{I.16})$$

$$|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j| = a_0 \cdot r_{ij}.$$

Dans ces conditions, il vient :

$$-\sum_i^n \frac{1}{2} \nabla_i^2 \Psi(\mathbf{r}_e) \Big|_{\mathbf{r}_i} - \frac{1}{a_0^2} \sum_{a,i}^{N,n} \frac{Z_a}{r_{Ai}} \Psi(r_{Ai}) + \frac{1}{a_0^2} \sum_{i>j}^{n,n} \frac{1}{r_{ij}} \Psi(r_{ij}) = \frac{m}{\hbar^2} E \Psi(\mathbf{r}_e)$$

Etant donné que la dérivation dans le laplacien porte sur r_i , et compte tenu de la relation

d'échelle (III.16) entre r_i et r_{Ai} , $\nabla_i^2 \Big|_{\mathbf{r}_i} = \frac{1}{a_0^2} \nabla_i^2 \Big|_{r_{Ai}}$, si bien qu'en multipliant au départ par a_0^2 , il

apparaît dans le membre de droite le terme $\frac{ma_0^2}{\hbar^2} E = \frac{E}{E_h}$. En exprimant maintenant pour la suite

l'énergie E en unités E_h , l'équation de Schrödinger électronique s'écrit simplement :

$$\boxed{-\sum_i^n \frac{1}{2} \nabla_i^2 \Psi(r_e) - \sum_{a,i}^{N,n} \frac{Z_a}{r_{Ai}} \Psi(r_e) + \sum_{i>j}^{n,n} \frac{1}{r_{ij}} \Psi(r_e) = E\Psi(r_e)} \quad (\text{I.17})$$

Toutefois, comme d'habitude, on ne sait résoudre que dans le cas des systèmes à strictement moins de trois corps. Comme corps, on dénombre déjà l'ensemble rigide des noyaux atomiques, si bien qu'il ne reste de place que pour un seul électron. C'est ce qui fait le succès des représentations du type jellium de Fermi. En règle générale, pour les systèmes organiques polyélectroniques, il est nécessaire de passer à de nouvelles approximations. Il existe deux façons d'aborder cette étape, soit de considérer carrément les électrons comme indépendants (méthode du *modèle indépendant*), soit de globaliser leurs interactions dans un potentiel du type V_{ech} , décrit par une forme mathématique analytique qui se prête au calcul (méthode de Hartree-Fock).

II.2- L'approximation "du modèle indépendant".

II.2.1- Forme des solutions, et méthode CLOA.

Dans cette forme d'approximation que l'on peut qualifier d'extrême, le terme de répulsion entre électrons $V_{ee}(r_e) = \sum_{i>j}^{n,n} \frac{q^2}{r_{ij}} \Psi(r_e)$ est simplement annulé dans (I.17). On se rend compte, par là, que cette méthode est totalement irréaliste. Elle a cependant des vertus pédagogiques en introduisant un certain nombre de notions essentielles.

• La première de ces notions, en retirant le seul terme de couplage entre électrons puisqu'il fait intervenir les distances mutuelles entre électrons r_{ij} , est de rendre l'équation du type "à variables séparées". En effet, l'équation de Schrödinger électronique (I.17) devient alors :

$$-\sum_i^n \frac{1}{2} \nabla_i^2 \Psi(r_e) - \sum_{a,i}^{N,n} \frac{Z_a}{r_{Ai}} \Psi(r_e) = E\Psi(r_e)$$

ou encore :

$$\boxed{-\sum_{i=1}^n \left[\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_a^N \frac{Z_a}{r_{Ai}} \right] \Psi(r_e) = E\Psi(r_e)} \quad (\text{I.18})$$

et en écrivant, suivant la méthode de séparation des variables, la fonction d'onde comme produit de fonctions d'ondes mono électroniques indépendantes, désignées chacune par le terme d'« orbitale » :

$$\Psi(\mathbf{r}_e) = \prod_{i=1}^n \Psi_i(\mathbf{r}_i) \quad (\text{I.19})$$

on aboutit à n équations différentielles indépendantes du second ordre à variables séparées du type :

$$-\left[\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_a^N \frac{Z_a}{r_{Ai}} \right] \Psi_i(\mathbf{r}_i) = E_i \Psi_i(\mathbf{r}_i) \quad (\text{I.20})$$

qui implique que :

$$E = \sum_{i=1}^n E_i \quad (\text{I.21})$$

- La seconde de ces notions est associée à la façon de rechercher les orbitales moléculaires mono électroniques $\Psi_i(\mathbf{r}_i)$. Le procédé utilisé systématiquement pour les milieux organiques est la méthode CLOA, de Combinaison Linéaire d'Orbitales Atomiques. Cette méthode repose sur la remarque suivante. Imaginons que l'on dissocie une molécule organique, c'est-à-dire que l'on fasse tendre vers l'infini chacune des distances inter atomiques. Considérons alors un électron particulier, le i ème par exemple, participant aux liaisons inter atomiques de la molécule initiale. A l'issue de la dissociation, il se retrouvera appartenir, par exemple, à l'atome « a » dans l'état défini par l'orbitale atomique $\varphi_i(a)$. Par un autre processus de dissociation, ce même électron pourra se retrouver localisé sur un autre atome, l'atome « b » par exemple, dans la configuration atomique déterminée par l'orbitale atomique $\varphi_i(b)$. En multipliant les façons de dissocier la molécule, on décrira les orbitales atomiques attachées à chacun des N atomes de la molécule. Lorsqu'on rapproche les atomes pour reconstituer la molécule, donc aux distances intermédiaires, il ne paraît pas anormal de considérer que l'orbitale moléculaire Ψ_i de l'électron i puisse être constituée d'une combinaison linéaire de chacune des N orbitales atomiques, sous la forme :

$$\Psi_i = c_{a_i} \varphi_i(a) + c_{b_i} \varphi_i(b) + \dots + c_{N_i} \varphi_i(N) \quad (\text{I.22})$$

quitte à ce que certains coefficients c_{ki} soient nuls. Le but essentiel des méthodes numériques que l'on considérera par la suite est de déterminer la valeur numérique de chacun des c_{ki} , à partir de quoi on pourra dire que l'électron i est, par exemple, d'avantage localisé sur les atomes g et l , parce que les coefficients c_{gi} et c_{li} sont nettement supérieurs aux autres c_{ki} . Ce qui signifie par conséquent que cet électron participe à l'établissement de la liaison entre les atomes g et l au sein de la molécule.

Compte tenu de ce qui précède, on peut considérer que la méthode CLOA est bien adaptée à l'étude des orbitales relativement localisées autour des atomes, c'est-à-dire aux orbitales liantes, celles des électrons de cœur ou des électrons de la bande de valence. Mais dans le cas des électrons très délocalisés, auxquels sont associées les orbitales anti-liantes, correspondant donc aux électrons de la bande de conduction, la méthode n'est pas optimale. C'est la raison pour laquelle, les résultats que l'on produira par la suite sont très discrets sur les états antiliants σ^* et π^* .

II.2.2- Rôle du spin sur la forme des fonctions d'onde. *Spin-orbitales "déterminantales" de Slater.*

L'état de spin des électrons n'intervient pas dans la forme des solutions de (I.18), puisqu'il est ignoré dans l'approximation du modèle indépendant. Une façon astucieuse d'en tenir compte est d'attacher à chaque électron i , en plus de ses 3 coordonnées spatiales définies par le vecteur espace \mathbf{r}_i , une quatrième composante ω_i définissant l'état du moment de spin $+\frac{\hbar}{2}$ ou $-\frac{\hbar}{2}$ [21]. On introduit dans ces conditions le quadrivecteur généralisé $\mathbf{q}_i = (\mathbf{r}_i, \omega_i)$ caractérisant l'état de l'électron i . Chaque fonction d'onde $\Psi(\mathbf{r}_e)$ solution de (I.18) se présente donc maintenant comme fonction des \mathbf{q}_i :

$$\Psi(\mathbf{r}_e) \mapsto \Psi(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_n) = \Psi(\mathbf{r}_1, \omega_1) = \Psi(\mathbf{r}_1, \omega_1, \mathbf{r}_2, \omega_2, \dots, \mathbf{r}_n, \omega_n)$$

Le principe d'indiscernabilité des électrons fait que si deux d'entre eux sont permutés, i et j par exemple avec $i < j$,

$$\left| \Psi(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_i, \dots, \mathbf{q}_j, \dots, \mathbf{q}_n) \right|^2 = \left| \Psi(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_j, \dots, \mathbf{q}_i, \dots, \mathbf{q}_n) \right|^2$$

D'où l'on tire : $\Psi(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_j, \dots, \mathbf{q}_i, \dots, \mathbf{q}_n) = \pm \Psi(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_i, \dots, \mathbf{q}_j, \dots, \mathbf{q}_n)$

La solution positive impliquant la symétrie des fonctions d'onde dans une permutation des particules i et j est celle des bosons, la solution négative antisymétrique est celle des fermions. Les électrons appartenant à cette dernière classe de particules, on doit choisir la solution antisymétrique (principe de Pauli non restreint). Les fonctions d'onde solutions de (I.18) devront donc vérifier :

$$\Psi(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_j, \dots, \mathbf{q}_i, \dots, \mathbf{q}_n) = - \Psi(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_i, \dots, \mathbf{q}_j, \dots, \mathbf{q}_n) \quad (\text{I.23})$$

J. Slater a imaginé de générer ces fonctions d'onde à partir d'une n forme linéaire alternée, générée à partir d'une base orthogonale de fonctions d'onde mono électroniques tenant compte de l'état de spin, les spin-orbitales $u_i(j)$ [21, 22]. La plus simple de ces formes à imaginer est celle qui prend la valeur 1 pour les fonctions d'onde de la base, c'est-à-dire le déterminant construit par exemple en attribuant à la i ème ligne le type i de fonction d'onde, et à la j ème colonne l'électron j . En introduisant le facteur de normalisation $(n!)^{-1/2}$, Ψ se présente donc sous la forme :

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \omega_1, \dots, \mathbf{r}_n, \omega_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} u_1(r_1) & u_1(r_2) & \dots & u_1(r_n) \\ u_2(r_1) & u_2(r_2) & \dots & u_2(r_n) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ u_n(r_1) & u_n(r_2) & \dots & u_n(r_n) \end{vmatrix}$$

dans laquelle les spin-orbitales $u_i(r_j)$ sont le produit d'une orbitale mono électronique $\varphi_i(r_j)$ et de la fonction de spin $\sigma_i(\omega_j)$, qui ne peut prendre que deux formes, α ou β , correspondant aux deux valeurs du moment de spin, $+\hbar/2$ ou $-\hbar/2$:

$$u_i(r_j) = \varphi_i(r_j)\sigma_i(\omega_j) \mapsto \Psi(\mathbf{r}_1, \omega_1, \dots, \mathbf{r}_n, \omega_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(r_1)\sigma_1(\omega_1) & \varphi_1(r_2)\sigma_1(\omega_2) & \dots & \varphi_1(r_n)\sigma_1(\omega_n) \\ \varphi_2(r_1)\sigma_2(\omega_1) & \varphi_2(r_2)\sigma_2(\omega_2) & \dots & \varphi_2(r_n)\sigma_2(\omega_n) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_n(r_1)\sigma_n(\omega_1) & \varphi_n(r_2)\sigma_n(\omega_2) & \dots & \varphi_n(r_n)\sigma_n(\omega_n) \end{vmatrix} \quad (\text{I.24})$$

La propriété fondamentale de telles solutions, dites "*déterminantales*", résultant de l'antisymétrie est de s'annuler si deux colonnes sont identiques. Le carré de la fonction d'onde représentant la probabilité de voir se réaliser la situation physique correspondante, deux électrons ne peuvent pas occuper la même spin-orbitale au sein de la molécule. Autrement dit, une même orbitale spatiale φ_i ne peut pas être occupée par plus de deux électrons, qui devront obligatoirement différer par leur état de spin afin que leurs deux spin-orbitales ne soient pas identiques, en s'exprimant respectivement sous les formes $\varphi_i\alpha$, et $\varphi_i\beta$. Cet état de deux électrons appariés sur la même orbitale spatiale est appelé *état singulet fondamental*.

Il n'est pas nécessaire pour l'étude des structures de bande des molécules organiques dans l'état fondamental, donc en équilibre thermodynamique, d'envisager les états singulets et triplets excités. Nous n'aborderons l'analyse de ces états qu'à propos de l'étude du phénomène d'injection des porteurs au niveau des électrodes dans les diodes électroluminescentes, où les matériaux organiques sont alors hors équilibre thermodynamique, en raison de leur polarisation

électrique destinée à favoriser justement l'effet d'injection d'une part, et le transport des porteurs d'autre part.

II.3- La méthode de Hartree-Fock-Slater

II.3.1- La méthode de Hartree des potentiels auto-cohérents

Le modèle indépendant, pour pédagogique qu'il soit, n'est pas capable de produire des solutions correctes puisqu'il stabilise trop l'état de la matière en négligeant les répulsions entre électrons. Ainsi pour une entité aussi simple que la molécule d'hélium He_2 , conduit-il à un état fondamental de seulement -2,903 u.a (-79,02 eV) au lieu de -4 u.a (-108,8 eV). Afin de tenir compte de cet effet de répulsion, Hartree a dans un premier temps introduit de façon intuitive dans l'équation du modèle indépendant (I.18), en plus du terme monoélectronique de l'hamiltonien de l'équation (I.18) :

$$\sum_i H_i = - \sum_{i=1}^n \left[\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_a^N \frac{Z_a}{r_{Ai}} \right] \quad (\text{I.25})$$

un terme tenant compte de l'interaction entre électrons se présentant sous la forme $\sum_{i,j} H_{ij}$. Il en a choisi la forme à partir de la remarque suivante. La valeur espérée de l'énergie E doit vérifier l'équation de Schrödinger $H\Psi = E\Psi$, soit en notation de Dirac : $E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle$, où H va se présenter sous la forme :

$$H = \sum_i H_i + \sum_{i,j} H_{ij} \quad (\text{III.26})$$

En prenant Ψ simplement sous la forme CLOA (III.22), donc sans tenir compte du spin, l'énergie E apparaît sous la forme d'une somme d'éléments de matrice du type $\langle \varphi_i | H_i | \varphi_i \rangle$ et $\langle \varphi_i \varphi_j | H_{ij} | \varphi_i \varphi_j \rangle$. La base des φ_i étant normalisée, l'énergie E espérée vaut donc :

$$E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle = \sum_i \langle \varphi_i | H_i | \varphi_i \rangle + \sum_{i>j} \langle \varphi_i \varphi_j | \frac{1}{r_{ij}} | \varphi_i \varphi_j \rangle \quad (\text{I.27})$$

Cette valeur de l'énergie n'est qu'une valeur possible, étant donné qu'elle dépend du choix, forcément arbitraire même si on le croit judicieux, que l'on a dû faire des orbitales atomiques φ_i décrivant dans l'expression CLOA (I.22) l'orbitale moléculaire Ψ . Pour affiner ce choix, conformément aux procédés classiques de la mécanique quantique issus de la mécanique lagrangienne, deux façons d'aboutir s'offrent à nous, la mise en œuvre soit de la méthode des perturbations, soit de la méthode variationnelle. Les deux méthodes sont équivalentes ; on pourra

lire de ce point de vue l'exercice de style mené par deux artistes : A. Bethe dans les chapitres 4 et 5 de la référence [24], et D. Pines dans le paragraphe 2 du chapitre 3 de la référence [25]. La minimalisation de l'énergie totale E conduit à la détermination de nouvelles orbitales atomiques φ_i , qui, rappelons le, doivent être chacune solution de l'équation aux valeurs propres monoélectronique (I.20). A partir du nouveau jeu d'orbitales φ_i ainsi obtenu, on recalcule la valeur de E qu'on cherche à nouveau à minimaliser. L'opération peut se poursuivre ainsi indéfiniment; on la tronque lorsque la valeur de E n'évolue plus que d'une quantité égale à la précision que l'on s'est fixée. Cela revient à déterminer par convergence d'une part le terme V_{eA} (I.9), et d'autre part le terme V_{ee} (I.10); on parle alors de potentiels ou de champs auto-cohérents ou SCF ("Self-Consistent Field"). On ne développera pas le formalisme attaché à la minimalisation de E à travers l'expression (I.27), parce qu'elle n'est pas complète. Elle reflète en effet le premier modèle de Hartree qui ne tient pas compte de l'état de spin. Afin de faire intervenir ce dernier, il est nécessaire d'exprimer les orbitales moléculaires sous la forme déterminantale de Slater (I.24).

II.3.2- La méthode de Hartree-Fock-Slater

Une telle étude correspond à ce qu'il est convenu d'appeler la méthode de HARTREE-FOCK, chacun de ces deux auteurs ayant effectué ce même travail indépendamment l'un de l'autre; on complète l'appellation du nom de SLATER pour préciser que l'on a affaire à des orbitales qui tiennent compte de l'état de spin au moyen d'une représentation des fonctions d'onde par un déterminant. La mise en œuvre de la méthode variationnelle revient à rechercher la fonction d'onde Ψ qui minimalise la fonctionnelle

$$I(\Psi) = \int \Psi^* (H-E)\Psi \, d\tau$$

donc, telle que :

$$\delta I(\Psi) = \delta \left[\int \Psi^* (H-E)\Psi \, d\tau \right] = 0$$

En effet,

$$I(\Psi) = \int \Psi^* H \Psi \, d\tau - E \int \Psi^* \Psi \, d\tau = E_{\text{probable}} - E_{\text{exacte}}$$

de sorte que le minimum de la fonctionnelle $I(\Psi)$ sera obtenu pour la fonction d'onde moléculaire Ψ qui approchera au mieux la valeur exacte de l'énergie E . L'évaluation de $\delta I(\Psi)$ s'effectue au premier ordre et s'obtient en imposant à Ψ une petite variation $\delta\Psi$. Compte tenu de la définition de $I(\Psi)$:

$$\begin{aligned}
I(\Psi + \delta\Psi) &= \int (\Psi^* + \delta\Psi^*)(H-E)(\Psi + \delta\Psi) d\tau \\
&= \int \Psi^*(H-E)\Psi d\tau + \int \delta\Psi^*(H-E)\Psi d\tau + \int \Psi^*(H-E)\delta\Psi d\tau + \int \delta\Psi^*(H-E)\delta\Psi d\tau
\end{aligned}$$

On reconnaît dans le premier terme du membre de droite de cette équation l'expression de $I(\Psi)$; le quatrième et dernier terme étant du second degré en $\delta\Psi$ sera pour la suite considéré comme négligeable. Au premier degré en $\delta\Psi$, la variation $\delta I(\Psi)$ sera donc donnée par :

$$\delta I(\Psi) = \int \delta\Psi^*(H-E)\Psi d\tau + \int \Psi^*(H-E)\delta\Psi d\tau$$

où Ψ se présente sous la forme déterminantale (I.24).

La condition $\delta I(\Psi)=0$ revient alors à résoudre une série d'équations monoélectroniques dites de **Hartree-Fock-Slater (HFS)** :

$$\boxed{F\varphi_i = E_i \varphi_i} \quad (I.28)$$

où F est un opérateur mono électronique, appelé *opérateur de Fock*, comparable à l'hamiltonien (I.26), mais dérivant d'orbitales de Slater u_i dans lesquelles les fonctions de spin $\sigma_i(\omega)$ sont intervenues pour modifier l'hamiltonien (I.26). Normalement F devrait donc porter sur les quadrivecteurs $\mathbf{q}_i=(\mathbf{r}_i, \omega_i)$. Cependant, au travers des intégrales d'orthormalisation :

$$\int \sigma_i(\omega)\sigma_j(\omega) d\omega = \delta_i^j \quad (I.29)$$

il est possible de se ramener à un opérateur ne travaillant que sur la partie spatiale \mathbf{r}_i .

L'opérateur F de Fock se présente alors comme la somme de trois termes :

$$\boxed{F = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{a=1}^N \frac{Z_a}{r_{Ai}} + V_i^{\text{HF}}} \quad (I.30)$$

dans laquelle le troisième terme, V_i^{HF} , est le potentiel auto-cohérent de Hartree-Fock. Pour un système à couches fermées, et compte tenu des intégrales de normalisation (I.29), il est commode de décomposer V_i^{HF} sous la forme suivante :

$$V_i^{\text{HF}} = \sum_{j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (I-31)$$

où J_{ij} est dit **opérateur de Coulomb**, et K_{ij} **opérateur d'échange**, tels que :

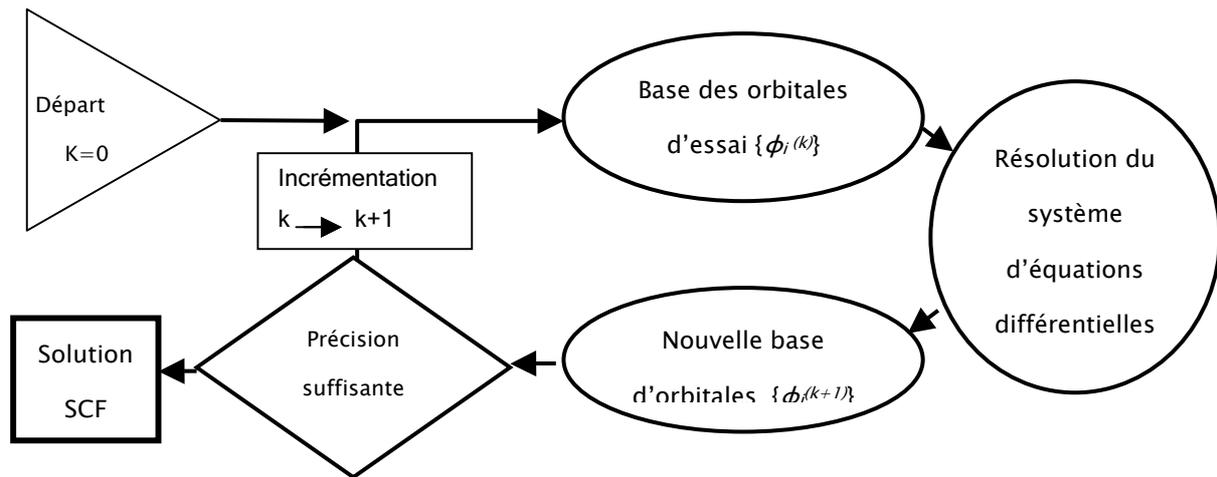
$$J_{ij} \varphi_i = \left[\int \frac{\varphi_j^*(\mathbf{r}_j)\varphi_j(\mathbf{r}_j)}{r_{ij}} d^3r_j \right] \varphi_i(\mathbf{r}_i) \quad (I-32)$$

représente le potentiel coulombien classique d'interaction entre électrons, et

$$K_{ij} \varphi_i = \left[\int \frac{\varphi_j^*(r_j) \varphi_j(r_i)}{r_{ij}} \varphi_i(r_j) d^3r_j \right] \quad (I-33)$$

représente un terme d'échange qui n'apparaît pas lorsque les états de spin ne sont pas décrits (cas de la méthode de Hartree simple). Il peut être interprété de la façon suivante en remarquant que, contrairement à l'opérateur de Coulomb, il est précédé d'un signe -. Les orbitales déterminantales étant antisymétriques, il est nécessaire que, dans une permutation spatiale de l'électron i placé en r_i avec l'électron j placé en r_j , l'état d'espace soit antisymétrique ; on veut dire par là que l'on ne pourra approcher l'électron i de l'électron j , c'est-à-dire faire $r_i=r_j$, que si les états de spin des deux électrons sont opposés ; autrement dit, la probabilité de trouver deux électrons de même spin en un même point de l'espace est nulle. On peut donner une image de cet état en disant que chaque électron est entouré d'une zone d'espace, appelé trou de Pauli ou encore trou d'échange, uniquement occupable par un autre électron que s'il est de spin opposé. La présence de ce trou tend à stabiliser l'ensemble électronique, impliquant ainsi la présence du signe -. C'est pourquoi, à la différence de l'opérateur de Coulomb, qui est local puisqu'il s'applique à $\varphi_i(r_i)$, l'opérateur d'échange n'est pas local puisqu'il s'applique à $\varphi_i(r_j)$.

Les équations de Hartree-Fock telles qu'écrites en (I.28) apparaissent comme des équations aux valeurs propres mono électroniques. Cependant, comme tenu de ce qui vient d'être dit, les fonctions φ_i sont seulement des fonctions implicites à travers (I.28), car il faut connaître les opérateurs $J_{i,j}$ et $K_{i,j}$, qui nécessitent eux-mêmes la connaissance de φ_j . La réciproque est tout aussi vraie concernant φ_j qui impose la connaissance de φ_i . La procédure de résolution des équations de Hartree-Fock-Slater est alors de type itératif. On part d'un jeu d'orbitales $\varphi_i^{(0)}$ dites « d'essai », que l'on choisit à partir d'une molécule connue, proche de celle étudiée, et dont les orbitales sont déterminées. Si tel n'est pas le cas, il faut procéder pas à pas : étudier une molécule simple et la compliquer pas à pas en ajoutant à chaque étape un radical dont les orbitales sont elles-mêmes identifiées. De la base d'essai constituée des $\varphi_i^{(0)}$, on détermine les opérateurs de Coulomb $J_{i,j}$ et d'échange $K_{i,j}$. Une première résolution des équations HFS conduit à un nouveau jeu d'orbitales $\varphi_i^{(1)}$, qui servent ensuite comme nouvelle base d'essai pour calculer les $\varphi_i^{(2)}$. Le cycle se poursuit jusqu'à l'ordre n pour lequel les solutions sont équivalentes à celles de l'ordre $(n+1)$, au degré de précision souhaité près. De cette manière, on aboutit à la détermination de façon auto-cohérente du potentiel V_i^{HF} , dit pour cette raison **Self-Consistent Field (SCF)**.



II.3.3- Conséquences « semi classiques » de la méthode HFS

II.3.3.1- Signification des termes matriciels de l'opérateur de Fock

Un grand nombre d'applications de la méthode HFS réside dans l'interprétation des différents termes composant l'opérateur de Fock, en le faisant intervenir au travers des éléments de sa matrice représentative en l'écrivant sous la forme :

$$F = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{a=1}^N \frac{Z_a}{r_{Ai}} + \sum_{j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij}) = h_i^{(N)} + \sum_{j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij})$$

où $h_i^{(N)}$ est l'hamiltonien représentant l'énergie cinétique et l'attraction de l'électron placé sur l'orbitale φ_i avec les N noyaux des atomes composant le système. Il est tel qu'on posera :

$$h_i^{(N)}\varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i^{(N)}\varphi_i(\mathbf{r})$$

et pour l'hamiltonien global :

$$F\varphi_i(\mathbf{r}) = E_i\varphi_i(\mathbf{r})$$

Il est assez aisé d'effectuer un bilan de la signification de chacun des termes matriciels de l'opérateur de Fock :

- $\varepsilon_i^{(N)}$ représente la somme de l'énergie cinétique et de l'attraction par les N noyaux d'un électron placé sur l'orbitale φ_i , soit en d'autres termes d'une densité électronique φ_i^2 .
- J_{ij} représente l'énergie de répulsion de deux électrons placés sur les orbitales φ_i et φ_j , ou encore l'énergie de répulsion de deux densités spatiales électroniques décrites par les deux densités électroniques $\varphi_i^2(\mathbf{r})$ et $\varphi_j^2(\mathbf{r})$.

- $K_{i,j}$ est au contraire l'énergie d'échange de deux électrons décrivant les orbitales φ_i et φ_j .
- E_i est la valeur propre de l'opérateur de Fock. Elle correspond à l'énergie d'un électron décrivant l'orbitale φ_i dans le système à N atomes ; elle comprend son énergie cinétique, la somme des énergies d'attraction par les N noyaux atomiques, et la valeur moyenne des échanges d'énergie de répulsion et d'échange avec les (n-1) autres électrons.

II.3.3.2- Niveau fondamental et énergie de corrélation

Appliquons ces résultats au calcul du niveau fondamental. Compte tenu de (I.21), si l'état fondamental du système est décrit par les orbitales φ_k obtenues par le calcul itératif précédent, avec $k \in [1, n/2]$, alors :

$$E_F^k = 2 \sum_{k=1}^{\frac{n}{2}} E_k + \sum_{k=1}^{\frac{n}{2}} \sum_{j=1}^{\frac{n}{2}} (2J_{k,j} - K_{k,j}) \quad (I.34)$$

Revenons maintenant sur le fait que la méthode HFS est de type monoconfigurationnel. Le résultat de la valeur de E obtenu par (I.34) est un résultat E_F^k parmi d'autres, que l'on pourrait obtenir par la même méthode, mais en partant d'autres bases d'essai $\varphi_i^{(0)}$ différentes de celle mise en œuvre. Les différents résultats ainsi obtenus sont toujours légèrement supérieurs à la valeur réelle E^{ex} . La différence ($E_F^k - E^{ex}$), appelée énergie de corrélation mesure la pertinence du choix de la base de départ $\varphi_i^{(0)}$; plus elle est petite plus le choix a été judicieux.

II.3.3.3- Théorème de KOOPMANS, énergie de relaxation et bande HOMO

Les valeurs E_i de l'énergie telles qu'obtenues par (I.28) apparaissent mathématiquement comme les valeurs propres de l'opérateur de Fock, avec le sens physique décrit en I.3.3.1, mais jusqu'alors corrélées à aucun phénomène expérimental. Essayons justement de les relier à de tels effets. Imaginons par exemple que l'on retire du système moléculaire à n électrons un seul électron, celui décrit par φ_p . On supposera que ce retrait n'altère pas les autres orbitales φ_i ($i \neq p$) (hypothèse de KOOPMANS). Quel est le changement d'énergie ΔE apporté au système ? D'après (I.27),

$$\Delta E = \langle \Psi' | H | \Psi' \rangle - \langle \Psi | H | \Psi \rangle$$

où la fonction d'onde Ψ' est obtenue à partir de Ψ en supprimant dans la matrice de Slater (III-24) la $p^{\text{ième}}$ ligne et la $p^{\text{ième}}$ colonne. Il en résulte que :

$$\begin{aligned}
\Delta E &= \sum_{i=1, i \neq p}^n \langle \varphi_i | F | \varphi_i \rangle - \sum_{i=1}^n \langle \varphi_i | F | \varphi_i \rangle \\
&= \sum_{i=1, i \neq p}^n \langle \varphi_i | h_i^{(N)} + \sum_{j=1, j \neq p}^n (2J_{ij} - K_{ij}) | \varphi_i \rangle - \sum_{i=1}^n \langle \varphi_i | h_i^{(N)} + \sum_{j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij}) | \varphi_i \rangle \\
&= - \langle \varphi_p | h_p^{(N)} + \sum_{j=1}^n (2J_{pj} - K_{pj}) | \varphi_p \rangle \\
&= - \langle \varphi_p | F | \varphi_p \rangle \\
&= - E_p
\end{aligned}$$

Dans l'approximation de KOOPMANS, E_p (ou E_i dans (I.28)) représente donc l'énergie nécessaire pour retirer au système l'électron occupant l'orbitale φ_p , c'est-à-dire l'état p. En d'autres termes, l'énergie à communiquer à un électron pour le transférer de l'état p à l'état q est ($E_q - E_p$) (théorème de KOOPMANS). Si on applique ce théorème à l'état fondamental d'un système à couches fermées (c'est-à-dire stable, et pour lequel il n'existe pas d'électron apparié), le plus haut niveau d'énergie occupé est $n/2$ d'après (I.34). Son orbitale $\varphi_{n/2}$ est désignée sous le terme HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) ; elle est telle que son énergie $E_{n/2}$ représente le potentiel de première ionisation du système moléculaire. Cette propriété est abondamment utilisée dans les méthodes dites « *semi-empiriques* » pour lesquelles les orbitales atomiques des briques élémentaires (atomes ou molécules élémentaires) mises en œuvre sont les orbitales frontières (les plus externes, c'est-à-dire celles qui entrent en liaison) ; leurs énergies sont assimilées aux valeurs expérimentales des potentiels d'ionisation. C'est le cas des méthodes dites de « Hückel » ou « extended Hückel » de Roald HOFFMAN.

L'hypothèse de Koopmans est bien entendu critiquable. Retirer un électron à un système de n électrons conduit à un ion positif et va diminuer les répulsions entre les électrons, c'est-à-dire la contribution des termes J_{ij} , mais aussi K_{ij} , et augmenter la part dans $h_i^{(N)}$ de l'attraction des noyaux. Les orbitales du système ionisé seront par conséquent davantage localisées que celles de la molécule neutre. Cet effet est appelé « effet de relaxation » ; l'énergie correspondante est négligée dans l'approximation de Koopmans.

III.3.3.4- Electroaffinité et bande LUMO

L'électroaffinité χ est la différence d'énergie entre l'ion négatif constitué de $(n+1)$ électrons et l'état fondamental neutre à n électrons. Pour la calculer, il suffit de mener une démarche identique à celle du paragraphe précédent, dans laquelle au lieu d'enlever une ligne et une colonne à la matrice de Slater, on en ajoute une constituée de la première orbitale libre dans l'état fondamental, l'orbitale $\varphi_{\frac{n+1}{2}}$ sur laquelle va se placer l'électron supplémentaire. On obtient alors :

$$\chi = E_{\frac{n+1}{2}}$$

qui est l'énergie du niveau $\frac{n}{2}+1$, dans l'approximation de Koopmans.

Très souvent, on assimile cette énergie à celle du premier niveau inoccupé (LUMO : Lowest Unoccupied Molecular Orbital) de l'état fondamental neutre. Ce n'est qu'une approximation. En effet, la détermination de ces états virtuels (inoccupés) ne met normalement pas en jeu l'électron supplémentaire ou les électrons supplémentaires de l'ion négatif virtuel, puisque justement il est virtuel ; on veut dire par là que l'état $(n/2+1)$ doit être considéré comme inoccupé dans la détermination du potentiel auto-cohérent, ce qui n'est pas le cas dans l'approximation de Koopmans. L'écart est de même nature que l'énergie de relaxation dans le cas de l'ion positif. C'est la raison pour laquelle la détermination des états virtuels (σ^* et π^*) par la méthode HFS qui fait usage de l'approximation de Koopmans à partir de l'état fondamental, est peu éloignée de la vérité pour les premiers niveaux σ^* , mais s'en éloigne davantage pour les niveaux supérieurs π^* . C'est une des limites de la méthode HFS, qui explique la réserve mentionnée à la fin du paragraphe II.2.1.

III – LES METHODES VIABLES ADAPTEES AUX MOLECULES et POLYMERES: LA METHODE de ROOTHAAN et HALL, suivie DES PROCEDES SEMI-EMPIRIQUES ou VEH.

III.1- La méthode de ROOTHAAN et HALL et ses perfectionnements

III.1.1- Les fondements de la méthode de Roothaan et Hall

La méthode HFS ne conduit à des solutions possibles numériquement que dans les cas simples d'atomes, ou de molécules diatomiques telles que H_2 , H_2^+ , HF, CCl_4 , etc..., pour lesquelles le déterminant de Slater est constitué d'un nombre restreint de lignes et de colonnes avec des coefficients d'orbitales atomiques clairement identifiés au départ. Pour un système plus complexe, par exemple une molécule du monde de la biochimie, ou un polymère, Roothaan et Hall [26,27] choisissent pour fonctions d'onde monoélectroniques φ_i des orbitales qui représentent les états des électrons de valence d'un groupe moléculaire constituant une des briques de la grosse molécule que l'on étudie, sous une forme semblable à celle de la méthode LCAO (I.22), c'est-à-dire une combinaison linéaire de ω fonctions de base χ_p , improprement appelées orbitales atomiques parce qu'elles sont centrées sur des noyaux d'atomes. ω remplace ici le nombre total n d'électrons ; il lui est très inférieur, c'est le point important au plan de l'allègement des temps de calcul. Ces χ_p sont souvent, en fait, elles mêmes des orbitales moléculaires. Plus leur nombre ω est élevé, plus le résultat est proche de la réalité, mais plus les calculs sont complexes. En effet, pour des raisons pratiques de temps de calcul, il n'est pas possible de prendre en compte tous les électrons, notamment ceux de cœur qui n'interviennent pas ou très peu dans l'établissement des liaisons, c'est-à-dire dans le phénomène d'hybridation d'orbitales. Dans ces conditions, les orbitales monoélectroniques sont prises sous la forme :

$$\varphi_i(\mathbf{r}) = \sum_{p=1}^{\omega} c_{ip} \chi_p(\mathbf{r}) \quad (I.34)$$

et les équations séculaires associées à l'équation de Hartree-Fock s'écrivent alors:

$$\sum_{p=1}^{\omega} c_{ip} \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{a=1}^N \frac{Z_A}{r_{Ai}} + \sum_{j=1}^{n/2} (2J_{ij} - K_{ij}) \right] \chi_p(\mathbf{r}_i) = E_i \sum_{p=1}^{\omega} c_{ip} \chi_p(\mathbf{r}_i) \quad (I.35)$$

où les inconnues sont cette fois les coefficients c_{ip} . En multipliant à gauche par $\chi_q^*(\mathbf{r}_i)$ et en intégrant sur tout l'espace, il vient :

$$\sum_{p=1}^{\omega} c_{ip} \left[\langle \chi_q(\mathbf{r}_i) | -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{a=1}^N \frac{Z_A}{r_{Ai}} + \sum_{j=1}^{n/2} (2J_j - K_j) | \chi_p(\mathbf{r}_i) \rangle \right] = E_i \sum_{p=1}^{\omega} c_{ip} \langle \chi_q(\mathbf{r}_i) | \chi_p(\mathbf{r}_p) \rangle \quad (I.36)$$

En introduisant les éléments de la matrice de Fock F_{qp} et de la matrice de recouvrement S_{qp} sous la forme :

$$F_{qp} = \langle \chi_q(\mathbf{r}_i) | -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{a=1}^N \frac{Z_A}{r_{Ai}} + \sum_{j=1}^{\omega} (2J_j - K_j) | \chi_p(\mathbf{r}_i) \rangle$$

$$S_{qp} = \langle \chi_q(\mathbf{r}_i) | \chi_p(\mathbf{r}_i) \rangle \text{ également notée en raccourci } \langle p|q \rangle = \int \chi_p(\mathbf{r}_i)\chi_q(\mathbf{r}_i)d\mathbf{r}_i$$

on aboutit aux équations de Hartree-Fock-Roothaan:

$$\sum_{p=1}^{\omega} c_{ip} (F_{qp} - E_i S_{qp}) = 0 \quad (I.37)$$

Les solutions non triviales sont classiquement obtenues en résolvant de manière itérative (celle du champ auto-cohérent) ce système, c'est-à-dire en annulant le déterminant : $|F_{qp} - ES_{qp}| = 0$

Sous forme matricielle, le système d'équations séculaires s'écrit dans ces conditions:

$$FC = SCE \quad (I-38)$$

F : matrice de Fock constituée des éléments F_{qp}

S : matrice de recouvrement constituée des éléments S_{qp}

E : matrice diagonale contenant les niveaux d'énergie monoélectroniques, valeurs propres de (I-36) : E_i

C : matrice des coefficients C_{ip} improprement appelés LCAO.

L'énergie totale du système est alors donnée par l'expression :

$$E = \sum_{p=1}^{\omega} \sum_{q=1}^{\omega} D_{pq} F_{pq} + \sum_{p=1}^{\omega} \sum_{q=1}^{\omega} D_{pq} T_{pq} - \sum_{a=1}^N \sum_{p=1}^{\omega} \sum_{q=1}^{\omega} Z_a D_{pq} A_{pq}(A) + \sum_{a=1}^N \sum_{b>a}^N \frac{Z_a Z_b}{r_{ab}} \quad (I.39)$$

dans laquelle,

$D_{pq} = \sum_{i=0}^{n/2} c_{ip}^* c_{iq}$ représente un élément de la matrice densité des états du système.

$A_{pq}(A) = \langle \chi_p | \frac{1}{r_{Ai}} | \chi_q \rangle$ est un élément de la matrice intégrale d'attraction nucléaire,

$$= \int \chi_p(\mathbf{r}_i) \frac{1}{r_{Ai}} \chi_q(\mathbf{r}_i) d\mathbf{r}_i \text{ , dans laquelle, rappelons que } r_{Ai} = \frac{1}{a_0} |\mathbf{r}_a - \mathbf{r}_i|$$

$T_{pq} = \langle \chi_p | -\frac{1}{2}\nabla_i^2 | \chi_q \rangle$ est un élément de la matrice intégrale d'énergie cinétique,

$$= \int \chi_p(\mathbf{r}_i) \left(-\frac{1}{2}\nabla_i^2 (\chi_q(\mathbf{r}_i)) \right) d\mathbf{r}_i \text{ qui est une intégrale monoélectronique.}$$

$$F_{pq} = T_{pq} - \sum_{a=1}^N Z_a A_{pq}(A) + \sum_{r=1}^{\omega} \sum_{s=1}^{\omega} D_{rs} [2(pq|rs) - (ps|rq)]$$

où $(pq|rs)$ est la notation de l'énergie biélectronique représentative de l'effet de répulsion électronique, telle que :

$$(pq|rs) = \langle \chi_p | \langle \chi_r | \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j} | \chi_s \rangle | \chi_q \rangle = \iint \chi_p(\mathbf{r}_i) \chi_q(\mathbf{r}_i) \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j} \chi_r(\mathbf{r}_j) \chi_s(\mathbf{r}_j) d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j$$

Ainsi, partant d'une base χ_p , donc d'un jeu d'essai de coefficients c_{ip} , on tire après diagonalisation, un autre jeu de coefficients sur la base des fonctions propres du système. On répète ensuite l'opération suivant le procédé itératif précédemment exposé jusqu'à convergence des coefficients c_{ip} à la précision souhaitée. La difficulté provient à chaque fois du nombre d'intégrales à calculer. De la forme des éléments de matrice entrant en jeu, deux types d'intégrales se distinguent : les intégrales monoélectroniques et les intégrales biélectroniques, portant sur deux orbitales par électron. Certaines intégrales monoélectroniques, celles de l'énergie cinétique, ou celles de recouvrement sont au nombre de ω^2 . En ce qui concerne les intégrales d'attraction nucléaire, elles sont au nombre de $N\omega^2$. Mais le vrai goulot d'étranglement provient du nombre d'intégrales biélectroniques qui est au nombre de ω^4 pour chacune. Les résultats ainsi obtenus sont qualifiés d'ab-initio.

III.1.2- Mise en œuvre : choix de formes simples des fonctions de base ; premier pas vers les méthodes semi empiriques tout en restant ab-initio. Représentation en zeta et double zeta.

Du choix des fonctions de base va dépendre la complexité des calculs. Dans la logique de simplification utilisée, il apparaît évident que des orbitales hydrogéoïdes attachées à chacun des noyaux constituant la molécule s'imposent. Elles présentent en effet l'avantage dès le départ, étant fonctions propres d'un opérateur hermitique, d'être orthogonales entre elles pour leur propre noyau. Mais toutes les orbitales ne sont pas monocentriques. En particulier, les intégrales biélectroniques peuvent être centrées sur deux, trois, voire quatre noyaux différents. D'autre part, même les simples orbitales hydrogéoïdes sont d'une complexité rendant pratiquement insolubles les intégrations simplement monoélectroniques et bicentriques. Rappelons en effet, simplement pour mémoire, la forme de la fonction d'onde de l'hydrogéoïde en fonction des nombres quantiques n , l , et m .

$$\Psi_{n,l}(\mathbf{r}, \theta, \varphi) = \mathbf{R}_{n,l}(\mathbf{r}) \cdot \Theta_{l,m}(\theta) \cdot \Phi_m(\varphi) = \mathbf{R}_{n,l}(\mathbf{r}) Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

• où la fonction radiale dépend des nombres quantiques primaires n et secondaire l selon la forme :

$$\mathbf{R}_{n,l}(r) = \left[\left(\frac{2Z}{na_0} \right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n-l)!]^3} \right]^{\frac{1}{2}} e^{-\alpha r} (2\alpha r)^l \mathcal{L}_{n+l}^{2l+1}(2\alpha r)$$

dans laquelle : $\mapsto \mathcal{L}_q^p$ représente le polynôme de Laguerre tel que :

$$\mathcal{L}_q^p(\rho) = \frac{d^p \mathcal{L}_q}{d\rho^p}(\rho) \quad \text{où} \quad \mathcal{L}_q(x) = e^x \frac{d^q(x^q e^{-x})}{dx^q}$$

$\mapsto \alpha = \frac{8\pi^2}{h^2} \mu W$ où μ est la masse réduite du système hydrogénoïde et

$W = -\frac{2\pi^2 \mu Z^2 q^4}{h^2} \frac{1}{n^2}$ représente l'énergie cinétique dépendant de n .

• $\Theta_{l,m}(\theta) = \mathfrak{P}_l^m(\cos\theta)$

\mathfrak{P}_l^m étant la fonction de Legendre associée au polynôme de Legendre de degré l :

$\mathcal{P}_l(x)$, tel $\bullet \Phi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{jm\varphi}$ que : $\mathfrak{P}_l^m(x) = (1-x^2)^{\frac{|m|}{2}} \mathcal{P}_l^{(m)}(x)$ où $\mathcal{P}_l^{(m)}(x) = \frac{d^{(m)} \mathcal{P}_l}{dx^m}(x)$,

$$\mathcal{P}_l(x) = \frac{1}{2^l (l)!} \frac{d^l}{dx^l} (x^2 - 1)^l$$

Etant donné la complexité de ces expressions, Slater a proposé de remplacer dans la fonction radiale $\mathbf{R}_{n,l}(r)$ le polynôme de Laguerre par une fonction exponentielle décroissante du type :

$r^{n-1} e^{-\frac{Zr}{n}} \approx e^{-\zeta r}$, où ζ est un paramètre ajustable avec n . Cette forme est délibérément choisie pour ne pas dépendre du nombre quantique secondaire l . Les fonctions de ce type portent le nom d'« orbitales de Slater ». Elles conviennent bien au cas des atomes ou au mieux de molécules diatomiques relativement simples, mais dès que plus de deux noyaux sont concernés, il n'y a plus de solution viable. En plus, ces fonctions ne sont pas orthogonales entre elles puisqu'elles ne sont pas fonctions propres d'un hamiltonien. Ainsi, pour un hydrogénoïde, trouve-t-on pour les premières orbitales :

$$1s = e^{-\zeta r}$$

$$2s = (2-Zr)e^{-\zeta r}$$

Pour une molécule diatomique :

$$1s = e^{-\zeta r}$$

$$2s = r e^{-\zeta r}$$

Roothaan a ainsi calculé dans un article de référence [28] la solution analytique de toutes les intégrales mono et bicentriques entre orbitales **s** et **p**.

La mise en oeuvre de fonctions gaussiennes à la place des exponentielles simples, présente un grand intérêt dans le calcul intégral, puisque dans ce cas l'intégrale peut s'exprimer au moyen de la fonction d'origine. Ainsi toutes les intégrales, même quatre-centriques, deviennent analytiquement calculables. Cependant, une gaussienne en $e^{-\alpha r^2}$ ne présente pas les effets de pointe (« cusp ») des orbitales exponentielles de Slater (valeur non nulle de la dérivée à l'origine pour ces dernières, alors qu'elle vaut zéro pour une gaussienne). Selon un procédé classique en calcul numérique sur ordinateur, toute fonction étant approchable par un développement en série de gaussiennes, les orbitales de Slater peuvent être modélisées par la somme de trois, ou quatre gaussiennes, voire davantage. Par exemple, dans ce qui est la base classique STO-3G (pour Slater Type Orbital 3 Gaussians), l'orbitale de Slater de type 1s se présente sous la forme suivante :

$$1s(r) = e^{-\zeta r} = A_1 e^{-\alpha_1 r^2} + A_2 e^{-\alpha_2 r^2} + A_3 e^{-\alpha_3 r^2}$$

Dans la pratique actuelle de la recherche, des bases plus sophistiquées sont mises en oeuvre, telle la base STO-3-21G, qui consiste en une base à 3 gaussiennes, comme dans la STO-3G, pour les électrons atomiques de cœur, une seconde base à 2 gaussiennes pour les électrons de valence, et une base à 1 gaussienne pour les orbitales atomiques externes (électron de radical ou de doublet libre).

La simplification des calculs conduit à se limiter à une base dite « minimale », ce qui serait un pléonasme mathématiquement parlant, si en réalité cela ne signifiait pas qu'on se restreigne à choisir comme base de départ uniquement les orbitales des états occupés. Dans le cas qui nous concerne des molécules organiques, cela veut dire qu'on ne considérera par exemple pour les atomes de carbone que les états 1s, 2s, et 2p, et pour l'atome d'hydrogène 1s.

Lorsque figure parmi les objectifs du calcul la détermination d'états de transitions dont certains peuvent appartenir à la bande de conduction, qui est inoccupée dans les polymères, il est nécessaire de faire appel aux orbitales délocalisées de ces états excités. On parle alors de base dite *double zeta*, puisque est ajouté un second terme en $e^{-\zeta' r}$ avec une autre valeur de zeta pour tenir compte de l'extension en volume de la localisation potentielle de l'électron; avec une représentation en somme de gaussiennes, on parle alors de *base étendue*. Illustrons cette situation dans le cas de la matière organique; aux états occupés de l'atome de carbone précédemment cités 1s, 2s et 2p, sont ajoutés les états 2s', et 2p', et pour l'atome d'hydrogène 1s'.

Si l'étude des états ionisés est envisagée, il faudra prendre en compte dans la base de départ les états qui peuvent les décrire, c'est à dire pour les atomes constitutifs ceux des états supérieurs inoccupés situés immédiatement au dessus des états occupés, par exemple 3s, 3p et 3d pour l'atome de carbone.

III.2- Les méthodes semi-empiriques

III.2.1- Les méthodes dérivées des procédés CNDO et NDDO

Les méthodes semi-empiriques ont pour but de réduire de façon significative le temps de calcul que nécessitent les méthodes ab-initio. Ce qui signifie qu'à partir d'une de ces dernières, et à un certain degré d'avancement des calculs, sont introduites les simplifications du procédé semi-empirique mis en œuvre. Les deux points qui apparaissent critiques dans les méthodes ab-initio sont, d'une part le nombre d'électrons traités explicitement, et d'autre part le nombre d'intégrales biélectroniques (au nombre de ω^4) contenues dans les équations HFS. Les méthodes semi-empiriques devront donc drastiquement diminuer ces deux nombres.

A la base de la plupart de ces procédés de calcul se trouve la méthode NDDO (Neglect of Differential Diatomic Overlap) de J.A. Pople [29], dans laquelle est seul pris en compte le recouvrement différentiel entre les orbitales atomiques monocentriques. On parle d'"approximation de coeur". C'est le cas notamment de la méthode AM1 de J. Dewar [30, 31]. L'approximation peut être encore plus catégorique comme dans la méthode CNDO2/S3 [32], une variante des procédés CNDO (Complete Neglect of Differential Overlap).

Attardons nous sur la technique AM1, parce qu'elle est relativement performante pour certains types de molécules. Dans cette approche, certains termes de la matrice de Fock et ceux qui expriment la répulsion entre noyaux ne sont pas tous évalués analytiquement. Ils sont déterminés, soit à partir de données expérimentales, soit à partir d'expressions semi-empiriques contenant des paramètres qui peuvent être ajustés au cas par cas pour rendre compte d'un phénomène expérimental. Ces paramètres d'ajustement sont en plus chargés de compenser, d'une part l'approximation issue de l'approche monodéterminantale de la méthode HFS, et d'autre part les erreurs qui peuvent résulter des hypothèses simplificatrices de la méthode NDDO. La méthode AM1 possède de remarquables propriétés ; elle permet, dans des temps relativement courts de calcul, de bien reproduire certaines propriétés, comme la chaleur de formation de la molécule étudiée, le moment dipolaire, le potentiel d'ionisation, et la géométrie.

Elle a été testée sur plus d'une centaine de molécules, en partant des simples vers des combinaisons plus complexes de ces briques élémentaires. Confrontée à des méthodes plus sophistiquées, elle a produit d'aussi bons résultats sur des molécules comme le polythiophène, et le polypyrrole [33].

III.2.2- La méthode VEH (Valence Effective Hamiltonian)

Au contraire des méthodes précédentes où les approximations se situent au niveau d'une simplification des termes de la matrice de Fock, un autre moyen de raccourcir les temps de calcul consiste à remplacer l'opérateur de Fock de la méthode HFS par un *opérateur de Fock effectif* qui :

- ne prend en compte que les électrons de valence
- remplace toutes les interactions entre particules chargées (noyaux et électrons) par un potentiel effectif.

Cette méthode a été originalement développée par Nicolas et Durand [34, 35] au Laboratoire d'Optique Electronique de Toulouse (LOE/CNRS, devenu le CEMES/CNRS) pour les molécules hydrocarbonées, et s'est montrée efficace dans la description de la structure électronique de valence des systèmes organiques. J.M. André a poursuivi efficacement ce travail de fond à Namur, et son élève J.L. Brédas a pu diffuser et faire connaître le procédé en l'appliquant avec succès aux polymères conducteurs, et plus récemment à la fonctionnalisation des surfaces (travaux poursuivis à Georgia Tech.).

Selon J.L. Brédas, il ne s'agirait pas d'une méthode semi-empirique puisqu'elle est effectivement entièrement calculatoire, et même précise-t-il : « *elle est entièrement théorique, puisque les potentiels ne contiennent aucune donnée expérimentale, et qu'elle fournit les niveaux d'énergie, dans la modélisation à un électron, d'une qualité comparable à celle d'une méthode ab-initio en représentation double zéta* ». Cependant, ainsi qu'on s'en rendra compte dans la présentation des résultats, il est nécessaire d'introduire des facteurs correctifs purement empiriques pour faire coïncider les résultats avec l'expérience. De façon pratique, il est inutile d'entrer dans des discussions byzantines, puisque le plus astucieux se révèle être, d'abord l'optimisation de la géométrie de la molécule par la méthode AM1, et ensuite le calcul de la structure de bandes dans la première zone de Brillouin, par la méthode VEH.

II.2.2.1- Principe de la méthode VEH

La méthode, telle qu'exposée dans les lignes qui suivent immédiatement, est celle mise en œuvre dans les atomes simples, les molécules diatomiques, ou plus généralement les systèmes bicentriques. On verra, dans le paragraphe suivant, comment l'étendre à des ensembles plus complexes.

L'hamiltonien effectif est a priori construit comme la somme de deux termes uniquement. Le premier est l'opérateur classique représentant l'énergie cinétique $-\frac{1}{2}\nabla_i^2$ de chaque électron i de valence, et le second est un potentiel dit *effectif*: V_A , qui globalise tous les effets d'interaction coulombienne entre électrons et noyau et entre électrons eux-mêmes, si bien qu'avec sommation implicite sur les i :

$$F_{\text{eff}} = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + \sum_A V_A \quad (\text{I.40})$$

Toujours dans le but de simplifier les calculs, les potentiels effectifs atomiques V_A sont pris sous la forme d'une combinaison linéaire de projecteurs de forme gaussienne :

$$V_A = \sum_l \sum_m \sum_t \sum_u c_{lm,tu}^A |\chi_{t,lm}^A\rangle\langle\chi_{u,lm}^A| \quad (\text{I.41})$$

où les sommations sur l et m traduisent la dépendance angulaire. Ainsi, dans la représentation d'une orbitale à géométrie sphérique, le coefficient $c_{lm,tu}^A$ ne dépend pas de m . Pour atteindre le degré de qualité d'une représentation double zéta, les sommations sur t et u n'ont besoin de s'étendre que sur 1 ou 2 états. Les fonctions de base s'expriment alors simplement sous la forme :

$$\chi_{t,lm} = N_t r^l e^{-\alpha_t r^2} Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (\text{I.42})$$

dans laquelle N_t est un facteur de normalisation par rapport au nombre total d'électrons du système, $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ est l'harmonique sphérique (ne sont dans la plupart des cas utilisées que celles de orbitales 1s et 2p), et α_t est le coefficient qui tient compte de l'environnement spatial, certains diront chimique.

La paramétrisation des potentiels atomiques pour le carbone et l'hydrogène a été réalisée, suivant la méthodologie de Nicolas et Durand [34, 35, 36], sur des molécules incluant l'éthane, le butadiène et l'acétylène. De cette façon sont obtenus des potentiels atomiques que l'on peut qualifier d'universels, parce qu'ils sont utilisables de manière fiable dans tout système saturé ou insaturé, contenant des liaisons doubles ou triples. Par la suite, la paramétrisation des potentiels

atomiques d'autres atomes a été effectuée, soufre [37], azote [38], et oxygène [39]. Les états liés du carbone avec ces hétéroatomes ont été étudiés dans des molécules modèles. De cette façon existe une bibliothèque de cellules élémentaires qui, assemblées les unes aux autres, constitueront une molécule plus grosse.

III.2.2.2- Extension de la méthode VEH aux systèmes polymères

Dans ce cas, l'opérateur de Fock effectif sera pris, avec sommation implicite sur les i , sous la forme :

$$F_{\text{eff}} = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + \sum_g \sum_A V_A^g \quad (\text{I.43})$$

La sommation sur g s'étend aux cellules unités du polymère, telles celles envisagées plus haut, et la sommation sur A s'étend aux atomes présents dans la cellule. Compte tenu de (I.41), l'élément de matrice $F_{pq}(j)$ de l'opérateur effectif de Fock devient :

$$F_{pq}(j) = \left\langle \chi_p \left| -\frac{\nabla^2}{2} \right| \chi_q(j) \right\rangle + \sum_g \sum_A \sum_l \sum_m \sum_t \sum_u c_{lm,tu}^A \left\langle \chi_p \left| \chi_{t,l,m}^{A,g} \right\rangle \left\langle \chi_{u,l,m}^{A,g} \left| \chi_q(j) \right\rangle \right\rangle \quad (\text{I.44})$$

Une remarque importante s'impose à propos de l'écriture de cet hamiltonien. Les éléments de matrice du potentiel effectif V_A^g se ramènent à un produit de projecteurs gaussiens, dont l'effort de calcul se réduit à l'évaluation d'un produit d'intégrales de recouvrement. Il n'existe pas non plus de processus d'itération pour déterminer V_A^g .

Par ailleurs, l'expérience montre que l'expression (I.44) a d'excellentes propriétés de convergence. L'origine de cette propriété résulte des deux caractéristiques suivantes :

- le terme cinétique décroît exponentiellement avec le carré de la distance séparant les deux fonctions de base χ_p et χ_q ,
- suite à la décroissance exponentielle des termes $\left\langle \chi_p \left| \chi_{t,l,m}^{A,g} \right\rangle$ et $\left\langle \chi_{u,l,m}^{A,g} \left| \chi_q(j) \right\rangle$, la sommation sur les g converge rapidement.

Soulignons enfin que, grâce à l'ensemble de ces propriétés, il n'existe pas dans la méthode VEH de problème dû aux interactions coulombiennes à longue distance, ainsi qu'on l'observe dans les calculs ab-initio avec les polymères.

Retenons enfin qu'au plan de l'efficacité, la méthode VEH appliquée aux polymères permet d'obtenir des estimations précises des paramètres liés à la structure des bandes électroniques, tels que le potentiel d'ionisation (position de la bande HOMO dans l'approximation de Koopmans), les largeurs de bandes dans la bande de valence, ainsi que la position de la bande interdite et sa largeur (donc la position de la bande LUMO selon Koopmans).

IV- CALCUL DES STRUCTURES DE BANDES DANS LA BANDE DE VALENCE DES POLYMERES ; APPLICATION AU *PMMA*

IV.1- Méthodologie générale

IV.1.1-Les deux représentations : première zone de Brillouin, et VBDOS

IV.1.1.1- Première zone de Brillouin

La méthode semi-empirique AM1 a été mise en œuvre dans une première étape afin d'obtenir une bonne représentation d'abord de la géométrie de la molécule par détermination des longueurs des liaisons inter-atomiques d'une part, et des angles valenciels d'autre part. Les calculs ont été menés en base STO-3-21G. Cette détermination effectuée, la méthode VEH a été ensuite appliquée aux électrons de la bande de valence afin de tracer dans l'espace à une dimension des vecteurs d'onde k la première zone de Brillouin à une dimension, couramment désignée "réseau $E(k)$ ".

IV.1.1.2- Représentation en VBDOS

La simulation théorique d'un spectre de photoémission électronique (UPS ou XPS) est équivalent à une représentation en densité des états d'énergie électroniques. Comme seuls les états d'énergie les plus élevés sont intéressants, et ont été précédemment calculés, on parlera de VBDOS, pour Valence Band Density Of States, ou quelques fois de DOS lorsqu'on ne voudra pas se restreindre uniquement à la bande de valence.

La notion de DOS peut s'introduire physiquement et théoriquement dans le cadre de la modélisation du solide cristallin et plus précisément au moyen de la cellule de Wigner-Seitz [40].

Toutefois, il n'est pas évident de transcrire cette définition aux milieux qui ne disposent pas d'une géométrie purement périodique, donc d'une cellule de Wigner-Seitz, alors que la DOS constitue justement pour ces milieux un outil de modélisation plus performant que le réseau $E(\mathbf{k})$, en raison notamment du manque de signification qu'y prend le vecteur \mathbf{k} [41].

Hoffman en a cependant établi une présentation astucieuse à partir du réseau $E(\mathbf{k})$ en revenant simplement à sa définition et sa signification physique [42]. La DOS est en effet naturellement définie comme le nombre par unité de volume des niveaux d'énergie compris entre E et $E+dE$ lorsque dE tend vers 0. Sa détermination est alors relativement simple si l'on se souvient que dans le réseau réciproque, le réseau $E(\mathbf{k})$, les vecteurs \mathbf{k} sont régulièrement espacés sur leur axe de représentation. Ainsi, à un coefficient de normalisation près, la DOS est de manière générale le nombre de \mathbf{k} par intervalle d'unité d'énergie, soit en faisant tendre les intervalles vers 0 :

$$\mathcal{N}(E) = A \lim_{\delta E \rightarrow 0} \left[\frac{\delta \mathbf{k}}{\delta E} \right] = A \frac{\partial \mathbf{k}}{\partial E}(E) \quad (\text{I-45})$$

Comme $\int \mathcal{N}(E)dE = n$, le nombre d'électrons par unité de longueur de la molécule, et que :

$$\int \mathcal{N}(E)dE = A \int \frac{\partial \mathbf{k}}{\partial E}(E) dE = A \int d\mathbf{k} = A [\mathbf{k}]_0^{\pi/a} = A \frac{\pi}{a}, \text{ sur la première zone de Brillouin, si bien qu'en}$$

comparant avec (I-45), $A = n \frac{\pi}{a}$

Soit finalement :

$$\mathcal{N}(E) = n \frac{\pi}{a} \frac{\partial \mathbf{k}}{\partial E}(E) = n \frac{\pi}{a} \left(\frac{\partial E}{\partial \mathbf{k}}(E) \right)$$

IV.1.2- Les facteurs empiriques de détermination de la VB DOS à partir de la méthode VEH

Pour obtenir une superposition correcte des spectres UPS ou XPS, habituellement reconnus comme représentatifs de la VB DOS, (en XPS, on peut même explorer des niveaux plus profonds que ceux de la bande de valence), avec la courbe théorique $\mathcal{N}(E)$ résultant de (I.46) et du calcul en VEH de $E(\mathbf{k})$, un certain nombre de corrections est nécessaire. Ces corrections sont le fruit du travail obscur de JM. André, J et S. Delhalle [43, 44, 45]. Nous allons suivre la méthodologie pas à pas en anticipant les résultats du calcul VEH de la structure de bandes, à travers l'exemple de la détermination de la VB DOS du polyméthacrylate de méthyle (PMMA) telle qu'elle a été calculée par J.P. Moliton et C. Jussiaux-Devilder [46] (Fig.I.3).

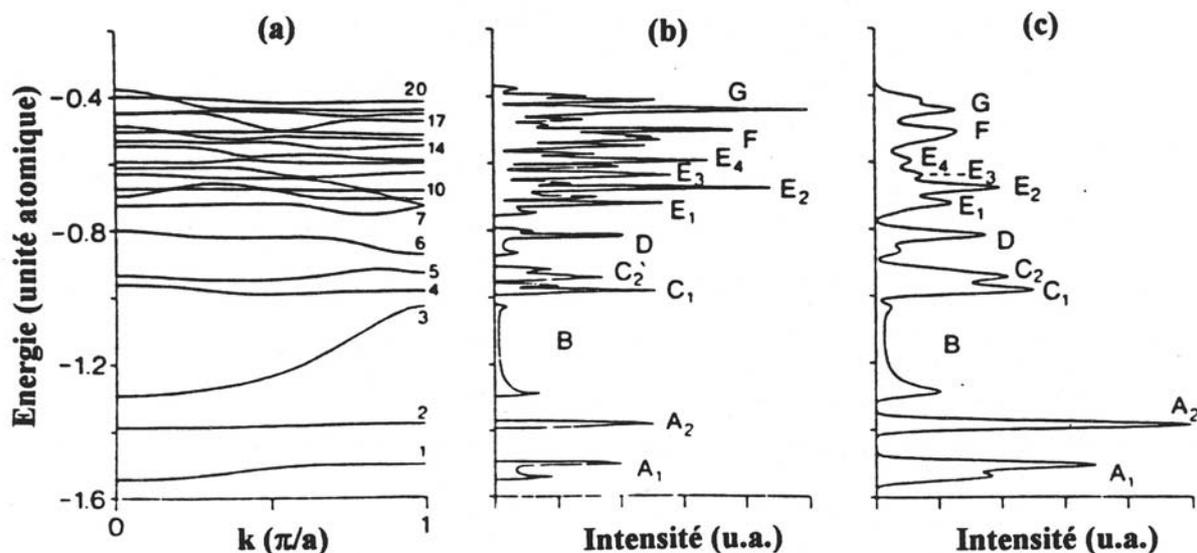


Figure I.3 : (a) Première zone de Brillouin $E(k)$ du PMMA déterminée par la méthode VEH
 (b) VBDOS du PMMA résultant directement de (I.46)
 (c) VBDOS du PMMA après la convolution issue du désordre

Il est possible de distinguer trois types de corrections :

1. Les densités d'états telles que celles résultant de (I.46) sont convoluées par une fonction gaussienne dont la largeur à mi-hauteur est de 0,7 eV. Cette convolution permet de tenir compte de la résolution expérimentale du spectromètre d'une part, et d'autre part des effets statiques et dynamique du désordre qui existe à l'état solide [47, 48]. Ces effets induisent un élargissement des pics UPS ou XPS par rapport à la modélisation effectuée dans le cadre du modèle du jellium (celui de la méthode VEH). Le passage des figures I.3(b) à I.3(c) illustre la modification.
2. L'ensemble de la courbe est ensuite translatée vers les basses énergies d'une quantité de 2,3 eV pour tenir compte de l'énergie de polarisation (relaxation intramoléculaire). En effet, les calculs étant conduits comme en phase gazeuse, il est nécessaire de tenir compte de l'effet traduisant la présence de la phase condensée (solide) qui, par la polarisation des molécules externes autour de la molécule considérée, facilite le travail d'extraction d'un électron de la dite molécule. Cette correction est par conséquent nécessaire pour effectuer une

comparaison avec un spectre de photoélectrons, puisque dans ce cas l'électron est extrait de la matrice solide, et non de la molécule polymère isolée.

3. La courbe est enfin comprimée le long de l'axe des énergies. La largeur des bandes de valence est en effet habituellement surévaluée par les calculs HFS ab-initio. Le facteur de contraction dépend en toute rigueur de la nature de la molécule étudiée. Cependant, l'expérience montre qu'un facteur unique de 1,3 produit des résultats de qualité dans la plupart des études VEH.

Compte tenu de l'ensemble de ces correctifs, la valeur de l'énergie corrigée E^* exprimée en électronvolts est donnée par l'expression :

$$E^*(\text{eV}) = \frac{E(\text{eV}) - E_{\text{HOMO}}}{1,3} + E_{\text{HOMO}} + 2,3 \quad (\text{I.47})$$

où $E(\text{eV})$ est l'ancienne énergie avant correction, et E_{HOMO} représente l'énergie de la bande HOMO en électronvolts.

IV.2- Application à la molécule de PMMA [46]

IV.2.1- Choix et optimisation de la géométrie de la molécule

La molécule de polyméthacrylate de méthyle (PMMA) peut être construite à partir du squelette de la molécule de polyéthylène en substituant aux deux atomes d'hydrogène d'un même carbone un radical méthyle $-\text{CH}_3$ et un groupement acétate $-\text{COOCH}_3$. La figure (I.4) représente les deux configurations possibles résultantes, la syndiotactique ou l'isotactique, suivant la forme initiale du polyéthylène.

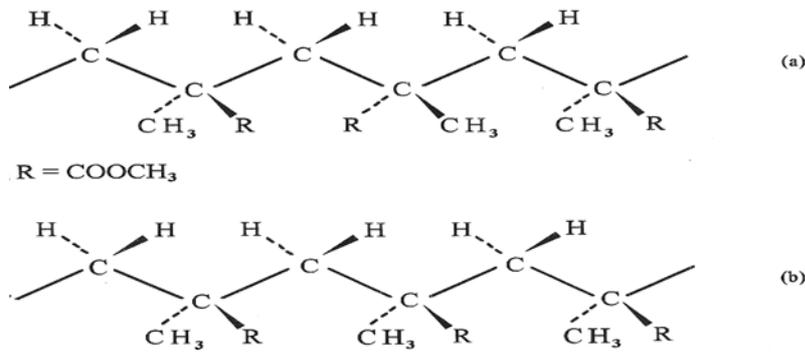


Figure I.4
Configurations du PMMA
(a) syndiotactique
(b) isotactique

La configuration la plus stable est la syndiotactique, l'alternance du groupe méthyle avec le groupe acétate par rapport au plan du squelette carboné étant à l'origine de la minimalisation de l'énergie. Dans la réalité, la chaîne a une structure hélicoïdale, ce qui complique énormément les calculs. Cependant, ORTI a montré, à partir de calculs VEH, qu'une configuration plane reproduit correctement le spectre XPS [49]. Ce résultat est sans doute la conséquence du grand diamètre de l'hélice, puisqu'on enregistre 37 monomères pour 4 tours d'hélice. Les calculs ici reproduits [46] ont été donc menés en faisant l'hypothèse d'une chaîne plane rectiligne.

IV.2.2- Structure de bande du PMMA

La formule brute du PMMA est $[C_5H_8O_2]_n$. La formule développée du monomère est représentée figure I.5.

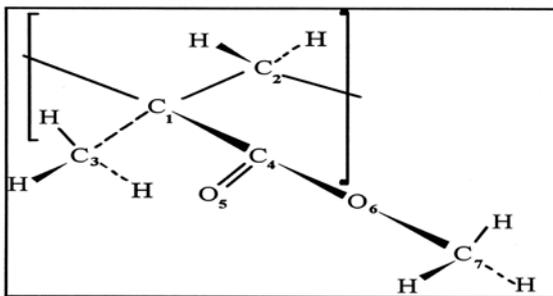


Figure I.5
Représentation dans l'espace du monomère
de PMMA, avec la numérotation des
atomes telle qu'elle a été utilisée dans les
calculs VEH de la référence [46].

Elle compte 40 électrons de valence par monomère. Etant donné le choix de la configuration syndiotactique, la cellule unité répétitive dans l'espace est constituée de 2 monomères, totalisant donc 80 électrons de valence. La détermination de la première zone de Brillouin de l'état fondamental par la méthode VEH aboutira par conséquent à 40 bandes occupées chacune par

deux électrons de moments de spin antiparallèles (Fig. I.6), et numérotées de 1 à 40. Les énergies sont calculées selon l'expression (I.47) ; cette formule se présente de façon pratique sous la forme suivante, étant donné que les calculs VEH fournissent des valeurs en unités atomiques (u.a) :

$$E^*(\text{eV}) = \frac{E(\text{u.a}) \times 27,21 + 9,69}{1,3} - 7,39$$

Les principales caractéristiques sont :

$$E_{\text{HOMO}} = -0,356 \text{ u.a} = -9,69 \text{ eV}$$

$$E_{\text{LUMO}} = -0,154 \text{ u.a} = -4,19 \text{ eV}$$

$$E_g = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}} = 5,5 \text{ eV}$$

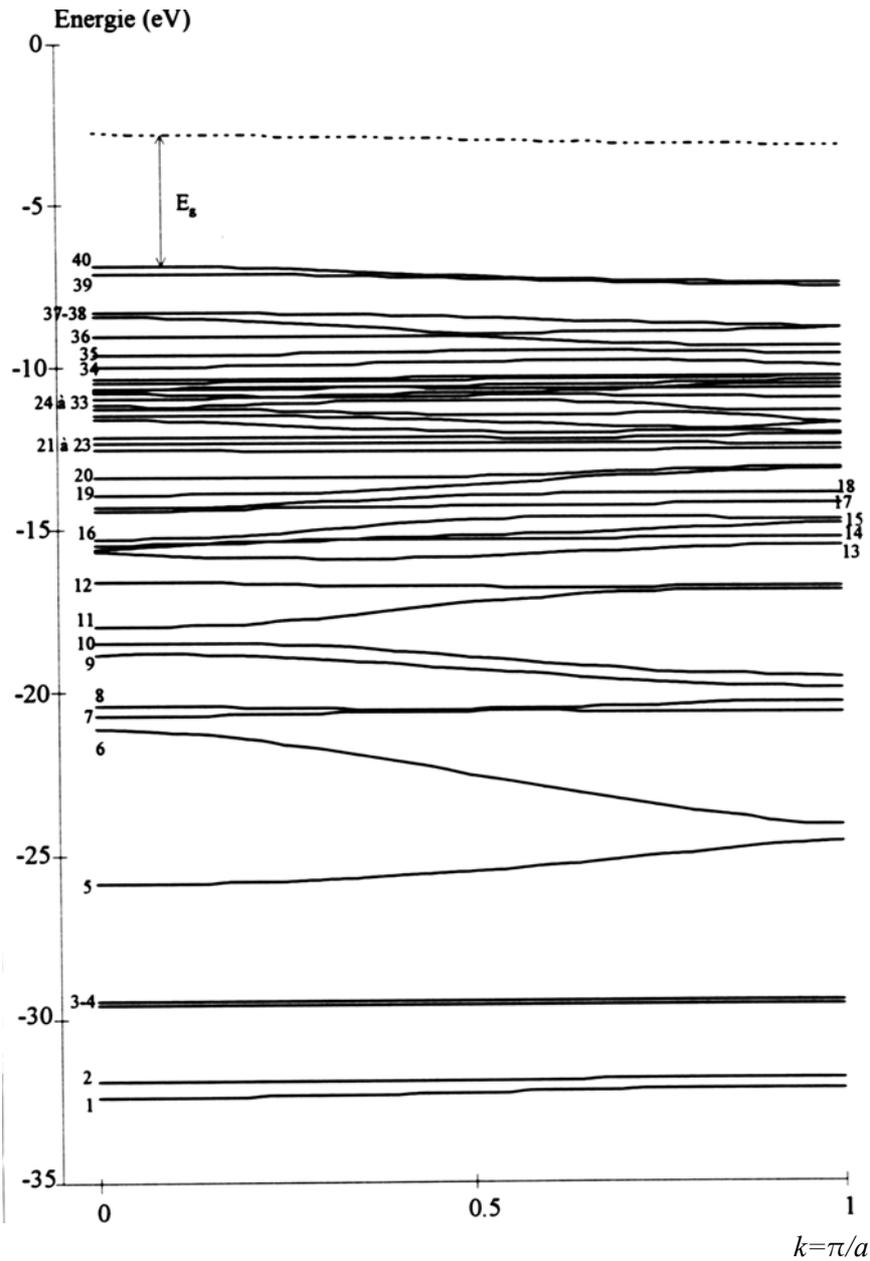


Figure I.6 : Structure de bandes dans la bande de valence du PMMA

Le fichier OUTVEH fournit les coefficients LCAO de la contribution de chaque orbitale atomique à la formation d'une bande donnée. Le nombre d'orbitales atomiques qui participent de manière significative à une bande donnée est déterminé par un seuil minimal de contribution fixé à la valeur 0,1 du coefficient, ce qui montre, compte tenu du principe de troncature précédemment énoncé, que le coefficient de l'orbitale dont la contribution est majoritaire, est toujours de l'ordre de 0,25. Le système est fortement hybridé. La figure I.7 donne le tableau d'attribution des principales orbitales pour chacune des 40 bandes.

Numéros de bandes	Energie (eV)	Attributions (correspondant aux contributions les plus importantes des orbitales atomiques)
1 - 4	[-31.9, -29.2]	2s : O ₍₅₎ et O ₍₆₎
5	-25.9	2s : C ₍₁₎ —C ₍₂₎ : squelette
6	-21.1	2s : (C ₍₁₎ —C ₍₄₎) ; (C ₍₁₎ —C ₍₃₎)
7 - 8	[-20.6, -20.1]	2s : (C ₍₁₎ —C ₍₃₎) ; C ₍₇₎
9 - 10	-18.7	2s : (C ₍₁₎ —C ₍₂₎) : squelette ; C ₍₁₎ —C ₍₃₎
11	-18.0	2s antiliant : C ₍₄₎ —O ₍₆₎ —C ₍₇₎
12	-16.5	2s antiliant : C ₍₄₎ = O ₍₅₎
13 - 15	[-15.9, -15.3]	2p : O ₍₆₎ (paires libres)
16 - 19	[-15.1, -13.9]	2p : O ₍₅₎ (paires libres)
20	-13.5	2p : (C ₍₇₎ —O ₍₆₎) ; 2p : (C ₍₃₎) ; 2p : (O ₍₅₎)
21	-12.6	C _{2p} —H _{1s} : (C ₍₇₎ —H ₃)
22 - 23	[-12.4, -12.2]	C _{2p} —H _{1s} : (C ₍₇₎ —H ₃) ; 2p : (O ₍₆₎ —C ₍₇₎ —H ₃)
24 - 25	[-12.0, -11.5]	C _{2p} —H _{1s} : C ₍₇₎ —H ₃ et C ₍₃₎ —H ₃
26	-11.32	2p : (C ₍₄₎ =O ₍₅₎) ; paires libres de O ₍₅₎
27	-11.27	C _{2p} —H _{1s} : (C ₍₃₎ —H ₃)
28	-11.0	2p : C ₍₂₎ —H ₂
29	-10.76	2p : O ₍₆₎ ; C _{2p} —H _{1s} : (C ₍₇₎ —H ₃)
30	-10.63	2p : O ₍₅₎ ; C _{2p} —H _{1s} : (C ₍₃₎ —H ₃)
31	-10.6	2p : O ₍₆₎ ; O ₍₅₎
32	10.4	2p : (O ₍₆₎ —C ₍₄₎)
33	10.3	C _{2p} —H _{1s} : (C ₍₇₎ —H ₃)
34 - 35	[-10.0, -9.69]	2p : (C ₍₁₎ —C ₍₃₎) antiliant ; paires libres de O ₍₅₎ et O ₍₆₎
36 - 37	[-9.1, -8.9]	2p : (C ₍₁₎ —C ₍₃₎) ; O ₍₆₎ ; O ₍₅₎
38	-8.4	2p : (C ₍₁₎ —C ₍₂₎)
39	-8.1	C _{2p} —H _{1s} : (C ₍₃₎ —H ₃)
40	-7.39	2p : (C ₍₁₎ —C ₍₂₎)

Figure I.7
Tableau
d'attribution des
bandes d'énergie

La VB DOS est calculée à partir de la structure de bandes E(k) de la figure (I.6) par l'opération de dérivation de l'expression (I.46). Le résultat est représenté figure (I.8).

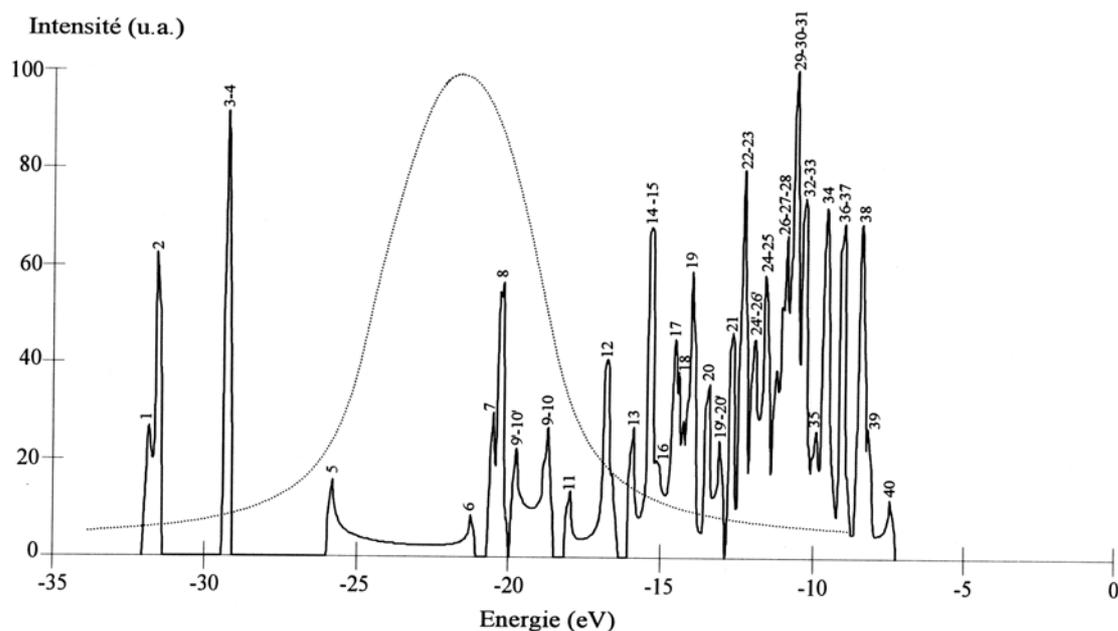


Figure 1.8 : Densité d'états dans la bande de valence (VB DOS) du PMMA.

Chaque bande est repérée par son numéro. (La courbe en pointillé représente la courbe de résonance plasmon, centrée à $-21,5$ eV, cf. chapitre V)

Les deux premiers pics apparaissent à $-31,5$ eV et $-29,3$ eV ; ils concernent les contributions des deux orbitales 2s des deux atomes d'oxygène présents par monomère ; ces deux bandes sont fortement localisées. Le groupe suivant de bandes qui s'étendent de -26 eV à -21 eV est en tout point semblable à celui relevé par Delhalle dans le polyéthylène [50]. Effectivement, les coefficients majoritaires dans cette partie de la densité d'états sont ceux des orbitales 2s des électrons de valence des atomes de carbone du squelette de polyéthylène. Toutefois, l'effet d'hybridation forte le long de la chaîne carbonée disperse énormément ces bandes. L'intervalle d'énergie suivant, entre -21 eV et -18 eV est relatif aux contributions des orbitales C_{2s} des groupements latéraux, alors que les contributions des atomes d'oxygène apparaissent dans les bandes 11 et 12 de -18 eV à $-16,5$ eV. Le groupe de bandes suivant, entre -16 eV et -14 eV est dominé par les orbitales O_{2p} issues des paires électroniques libres des oxygènes $O_{(5)}$ du groupe carbonyle et $O_{(6)}$ de la fonction ester, ces dernières étant toutefois légèrement plus liées que les premières. Aux énergies plus basses se produit un mélange d'orbitale O_{2p} et C_{2p} (cas de la bande 21 à $-12,6$ eV, de la bande intense localisée à $-10,5$ eV), ou C_{2p} et H_{1s} (principalement entre $-12,5$ et $10,0$ eV). Dans cet intervalle d'énergie on observe également une forte contribution des orbitales π du groupe carbonyle à $-11,3$ eV. Au dessous de -10 eV, se manifestent des contributions mélangées à base d'orbitales O_{2p} , C_{2p} , et H_{1s} . Enfin, la dernière bande occupée

(HOMO), correspondant au potentiel d'ionisation, à $-7,39$ eV, est dominée par les contributions des orbitales C_{2p} des atomes de carbone du squelette : $C_{(1)}$ et $C_{(2)}$.

UNE PREMIERE VUE D'ENSEMBLE DES CRISTAUX PHOTONIQUES

Ce chapitre est consacré à la compréhension, au moyen de modèles analytiques connus de l'optique et de l'électronique du solide, des phénomènes physiques et des concepts liés à la notion de cristal photonique. Sont exposés les points de vue des deux précurseurs, E. Yablonovitch et S. John. Partant d'objectifs de natures apparemment différentes constituant chacun un réel challenge par rapport aux lois classiques de la physique, leurs démarches empruntent des voies singulières, ouvrant ainsi des perspectives extrêmement riches en matière d'applications. On y suivra notamment avec intérêt l'analogie, et ses limites, entre électron et photon d'une part, et ses conséquences d'autre part à propos de la notion d'état localisé photonique, une réelle nouveauté pour la physique et l'optique en particulier.

La voie empruntée par Yablonovitch est centrée sur la technologie et la physique des lasers, et reste donc de nature très optique. Le but recherché consiste à violer les lois de l'émission d'Einstein en essayant de supprimer la part de l'émission spontanée dans un rayonnement, part considérée jusqu'alors comme inéluctable.

Celle suivie par John est davantage du type électronique du solide et prend en quelque sorte dans le domaine photonique la suite du chapitre I, en prolongeant le critère de Ioffe et Regel, comme la théorie d'Anderson des milieux désorganisés, grâce à la mise en œuvre de la théorie de Mie de la diffusion. Le challenge est double. Il consiste d'abord à montrer l'existence d'états photoniques localisés à courte distance ($\leq \lambda$), contrairement au critère de Rayleigh de la diffusion de la lumière. Ensuite, il essaie de prévoir les conditions d'ouverture d'une bande interdite photonique, alors que tout semble indiquer qu'elle est impossible.

Les méthodes d'étude utilisées dans ce chapitre ne présentent aucun caractère de nouveauté, contrairement aux calculs numériques exposés au chapitre III. Cependant, si la technicité de ces derniers permet d'aboutir à des résultats tangibles, elle ne permet pas d'avoir un aperçu satisfaisant des phénomènes physiques, contrairement aux approches plus classiques

qui suivent. Ces dernières fournissent en effet au moyen d'approximations, qui sont le lot du physicien ou de l'électronicien moyen, un ensemble de résultats directement accessibles au plan de l'interprétation d'une part et qui, par là même, guideront les choix des valeurs numériques que nous entrerons dans les programmes informatiques présentés au chapitre III.

I- D'OU VIENNENT LES CRISTAUX PHOTONIQUES ET POUR QUOI FAIRE ?

Considérée par certains comme une découverte capitale [51], analogue à celle de la fibre optique, ou du transistor, l'invention des cristaux photoniques peut n'apparaître pour d'autres que comme le prolongement à trois dimensions des propriétés des filtres interférentiels multicouches, qui constituent la restriction à une dimension des cristaux photoniques. Ces matériaux résultent des notions accumulées par deux chercheurs E. YABLONOVITCH et S. JOHN qui, travaillant initialement dans deux domaines distincts, ont abouti à la même conclusion pour résoudre leur problème. L'idée repose sur le fait qu'un arrangement soigneusement étudié d'objets métalliques ou diélectriques présente la propriété de disposer d'une bande interdite pour certaines régions du spectre de fréquence, celle des micro-ondes pour des objets métalliques, celle du domaine optique pour des objets diélectriques. Etant donné la nature périodique de l'arrangement, ces structures ont été dénommées « cristaux photoniques ». Par analogie avec les semi-conducteurs électroniques, toute la classe des dispositifs résultants est dite à « Bande Interdite Photonique » (BIP, en anglais PBP pour Photonic Band Gap ; par extension, on désignera par l'acronyme BIP tout dispositif à bande interdite photonique).

Dans quels buts ces nouvelles structures ont-elles été conçues ? Pour chacun des deux chercheurs précédemment cités, il s'agissait de remporter un challenge scientifique. E. Yablonoitch s'est attaqué à l'événement présenté comme fatal pour Einstein et constitué par la présence inéluctable de l'émission spontanée dans une émission induite (stimulée). S. John travaillant depuis longtemps dans la suite d'Anderson sur les phénomènes de diffusion dans les milieux à distribution aléatoire s'est attaché à traiter par cette voie celui de la lumière. En étudiant les conditions de similitude entre l'équation de Schrödinger applicable à l'électron, l'équation de propagation des champs électromagnétiques dérivant des équations de Maxwell, et l'équation de diffusion de la densité énergétique de ces champs, il a finalement pu montrer qu'une bande interdite dans un certain domaine d'énergie peut exister dans des milieux

diélectriques sans perte, alors que dans les matériaux diélectriques classiques également sans perte une telle éventualité ne peut se présenter.

Nous envisageons dans ce qui suit les contextes scientifiques de chacune de ces deux études, parce-qu'ils permettent de saisir l'ensemble des perspectives d'applications offertes aux systèmes et dispositifs à bande interdite photonique.

La plupart des articles qui traitent des BIPs fait remonter à 1987 « l'invention » des BIPs en citant les deux articles de référence de Yablonovitch [52] et John [53]. Cependant, des publications bien antérieures avaient solidement étayé la démarche de chacun d'eux [54,55]. Le point remarquable de ces papiers est de ne comporter chacun qu'une signature.

Depuis 1989, date à laquelle ces auteurs ont publié des articles formalisant avec davantage de recul et de maturité leur découverte [56,57], une quantité de travaux considérables dans des voies assez diverses s'est engagée avec des soutiens industriels.

En effet, John a clairement expliqué comment réaliser un « dopage » de ces cristaux photoniques, en plaçant des modes localisés dans la bande interdite [53], autorisant ainsi une longueur d'onde particulière à se propager, alors que celles du paquet dans lequel elle est contenue sont stoppées par la bande interdite.

II- COMMENT CA MARCHE, OU COMME QUOI YABLONOVITCH ET JOHN NE SONT PAS PARTIS DE RIEN

Nous allons traiter à une dimension le réseau périodique et montrer par une simple démonstration d'optique comment il est possible d'y interdire la propagation de certaines longueurs d'onde. Le calcul n'est pas évident ; il fait appel à la théorie matricielle développée par Florin Abélès dans les années 50-60 avec des développements en fonctions de Legendre et polynômes de Tchebitchev [58]. Les résultats numériques sont extraits des communications de l'auteur. Afin de ne pas entrer dans des difficultés des fonctions non analytiques précédemment citées [59], nous adopterons un raccourci, fruit du travail de Madeleine Rousseau [60]. La raison de l'existence des multicouches trouve sa racine dans l'impossibilité de réaliser physiquement une vraie couche anti-reflet. Pour cette raison et pour comprendre le cas du réseau périodique de couches, nous débuterons le raisonnement en traitant cet exemple.

II-1 La couche anti-reflet

Le sujet est abordé dans le cas simple de l'incidence normale pour ne pas compliquer le formalisme. Rappelons avant de débiter un résultat essentiel des lois de Fresnel : lors de la réflexion à une interface, le champ réfléchi est déphasé de π lors d'une traversée de l'interface en passant d'un milieu de bas indice vers un milieu de haut indice. Dans le cas contraire, il n'y a pas de déphasage à la réflexion. Dans le cas qui nous concerne, à ce stade, la relation d'ordre n_1 et n_2 n'est pas critique et le calcul qui sera mené dans l'hypothèse

$$1 < n_1 < n_2$$

peut être conduit avec $n_1 > n_2$. Traitons d'abord le cas général de l'interface Σ entre un milieu d'indice n_1 et un autre d'indice n_2 .

A l'interface Σ , l'orientation des vecteurs champs est représentée figure II-2 (à l'incidence normale les modes TE et TM sont confondus puisqu'il n'y a pas de plan d'incidence). Les milieux sont supposés diélectriques et non magnétiques. L'onde incidente est une onde plane monochromatique de longueur d'onde λ_0 dans le vide. Rappelons que dans cette hypothèse, pour un milieu d'indice n :

$$\left| \frac{\vec{E}}{\vec{H}} \right| = \frac{\omega \mu}{k} = \frac{1}{nc\epsilon_0}$$

avec μ qui est la perméabilité magnétique ; k le vecteur d'onde ; ϵ_0 la permittivité électrique du vide et ω la fréquence cyclique

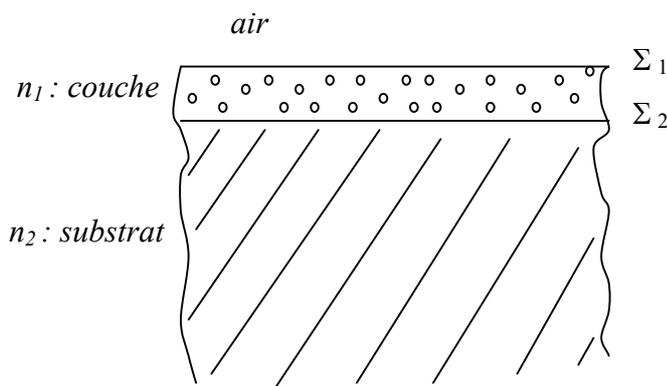


Figure II-1 : la monocouche anti-reflet

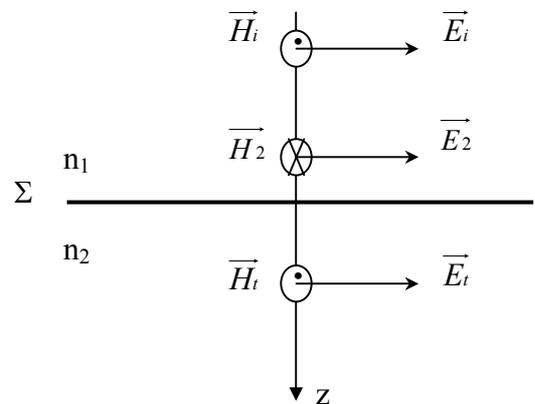


Figure II-2 : Orientation des vecteurs champs avec $n_1 < n_2$

Dans un milieu incident, les champs incident et réfléchi vérifient :

$$\frac{H_i}{E_i} = \frac{H_r}{E_r} = n_1 c \epsilon_0$$

et dans le second milieu

$$\frac{H_t}{E_t} = n_2 c \epsilon_0 \quad (\text{II-1})$$

L'indice t correspond à la partie transmise des champs. Les conditions de Maxwell aux interfaces impliquent la continuité de ces champs puisque ils sont parallèles à la surface Σ :

$$\left. \begin{array}{l} \text{(a)} \\ \text{(b)} \end{array} \right\} \begin{array}{l} E_t = E_i + E_r \\ H_t = H_i - H_r \end{array} \quad (\text{II-2})$$

\vec{E}_i est un champ qui progresse selon la direction oz normale à Σ . On le notera sous la forme :

$$E_i = A e^{-jk_0 n_1 z} \quad (\text{II-3-a})$$

Au contraire, E_r progresse dans le sens opposé ; on l'écrira sous la forme :

$$E_r = B e^{jk_0 n_1 z} \quad (\text{II-3-b})$$

Compte tenu de ces relations et de (II-1) :

$$\left\{ \begin{array}{l} H_i = n_1 c \epsilon_0 E_i = n_1 c \epsilon_0 A e^{-jk_0 n_1 z} \\ H_r = n_1 c \epsilon_0 E_r = n_1 c \epsilon_0 B e^{jk_0 n_1 z} \end{array} \right. \quad (\text{II-4})$$

Dans le milieu 1, les champs totaux sont par conséquent :

$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{E}_1 = \vec{E}_i + \vec{E}_r = [A e^{-jk_0 n_1 z} + B e^{jk_0 n_1 z}] \vec{e}_x \\ \vec{H}_1 = \vec{H}_i - \vec{H}_r = n_1 c \epsilon_0 [A e^{-jk_0 n_1 z} - B e^{jk_0 n_1 z}] \vec{e}_y \end{array} \right. \quad (\text{II-5})$$

• Appliquons ces résultats à la structure air / couche / substrat ($1 / n_1 / n_2$) et choisissons l'origine des z dans le plan de l'interface Σ_1 air-couche.

Compte tenu de (II-5), dans le milieu d'indice n_1 , en $z=0$,

$$\left\{ \begin{array}{l} E_1 = E_i + E_2 = A + B \quad \text{(a)} \\ H_1 = n_1 c \epsilon_0 [A - B] \quad \text{(b)} \end{array} \right. \quad (\text{II-6})$$

Le même système placé en $z=d$, l'épaisseur de la couche, donne :

$$\begin{cases} E_2 = Ae^{-jk_0 n_1 d} + Be^{jk_0 n_1 d} & (a) \\ H_2 = n_1 c \varepsilon_0 [Ae^{-jk_0 n_1 d} - Be^{jk_0 n_1 d}] & (b) \end{cases} \quad (\text{II-7})$$

La méthode du pivot de Gauss appliquée aux groupes de relations (II-6) et (II-7) permet d'éliminer A et B, et d'exprimer les champs E_2 et H_2 en fonction des champs E_1 et H_1 :

$$\begin{cases} E_2 = \frac{1}{2n_1 c \varepsilon_0} [(n_1 c \varepsilon_0 E_1 + H_1) e^{-jk_0 n_1 d} + (n_1 c \varepsilon_0 E_1 - H_1) e^{jk_0 n_1 d}] \\ H_2 = \frac{1}{2} [(n_1 c \varepsilon_0 E_1 + H_1) e^{-jk_0 n_1 d} - (n_1 c \varepsilon_0 E_1 - H_1) e^{jk_0 n_1 d}] \end{cases} \quad (\text{II-8})$$

Par introduction des formules d'Euler et en regroupant les termes en E_1 et H_1 , il vient :

$$\begin{cases} E_2 = E_1 \cos k_0 n_1 d - j \frac{H_1}{n_1 c \varepsilon_0} \sin k_0 n_1 d \\ H_2 = -jn_1 c \varepsilon_0 E_1 \sin k_0 n_1 d + H_1 \cos k_0 n_1 d \end{cases} \quad (\text{II-9})$$

Soit encore en écrivant de façon inverse E_1 et H_1 en fonction de E_2 et H_2 :

$$\begin{cases} E_1 = E_2 \cos k_0 n_1 d + \frac{j}{n_1 c \varepsilon_0} H_2 \sin k_0 n_1 d \\ H_1 = jn_1 c \varepsilon_0 E_2 \sin k_0 n_1 d + H_2 \cos k_0 n_1 d \end{cases} \quad (\text{II-10})$$

Soit sous forme matricielle :

$$\begin{pmatrix} E_1 \\ H_1 \end{pmatrix} = \mathbf{M}_1 \begin{pmatrix} E_2 \\ H_2 \end{pmatrix} \quad \text{avec } \mathbf{M}_1 = \begin{pmatrix} \cos k_0 n_1 d & \frac{j}{n_1 c \varepsilon_0} \sin k_0 n_1 d \\ jn_1 c \varepsilon_0 \sin k_0 n_1 d & \cos k_0 n_1 d \end{pmatrix}$$

Une caractéristique importante de la matrice M_1 est que son déterminant vaut 1, résultant du fait qu'il y a conservation de l'énergie entre la couche d'indice n_1 et de champs E_1 et H_1 avec la couche d'indice n_2 de champs E_2 et H_2 (M_1 est dite unimodulaire).

• Plaçons nous maintenant dans le vide à l'interface Σ_1 (air-couche). Le groupe de relations (II-2) s'écrit alors en indiquant par 0 l'air :

$$\begin{cases} E_{t1} = E_{i0} + E_{r0} = E_1 \\ H_{t1} = H_{i1} - H_{r1} = H_1 = c \varepsilon_0 (E_{i0} + E_{r0}) \text{ compte tenu de (II-1) dans l'air} \end{cases} \quad (\text{II-2}')$$

• Ecrivons maintenant les relations similaires à l'interface Σ_2 en nous plaçant dans le substrat d'indice n_2 . On supposera ce dernier d'épaisseur infinie, si bien qu'il n'existe pas de réflexion au fond du substrat. Dans ces conditions, il vient :

$$\begin{cases} E_{t2} = E_2 \\ H_{t2} = H_2 = n_2 c \varepsilon_0 E_{t2} \text{ d'après (II-1)} \end{cases} \quad (\text{II-2}'')$$

L'équation de continuité dans Σ_2 permet d'écrire $E_1 = E_2$, si bien qu'en cherchant à exprimer E_{i0} , le champ à la sortie, il vient en combinant (II-2') et (II-2'') :

$$E_2 = E_{t2} = E_1 = E_2 \cos k_0 n_1 d + \frac{j H_2}{n_1 c \varepsilon_0} \sin k_0 n_1 d \quad \text{en vertu de (II-10)}$$

$$\text{où } H_2 = n_2 c \varepsilon_0 E_2$$

Etant donné d'après (II-2') que $E_1 = E_{i0} + E_{r0}$, on tire :

$$E_{i0} + E_{r0} = E_1 = E_{i1} + E_{r1} = E_2 \left[\cos k_0 n_1 d + j \frac{n_2}{n_1} \sin k_0 n_1 d \right] \quad (\text{II-11a})$$

De façon identique avec le champ magnétique, on obtient :

$$H_1 = c \varepsilon_0 [E_{i0} - E_{r0}] = j n_1 c \varepsilon_0 E_2 \sin k_0 n_1 d + H_2 \cos k_0 n_1 d$$

soit en remplaçant H_2 par $n_2 c \varepsilon_0 E_2$:

$$c \varepsilon_0 (E_i - E_{r0}) = E_2 [j n_1 c \varepsilon_0 \sin k_0 n_1 d + n_2 c \varepsilon_0 \cos k_0 n_1 d] \quad (\text{II-11b})$$

Par addition de $c \varepsilon_0$ (II-11a) et (II-11b), on obtient E_{i0} en fonction de E_2 :

$$2c \varepsilon_0 E_i = [j n_1 c \varepsilon_0 \sin k_0 n_1 d + n_2 c \varepsilon_0 \cos k_0 n_1 d + c \varepsilon_0 \cos k_0 n_1 d + j c \varepsilon_0 \frac{n_2}{n_1} \sin k_0 n_1 d]. E_2$$

$$= \left[(1+n_2)c \varepsilon_0 \cos k_0 n_1 d + j c \varepsilon_0 \left(n_1 + \frac{n_2}{n_1} \right) \sin k_0 n_1 d \right] \cdot E_2$$

Le coefficient de *transmission* en amplitude t vaut alors :

$$t = \frac{E_2}{E_{i0}} = \frac{2n_1}{n_1(1+n_2)\cos k_0 n_1 d + j(n_1^2 + n_2)\sin k_0 n_1 d} \quad (\text{II-12})$$

Le coefficient de *réflexion* en amplitude r s'obtient en déterminant E_{r0} par différence de $c \varepsilon_0$ (II-11a) et (II-11b) en fonction de E_2 et en effectuant le rapport avec E_{i0} , qui élimine E_2 , il vient :

$$r = \frac{E_{r0}}{E_{i0}} = \frac{(1-n_2)\cos k_0 n_1 d + j\left(\frac{n_2}{n_1} - n_1\right)\sin k_0 n_1 d}{(1+n_2)\cos k_0 n_1 d + j\left(\frac{n_2}{n_1} + n_1\right)\sin k_0 n_1 d} \quad (\text{II-13})$$

Le facteur de transmission concerne les intensités ; il vaut $T = \frac{n_s}{n_o} t \cdot t^*$ si n_s et n_o sont respectivement les indices des milieux de sortie et d'entrée, soit : $T = n_2 t \cdot t^*$

$$T = \frac{4n_2}{(1+n_2)^2 + (n_1^2 - 1)\left[1 - \left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2\right]\sin^2 k_0 n_1 d} \quad (\text{II-14})$$

Le facteur de réflexion en intensité s'en déduit par la relation : $R = 1 - T$, soit :

$$R = \frac{(1-n_2)^2 + (n_1 - 1)\left[1 - \left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2\right]\sin^2 k_0 n_1 d}{(1+n_2)^2 + (n_1 - 1)\left[1 - \left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2\right]\sin^2 k_0 n_1 d} \quad (\text{II-15})$$

Pour obtenir une couche anti-reflet, il est nécessaire que T soit maximum. Cela impose que le dénominateur de son expression (II-14) soit minimum. Avec la relation d'ordre que l'on s'est imposée au départ sur les indices :

$$1 < n_1 < n_2$$

$$D = (1+n_2)^2 + (n_1^2 - 1)\left[1 - \left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2\right]\sin^2 k_0 n_1 d$$

Seul le terme $[1 - (\frac{n_2}{n_1})^2]$ est négatif et se retranche de $(1+n_2)^2$. Afin qu'il se retranche un maximum, son coefficient $\sin^2 k_0 n_1 d$ doit être maximum, ce qui impose :

$$\sin^2 k_0 n_1 d = 1$$

soit : $k_0 n_1 d = \frac{\pi}{2} \text{ (modulo } \pi \text{)}$

ou encore:
$$n_1 d = \frac{\lambda_0}{4} \text{ (modulo } \frac{\lambda_0}{2} \text{)} \quad \text{(II-16)}$$

On dit alors que la couche est quart-d'onde. Le facteur de transmission T prend dans ces conditions la forme :

$$T = \frac{4n_2 n_1^2}{n_1^2 (1+n_2)^2 + (n_1^2-1)(n_1^2-n_2^2)} = \frac{4n_2 n_1^2}{(n_1^2 + n_2)^2} \quad \text{(II-17)}$$

T est maximum pour $n_1^2 = n_2$, auquel cas il vaut $T = 1$

En résumé, la couche sera anti-reflet parfaite pour
$$\left\{ \begin{array}{l} n_1 = \sqrt{n_2} \\ n_1 d = \frac{\lambda_0}{4} \end{array} \right.$$

En prenant pour n_2 la valeur 1.6, une des valeurs maximales que l'on connaisse pour un diélectrique, on obtient : $n_1 = \sqrt{1.6} = 1.265$. Etant donné que l'on ne sait pas fabriquer non plus de diélectrique d'indice inférieur à 1.300, la couche anti-reflet n'existe pas.

Evaluons l'ordre de grandeur de l'épaisseur d fournie par (II-16) dans le domaine visible, soit $\lambda_0 = 0.5\mu\text{m}$ pour simplifier les calculs :

$$d = \frac{\lambda_0}{4n_1} = \frac{\lambda_0}{4 \times 1.265} = \frac{0.5}{5.06} \approx 0.1\mu\text{m}$$

Les couches nécessaires ont donc des épaisseurs de l'ordre de 100 nm, fixant ainsi l'ordre de grandeur de l'objet à placer sur le trajet de l'onde, même si la couche n'est pas un anti-reflet parfait.

II-2- Le miroir obtenu par un milieu périodique stratifié

De façon complémentaire à l'étude précédente, étudions la possibilité de stopper au contraire totalement la lumière. Dans un tel dispositif, étant donné que $T + R = 1$, cela signifie que le dispositif en question agit en tant que miroir.

La forme du dispositif résulte des remarques suivantes trop souvent oubliées, et cependant fondamentales, pour saisir comment l'idée de cette forme est apparue :

a- la valeur du facteur de réflexion de la structure précédemment étudiée avec $n_2 = 1.6$ et $n_1 = 1.3$ est avec une couche quart-d'onde : $R = 0.106$. Les facteurs de réflexion avec des couches diélectriques (avec des couches métalliques, c'est autre chose, mais il apparaît une absorption non négligeable, l'indice étant complexe) sont toujours très petits. D'où l'idée de cumuler les réflexions sur la partie transmise de l'onde. Une structure multicouche apparaît évidente dans ces conditions, où successivement sont réfléchies les ondes 1, 2, 3, 4, 5 etc et collectées en même temps. Une hypothèse dans le calcul suivant consiste à négliger les ondes à réflexions multiples telles que 2' (figure II-3).

Cette hypothèse est pleinement justifiée par la petite valeur du facteur de réflexion, et qu'un rayon tel que 2' en cumule 3. On ne travaillera par conséquent que sur les faisceaux directement réfléchis par les interfaces $\Sigma_1, \Sigma_2, \Sigma_3 \dots \Sigma_q$

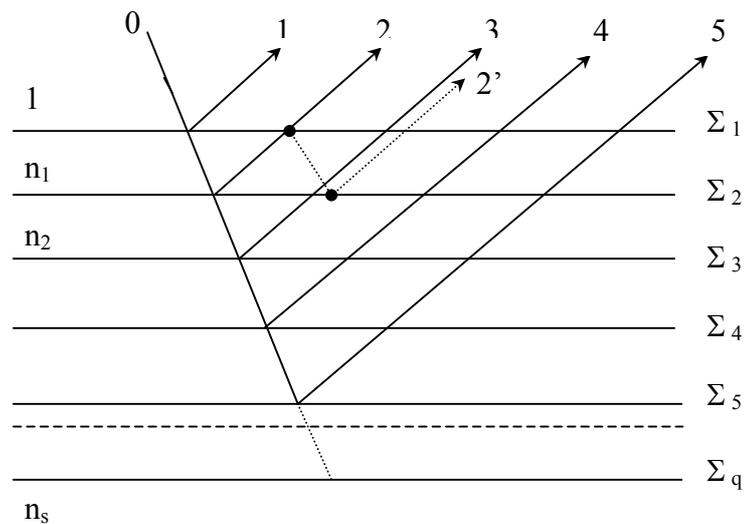


Figure II-3 : Structure multicouche à réflexions multiples faibles

b- Quelle relation d'ordre doivent vérifier les indices successivement rencontrés n_1 et n_2 par le faisceau incident, et quelle doit être l'épaisseur des couches ?

• Sachant que deux réflexions successives sont de natures différentes, pour qu'elles soient constructives afin de favoriser la réflexion, leur différence de marche étant :

$$\begin{pmatrix} E_1 \\ H_1 \end{pmatrix} \delta = 2nd + \frac{\lambda_0}{2}$$

n valant n_h ou n_b suivant la couche considérée, et $\frac{\lambda_0}{2}$ venant du déphasage de π de l'une des deux ondes, on devra avoir pour une interférence constructive :

$$\delta = \lambda_0 \quad (\text{modulo } \lambda_0)$$

soit :

$$2nd + \frac{\lambda_0}{2} = \lambda_0 \quad (\text{modulo } \lambda_0)$$

$$\boxed{nd = \frac{\lambda_0}{4} \quad (\text{modulo } \frac{\lambda_0}{2})} \quad (\text{II-18})$$

avec $n = n_h$ ou n_b ; les couches doivent être ici aussi quart-d'onde.

• Connaissant maintenant la structure du dispositif, nous pouvons entrer dans le détail du calcul. Pour passer de Σ_1 à Σ_3 (figure II-4), compte-tenu de la relation matricielle (II-10) qui permet de passer de Σ_1 à Σ_2 , on écrira :

$$\begin{pmatrix} E_2 \\ H_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos k_0 n_2 d & \frac{j}{n_2 c \epsilon_0} \sin k_0 n_2 d \\ j n_2 c \sin k_0 n_2 d & \cos k_0 n_2 d \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_3 \\ H_3 \end{pmatrix} = M_2 \begin{pmatrix} E_3 \\ H_3 \end{pmatrix}$$

et

$$\begin{pmatrix} E_1 \\ H_1 \end{pmatrix} = M_1 \cdot M_2 \begin{pmatrix} E_3 \\ H_3 \end{pmatrix} \quad \text{où } n_1 = n_h \quad \text{et } n_2 = n_b$$

Entre E_1 et H_1 (valeurs de E et H dans le plan $z=0$) et E_{2q+1} et H_{2q+1} (leurs valeurs dans le plan

$$\begin{pmatrix} E_1 \\ H_1 \end{pmatrix} = M_1 \cdot M_2 \cdot M_3 \cdot \dots \cdot M_{2q} \begin{pmatrix} E_{2q+1} \\ H_{2q+1} \end{pmatrix}$$

$z = d_1 + d_2 + \dots + d_{2q} = 2q \frac{\lambda_0}{4}$), existera la relation matricielle :

Soit :

$$\boxed{\begin{pmatrix} E_1 \\ H_1 \end{pmatrix} = M \begin{pmatrix} E_{2q+1} \\ H_{2q+1} \end{pmatrix} \quad \text{avec } M = \prod_{i=1}^{p=2q} M_i} \quad (\text{II-19})$$

Ecrivons de façon symbolique générale M sous la forme :

$$M = \begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{pmatrix} \quad (\text{II-20})$$

L'amplitude de sortie, donc transmise à la dernière interface $\Sigma_s = \Sigma_{2q+1}$, est toujours donnée par (II-2'') :

Le coefficient de transmission en amplitude t vaut alors :

$$\begin{cases} E_{p+1} = E_{tp} \\ H_{p+1} = H_{tp} = n_s c \varepsilon_0 E_{tp} \end{cases} \quad \begin{array}{l} n_s \text{ étant l'indice de la couche} \\ \text{de sortie } (n_h \text{ dans notre cas}) \end{array} \quad (\text{II-21})$$

Le coefficient de transmission en amplitude t vaut alors :

$$t = \frac{E_{p+1}}{E_{io}} = \frac{E_{tp}}{E_1} = \frac{c \varepsilon_0 (m_{11} + n_s c \varepsilon_0 m_{12}) - (m_{21} + n_s c \varepsilon_0 m_{22})}{c \varepsilon_0 (m_{11} + n_s c \varepsilon_0 m_{12}) + (m_{21} + n_s c \varepsilon_0 m_{22})} \quad (\text{II-22a})$$

et en réflexion :

$$r = \frac{E_{ro}}{E_{io}} = \left[\frac{1 - \left(\frac{n_h}{n_b}\right)^{2q} \frac{n_h^2}{n_o n_s}}{1 + \left(\frac{n_h}{n_b}\right)^{2q} \frac{n_h^2}{n_o n_s}} \right]^2 \frac{c \varepsilon_0 (m_{11} + n_s c \varepsilon_0 m_{12}) - (m_{21} + n_s c \varepsilon_0 m_{22})}{c \varepsilon_0 (m_{11} + n_s c \varepsilon_0 m_{12}) + (m_{21} + n_s c \varepsilon_0 m_{22})} \quad (\text{II-22b})$$

Le calcul est identique à celui mené pour la couche anti-reflet.

Quittons le domaine générique pour entrer dans notre cas précis où :

$$- \text{à } n_1 \text{ correspond } n_h \text{ et } d_1 = \frac{\lambda_0}{4} \quad \text{d'où :} \quad M_h = \begin{pmatrix} 0 & \frac{j}{n_h c \epsilon_0} \\ j n_h c \epsilon_0 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{II-23})$$

$$- \text{à } n_2 \text{ correspond } n_b \text{ et } d_2 = \frac{\lambda_0}{4} \quad \text{d'où :} \quad M_b = \begin{pmatrix} 0 & \frac{j}{n_b c \epsilon_0} \\ j n_b c \epsilon_0 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{II-24})$$

Alors, pour une paire de couches haut et bas indices, la matrice de l'élément constitué par cette paire vaut M_2 telle que :

$$M_e = M_h \cdot M_b = \begin{pmatrix} 0 & \frac{j}{n_h c \epsilon_0} \\ j n_h c \epsilon_0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & \frac{j}{n_b c \epsilon_0} \\ j n_b c \epsilon_0 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{n_b}{n_h} & 0 \\ 0 & -\frac{n_h}{n_b} \end{pmatrix}$$

puisque l'on compose du rang le plus élevé vers 0, et qu'en sortie la dernière paire se termine par une couche de bas indice (la dernière couche, de haut indice, n'est pas appariée). Pour $2q=p$ couches, soit q paires de couches, mettant en jeu q matrices de type M_e , la matrice de passage sera:

$$M_{2q} = \begin{pmatrix} \left(-\frac{n_b}{n_h}\right)^q & 0 \\ 0 & \left(-\frac{n_h}{n_b}\right)^q \end{pmatrix} \quad (\text{II-25})$$

Etant donné que la dernière couche est non appariée et que son indice est n_h , la matrice totale reliant E_{2q+1} et H_{2q+1} avec E_1 et H_1 vaut :

$$M_{2q+1} = M_{2q} \times M_h = \begin{pmatrix} 0 & \frac{j}{n_h c \epsilon_0} \left(-\frac{n_b}{n_h}\right)^q \\ \left(-\frac{n_b}{n_h}\right)^q & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{II-26})$$

Si l'air est le milieu constituant la sortie, on trouve par un calcul analogue à celui effectué pour la

couche anti-reflet :

$$r_{2q+1} = \frac{\left(-\frac{n_b}{n_h}\right)^q \frac{1}{n_h} - \left(-\frac{n_b}{n_h}\right)^q n_h}{\left(-\frac{n_b}{n_h}\right)^q \frac{1}{n_h} + \left(-\frac{n_b}{n_h}\right)^q n_h}$$

soit pour le facteur de réflexion en amplitude :

$$R_{2q+1} = \left[\frac{1 - \left(\frac{n_b}{n_h}\right)^{2q} n_h^2}{1 + \left(\frac{n_b}{n_h}\right)^{2q} n_h^2} \right]^2 \quad (\text{II-27})$$

Le système ne présentant pas d'absorption, $T + R = 1$. Dans ce cas, où au delà de Σ_s se trouve un milieu d'indice n_s , il n'y a rien à changer.

Dans le raisonnement jusqu'à (II-26), seule la substitution change au niveau de (II-21) où n_s reste à la place de 1. De la même faon, si à l'entrée se trouve un milieu n_o à la place de l'air, dans (II-2') la seconde équation est remplacée par :

$$H_{t1} = H_{i1} - H_{r1} = H_1 = n_o c \epsilon_0 (E_{i0} - E_{r0})$$

Dans ces conditions :

$$r_{2q+1} = \frac{n_o n_s \left(-\frac{n_b}{n_h}\right)^q \frac{1}{n_h} - \left(-\frac{n_b}{n_h}\right)^q n_h}{n_o n_s \left(-\frac{n_b}{n_h}\right)^q \frac{1}{n_h} + \left(-\frac{n_b}{n_h}\right)^q n_h}$$

et

$$R_{2q+1} = \left[\frac{1 - \left(\frac{n_b}{n_h}\right)^{2q} \frac{n_h^2}{n_o n_s}}{1 + \left(\frac{n_b}{n_h}\right)^{2q} \frac{n_h^2}{n_o n_s}} \right]^2 \quad (\text{II-28})$$

Prenons comme exemple une entrée par l'air, $n_o = 1$ et un milieu de bas indice constitué par du fluorure de zinc d'indice 2,3 et on travaillera en dehors de ses zones d'absorption. On prendra en sortie un substrat de verre d'indice $n_s = 1,52$, et le dispositif contiendra 11 couches. Le tableau ci-dessous donne les valeurs respectives de R et T suivant le rang de la couche.

r	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
T	0.693	0.619	0.340	0.289	0.318	0.116	0.052	0.043	0.019	0.015	0.0069
R	0.307	0.381	0.660	0.711	0.862	0.884	0.947	0.956	0.980	0.984	0.9931

Le résultat numérique prouve qu'effectivement au bout de 11 couches, plus de 99% de la lumière est réfléchi ; l'empilement de couches constitue un miroir. Tous les dispositifs BIP fonctionnent sur le principe de couches quart-d'onde.

Maintenant, il faut bien prendre conscience des limites du calcul précédent qui néglige les réflexions multiples. Ce sont elles qui permettent de faire entrevoir par leur effet constructif l'existence d'autres ondes qui peuvent, pour certaines longueurs d'ondes, annihiler l'effet réfléchissant ou au contraire le renforcer. En le renforçant, elles vont créer une bande interdite à la transmission, qui à la limite peut être infinie si tout est constructif dans ce sens. Au contraire, si l'effet est destructif à la réflexion, elles permettront de transmettre un certain domaine de fréquences.

Seul le type de calcul numérique présenté dans le chapitre III permet de s'extraire de l'enchevêtrement des combinaisons possibles de rayons réfléchis et transmis. On comprend dès lors pourquoi à la limite, chaque objet réfléchissant, lorsque la lumière est en 3D, peut-être considéré comme un centre diffusant dans toutes les directions de l'espace, et que S. John ait pu aborder le sujet par le modèle de la diffusion de Mie.

III- LA DEMARCHE DE YABLONOVITCH OU COMMENT CONTOURNER LA FATALITE DE LA PRESENCE DE L'EMISSION SPONTANEE

Il est intéressant d'analyser la façon dont ce chercheur a abouti à la notion de cristal photonique afin d'envisager le large champ qu'elle ouvre dans le domaine des lasers.

III-1- Quelques rapides rappels sur la théorie d'Einstein de l'émission

Lors de l'émission de la lumière par la matière, trois phénomènes concurrentiels entrent en jeu et déterminent la quantité de lumière émise. Afin d'aller au plus court, nous raisonnerons sur un modèle simple à deux niveaux d'énergie E_2 et E_1 avec $E_2 > E_1$.

• Le premier phénomène est représenté par *l'absorption*. Sous l'effet d'un rayonnement extérieur de densité spectrale d'énergie $\rho(\nu)$ à la fréquence $\nu = \frac{E_2 - E_1}{h}$, le nombre de transitions entre l'état 1 et l'état 2 est :

$$dn_{12} = B_{12} n_1 \rho(\nu) dt \quad (\text{II-29})$$

avec n_1 : densité d'état à l'état 1 ; B_{12} : coefficient d'absorption de l'état 1 à l'état 2 .

C'est le rayonnement externe qui déclenche l'absorption ; il y a donc une relation de phase (cohérence) entre ce rayonnement externe et l'absorption

• Le second processus est *l'émission spontanée* de la matière. Les électrons placés sur le niveau E_2 ont une durée de vie qui suit pour un gaz la statistique de Boltzmann, si bien que suivant le nombre d'états elle est variable et que même à l'équilibre, il n'existe d'un atome à l'autre aucune relation de phase lorsqu'un électron chute de E_2 vers E_1 .

Le phénomène est totalement aléatoire à la fois dans le temps et dans l'espace quant à la direction de l'émission. On écrit alors simplement la proportionnalité du nombre de changements d'états 2 vers 1 avec la densité d'états n_2 au niveau 2 :

$$dn_{21s} = A_{21} n_2 dt \quad (\text{II-30})$$

A_{21} est le coefficient d'émission spontanée de l'état 2 vers l'état 1.

• Le troisième effet est *l'émission induite* (dite également *stimulée*). Elle résulte, comme l'absorption dont elle est l'image inversée, de l'effet d'un rayonnement externe agissant cette fois sur le niveau E_2 , et entraînant la transition 2 vers 1. Comme pour l'absorption, on décrit l'effet comme proportionnel à $\rho(\nu)$ et à la densité d'états du niveau concerné, n_2 dans ce cas,

soit :
$$dn_{21i} = B_{21} n_2 \rho(\nu) dt \quad (\text{II-31})$$

A la différence de l'émission spontanée, il y a relation de phase, donc cohérence, comme pour l'absorption, entre les photons émis et les photons incidents. Cet effet peut être vu comme

amplificateur du rayonnement excitateur à la fréquence ν . En l'absence de tout autre effet extérieur, l'équilibre qui maintient statistiquement constant le nombre d'états n_1 permet d'écrire :

$$dn_{12} = dn_{21s} + dn_{21i}$$

$$B_{12} n_1 \rho(\nu) = A_{21} n_2 + B_{21} n_2 \rho(\nu)$$

$$B_{12} n_1 \rho(\nu) = [A_{21} + B_{21} \rho(\nu)] n_2$$

Soit :

$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{B_{12} \rho(\nu)}{A_{21} + B_{21} \rho(\nu)}$$

Or la statistique de Boltzmann qui règle les densités d'états dit que sans dégénérescence :

$$\frac{n_2}{n_1} = e^{-h\nu/kT} \quad \text{d'où} \quad \frac{B_{12} \rho(\nu)}{A_{21} + B_{21} \rho(\nu)} = e^{-h\nu/kT} \quad (\text{II-32})$$

D'autre part, la loi de Planck précise l'expression de $\rho(\nu)$:

$$\rho(\nu) = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1}, \quad \text{montrant que } \rho(\nu) \rightarrow \infty \text{ quand } T \rightarrow \infty$$

Dans ces conditions, le dénominateur du membre gauche de (II-32) est équivalent à $B_{21} \rho(\nu)$ puisque A_{21} reste fini, si bien que pour $T \rightarrow \infty$, (II-32) devient :

$$T \rightarrow \infty \quad \frac{B_{12} \rho(\nu)}{B_{21} \rho(\nu)} \sim e^{-h\nu/kT} \rightarrow 1$$

D'où il vient que $B_{21} = B_{12}$ (II-33)

Le coefficient d'émission induite est égal à celui de l'absorption. En substituant dans l'équation d'équilibre le coefficient d'absorption par celui de l'émission induite, il vient :

$$\rho(\nu) = \frac{A_{21}}{B_{21}} \frac{1}{\frac{n_2}{n_1} - 1}$$

si bien que compte tenu de la relation de Planck, il résulte :

$$\frac{A_{21}}{B_{21}} = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} = \frac{8\pi h}{\lambda^3} \quad (\text{II-34})$$

Cette relation montre que le rapport de l'émission spontanée à l'émission induite varie comme ν^3 . Ainsi lorsqu'on passe des transitions optiques ($\lambda = \frac{c}{\nu} = 1\mu\text{m}$) aux transitions hertziennes ($\lambda = 1\text{m}$), la longueur d'onde est multipliée par 10^6 , augmentant dans un rapport de 10^{18} l'émission induite. Pour un laser qui travaille à partir de l'émission induite, il y a intérêt à se

trouver dans le domaine des longueurs d'onde les plus grandes possibles pour diminuer la proportion de l'émission spontanée.

III-2- La densité de modes d'un champ de radiation en espace libre

Plaçons nous dans l'espace réciproque de l'espace, celui donc des vecteurs d'onde \vec{k} , et désignons par a, b et c les dimensions de la cavité résonnante du laser. Les équations d'onde des modes stationnaires s'écrivent par exemple en : $\cos [2\pi vt - k_x x - k_y y - k_z z]$ où le vecteur d'onde \vec{k} vérifie :

$$k^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2$$

$$k_x = \frac{n_x}{a}\pi ; k_y = \frac{n_y}{b}\pi ; k_z = \frac{n_z}{c}\pi \quad \text{où } n_x, n_y \text{ et } n_z \text{ sont des entiers.}$$

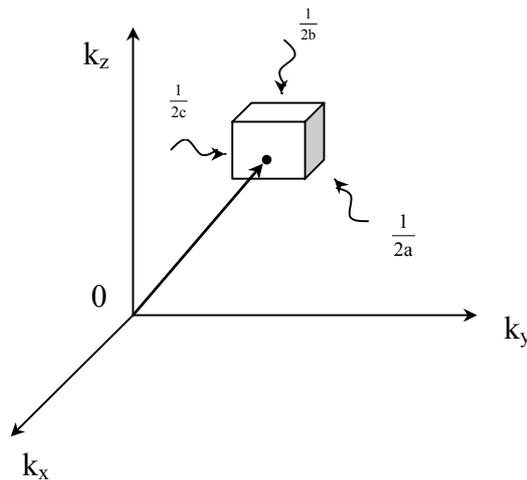


Figure II-5 : Représentation du volume élémentaire dans le réseau réciproque

Le volume élémentaire dans le réseau réciproque est déterminé par la boîte de côté $\frac{1}{2a}$, $\frac{1}{2b}$ et

$\frac{1}{2c}$ (figure II-5), soit $\frac{1}{8V}$ où V est le volume de la cavité laser.

Entre deux sphères de rayon k et (k + dk) se trouve le volume $4\pi k^2 dk$ représentant le nombre de modes par unité de volume, si bien que dans un volume V fini, différent de celui de la cavité, on dénombrera :

$$dn_{k,k+dk} = 4\pi k^2 V dk \quad \text{modes possibles}$$

Dans un espace libre où la relation de dispersion est $\omega=ck$, le nombre de modes possibles sera donné par :

$$dn_{k,k+dk} = 4 \pi V \frac{v^2}{c^3} dv$$

Et la densité de modes par :

$$D(v) = \frac{dn_{k,k+dk}}{dv} = 4 \pi V \frac{v^2}{c^3} \quad (\text{II-35})$$

III-3- Comment on en vient au cristal photonique pour favoriser l'émission laser

L'émission spontanée est, selon ce qu'il a été dit plus haut, inéluctable, et sa proportion par rapport à l'émission induite est donnée par la relation (II-34) affectée du terme $\frac{1}{\rho(v)}$. Ce rayonnement incohérent gêne l'émission induite en produisant un bruit qui fait d'ailleurs que naturellement l'émission induite est noyée dans la spontanée. On connaît les différents procédés d'amplification, suivant le type de cavité à gaz ou solide ; dans tous les cas se trouve une cavité de type Fabry-Pérot à l'intérieur de laquelle le mode choisi est sélectionné par la longueur de la cavité et la nature des deux dépôts multicouches servant de miroir. Si, pour le mode choisi il n'est pas possible d'éviter l'émission spontanée, peut-être est-il envisageable d'éliminer celle des modes non sélectionnés ?

La structure multicouche étudiée plus haut, constituée de couches quart-d'ondes alternées à haut et bas indice, peut-être vue comme une structure générant des bandes interdites séparées par des longueurs d'onde permises déterminées par la relation (II-18) soit :

$$\lambda_{op} = \frac{nd}{\frac{1}{4} + \frac{p}{2}} = \frac{4nd}{1+2p}$$

où p détermine en quelque part le rang d'un mode. Il pourrait être intéressant, en anticipant, d'essayer un dispositif semblable en 3 dimensions en imaginant qu'une bande interdite apparaîtra dans tout l'espace, c'est à dire indépendamment de la direction. Un système périodique en trois dimensions étant par définition un cristal, on aboutit à la notion de cristal à bande interdite photonique.

III-4- Cas d'un laser à semi-conducteur en optoélectronique intégrée, première notion d'état photonique localisé

Si une telle bande interdite photonique recouvre la queue de bande des états électroniques, qui se prêtent à des recombinaisons, d'au moins quelques kT , alors les recombinaisons électron-trou qui donnent lieu à des transitions radiatives seront sévèrement restreintes. De tels empêchements seront plus efficaces dans un guide diélectrique que métallique, parce-qu'en principe, tout au moins avec de bons diélectriques, il n'existe pas de perte. C'est pourquoi il est intéressant de créer des structures périodiques en 3 dimensions avec des matériaux diélectriques.

Le taux de recombinaison des paires électron-trou dans un semi-conducteur s'exprime comme un développement en série de la densité de porteurs injectés n :

$$\frac{dn}{dt} = - \left(\frac{n}{\tau} + Bn^2 + Cn^3 \right) \quad (\text{II-36})$$

où τ est la durée de vie de l'émission non radiative, Bn^2 est le taux de recombinaisons radiatives que l'on va chercher à modifier, et C est le taux de recombinaison à trois corps (type Auger). Dans (II-36), le semi-conducteur est supposé faiblement dopé, c'est à dire tel que $n \sim p$. Dans une hétérostructure AlGaAs/GaAs, obtenue par épitaxie, on peut atteindre une faible densité de défauts de telle sorte que τ peut être aussi petit que $2\mu\text{s}$, $B \sim 10^{-10} \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ et $C \sim 10^{-29} \text{cm}^{-6} \cdot \text{s}^{-1}$. A la concentration optimale d'injection $n = 2 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}$, l'efficacité interne quantique de recombinaison est 0.96, montrant que l'émission spontanée domine largement le processus de recombinaison à température ambiante. L'émission résultante est caractérisée par un spectre étroit à l'intérieur du bruit thermique kT en bordure de bande.

Au seuil de l'émission laser, l'émission spontanée constitue le flux majeur d'émission parasite. Maintenant, si les niveaux de transition concernés se trouvent dans la bande interdite électromagnétique, il n'y aura aucune émission, pas plus spontanée que stimulée. Dans un laser DFB (Distributive Feed Back), où existe une modulation périodique de l'indice selon l'axe d'émission pour justement créer une bande interdite électromagnétique, tout est calculé pour que néanmoins la structure lase au milieu de cette bande interdite. Essayons de comprendre pourquoi.

Afin d'aborder au mieux le sujet, considérons les modes entretenus à l'intérieur de la cavité laser. Celle-ci est constituée d'un résonateur de type Fabry-Pérot dont la fabrication classique résulte de l'étude des structures multicouches réfléchissantes menée précédemment.

Sur deux lames de verre sont déposées des couches minces quart-d'onde alternant haut et bas indice, et ces lames sont disposées face à face ainsi que le montre la figure II-6.

Pour être clair, le dessin de la figure II-6 surestime l'épaisseur des couches. L'épaisseur de la cavité, dans laquelle se produit l'émission induite déclenchée par le mode entretenu entre les deux miroirs, est de $\frac{\lambda}{2}$ entraînant un défaut dans l'empilement périodique des couches. D'une part, l'amplitude du champ du mode entretenu est plus grande, augmentant ainsi $\rho(v)$ dans (II-31), donc l'émission induite, alors que d'autre part la structure multicouche empêche les autres longueurs d'onde de se propager, coupant ainsi l'émission spontanée qu'elles produisent. Nous sommes bien arrivés à nos fins, tout au moins partiellement.

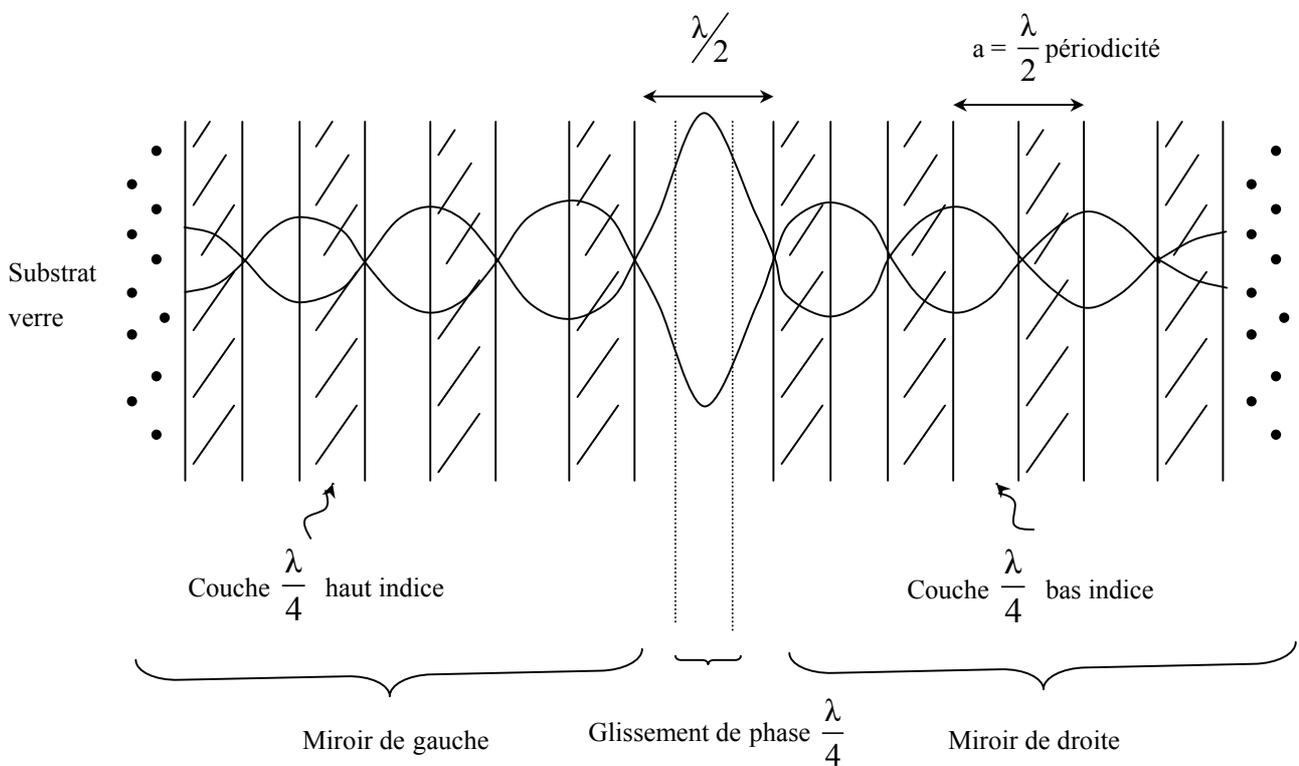


Figure II-6 : Résonateur Fabry-Pérot dont les miroirs face à face sont constitués d'alternance de couches quart-d'onde haut et bas indice. La cavité résonante d'épaisseur $\frac{\lambda}{2}$ crée un glissement de phase de $\frac{\lambda}{4}$ en rompant la périodicité de l'empilement des couches.

Amorçons maintenant une explication qui va nous rapprocher de l'angle sous lequel John a envisagé les cristaux photoniques, discuté dans le paragraphe suivant.

Le mode entreteu dans la cavité résonante peut être vu comme un état d'énergie lié, enlevé à la bande interdite électromagnétique entretenue par les deux multicouches, et localisé au niveau du défaut crée dans le réseau 1D de multicouches par la faute d'empilement de $\frac{\lambda}{4}$. Ce défaut crée donc en quelque sorte un dopage optique autorisant le mode entreteu à se développer.

Revenant maintenant au résultat obtenu, nous avons dit qu'il n'est que partiel parce-que l'émission induite favorisée par le dispositif n'autorise l'émission que le long de l'axe de la cavité laser, pas dans les deux directions orthogonales. Mais rien ne nous empêche d'imaginer selon ces deux directions ce que nous avons fait pour la première. Cela revient à considérer un cristal dans lequel un défaut est créé. C'est le principe d'un cristal photonique dans lequel un défaut astucieusement placé autorise une émission dans la bande interdite. La poursuite de la discussion dans l'espace à 3 dimensions conduit directement à un système cubique face centrée (cfc).

Il est maintenant possible d'estimer quantitativement la réduction de l'émission spontanée par un tel dispositif. L'expression (II-35) fournit la densité de modes à la fréquence ν . Si l'on tient compte des deux polarisations possibles pour un mode donné,

$$D(\nu) = \frac{8\pi V}{c^3} \nu^2$$

En supposant que la largeur de la bande d'émission spontanée est $\Delta\nu$, le facteur de réduction de l'émission spontanée dans la cavité sera :

$$\frac{\lambda^2 c}{8\pi V \Delta\nu}$$

Ce facteur peut être très petit en imaginant un volume V très grand devant λ^3 . Il suffit de multiplier le nombre de périodes du cristal photonique.

Envisageons maintenant la réalisation pratique d'un tel dispositif. La période est $\frac{\lambda}{2}$ et la dimension du motif au plus de $\frac{\lambda}{4}$. Pour une longueur d'onde de $0.5\mu\text{m}$, la taille du motif ne doit pas excéder $0.125\mu\text{m}$. Il existe, même avec les moyens technologiques de notre époque de réelles difficultés pour réaliser de telles structures. Cette remarque ajoutée à celle formulée à propos du rapport $\frac{A_{21}}{B_{21}}$ entre coefficients d'émission spontanée et induite, qui montre que ce rapport varie comme $\frac{1}{\lambda^3}$ (II-34), il est clair que la démonstration pratique des conclusions de Yablonovitch est plus simple à réaliser en ondes millimétriques que visibles. C'est pour cette raison que le premier

essai de fabrication de cristal photonique par cet auteur fut de type mécanique en perçant un substrat de plexiglass au moyen d'une machine programmable, obtenant un BIP à la longueur d'onde de 2cm, soit 14GHz [61,62]. Pour obtenir un réseau fcc, il perça à partir du même impact sur la surface, avec une période de $\frac{\lambda}{2}=1\text{cm}$. Les axes a une incidence de $35,26^\circ$ par rapport à la normale à la surface, et sont écartés entre eux de 120° en azimuth. Cette première réalisation a été dénommée « Yablonovite ». A cette fréquence, l'indice du plexiglass est de 3.6 !

IV- LA DEMARCHE DE JOHN : LES PROMESSES ET LES LIMITES DU PARALLELE ELECTRON - PHOTON [55,57]

IV-1- En quoi le cristal photonique crée une réelle nouveauté en physique

Au niveau microscopique, la matière ordinaire présente un comportement semblable aux ondes lumineuses. En effet, après tout, la conduction électronique dans un cristal solide peut être vue, ne serait ce que par la simple approche de Bloch, comme un effet d'interférences constructives entre différentes trajectoires électroniques à partir des centres diffuseurs, que sont les atomes dopeurs répartis au hasard dans un semi-conducteur. La nature ondulatoire des électrons est à la base de l'existence des bandes d'énergie permises et des bandes interdites. La présence de défauts dans le cristal entrave la trajectoire des électrons et diminue la conductivité par voie de conséquence. Dans ce cas, certaines fonctions d'onde électroniques sont localisées dans l'espace, ainsi que nous l'avons vu au chapitre I (paragraphe I-2-1) aboutissant aux conditions de Ioffe et Regel. Réciproquement, et en fait pour la même raison d'interférences constructives, le raisonnement d'Anderson (paragraphe I-2-2 du chapitre I) montre qu'il peut y avoir conduction électrique dans un milieu désordonné.

Pourquoi cette analogie ondulatoire entre photons et électrons ne pourrait pas donner lieu à des états localisés de la lumière dans un milieu désordonné comme un diélectrique ? P.W Anderson lui-même n'a réellement saisi que 27 ans après sa publication initiale les conséquences de ce parallèle [63,64]. Il faut effectivement bien percevoir les implications de cette approche. La localisation de la lumière se produit par l'effet d'interférences constructives déjà cité, mais elle peut être aussi le résultat de la diffusion cohérente à partir de multiples centres de diffusion. Le point de vue classique de l'électromagnétisme nous apprend que cette localisation s'effectue

sur une échelle de distance beaucoup plus grande que la longueur d'onde mise en jeu (critère de Rayleigh). *La localisation de la lumière, telle qu'elle serait envisagée par analogie avec celle des électrons, ne serait pas de même nature puisqu'elle devrait se réduire à la dimension de la longueur d'onde elle-même. Il s'agit donc d'un régime de transport des photons tout à fait nouveau, avec toutes les implications que cela représente, tant au plan théorique qu'au niveau des applications.* Un photon, notamment dans un diélectrique sans perte, représente en réel la situation théorique d'une simple excitation harmonique dans un milieu aléatoire. C'est strictement le contraire de l'électron qui est gêné dans ce milieu par le désordre que produisent les interactions électron-électron et électron-phonon notamment, amortissant ainsi l'excitation. Au plan pratique, les techniques optiques de haute résolution présentent la possibilité unique d'aller observer une transition localisée dans la matière, en apportant des indications précises sur la position, la direction de l'émission, et sa dépendance temporelle. Les dispositifs photoniques sont donc d'un grand intérêt pour étudier les phénomènes transitoires dans la matière.

IV-2- Comment l'analogie formelle entre équation de Schrödinger et équation d'Helmoltz semble indiquer que les états photoniques localisés ne peuvent pas exister dans les milieux naturels.

Rappelons pour la forme l'équation de Schrödinger telle qu'on peut l'appliquer à l'électron :

$$\boxed{\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right] \Psi(\vec{r}) = E \Psi(\vec{r})} \quad (\text{II-37})$$

et l'équation d'Helmoltz, ou équation de propagation résultant des équations de Maxwell par l'élimination d'un des deux champs en prenant le rotationnel du rotationnel:

$$-\nabla^2 \vec{E} + \nabla(\nabla \cdot \vec{E}) = \omega^2 \mu(\vec{r}) \epsilon(\vec{r}) \vec{E}(\vec{r}) \quad \text{en système MKSA}$$

Etant donné que par la suite au niveau de la simulation par les programmes de calcul informatisé, il est habituel de passer en système CGS, cette équation prend la forme suivante dans un milieu diélectrique non magnétique homogène :

$$\mu(\vec{r}) = \mu_0$$

$$\underline{\underline{\epsilon}}(\vec{r}) = \epsilon_0 \underline{\underline{\epsilon}}_r(\vec{r}) \quad \text{avec} \quad \mu_0 \epsilon_0 c^2 = 1, \quad \text{il vient :} \quad \underline{\underline{\mu}}(\vec{r}) \underline{\underline{\epsilon}}(\vec{r}) = \mu_0 \epsilon_0 \underline{\underline{\epsilon}}_r(\vec{r}) = \frac{\underline{\underline{\epsilon}}_r(\vec{r})}{c^2}$$

Pour la suite, l'écriture $\underline{\underline{\epsilon}}(\vec{r})$ remplacera systématiquement $\underline{\underline{\epsilon}}_r(\vec{r})$.

Dans ces conditions, l'équation de propagation prend la forme en CGS:

$$\boxed{-\vec{\nabla}^2 \vec{E} + \nabla(\vec{\nabla} \cdot \vec{E}) = \frac{\omega^2}{c^2} \underline{\underline{\epsilon}}(\vec{r}) \vec{E}} \quad (\text{II-38})$$

où la notation $\underline{\underline{\epsilon}}$ marque la nature tensorielle de rang 2, indiquant qu'en fait la permittivité électrique s'applique au vecteur \vec{E} dans l'espace \mathbb{R}^3 ; $\underline{\underline{\epsilon}}$ est une matrice carrée 3x3. En introduisant la susceptibilité électrique $\underline{\underline{\chi}}$ telle que :

$$\underline{\underline{\epsilon}}(\vec{r}) = 1 + \underline{\underline{\chi}}(\vec{r}) \quad (\text{II-39})$$

où $\underline{\underline{\chi}}(\vec{r})$ peut toujours se présenter sous la forme :

$$\underline{\underline{\chi}}(\vec{r}) = \underline{\underline{\bar{\chi}}} + \underline{\underline{\tilde{\chi}}}(\vec{r}) \quad (\text{II-40})$$

dans laquelle :

- $\underline{\underline{\bar{\chi}}}$ représente une valeur moyenne de $\underline{\underline{\chi}}$ constante, indépendant de \vec{r}
- $\underline{\underline{\tilde{\chi}}}(\vec{r})$ représente la partie variable de $\underline{\underline{\chi}}(\vec{r})$

L'équation (II-38) prend la forme :

$$\boxed{\left[-\vec{\nabla}^2 + \vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla} - \frac{\omega^2}{c^2} \underline{\underline{\tilde{\chi}}}(\vec{r}) \right] \vec{E}(\vec{r}) = \frac{\omega^2}{c^2} (1 + \underline{\underline{\bar{\chi}}}) \vec{E}(\vec{r})} \quad (\text{II-41a})$$

que l'on peut écrire également avec la permittivité :

$$\boxed{\left[-\vec{\nabla}^2 + \vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla} - \frac{\omega^2}{c^2} \underline{\underline{\tilde{\epsilon}}}(\vec{r}) \right] \vec{E}(\vec{r}) = \frac{\omega^2}{c^2} \underline{\underline{\bar{\epsilon}}} \vec{E}(\vec{r})} \quad (\text{II-41b})$$

Pour un matériau diélectrique sans perte, les éléments de la matrice de $\underline{\underline{\epsilon}}$ ou de $\underline{\underline{\chi}}$ sont réels et positifs, et $\underline{\underline{\tilde{\chi}}}$ est toujours en valeur absolue plus petit que $1 + \underline{\underline{\bar{\chi}}}$.

L'analogie entre l'équation de Schrödinger pour l'électron (II-37) et l'équation de propagation pour les champs électromagnétiques (II-41 a ou b) montre que :

a- le terme $\frac{\omega^2}{c^2}(1+\underline{\underline{\chi}}) = \frac{\omega^2}{c^2}\underline{\underline{\epsilon}}$ joue le rôle dans l'équation de propagation de la valeur propre de l'énergie dans l'équation de Schrödinger. Il est toujours positif, laissant ouverte la possibilité de trouver des états liés élémentaires de la lumière dans des puits de potentiels négatifs.

b- Le terme $-\frac{\omega^2}{c^2}\underline{\underline{\tilde{\chi}}}(\vec{r}) = -\frac{\omega^2}{c^2}\underline{\underline{\tilde{\epsilon}}}(\vec{r})$ est équivalent à $+V(x)$, le potentiel dans l'équation de Schrödinger. Variant comme ω^2 , il augmentera rapidement avec les fréquences du champ. Ces remarques ont des incidences capitales sur la question de l'existence hypothétique d'états liés pour la lumière, c'est-à-dire sur la possibilité de focaliser les photons.

Dans ce but, examinons rapidement le comportement aux limites effectué par John au moyen d'une étude de la diffusion dans un milieu fortement désordonné.

- Vers les basses énergies la localisation de l'électron est renforcée par rapport aux énergies plus élevées. Au contraire pour le photon la possibilité de localisation diminue puisque la profondeur des puits de potentiel diminue elle aussi, variant en ω^2 .
- Vers les hautes énergies, donc ω grand et λ petit, l'approximation géométrique par les rayons (équation de l'Eikonale) devient meilleure, et l'aspect diffractif, pouvant induire par cohérence des états localisés, perd de son importance.

Ainsi dans les deux cas limites des hautes et des basses énergies, donc des petites et grandes longueurs d'onde, l'existence d'états localisés du photon n'est pas envisageable. Entre ces deux limites, on ne dispose pour une discussion physique, que des relations entre $\underline{\underline{\tilde{\chi}}}$ et $\underline{\underline{\chi}}$.

En général, il est difficile d'imaginer que $\underline{\underline{\tilde{\chi}}}$ soit en amplitude plus grand que $\underline{\underline{\chi}}$; dans les milieux réels naturels il en est rigoureusement ainsi. Par conséquent, à fortiori, l'analogie de l'énergie : $\frac{\omega^2}{c^2}(1+\underline{\underline{\chi}})$ sera toujours plus grand que le potentiel en valeur absolue : $\frac{\omega^2}{c^2}\underline{\underline{\tilde{\chi}}}(\vec{r})$. Il n'est donc pas envisageable de localiser le photon, donc la lumière, dans un milieu naturel. La figure II-7 illustre la situation.

De cette dernière figure, on déduit le déficit à relever, trouver un matériau dont $\tilde{\chi}$ soit négatif avec une amplitude plus grande que $1+\bar{\chi}$, tout au moins à la fréquence choisie.

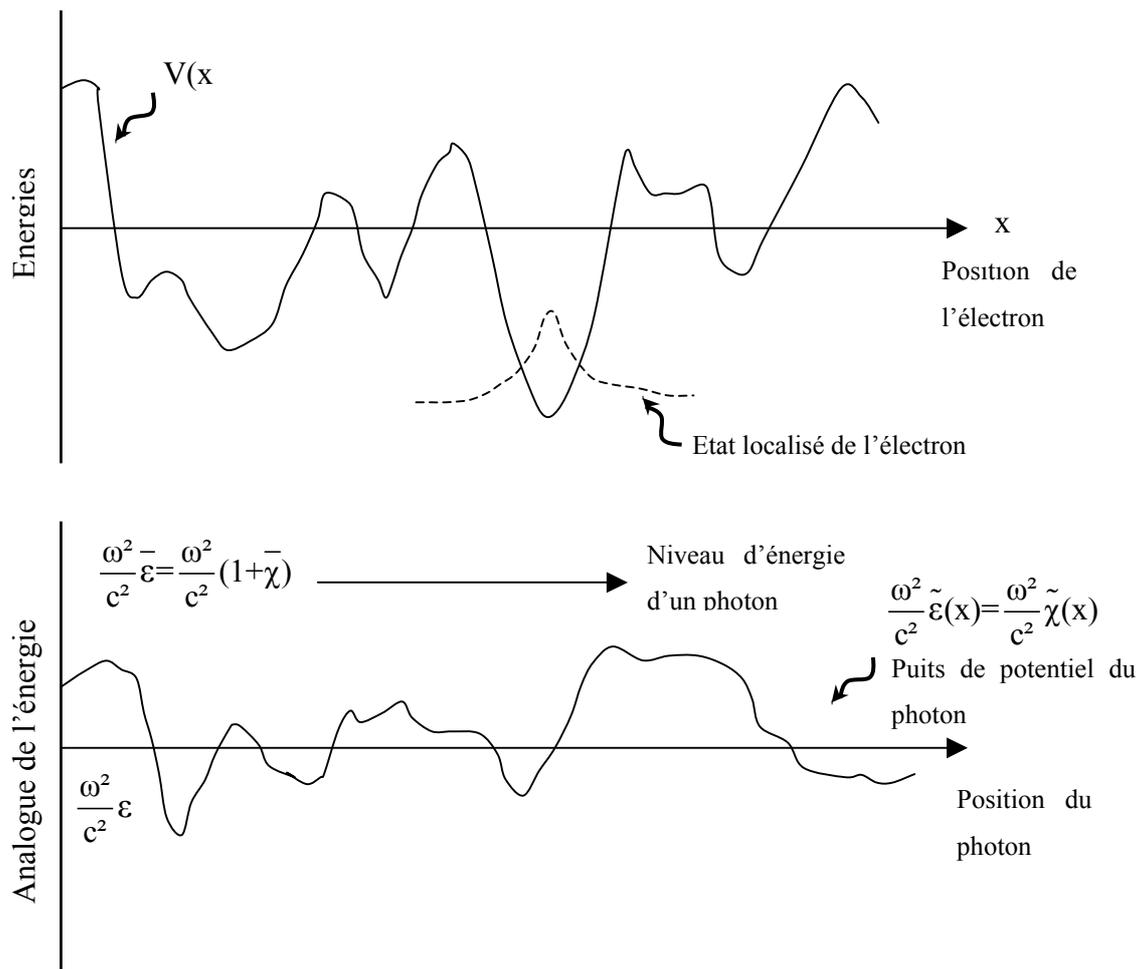


Figure II-7 : Impossibilité d'existence dans les milieux naturels d'états photoniques localisés :

l'analogie de l'énergie pour le photon : $\frac{\omega^2}{c^2} (1 + \bar{\chi})$ est toujours dans un milieu naturel au dessus

de l'analogie du puits de potentiel $\frac{\omega^2}{c^2} \tilde{\chi}$, puisque si $\tilde{\chi}$ peut être négatif, sa valeur absolue

n'excède jamais $(1 + \bar{\chi})$

IV-3- Conditions de localisation de la lumière dans un milieu constitué d'une distribution aléatoire de centres diffusants

IV-3-1- Les résultats de JOHN

L'étude menée par John est assez comparable à celle d'Anderson à propos des électrons évoquée au chapitre I, et dont elle prend en quelque sorte la suite. Elle repose pour une bonne part sur la théorie de Mie de la diffusion transposée au cas d'objets diélectriques. Nous n'allons donner que les principaux résultats sans entrer dans les détails de modélisations sophistiquées. Introduisons dans un premier temps les paramètres essentiels :

a : rayon de la sphère diélectrique diffusante de permittivité électrique ϵ_a

ϵ_b : permittivité électrique du substrat

R : distance à laquelle est calculée l'intensité diffractée

λ : longueur d'onde du champ électromagnétique

d : dimension de l'espace d'analyse

b : longueur de diffusion élastique ou libre parcours moyen

Deux cas sont à distinguer suivant la relation d'ordre entre a et λ :

- **1- $\lambda \gg a$**

L'intensité diffractée se présente sous la forme :

$$I_{\text{diff}} = f(\epsilon_a, \epsilon_b) \frac{a^{2d}}{R^{d-1} \lambda^{d+1}}$$

La dépendance en $\frac{1}{\lambda^{d+1}}$ permet de comprendre que les modes rayonnés ont un caractère plutôt étendu. Lorsque le milieu devient dense, b est proportionnel à λ^{d+1} . On se trouve dans la situation d'une généralisation de la théorie de Rayleigh. En dimension 1 et 2, la localisation est possible, mais pas en dimension 3 (problème de surchappement des zones de localisation pour chaque dimension).

- **2- $\lambda < a$**

Dans ce cas, la section efficace de diffusion vaut $\sigma = \pi a^2$, puisqu'on se situe dans le cadre de l'approximation géométrique. Pour un milieu dense, il est utile d'introduire la notion de longueur de corrélation, qui est la distance sur laquelle la permittivité ne varie pas sensiblement. Dans notre cas, ce sera a bien évidemment. Le point essentiel est alors l'ordre de grandeur de la longueur de diffusion élastique (ou libre parcours moyen du photon entre 2 collisions élastiques).

- $b \gg \lambda$, les fluctuations de l'intensité ne sont pas issues d'effets interférentiels.

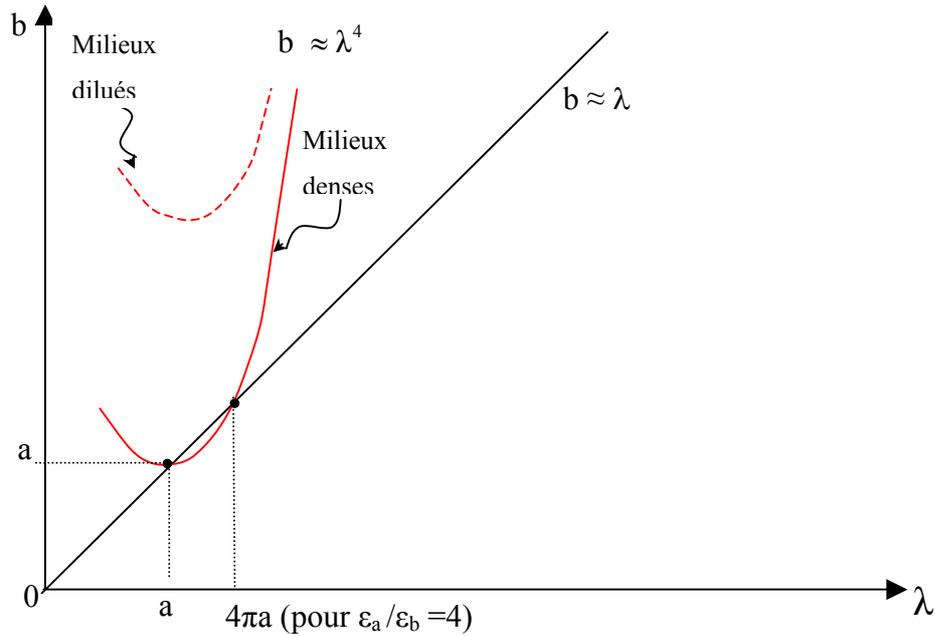


Figure II-8 : Comportement du libre parcours moyen b en fonction de λ , autour de la longueur de corrélation a et aux limites $\lambda \rightarrow \infty$ et $\lambda \rightarrow 0$. Pour un désordre dense, on voit apparaître un domaine relativement étroit pour lequel la localisation est possible ($b < \lambda$), mais reste faible. Pour les milieux désordonnés, mais dilués, la situation de localisation n'est pas possible. Pour $\lambda = 4\pi a$ et $\epsilon_a/\epsilon_b = 4$, on se trouve à la condition de Ioffe et Regel.

- $b \rightarrow \frac{\lambda}{2\pi}$, ce qui reproduit les conditions de Ioffe et Regel vues à propos des électrons au chapitre I (relation I.1c).

On sait que dans ce cas des effets constructifs entre centres diffusants peuvent amener à des cas de formation d'interférences constructives, donc de localisation de la lumière. Or comme on a vu que précédemment pour les petites valeurs de λ , comme pour les grandes, il ne pouvait pas y avoir de localisation, c'est que autour de $a = \frac{\lambda}{2\pi}$ il doit exister un petit domaine de valeurs de a qui localise la lumière. Plus rigoureusement, on peut penser que l'augmentation de n , c'est à dire la densification du milieu, favorise la localisation des photons. Les calculs de John de la référence [55] montrent que dans l'espace \mathbb{R}^3 ($d=3$) où b

varie en λ^4 , autour de $\lambda = a$ et $\lambda = 4\pi a$, une forme de localisation de la lumière existe (figure II-8), puisque le libre parcours moyen b peut y être plus petit que la longueur d'onde λ .

IV-3-2- Interprétation physique : rôle des milieux denses en centres de diffusion

Essayons de comprendre physiquement les raisons de l'existence du petit domaine de longueurs d'onde pour lequel b serait plus petit que λ .

Pour simplifier, considérons un milieu constitué de petites sphères diffusantes de rayon a et de permittivité $\epsilon_a = 4 \epsilon_b$ où ϵ_b représente la permittivité du substrat dans lequel les sphères sont plongées. Plaçons nous alors dans les conditions de la première résonance de Mie, soit pour :

$$\frac{\omega}{c} 2a \simeq 1 \quad \text{ou encore: } 4\pi a \simeq \lambda \quad (\text{II.42})$$

La section efficace croît alors jusqu'à la valeur

$$\sigma = 6\pi a^2 \quad (\text{II.43})$$

Or, classiquement, dans un milieu dilué, le libre parcours moyen b et la section efficace sont liés par la relation :

$$n\sigma b = 1 \quad (\text{II.44})$$

si n représente la concentration volumique en sphères diffusantes.

Afin d'effectuer un passage aux limites dans les milieux denses, introduisons maintenant le facteur de remplissage f comme étant statistiquement le volume occupé par les sphères dans l'unité de volume, soit :

$$f = n \frac{4}{3} \pi a^3 \quad (\text{II.45})$$

Dans ces conditions, exprimons b en fonction de f :

$$b = \frac{1}{n\sigma} \quad \text{avec: } n = \frac{3f}{4\pi a^3} \quad \text{et: } \sigma = 6\pi a^2$$

$$\Rightarrow \quad b = \frac{2a}{9f} \quad (\text{II.46})$$

Pour $f=1/9$, (II.46) donne : $b=2a$, et compte tenu de (II.42) où $a \simeq \frac{\lambda}{4\pi}$, on en déduit : $2\pi b \simeq \lambda$.

On se trouve exactement dans les conditions de Ioffe et Regel d'états localisés. Autrement dit, il faut se résoudre à considérer que la première résonance de Mie satisfait la condition de localisation.

Cette situation est difficile à admettre. En effet le principe même de la résonance de Mie est que, sans recouvrement des centres de diffusion, la section efficace vaut $6\pi a^2$, soit 6 fois la section géométrique, indiquant que chaque sphère perturbe le champ électromagnétique sur une distance beaucoup plus grande que sa propre dimension, ce qui tend normalement à délocaliser la lumière. En effet, lorsque la densité des sphères augmente, les centres diffusants qu'elles constituent tendent à être "optiquement connectés" induisant un accroissement du libre parcours moyen b , et non une diminution. On doit par conséquent admettre que pour certaines hautes concentrations en centres de diffusion, certains accords de phase, que la théorie de Mie ne prend pas en compte, interrompent l'effet de "connexion optique" et localisent la lumière.

IV-4- Condition d'ouverture d'une bande interdite photonique : la diffusion cohérente

La diffusion sans corrélation de centres indépendants, telle que décrite précédemment, est incapable de reproduire certains aspects de la diffusion tels que la diffraction de Bragg. Ces aspects singuliers apparaissent tous comme la conséquence de ce qui peut être considéré comme un théorème de la physique du solide : "*Des arrangements géométriques particuliers de centres identiques microscopiques de diffusion peuvent donner naissance à des effets résonants à grande échelle*". L'étude de tels phénomènes ne peut pas être abordée par des méthodes statistiques du type de celles mises en œuvre plus haut, parce qu'elles ne peuvent observer et traduire que des effets de moyenne.

Dans ce qui suit, nous allons décrire pour la lumière les conséquences de la présence dans un milieu désordonné de centres diffusants à forte densité de présence et respectant un ordre spatial à courte distance.

Considérons donc un milieu dont la constante diélectrique est constituée de deux termes, l'un constant $\bar{\epsilon}(\mathbf{r})$ et l'autre variable $\tilde{\epsilon}(\mathbf{r})$ ainsi que précédemment. Mais cette fois ci le terme variable se divise en deux parties :

$$\tilde{\epsilon}(\mathbf{r}) = \tilde{\epsilon}_p(\mathbf{r}) + \tilde{\epsilon}_a(\mathbf{r}) \quad (\text{II-47})$$

où :

- $\tilde{\varepsilon}_p(\mathbf{r})$ est un terme purement périodique se décomposant harmoniquement dans l'espace de Fourier sous la forme d'une série limitée faisant intervenir les vecteurs de la base réciproque \mathbf{G}_n sous la forme :

$$\tilde{\varepsilon}_p(\mathbf{r}) = \varepsilon_p \sum_n a_n e^{j\mathbf{G}_n \cdot \mathbf{r}} \quad (\text{II.48})$$

dans lequel on supposera qu'il existe un coefficient a_i parmi les a_n qui est majoritaire, et pour laquelle le vecteur réciproque associé \mathbf{G}_i vérifie la condition de Bragg, dont la forme écrite dans l'espace réciproque prend la forme :

$$2 \mathbf{k} \cdot \mathbf{G}_i = \|\mathbf{G}_i\|^2 \quad (\text{II.49})$$

ou encore : $k^2 = (\mathbf{k} + \mathbf{G}_i)^2$

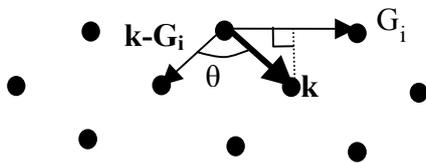


Figure II.9 : La condition de Bragg dans le réseau réciproque se traduit par le fait que l'extrémité du vecteur d'onde \mathbf{k} se projette au milieu du vecteur de la base réciproque \mathbf{G}_i .

- $\tilde{\varepsilon}_a(\mathbf{r})$ est un terme purement aléatoire traduisant l'effet du désordre dans le matériau. Ce second terme sera traité comme un terme de perturbation par rapport au terme périodique.

La condition de Bragg implique une sélection parmi les vecteurs d'onde, donc les photons. Cette sélection dépend bien entendu de la répartition dans l'espace des vecteurs \mathbf{G}_i , donc de la nature du réseau périodique en permittivité électrique, ou indice optique. Poursuivons pour simplifier, dans une première étape, en supposant le terme de perturbation aléatoire totalement nul : $\tilde{\varepsilon}_a(\mathbf{r})=0$, pour tout \mathbf{r} .

Par analogie avec les électrons, on dirait qu'on se situe dans le cadre de l'approximation suivant le modèle des électrons presque libres (NFE, Near Free Electrons) ; on dira donc ici être placé dans les conditions de l'approximation des photons presque libres (NFP). Comme pour les électrons, se présente la possibilité d'ouverture d'une bande interdite. La modélisation de la structure de bandes des semi conducteurs à partir des conditions de Bragg est un cas d'école de l'électronique du solide ; elle a été diffusée par un grand nombre d'auteurs, Kittel, Ziman, entre

autres [65,66]. On en trouvera une présentation résumée en annexe A dans un formalisme inspiré de l'école germanique [67], qui a le mérite d'être entièrement analytique et adapté à sa prolongation au cas des photons. Remarquons que cette possibilité d'ouverture d'une bande interdite échappe complètement à la condition de Ioffe et Regel évoquée dans le paragraphe précédent pour les centres de diffusion non corrélés. Il faut cependant être vigilant quant au parallèle entre électrons et photons. En effet, dans le cas de ces derniers, on peut parler d'un effet de dégénérescence puisque l'onde optique se présente en général dans deux états de polarisation différents. Dans le cas où le vecteur champ électrique est perpendiculaire au plan d'incidence, plan défini par les vecteurs \mathbf{k} et $(\mathbf{k}-\mathbf{G}_i)$, polarisation s en optique ou TE en électromagnétisme général, tout se passe comme pour l'onde scalaire affectée à l'électron. Mais pour la polarisation TM ou p en optique, où le vecteur champ électrique est dans le plan d'incidence, et incliné de θ par rapport au plan de réflexion, ce qui fait que θ est également l'angle entre \mathbf{k} et $(\mathbf{k}-\mathbf{G}_i)$, l'amplitude du champ réfléchi ne prend en compte que la composante dans le plan de réflexion, faisant intervenir le coefficient $\cos\theta$, qui se répercute dans l'équation de dispersion, donc dans la condition d'ouverture de la bande interdite. L'analogie du déterminant (A.35) pour la bande interdite électronique prend la forme suivante dans le cas photonique [68] :

$$\begin{vmatrix} \alpha(\mathbf{k}) & 0 & 1-f & f \\ 0 & \alpha(\mathbf{k}) & f & 1-f \\ 1-f & f & \alpha(\mathbf{k}-\mathbf{G}_i) & 0 \\ f & 1-f & 0 & \alpha(\mathbf{k}-\mathbf{G}_i) \end{vmatrix} = 0 \quad (\text{II.50})$$

où:

$$\alpha(\mathbf{k}) \equiv \frac{k^2 - \bar{\epsilon} \frac{\omega^2}{c^2}}{\epsilon_p a_i \frac{\omega^2}{c^2}} \quad f = \frac{1 - \cos\theta}{2}$$

pour le plan de Brillouin de rang i , associée au vecteur \mathbf{G}_i , soit la i ème famille de plans réticulaires.

De l'équation bicarrée résultante, il ressort quatre solutions possibles associées par paire :

- la paire similaire à la solution électronique correspondant à la partie scalaire de l'équation de propagation, donc associée à la polarisation s , ou TE :

$$\frac{\omega_{s2}}{c} = \frac{k}{\sqrt{\bar{\epsilon} - a_i \epsilon_p}} \quad \frac{\omega_{s1}}{c} = \frac{k}{\sqrt{\bar{\epsilon} + a_i \epsilon_p}} \quad (\text{II.51})$$

- la paire associée à la polarisation p , ou TM :

$$\frac{\omega_{p2}}{c} = \frac{k}{\sqrt{\bar{\epsilon} - a_i \epsilon_p \left| 1 - \frac{G_i^2}{2k^2} \right|}} \quad \frac{\omega_{p1}}{c} = \frac{k}{\sqrt{\bar{\epsilon} + a_i \epsilon_p \left| 1 - \frac{G_i^2}{2k^2} \right|}} \quad (\text{II.52})$$

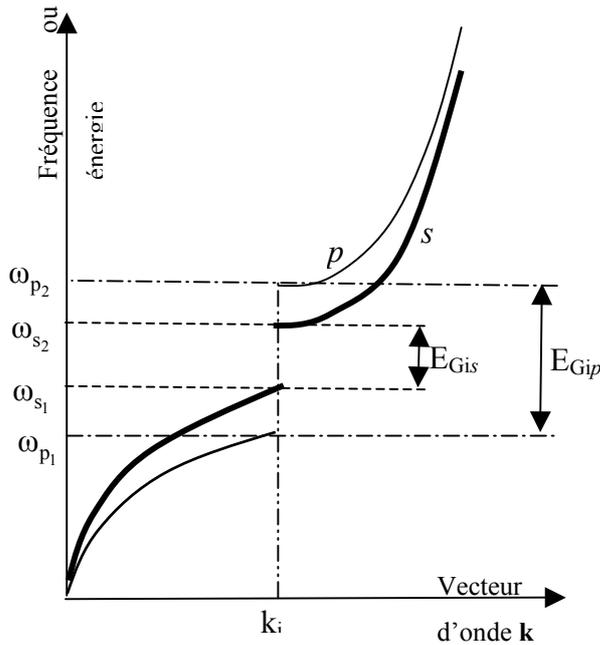


Figure II.10 : Représentation dans l'espace des vecteurs d'onde (espace réciproque) de la relation de dispersion, ou encore structure de bandes photoniques,

en polarisation s (trait épais)

en polarisation p (trait fin)

Le vecteur d'onde k_i , pour lequel se produit l'ouverture de la bande interdite, est celui qui vérifie la condition de Bragg (II.49).

Deux bandes interdites apparaissent :

E_{Gis} relative à la polarisation s

E_{Gip} plus large, et relative à la polarisation p .

On observe par conséquent l'apparition de deux bandes interdites (Figure II.10) dans le ième plan de Brillouin :

- $E_{Gis} = \omega_{s2} - \omega_{s1}$
- $E_{Gip} = \omega_{p2} - \omega_{p1}$ (comme pour la suite, le produit par \hbar est sous entendu)

On constate d'après les expressions (II.51) et (II.52) que l'on a toujours : $E_{Gip} > E_{Gis}$.

Lorsque les bandes interdites existent de façon concomitante, on dit que "la bande interdite est complète", la bande interdite en polarisation p , ou TM, est donc toujours plus large que la bande interdite en polarisation s , ou TE.

Il se peut toutefois que E_{Gip} existe sans que E_{Gis} puisse se former.

Il se peut même que ni l'une ni l'autre existe. Supposons en effet que le point $k=G_i/\sqrt{2}$ soit accessible dans la surface délimitant la i ème zone de Brillouin, alors ω_{p2} et ω_{p1} tendent vers la même valeur $\frac{kc}{\sqrt{\varepsilon}}$, et le gap le plus large E_{Gip} en polarisation p est fermé. E_{Gis} qui lui est plus petit est à fortiori également fermé.

John montre qu'en fait les permittivités électriques doivent vérifier la condition : $1 > \frac{\varepsilon_p}{\varepsilon} > \frac{1}{3}$.

A travers une série d'approximations, il apparaît que lorsque le réseau diélectrique est constitué de particules diélectriques de permittivité ε_a plongeant dans un milieu diélectrique de permittivité ε_b , en posant $\bar{\varepsilon} = \frac{\varepsilon_a + \varepsilon_b}{2}$ et $\varepsilon_p = \frac{\varepsilon_a - \varepsilon_b}{2}$, pour un réseau cubique face centrée, la condition d'ouverture du gap se produit pour : $\frac{\varepsilon_a}{\varepsilon_b} \geq 2,13$.

IV-5- La localisation photonique en diffusion cohérente

Il est maintenant légitime de se poser la question de savoir à quoi correspond sur un tel schéma de bande la condition de Ioffe et Regel. Rappelons qu'elle représente la limite entre états localisés et états étendus. C'est par conséquent la limite entre une onde se propageant librement, donc appartenant à une bande permise correspondant aux états étendus, et le bord de cette bande à la condition de Bragg d'ouverture du gap. Pour l'électron, on parle de pied de bande. Cette situation peut être assez bien modélisée par la combinaison linéaire d'une onde libre se propageant avec un vecteur d'onde \mathbf{k} et de l'onde réfléchie vérifiant la condition de Bragg, donc de vecteur d'onde $\mathbf{k}-\mathbf{G}_i$. Lorsqu'on se déplace vers l'intérieur de la bande permise à partir du bord de bande à la fréquence ω_c , l'onde stationnaire résultante est modulée par une fonction enveloppe dont la longueur d'onde λ_e est donnée par $\lambda_e=2\pi/q$, si q représente l'amplitude de l'écart de la valeur du vecteur d'onde avec celle de la condition de Bragg. Dans ces conditions, la longueur d'onde qui peut entraîner une localisation photonique est celle qui vérifie la condition de Ioffe et Regel $2\pi b \approx \lambda_e$, la localisation étant physiquement l'état stationnaire issu du phénomène de battement entre les deux ondes de vecteurs d'onde \mathbf{k} et $\mathbf{k}-\mathbf{G}_i$.

En présence d'un désordre faible, donc d'un petit terme perturbatif $\tilde{\epsilon}_a(\mathbf{r})$, le critère de localisation de Ioffe et Reggel : $2\pi b \approx \lambda_e$ est toujours satisfait dans la mesure où ω se situe près du bord de bande ω_c de la bande des états étendus (ou libres) des photons. Suivant les modèles des milieux désordonnés, dans le cas des électrons, $\lambda_e \approx |\omega - \omega_c|^{-\frac{h}{2}}$ où $h=1$ dans la théorie classique de Mott, et plus précisément $h=3$ pour les polymères d'après les études effectuées au laboratoire [69].

Lorsque la bande interdite est complète, la zone de l'espace réciproque dans laquelle les photons sont autorisés à se propager librement est réduite à un ensemble de doubles cônes montés tête-bêche et à faible ouverture, défini par l'ensemble des directions de vecteurs d'onde permis. Cette situation est tout à fait analogue à celle des états localisés électroniques dans la bande interdite en bordure de la bande de conduction. Comme pour ces derniers, on parlera d'un pseudo-gap qui sera photonique dans notre cas (pour les électrons, on parle quelques fois de gap de mobilité).

Les analogies sont intéressantes et utiles, mais il faut savoir où elles s'arrêtent. Si l'origine de l'existence des états permis s'explique pour les électrons par un effet de coalescence entre les orbitales atomiques (méthode LCAO), il n'existe pas d'équivalent à ces dernières pour les photons. Une sphère diffusante de diélectrique ne localise pas un photon. Comment donc comprendre qu'une densité de centres de diffusion diélectriques astucieusement choisie puisse impliquer l'existence à la fois d'une bande interdite et d'états localisés ?

La condition de Bragg permet de bien comprendre qu'en interdisant la traversée du substrat à un certain nombre de vecteurs d'onde, de façon analogue à une couche provoquant la réflexion totale, cette condition crée par là même une bande interdite. Mais alors quels sont les autres modes autorisés à se propager, donc pour lesquels le libre parcours moyen du photon est grand devant la longueur d'onde ?

Ce sont ceux pour lesquels la taille des centres de diffusion vérifie la condition de résonance de la diffusion de Mie (II.42) : $a = \frac{\lambda}{4\pi}$, c'est-à-dire pour lesquels les sphères d'influence pour le champ électromagnétique se recouvrent en raison de la valeur élevée de la section efficace : $6\pi a^2$, et autorisant la propagation de la lumière. La bande interdite coexiste lorsque, pour la même longueur d'onde, la condition de Bragg est vérifiée pour le réseau périodique de ces mêmes centres diffusants. En bordure de bandes, la superposition des ondes de vecteurs d'onde \mathbf{k}_0 et $(\mathbf{k}_0 - \mathbf{G}_i)$ localise des états photoniques. L'existence et le nombre de ces états localisés

dépend de façon très sensible du facteur de remplissage. L'ensemble de la situation peut être résumé sur le schéma de la figure (II.11) idéalisant la densité d'états photoniques.

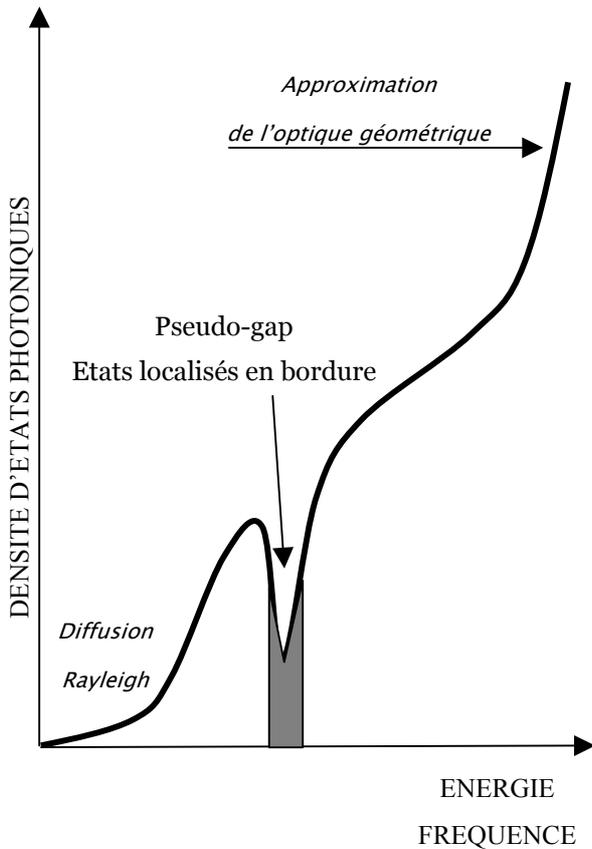


Figure II.11 : densité d'états photoniques d'un milieu diélectrique désordonné, présentant un ordre à faible distance autorisant l'ouverture d'une pseudo-bande interdite (zone ombrée), dans laquelle se localisent des états dépendant de la densité des centres de diffusion et du facteur de remplissage.

A la limite des faibles énergies, on se trouve dans les conditions de l'approximation de Rayleigh pour la diffusion.

Aux hautes énergies, donc pour les petites longueurs d'onde, l'approximation géométrique s'applique.

Illustrons cette approche par la détermination d'une structure à bande interdite photonique 1D, constituée par la succession périodique de murs d'indice optique n . Désignons par a l'épaisseur de chaque mur (la taille des centres de diffusion), et L leur période spatiale (Figure II.12). L'ensemble est plongé dans le vide.

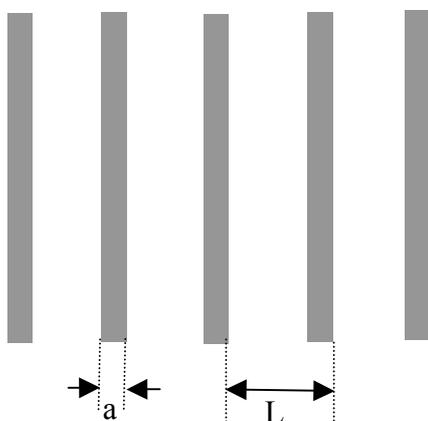


Figure II.12 : Cristal photonique 1D constitué de murs diélectriques d'indice n , d'épaisseur a et de période L

La condition de Bragg donne immédiatement pour le premier ordre :

$$2L = \lambda$$

où λ est la longueur d'onde dans le vide. La première résonance de Mie est fournie simplement en considérant ce système comme un dispositif multicouche et en optimisant le coefficient de réflexion, donc en faisant en sorte que les couches d'indice n soient des lames quart d'onde, vérifiant par conséquent:

$$a = \frac{\lambda}{4n}$$

Le facteur de remplissage f est par conséquent :

$$f = \frac{a}{L+a} = \frac{1}{2n+1}$$

On observe immédiatement que l'on retrouve l'analogie de la structure de Yablonovitch de la figure (II.6) et les couches quart d'onde. Le dopage de ce cristal peut être opéré simplement :

- par addition avec une période supérieure à L d'un mur supplémentaire, auquel cas le dopage est l'analogie en électronique d'un dopage n pour un semi-conducteur,
- par suppression avec une période supérieure à L d'un mur, auquel cas le dopage obtenu est l'analogie d'un dopage électronique p d'un semi-conducteur.

En conclusion à ce chapitre, qui n'a pour but que d'essayer d'imaginer à travers des modèles classiques les phénomènes physiques qui rendent compte des propriétés d'un cristal photonique diélectrique, on retiendra les deux points importants suivant :

- *la valeur élevée du rapport $\frac{\epsilon_a}{\epsilon_b} \geq 2,13$ entre permittivité des motifs périodiques et permittivité du substrat nécessaire pour obtenir l'ouverture d'une bande interdite photonique,*
- *lorsque une telle bande existe, il est plus facile de l'obtenir en polarisation p (TM) qu'en polarisation s (TE).*

DETERMINATION PAR METHODE NUMERIQUE D'UN CRISTAL PHOTONIQUE POLYMERE 2D

Nous entrons dans ce chapitre dans le détail des calculs numériques qui vont nous amener à la détermination précise de la largeur de la bande interdite photonique, lorsqu'elle existe.

Il est cependant nécessaire au préalable d'avoir bien présent à l'esprit l'objectif recherché. Il consiste à utiliser un cristal photonique 2D en tant que démultiplexeur en longueur d'onde autour de la longueur d'onde des télécommunications de 1,55 μm . Placé sur la voie d'un guide plan transportant un paquet de n longueurs d'onde, un tel dispositif est capable d'en faire le tri d'une parmi les n . Rappelons simplement les fantastiques performances de cette technologie dite WDM (Wavelength Division Demultiplexing). Une modulation à 250 GHz autour de la longueur d'onde de 1,55 μm permet théoriquement de passer 10 canaux seulement séparés de 10 nm, avec une bande passante de 20 nm. Ainsi en modulant 20 longueurs d'onde autour de 1,55 μm est-il possible d'autoriser la transmission de 200 canaux avec une bande passante de seulement 400 nm. Et sans dépense d'énergie, puisque le dispositif est entièrement passif. Les matériaux polymères sont intéressants à plus d'un titre. Ils peuvent être transparents à cette longueur d'onde ; ils sont en général peu coûteux ; et ils sont souples.

Compte tenu de cela, le cristal photonique sera gravé sur un guide plan ou une fibre optique polymère, sans avoir de connectique particulière à effectuer. Ainsi une structure 2D est elle suffisante. C'est la raison du succès des BIP, car leur calcul et leur fabrication en 3D se révèlent extrêmement délicats.

La mise en œuvre d'outils de calcul de la bande interdite d'un réseau 2D organique est un préalable nécessaire avant sa fabrication afin d'en optimiser sa géométrie pour que la bande interdite existe d'une part, et d'autre part pour qu'elle se situe là où on le veut.

Au plan de la méthode d'analyse électromagnétique du système, nous avons fait usage des fonctions de Bloch, c'est-à-dire de la méthode des ondes planes (PWM, Plan Wave Method). Cette dernière conduit à la description des modes autorisés à se propager au moyen du

déterminant du système, duquel se déduit la bande interdite photonique, exactement comme pour les systèmes périodiques électroniques. Le calcul numérique des valeurs propres de la matrice associée (donnant les amplitudes des fonctions de Bloch) fait appel à une méthode de différences finies dans l'espace réciproque (FDTD, Finite Difference Time Domain). La description complète des modes autorisés permet de tracer le long du contour de la zone de Brillouin les deux bandes délimitant la bande interdite photonique : la HAMIB (Highest Allowed Mode in the Infra Band, l'équivalent du sommet de la bande de valence en électronique), et la LAMUB (Lowest Allowed Mode in the Upper Band, dont le pendant en électronique est le pied de la bande de conduction).

I- DISTRIBUTION DIELECTRIQUE PERIODIQUE A UNE DIMENSION, ANALYSE DES RELATIONS DE DISPERSION

Nous allons rechercher la forme des relations de dispersion dans le cas d'un cristal à bande interdite photonique 1D de dimension finie. Considérons la distribution d'un diélectrique 1D décrite sur la figure III-1. Pour résoudre le problème, il faut partir de l'équation d'Helmoltz à une dimension :

$$\nabla^2 \vec{E}(x) + \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon(x) \vec{E}(x) = \vec{0} \quad (\text{III-1})$$

Figure III-1 : Distribution de la permittivité électrique ε le long de la direction x dans une modélisation 1D d'un cristal photonique

La permittivité $\varepsilon(x)$ est périodique. La période de la distribution $\varepsilon(x)$ est $(a+b)$, on a alors $\varepsilon(x+a+b) = \varepsilon(x)$.

La fonction d'onde est recherchée sous la forme classique d'une fonction de Bloch :

$$E(x) = \mu_k(x) \exp^{ikx} \quad (\text{III-2})$$

où $\mu_k(x)$ est une fonction périodique ayant la même période que $\varepsilon(x)$, et k représente le vecteur d'onde.

De la périodicité de $E(x)$ et de $\mu_k(x)$, il résulte que dans l'intervalle égal à une période $[-b, a]$:

$$\left[\begin{array}{l} \mu_k(x+a) = \mu_k(x-b) \end{array} \right. \quad (\text{III-3})$$

$$\left[\begin{array}{l} \overrightarrow{E}(x+a) = \overrightarrow{E}(x-b) \cdot e^{ik(a+b)} \end{array} \right. \quad (\text{III-4})$$

$$\left[\begin{array}{l} \frac{\partial \mu_k(x+a)}{\partial x} = \frac{\partial \mu_k(x-b)}{\partial x} \end{array} \right. \quad (\text{III-5})$$

$$\left[\begin{array}{l} \frac{\partial E_k(x+a)}{\partial x} = \frac{\partial E_k(x-b)}{\partial x} \cdot e^{ik(a+b)} \end{array} \right. \quad (\text{III-6})$$

D'après (III-1), on obtient une équation différentielle vectorielle du second ordre, homogène en x , à coefficient non constant :

$$\nabla^2 \overrightarrow{E}(x) + \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon(x) \overrightarrow{E}(x) = \vec{0} \quad (\text{III-7})$$

où $\nabla^2 \overrightarrow{E}(x) + \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon_a(x) \overrightarrow{E}(x) = \vec{0} \quad 0 < x < a \quad (\text{III-8a})$

$$\nabla^2 \overrightarrow{E}(x) + \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon_b(x) \overrightarrow{E}(x) = \vec{0} \quad -b < x < 0 \quad (\text{III-8b})$$

Par projection, l'équation (III-7) se ramène à un système de trois équations scalaires, homogènes en x , à coefficients non constants en considérant les composantes E_x, E_y, E_z du champ électrique:

$$\left| \begin{array}{l} \nabla^2 E_x(x) + \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon(x) E_x(x) = 0 \\ \nabla^2 E_y(x) + \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon(x) E_y(x) = 0 \\ \nabla^2 E_z(x) + \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon(x) E_z(x) = 0 \end{array} \right. \quad (\text{III-9})$$

Dans le problème unidimensionnel qui nous concerne, la question peut être résolue plus simplement. Etant donné que les fonctions de Bloch (II-2) représentant des ondes planes se propageant selon Ox (donc dont le vecteur \vec{k} est porté par cette direction), le vecteur champ électrique peut être porté au choix :

- par la direction des murs de diélectrique, orthogonale à Ox , polarisation p , ou TM,

- par la direction orthogonale au plan de la figure (III-1), orthogonale à Ox également, polarisation s, ou TE.

Dans les deux cas, le système (III-9) se ramène à une seule équation, puisque le champ n'a qu'une composante que l'on désignera indifféremment par E(x). Compte tenu des deux milieux dans lesquels a lieu la propagation, on aura :

$$E(x) = \mu_{k_1}(x)e^{ikx} \quad 0 < x < a \quad (\text{III-10})$$

$$E(x) = \mu_{k_2}(x)e^{ikx} \quad -b < x < 0 \quad (\text{III-11})$$

On en revient donc à résoudre (III-7) sans son caractère vectoriel, soit :

$$\nabla^2 E(x) + \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon(x) E(x) = 0 \quad (\text{III-7'})$$

dont l'équation caractéristique est :

$$r^2 + \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon(x) = 0$$

et donne comme solutions :

$$\text{- dans la zone d'espace où } \varepsilon(x) = \varepsilon_a, \quad r = \pm i \frac{\omega}{c} \sqrt{\varepsilon_a} = \pm i\alpha$$

$$\text{- dans la zone d'espace où } \varepsilon(x) = \varepsilon_b, \quad r = \pm i \frac{\omega}{c} \sqrt{\varepsilon_b} = \pm i\beta$$

Pour $x \in]0, a[$, on écrira par conséquent E(x) sous la forme :

$$E(x) = A_1 e^{i\alpha x} + A_2 e^{-i\alpha x} \quad (\text{III-12})$$

Et pour $x \in]a, a+b[$:

$$E(x) = B_1 e^{i\beta x} + B_2 e^{-i\beta x} \quad (\text{III-13})$$

Où A_1, A_2, B_1, B_2 sont des constantes d'intégration à déterminer suivant les conditions aux limites précisées un peu plus loin.

Auparavant, déterminons dans (III-10) et (III-11) la forme de μ_{k_1} , respectivement de μ_{k_2} , compte tenu que pour les zones d'espace correspondantes, E(x) s'écrit également selon (III-12) et respectivement (III-13).

De l'égalité (III-10) = (III-12), il ressort immédiatement :

$$\mu_{k_1}(x) = A_1 e^{i(\alpha-k)x} + A_2 e^{-i(\alpha+k)x} \quad (\text{III-12'})$$

De l'égalité (III-11) = (III-13), il vient :

$$\mu_{k_2}(x) = B_1 e^{i(\beta-k)x} + B_2 e^{-i(\beta+k)x} \quad (\text{III-13}')$$

Les conditions aux limites sont obtenues par exemple en $x = 0$ par les caractéristiques physiques du système. On écrira en $x = 0$:

- la continuité du champ électrique, puisque celui-ci, quelque soit la polarisation considérée, est dans la surface de discontinuité,
- la continuité du potentiel électrique, gradient du vecteur champ électrique.

Compte tenu de (III-10) et (III-11),

$$\text{- la première condition conduit à : } \mu_{k_1}(x=0) = \mu_{k_2}(x=0) \quad (\text{III-14})$$

$$\text{- la seconde condition implique : } \frac{\partial \mu_{k_1}}{\partial x}(x=0) = \frac{\partial \mu_{k_2}}{\partial x}(x=0) \quad (\text{III-15})$$

Il faut ajouter les conditions de périodicité produites par les relations (III-3) et (III-5), que l'on écrira en $x = 0$. Il vient dans ces conditions :

- de (III-14) : $A_1 + A_2 = B_1 + B_2$
- de (III-15) : $iA_1(\alpha-k) - iA_2(\alpha+k) = iB_1(\beta-k) - iB_2(\beta+k)$
- de (III-3) : $A_1 e^{i(\alpha-k)a} + A_2 e^{-i(\alpha+k)a} = B_1 e^{-i(\beta-k)b} + B_2 e^{i(\beta+k)b}$
- de (III-5) : $i(\alpha-k)A_1 e^{i(\alpha-k)a} - i(\alpha+k)A_2 e^{-i(\alpha+k)a} = i(\beta-k)B_1 e^{-i(\beta-k)b} - i(\beta+k)B_2 e^{i(\beta+k)b}$

En ordonnant par rapport à A_1, A_2, B_1, B_2 , il vient le système :

$$\left\{ \begin{array}{l} A_1 + A_2 - B_1 - B_2 = 0 \\ (\alpha-k)A_1 - (\alpha+k)A_2 - (\beta-k)B_1 + (\beta+k)B_2 = 0 \\ A_1 e^{i(\alpha-k)a} + A_2 e^{-i(\alpha+k)a} - B_1 e^{-i(\beta-k)b} - B_2 e^{i(\beta+k)b} = 0 \\ A_1(\alpha-k) e^{i(\alpha-k)a} - A_2(\alpha+k) e^{-i(\alpha+k)a} - \\ B_1(\beta-k) e^{-i(\beta-k)b} + B_2(\beta+k) e^{i(\beta+k)b} = 0 \end{array} \right.$$

Qui n'a de solution que si son déterminant est nul, soit :

$$\begin{vmatrix}
I & I & -I & -I \\
\alpha - k & -\alpha - k & -\beta + k & \beta + k \\
e^{i(\alpha - k)a} & e^{-i(\alpha + k)a} & -e^{-i(\beta - k)b} & -e^{i(\beta + k)b} \\
(\alpha - k)e^{i(\alpha - k)a} & -(\alpha + k)e^{-i(\alpha + k)a} & -(\beta - k)e^{-i(\beta - k)b} & (\beta + k)e^{i(\beta + k)b}
\end{vmatrix} = 0$$

(III-16)

Finalement, à partir de (III-16), on montre que l'on obtient la relation de dispersion suivante (annexe B) :

$$\cos k(a + b) = \cos(\alpha a) \cos(\beta b) - \sin(\alpha a) \sin(\beta b) \frac{\alpha^2 + \beta^2}{2\alpha\beta} \quad (III-17)$$

$$\text{où } \alpha = \frac{\omega}{c} \sqrt{\varepsilon_a} \quad \text{et} \quad \beta = \frac{\omega}{c} \sqrt{\varepsilon_b}$$

Cette équation est très ressemblante à celle obtenue dans le modèle de Kronig-Penney pour les électrons dans un réseau de puits de potentiel. On raisonnera de façon semblable.

Pour certaines valeurs de ω , ε_a et ε_b , le membre droit de (III-17) n'appartient plus à l'intervalle $[-1,1]$. Dans ce cas, il n'y a pas de vecteur d'onde k vérifiant la relation de dispersion. La structure périodique 1D interdit alors la propagation d'ondes électromagnétiques aux fréquences considérées ω . On aboutit à une équation de dispersion du type de celle obtenue pour les ondes associées aux électrons se déplaçant dans un réseau périodique.

La figure III-2 montre, à titre d'exemple, le diagramme de dispersion dans la première zone de Brillouin avec $\varepsilon_a = 1$, $\varepsilon_b = 9$, $a = \frac{p}{4}$, $b = \frac{3p}{4}$, $p = a + b$ étant la périodicité de la distribution diélectrique.

L'axe des abscisses est celui des vecteurs d'onde k et celui des ordonnées porte les fréquences (ou énergies). On peut observer que le matériau présente plusieurs bandes de fréquences interdites pour lesquelles aucune propagation n'est possible.

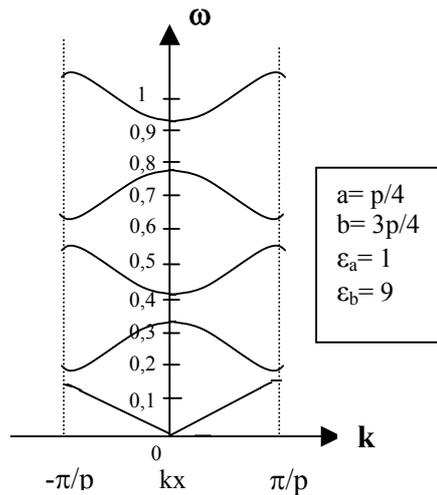


Figure III-2. : Diagramme de dispersion d'un cristal photonique 1D, constitué suivant le modèle de la figure III-1

Cette approche analytique électromagnétique à une dimension est importante afin de comprendre les phénomènes basiques, mais n'est pas reproductible pour des matériaux périodiques à deux ou trois dimensions. En effet, l'analyse des cristaux 2D et 3D requiert de résoudre les équations de Maxwell vectorielles dans un plan pour les cristaux 2D et dans un volume pour les matériaux 3D et aucune solution analytique ne peut être trouvée. Il est nécessaire de mettre en œuvre une méthode numérique d'analyse pour venir à bout de l'imbrication des composants vectoriels dans l'espace.

II- LA METHODE DES ONDES PLANES

Cette méthode est mise en œuvre pour déterminer les relations de dispersion des matériaux périodiques 2D ou/et 3D. Les problèmes électromagnétiques à deux ou trois dimensions sont transposés dans l'espace « réciproque » des vecteurs d'onde. La situation est abordée au plan des équations de Maxwell sans terme source, et dans un milieu infini, donc sans condition aux limites, tout au moins dans un premier temps. Ce n'est que dans une seconde étape que le cristal sera borné, pour correspondre à la situation physique réelle de son emplacement dans un guide optique, pour son usage en télécommunications.

II-1- Notations des principaux réseaux utilisés

- Réseau de symétrie 2D carré :

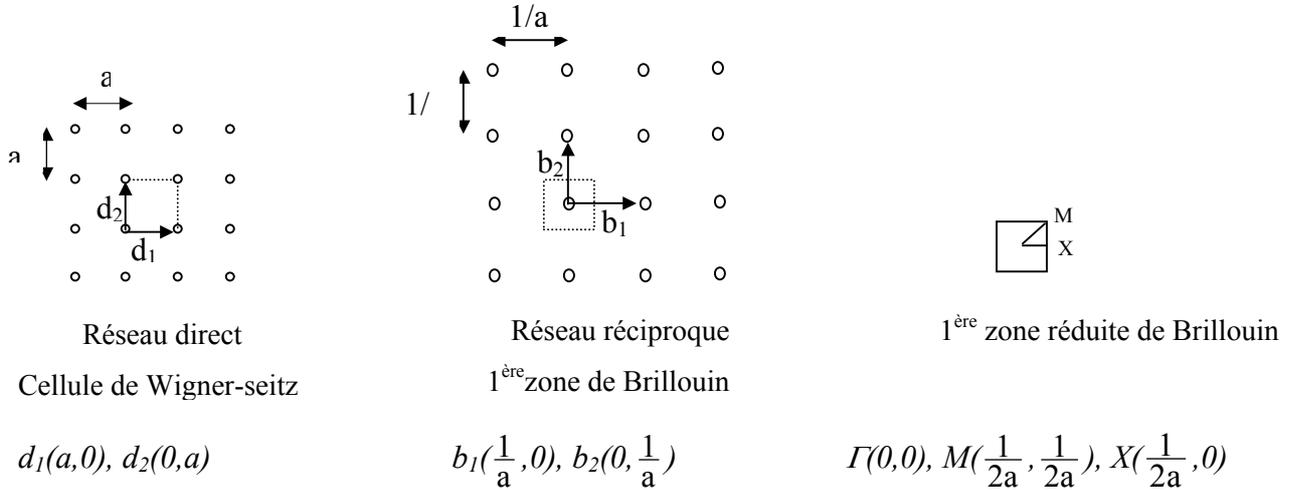


Figure III-3 : Cas d'un réseau carré 2D

- Réseau de symétrie 2D triangulaire:

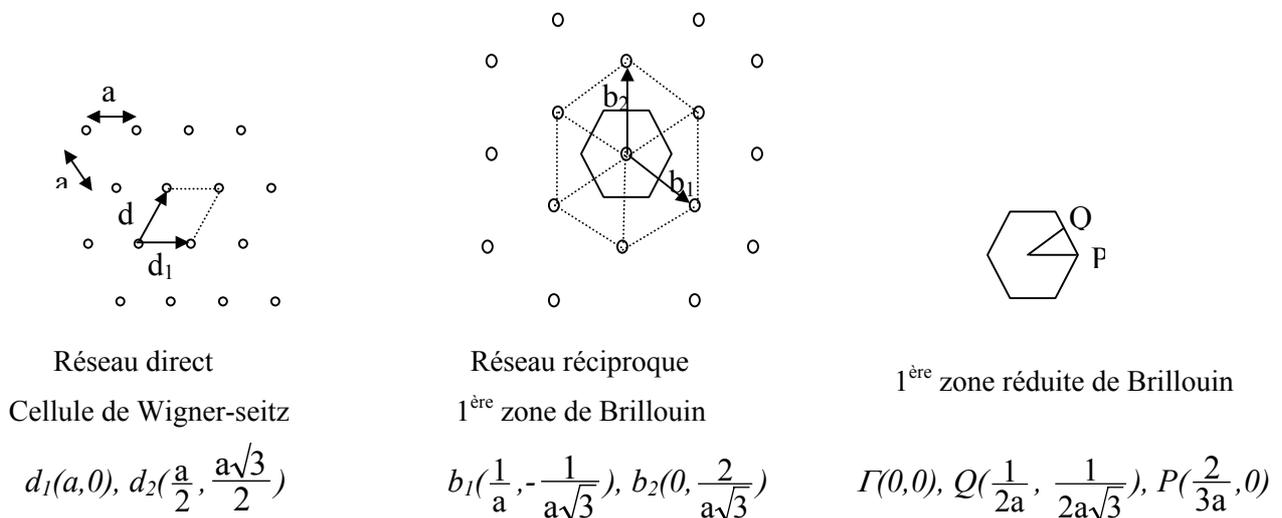


Figure III-4 : Cas d'un réseau triangulaire 2D

II-2- Schématisation de l'énergie en fonction du vecteur d'onde pour un électron appartenant à un réseau linéaire monoatomique de paramètre a :

La bande interdite de largeur E_g , représentée sur le schéma III-5, est associée à la première réflexion de Bragg c'est-à-dire $k = \pm \frac{\pi}{2a}$. On trouve des bandes analogues pour $\pm n \frac{\pi}{a}$, n étant un entier.

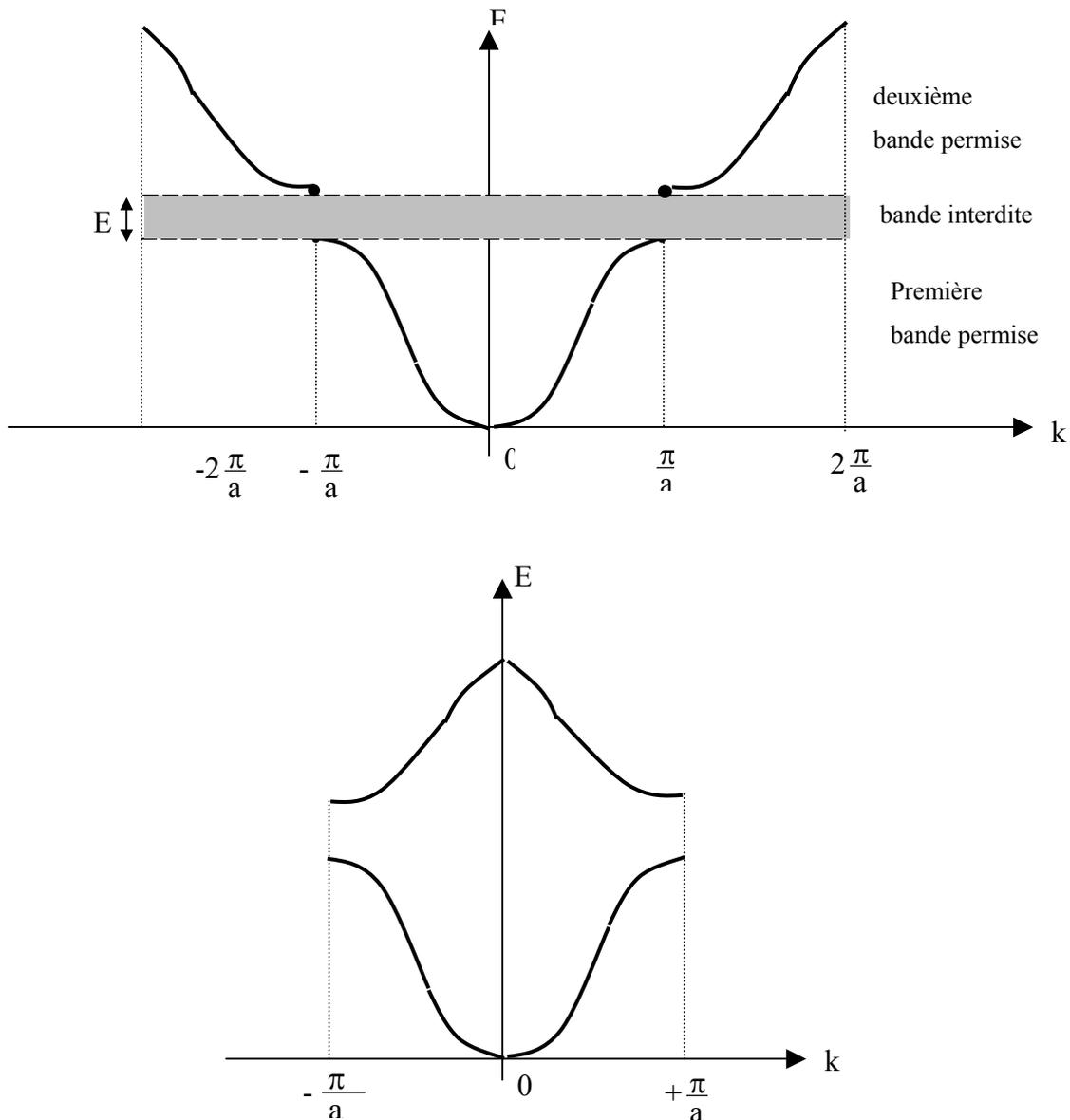


Figure III-5: 1^{ère} zone de Brillouin réduite

II-3- Calcul du diagramme de bande pour une polarisation TM dans un matériau 2D à bande interdite photonique

Compte tenu de l'usage auquel est destiné le cristal photonique, la démultiplication en longueur d'onde autour de $1.5\mu\text{m}$ pour télécommunications (WDM), la structure sera placée sur le chemin de la lumière. Ce dernier sera supposé être constitué d'un guide plan afin de se ramener à un problème 2D, les difficultés de détermination des bandes interdites en trois dimensions se révélant à l'heure actuelle très élevées, même pour des ordinateurs modernes.

Par ailleurs il a été vu au chapitre II qu'il est plus général d'obtenir une bande interdite en polarisation TM (p ou π en optique) qu'en polarisation TE (s ou σ en optique). On déterminera donc, lors de nos simulations, les conditions d'ouverture du GAP en polarisation TM.

Les calculs peuvent être conduits en utilisant soit le champ électrique, soit le champ magnétique, comme outil de description des modes de propagation. Nous avons fait le choix du champ électrique.

En résumé la situation peut être schématisée ainsi : dans un guide plan occupant le plan (Ox, Oy) se propage une onde dont le vecteur champ électrique est dirigé selon Oz (figure III-6).

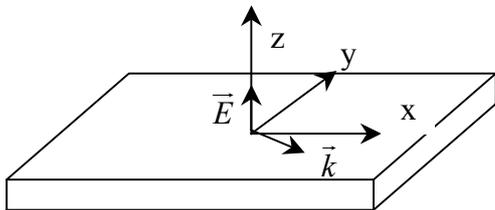


Figure III-6 : Le champ électrique \vec{E} vibre selon Oz, orthogonalement au plan (Ox, Oy) dans lequel se situe le guide plan (polarisation en TM)

Considérons une onde électromagnétique en polarisation TM qui se propage dans un plan (O,x,y). Le champ électrique peut être exprimé sous la forme :

$$E_z(\vec{r}) = E \vec{k} \exp^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}}$$

$$E_z(x,y) = E_{k_x,k_y} e^{i(k_x x + k_y y)} \quad (\text{III-20})$$

où k_x et k_y sont les composantes du vecteur d'onde \vec{k} suivant les directions x et y.

Cette onde se propageant dans le cristal 2D à bande interdite photonique est une fonction périodique 2D dans le réseau plan.

Un vecteur d'onde quelconque \vec{G} peut être défini :

- dans l'espace réciproque où on peut toujours l'exprimer comme combinaison linéaire de 2 vecteurs de la base de cet espace : \vec{b}_1 et \vec{b}_2 sous la forme :

$$\vec{G}_{h_1 h_2} = 2\pi [h_1 \vec{b}_1 + h_2 \vec{b}_2] \quad (\text{III-21a})$$

- dans l'espace réel comme combinaison linéaire des vecteurs de base définissant le plan de propagation : \vec{e}_x et \vec{e}_y , soit :

$$\vec{G}_{h_1 h_2} = G_{x_{h_1 h_2}} \vec{e}_x + G_{y_{h_1 h_2}} \vec{e}_y \quad (\text{III-21b})$$

Les modes autorisés à se propager sont ceux pour lesquels les vecteurs d'onde sont des combinaisons entières de \vec{b}_1 et \vec{b}_2 , imposant que h_1 et h_2 soient des entiers.

Dans l'espace réel, le champ électrique se propageant dans le guide plan avec le vecteur d'onde $\vec{k} = k_x \vec{e}_x + k_y \vec{e}_y$ peut être vu comme la transformée de Fourier inverse de sa transformée que l'on écrira $\vec{E}_{\vec{G}_{h_1 h_2}}^{\vec{k}}$. Etant donné que \vec{E} est entièrement porté par e_z , cette composante vaut :

$$E_{k_x, k_y}(x, y) = \vec{E}_{\vec{G}_{h_1 h_2}}^{\vec{k}} \cdot e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$$

où \vec{k} se présente sous la forme (III-21a) avec h_1 et h_2 entiers, si bien que :

$$E_{k_x, k_y}(x, y) = \sum_{h_1} \sum_{h_2} E_{\vec{G}_{h_1 h_2}}^{\vec{k}} \cdot e^{i\vec{G}_{h_1 h_2} \cdot \vec{r}} \quad (\text{III-22})$$

La permittivité électrique se présentant, ainsi que vu au chapitre précédent comme la somme d'un terme périodique $\tilde{\epsilon}(x, y)$ et d'un terme constant $\bar{\epsilon}$, on écrira :

$$\epsilon(x, y) = \tilde{\epsilon}(x, y) + \bar{\epsilon} \quad (\text{III-23a})$$

où la partie périodique se présente sous une forme analogue à (III-22) pour le champ électrique, soit :

$$\tilde{\epsilon}(x, y) = \sum_{h_1} \sum_{h_2} \epsilon_{\vec{G}_{h_1 h_2}} \cdot e^{i\vec{G}_{h_1 h_2} \cdot \vec{r}} \quad (\text{III-23b})$$

si bien que :

$$\epsilon_{\vec{G}_{h_1 h_2}} = \frac{1}{S_d} \iint_{x, y} [\epsilon(x, y) - \bar{\epsilon}] e^{-i \vec{G}_{h_1 h_2} \cdot \vec{r}} \partial x \partial y \quad (\text{III-24})$$

S_d : surface de la cellule élémentaire du réseau direct. Au plan pratique $\bar{\varepsilon}$ apparaît comme la constante diélectrique du plan duquel émergent les pavés diélectriques saillants, ou du substrat dans lequel sont gravés les trous.

L'équation d'Helmoltz concernant l'onde polarisée TM peut être écrite en coordonnées cartésiennes :

$$\boxed{\frac{\partial^2 E_z}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 E_z}{\partial y^2} + \frac{\omega^2}{c^2} [\varepsilon(x, y) - \bar{\varepsilon}] E_z = -\frac{\omega^2}{c^2} \bar{\varepsilon} E_z} \quad (III-25)$$

Les composantes du champs électrique et la distribution de la permittivité sont remplacées par leur développement en série de Fourier :

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 E_z}{\partial x^2} &= \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left[E_k \cdot e^{i(\bar{k} \cdot \bar{r})} \right] \\ \frac{\partial^2 E_z}{\partial x^2} &= \sum_{h_1} \sum_{h_2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left[E_{G_{h_1 h_2}}^{k_x k_y} \cdot e^{i(G_{x h_1 h_2} + k_x)x} \cdot e^{i(G_{y h_1 h_2} + k_y)y} \right] \\ &= \sum_{h_1} \sum_{h_2} \left[-|G_{x h_1 h_2} + k_x|^2 \cdot E_{G_{h_1 h_2}}^{k_x k_y} \cdot e^{i(G_{x h_1 h_2} + k_x)x} \cdot e^{i(G_{y h_1 h_2} + k_y)y} \right] \end{aligned}$$

Finalement, il vient :

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 E_z}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 E_z}{\partial y^2} &= \\ &= - \sum_{h_1} \sum_{h_2} \left[(|G_{x h_1 h_2} + k_x|^2 + |G_{y h_1 h_2} + k_y|^2) E_{G_{h_1 h_2}}^{k_x k_y} \cdot e^{i(G_{x h_1 h_2} + k_x)x} \cdot e^{i(G_{y h_1 h_2} + k_y)y} \right] \end{aligned} \quad (III-26)$$

Le troisième terme du membre de gauche de (III-25) devient :

$$\begin{aligned} \frac{\omega^2}{c^2} [\varepsilon(x, y) - \bar{\varepsilon}] E_z &= \frac{\omega^2}{c^2} \tilde{\varepsilon}(x, y) E_z \\ &= \frac{\omega^2}{c^2} \sum_{h_1} \sum_{h_2} \varepsilon_{G_{h_1 h_2}} \cdot e^{iG_{x h_1 h_2} + iG_{y h_1 h_2}} \cdot \sum_{h'_1} \sum_{h'_2} E_{G_{h'_1 h'_2}}^{k_x k_y} \cdot e^{i(G_{x h'_1 h'_2} + k_x)x + i(G_{y h'_1 h'_2} + k_y)y} \end{aligned} \quad (III-27)$$

Compte tenu de l'indépendance des sommations en h_i et h'_i , ce produit peut être mis sous la forme :

$$\frac{\omega^2}{c^2} [\varepsilon(x, y) - \bar{\varepsilon}] E_z =$$

$$\frac{\omega^2}{c^2} \sum_{h_1} \sum_{h_2} \left[\sum_{h'_1} \sum_{h'_2} \varepsilon_{G(h_1-h'_1), (h_2-h'_2)} E_{Gh'_1h'_2}^{k_x k_y} \right] e^{i(G_{xh_1h_2} + k_x)x + i(G_{yh_1h_2} + k_y)y}$$

(III-28)

En reportant (III-26) et (III-28) dans l'équation d'Helmoltz, on obtient en simplifiant par $e^{i(G_{xh_1h_2} + k_x)x + i(G_{yh_1h_2} + k_y)y}$ et en affectant les composantes de la permittivité à celle du champ :

$$\left(|G_{xh_1h_2} + k_x|^2 + |G_{yh_1h_2} + k_y|^2 \right) \cdot E_{G_{h_1h_2}}^{k_x k_y} \cdot \frac{c^2}{\omega^2} = \sum_{h'_1} \sum_{h'_2} \bar{\varepsilon} \cdot \delta_{h_1h'_1} \cdot \delta_{h_2h'_2} + \varepsilon_{G(h_1-h'_1), (h_2-h'_2)} E_{G_{h'_1h'_2}}^{k_x k_y}$$

(III-29)

où $\delta_{h_1h'_1}$ et $\delta_{h_2h'_2}$ sont les distributions de Dirac vérifiant : $\delta_{h_i h'_i} = \begin{cases} 0 & \text{si } h_i \neq h'_i \\ 1 & \text{si } h_i = h'_i \end{cases}$

Il est astucieux de présenter cette équation sous forme matricielle en la mettant sous la forme d'une équation aux valeurs propres :

$$\left(\frac{c^2}{\omega^2} \cdot [\mathfrak{I}] \cdot E_{G_{h_1h_2}}^{k_x k_y} \right) = \underbrace{\left(\frac{\bar{\varepsilon} \cdot \delta_{h_1h'_1} \cdot \delta_{h_2h'_2} + \varepsilon_{G(h_1-h'_1), (h_2-h'_2)}}{|G_{xh_1h_2} + k_x|^2 + |G_{yh_1h_2} + k_y|^2} \right)}_A \left(E_{G_{h'_1h'_2}}^{k_x k_y} \right)$$

(III-30)

$[\mathfrak{I}]$ est la matrice identité. La détermination des valeurs propres de A fournit les modes pouvant se propager dans le cristal pour une polarisation TM.

Pour calculer la totalité du diagramme de dispersion, les composantes k_x et k_y du vecteur d'onde doivent varier le long du contour défini par les points de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin (figure III-7), c'est à dire envisager toutes les directions de propagation linéairement indépendantes dans la classe du cristal envisagé.

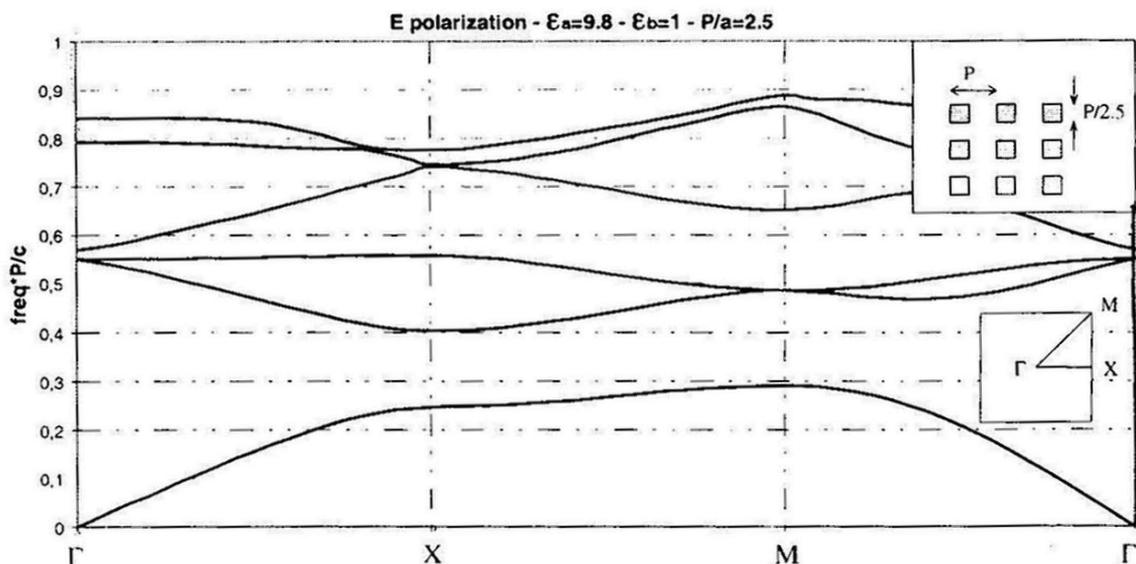


Figure III-7 : Exemple de structure de bande photonique pour un réseau carré 2D en polarisation TM. Les deux petites fenêtres montrent le réseau étudié et la première zone de Brillouin avec les points de plus hautes symétries.

III) DETERMINATION DE LA POSITION DES BANDES INTERDITES PHOTONIQUES

Afin de réaliser de réels dispositifs à bande interdite photonique, nous avons entrepris des calculs numériques de structures de bandes de réseaux diffractifs réalisables avec nos moyens de gravure ionique. Ces calculs ont été menés au moyen d'une collaboration avec l'équipe CREAPE de l'IRCOM. Le programme conçu en Fortran IX contient 5100 lignes. Marc Thévenot l'avait destiné à la détermination d'antennes BIP dans le domaine millimétrique.

Nous avons donc dû procéder à une adaptation de ces moyens informatiques aux dimensions de nos structures. Le programme travaille sur des structures infiniment périodiques.

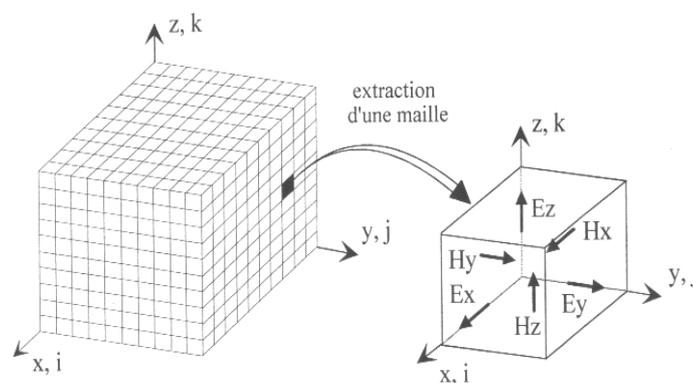
III-1- Architecture du programme

L'écriture du programme repose sur la méthode des différences finies dans le domaine temporel (FDTD : Finite Difference Time Domain). Le principe de ce calcul est de caractériser le cristal photonique en observant son comportement face à une excitation électromagnétique.

Ce programme se décompose en deux étapes : la construction du fichier et celle de l'exécutable, c'est à dire l'entrée de données géométriques et physiques.

Les données à définir afin que le programme fonctionne correctement, se décomposent de la façon suivante :

- dans un premier temps, il est nécessaire de définir le pavé élémentaire de calcul, que nous nommerons « maille unité » à partir duquel le motif élémentaire constituant le réseau sera défini (figure III-8),



*Figure III-8 : Pavage de l'espace dans la méthode FDTD ;
extraction de la maille élémentaire*

- une fois la maille élémentaire générée, les dimensions du substrat et des motifs constituant la maille du réseau gravé dans la couche de polymère doivent être définies. La structure à étudier est donc discrétisée en mailles parallélépipédiques (maille unité) dans lesquelles sont calculées les différentes composantes des champs électrique et magnétique et dérivées spatiales et temporelles à partir des équations de Maxwell par approximation au premier ordre. Les différentes dimensions définissant le motif élémentaire (motif périodique) seront données, selon les trois directions x , y , z , en nombre de mailles unités. Selon les axes x et y , le motif du réseau est répété indéfiniment. Selon z , la dimension des pavés figure comme donnée, fixant ainsi les conditions de guidage et les coupures selon cette direction.

Il est à noter que ce programme fonctionne aussi bien dans le cas de pavés métalliques que diélectriques. Pour notre étude, le substrat et le réseau gravé sont des diélectriques.

III-2- Comment se lit une zone de Brillouin photonique avec les conditions de guidage

La figure III-9 montre le type de diagramme de bande que l'on obtient. Ce diagramme est simplement montré pour exemple, nous ne détaillerons donc pas dans quelles conditions il a été obtenu. Une étude plus approfondie sera menée dans le paragraphe V.

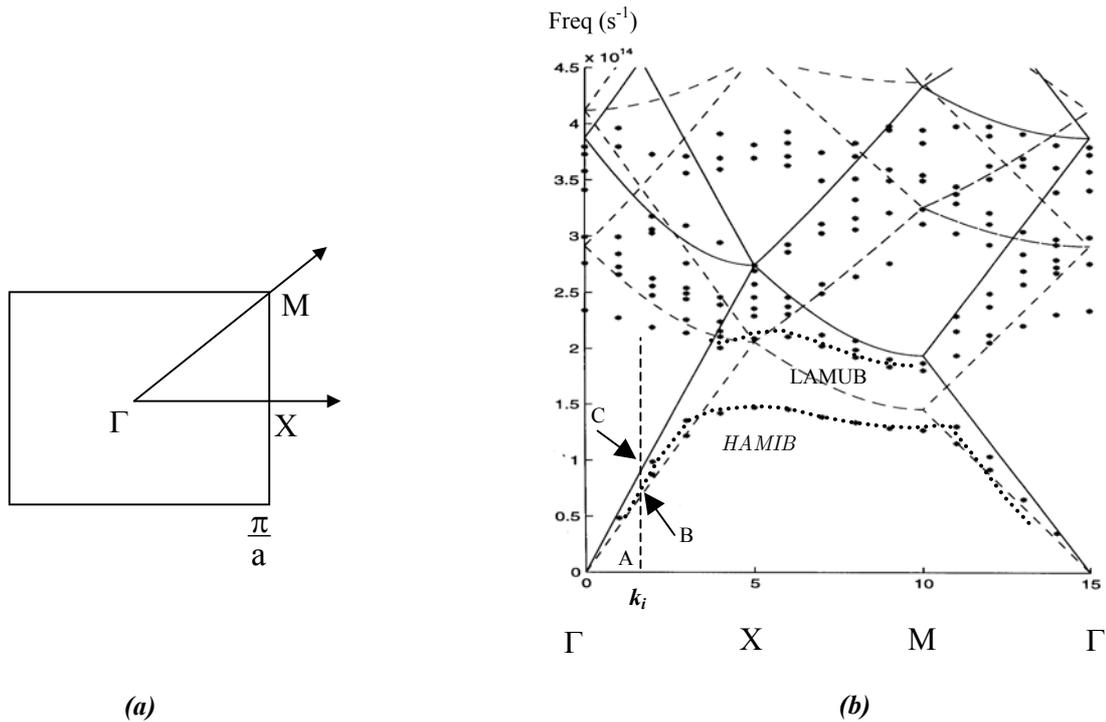


Figure III-9 : (a) Première zone de Brillouin d'un réseau carré ; (b) Découpage de la structure de bande le long de la première zone de Brillouin d'un réseau carré gravé dans un polymère de $\epsilon_a = 9$ déposé sur un substrat de $\epsilon_b = 1.77$

L'axe des ordonnées correspond aux fréquences F et en abscisse est reporté le vecteur d'onde k autour de la première zone de Brillouin.

On obtient un diagramme de dispersion en faisant varier le vecteur d'onde le long des axes de hautes symétries de la première zone de Brillouin (figure III-9a). Sur chacun des côtés du triangle $\Gamma X M$, on choisit un échantillonnage de 5 points, ce qui donne les 15 points échantillonnés le long de l'axe des abscisses de la figure III-9b. A chacun de ces 15 points correspond un mode de propagation.

Dans l'exemple ci-dessus, pour un vecteur d'onde k_i choisi, on observe verticalement (figure III-9b) :

- le long du segment AB les modes de propagation dans le substrat,
- le long de BC les modes de propagation dans le polymère structuré,
- au dessus de C ceux de l'air.

Le trait supérieur en trait plein représente en effet la limite de réfraction entre le polymère et l'air, et le trait en tirés inférieur montre la limite de réfraction entre le substrat et le polymère. La bande interdite est localisée entre ces deux limites que l'on appellera HAMIB (Highest Allowed Mode in the Infra Band) et LAMUB (Lowest Allowed Mode in the Upper Band). On peut ainsi constater qu'aucun mode de propagation n'existe, pour cet exemple, entre 1.69 et 2.06 μm .

IV- CONFIGURATIONS ETUDIÉES

Dans le but d'obtenir des structures BIP, différentes configurations ont été étudiées. Les choix ont été guidés en partie par la littérature (cf chapitre II). Certains travaux, réalisés par d'autres laboratoires [70, 71, 72], ont permis d'éviter une perte de temps non négligeable. Les publications sur la réalisation de BIP et l'expérience déjà acquise du laboratoire dans le domaine de la gravure par FIB ont été conjuguées afin d'optimiser au mieux les conditions de travail. L'influence de différents paramètres, tels que le substrat utilisé, la forme et les dimensions du réseau périodique, ont été analysés. La phase de simulation a permis de cibler les paramètres critiques pour l'obtention de structures à bandes interdites photoniques, correspondant aux conditions optimales de fonctionnement de la machine à faisceau d'ions focalisé. Nous allons maintenant les passer en revue.

IV-1- Influence du substrat

Le substrat fut le premier élément dont on a étudié l'influence. Dans un premier temps, des réseaux ont été simulés avec un substrat métallique recouvert d'une couche de polyimide dans laquelle le réseau périodique est gravé. La raison de ce choix est venue de l'origine du programme de simulation lui-même. En effet, ce programme, comme il a été indiqué précédemment, a été initialement créé pour la conception d'antennes millimétriques, et des études sur les BIP avaient été menées avec des supports métalliques et des échelles de

dimensions totalement différentes de celles devant répondre à nos objectifs. La première étape a donc consisté à obtenir des structures à bandes interdites photoniques constituées d'un réseau périodique polymère ayant des dimensions sub-microniques reposant sur un substrat métallique. Utiliser un métal présente des avantages non négligeables en terme de dissipation de chaleur, mais surtout par rapport à la constante diélectrique. Celle d'un métal est forte comparée à celle d'un diélectrique comme le polyimide. Or, ainsi qu'on l'a vu au chapitre précédent, un des critères de réussite dans l'obtention d'un gap optique est la mise en œuvre d'un fort contraste d'indice entre le réseau et le substrat (cf chapitre II)[73,74].

Cependant, il ne faut pas oublier le but de notre étude, qui consiste à fabriquer des structures BIP intéressantes pour la modulation en longueurs d'onde, répondant aux besoins des télécommunications optiques de demain autour de la longueur d'onde de $1.55\mu\text{m}$.

Nous nous sommes donc rapidement consacrés à l'étude de structures BIP polymères sur substrat diélectrique donc avec des constantes diélectriques probablement beaucoup plus faibles. Nous avons choisi comme substrat le plus courant de la technologie microélectronique : SiO_2 , dont la valeur de ϵ_r est 1,77 à la longueur d'onde de $1,55\mu\text{m}$.

IV-2 Limite imposée à la constante diélectrique du polymère servant de support au réseau

Après de nombreux essais infructueux de simulation numérique au moyen de notre programme, nous avons constaté que le matériau polymère servant de support au réseau devait avoir une constante diélectrique au moins égale à 5. En descendant sous $\epsilon = 5$, le BIP se « ferme ». Ceci venant toujours du fait qu'il faut un fort contraste d'indice entre le substrat et le réseau.

Nous avons fait des études avec des ϵ de 5 et 9. Nous ne sommes pas allés au delà de ces valeurs car il aurait été difficile de trouver des polymères adaptés.

Des valeurs de permittivité autour de 5 sont raisonnables à espérer pour des longueurs d'onde de $1.55\mu\text{m}$. Il faut cependant noter que la connaissance des permittivités électriques des matériaux organiques dans cette gamme de longueurs d'onde montre des lacunes considérables qu'il serait intéressant de combler au plus vite.

IV-3 Forme du réseau périodique

La forme du réseau périodique peut varier (réseau carré, triangulaire, hexagonal). Nos études ont porté sur deux formes de réseaux : les réseaux carrés et les réseaux triangulaires.

Dans un premier temps, nous avons travaillé sur des réseaux carrés, pour la simple raison que la programmation de la colonne pour de telles structures est, dans ces conditions, plus aisée. Par la suite, nous avons établi un programme en langage C capable de piloter la colonne ionique pour n'importe quel type de géométrie.

Nous avons ensuite évolué vers des réseaux triangulaires car les BIP obtenues avec ces structures (à dimensions comparables) sont plus larges. L'explication se trouve dans le fait que leur première zone de Brillouin est plus proche d'un cercle que celle d'un carré [75] diminuant la dépendance de la diffraction avec l'angle d'incidence.

V- DIMENSIONS DES CONFIGURATIONS ETUDIEES

Une fois le choix des géométries des structures établies, le rôle du programme de calcul est de déterminer les dimensions exactes des structures BIP voulues.

D'abord, nous nous sommes placés dans différentes configurations de longueurs d'onde: $1.43\mu\text{m}$, $1.55\mu\text{m}$ et $2\mu\text{m}$, afin de noter l'incidence de la longueur d'onde sur les conditions d'ouverture du GAP. La figure III-10 montre de façon schématique les paramètres de géométries que nous avons utilisés dans le programme de calcul.

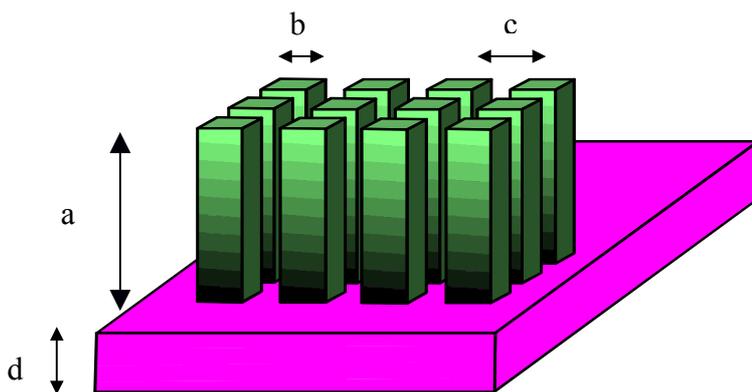


Figure III-10 : Paramétrage générique des structures étudiées :

a = profondeur des motifs,

b = taille des motifs,

c = périodicité du réseau,

d = épaisseur du substrat.

Il est en effet important de bien déterminer ces dimensions car les deux paramètres les plus importants qui influent sur l'obtention de BIP sont :

- la périodicité du réseau qui doit être sensiblement de l'ordre de la demi-longueur d'onde [76],

- les rapports de géométrie [77] existant entre :

- la profondeur de gravure et la taille des motifs,
- la périodicité du réseau et la taille des motifs,
- l'épaisseur du substrat et la périodicité du réseau
- la périodicité du réseau et la taille des motifs.

V-1 Simulations de BIP avec substrat SiO₂ et réseau diélectrique

Comme il a été indiqué précédemment, deux types de structures de réseau ont été étudiées : réseau carré et réseau triangulaire.

V-1-1 Cas de réseaux carrés

V-1-1-a- Résultats

Le tableau ci-dessous résume les résultats des simulations obtenues pour un réseau carré avec substrat SiO₂ et réseau diélectrique en polarisation TM:

Type de structure étudiée	Bande de fréquence incidente en Hz	$\epsilon_{\text{substrat}} / \epsilon_{\text{diélectrique}}$	dimensions du réseau : a / b / c / d en μm	Position des bandes HAMIB et LAMUB	$\Delta\lambda$ (μm) gap
réseau carré n°1	de 0 à $3,86 \times 10^{14}$	1,77 / 9	1 / 0,23 / 0,775 / 1,55	entre 1,6 et $2\mu\text{m}$	0,4
réseau carré n°2	de 0 à $1,66 \times 10^{14}$	1,77 / 9	1,168 / 0,268 / 0,9 / 1,8	entre 1,71 et $1,84\mu\text{m}$	0,13
réseau carré n°3	de 0 à $1,55 \times 10^{14}$	1,77 / 9	1,25 / 0,288 / 0,97 / 1,937	entre 1,79 et $1,9\mu\text{m}$	0,11
réseau carré n°4	de 0 à $2,27 \times 10^{14}$	1,77 / 9	0,88 / 0,19 / 0,66 / 1,3	entre 1,68 et $2,08\mu\text{m}$	0,4

Tableau III-1 : Simulations déterminant les positions des bandes LAMUB et HAMIB dans le cas d'un réseau carré en fonction des dimensions (a, b, c, d) et de la valeur des constantes diélectriques du substrat et du matériau gravé (polarisation TM)

Il est important de remarquer que nous obtenons des rapports de géométrie constants pour les quatre cas étudiés :

$$b/a \cong 0.23 \ ; \ c/a \cong 0.77 \ ; \ d/c \cong 2 \ ; \ c/b \cong 3.37$$

La généralisation de ces résultats pourrait être intéressante.

Le tableau III-1 présente uniquement les résultats de simulations en polarisation TM (ou p). Les résultats obtenus en polarisation TE (dans les mêmes configurations) montrent qu'il n'est pas possible d'ouvrir une bande interdite photonique.

V-1-1-b-Schéma des structures de bandes obtenues :

Il y a **deux handicaps** qui diminuent les chances (voir les éliminent) d'ouvrir une bande interdite dans des structures périodiques diffractives :

- d'une part, le fait que le **réseau** soit **carré**. Une forme triangulaire est préférable car la diffraction avec l'angle d'incidence est faible (cf IV-3),
- d'autre part, il est **plus difficile** d'obtenir une bande interdite **en polarisation TE** (figure III-11a) qu'en polarisation TM (figure III-11b) (cf chapitre II).

La figure (III-11) illustre le phénomène en détaillant la première zone de Brillouin dans le cas du réseau carré n°1 (cf tableau III-1).

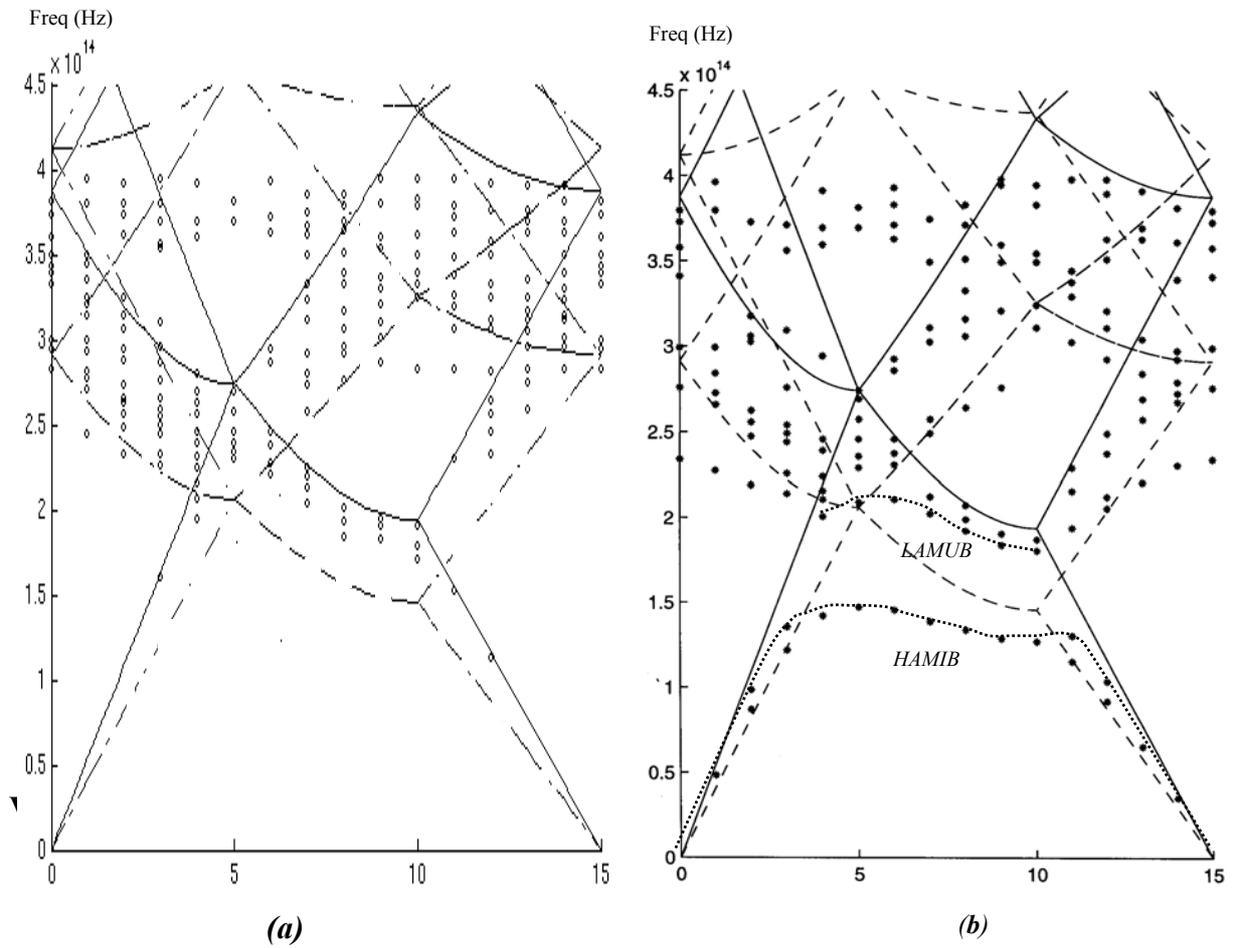


Figure III-11 : Structures de bandes d'un réseau carré dans la configuration n°1 du tableau III-1 en polarisation TE (a) et TM (b). Aucun gap n'existe dans le cas d'une polarisation TE (il n'existe donc pas de réflexion de Bragg) alors qu'une bande interdite est présente pour une polarisation TM (présence des bandes LAMUB et HAMIB) entre 1,6 et 2 μm .

V-1-2-a- Résultats

Les réseaux triangulaires simulés sont constitués de plots saillants disposés comme le montre la figure III-12 :

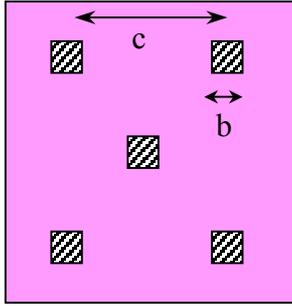


Figure III-12 : Schématisation du réseau triangulaire (vue de dessus) dans le repère réel. Les carrés hachurés sont les plots saillants et la zone colorée est la zone gravée. Les dimensions b et c sont toujours respectivement (d'après les caractéristiques de la figure III-12) la taille des motifs et la périodicité du réseau.

Le tableau III-2 regroupe les résultats des simulations obtenues pour un réseau triangulaire avec substrat SiO_2 et réseau diélectrique en polarisation TM:

Type de structure étudiée	Bande de fréquence incidente en Hz	$\epsilon_{\text{substrat}} / \epsilon_{\text{diélectrique}}$	dimensions du réseau : a / b / c / d en μm	Position des bandes HAMIB et LAMUB	$\Delta\lambda$ (μm)
réseau triangulaire n°1	de 0 à $3,86 \times 10^{14}$	1,77 / 9	1 / 0,23 / 0,775 / 1,55	entre 1,45 et $1,9 \mu\text{m}$	0.45
réseau triangulaire n°2	de 0 à $1,66 \times 10^{14}$	1,77 / 9	1,168 / 0,268 / 0,9 / 1,8	entre 1,50 et $2,11 \mu\text{m}$	0.61
réseau triangulaire n°3	de 0 à $3,86 \times 10^{14}$	1,77 / 5	1 / 0,23 / 0,775 / 1,55	entre 1,37 et $1,69 \mu\text{m}$	0.32
réseau triangulaire n°4	de 0 à $3,86 \times 10^{14}$	1,5 / 5	1 / 0,23 / 0,775 / 1,55	entre 1,37 et $1,71 \mu\text{m}$	0.34

Tableau III-2 : Simulations déterminant les positions des bandes LAMUB et HAMIB dans le cas d'un réseau triangulaire en fonction des dimensions (a, b, c, d) et de la valeur des constantes diélectriques du substrat et du matériau gravé (polarisation TM)

La première chose que nous pouvons remarquer est que l'on obtient bien, pour des structures équivalentes, un gap plus large dans le cas de réseaux triangulaires que dans celui de structures carrés (cf chapitre II).

Prenons l'exemple de la configuration 1 de chacun des deux tableaux (III-1 et III-2). Les paramètres de la structure sont les suivants :

- profondeur de gravure = $1 \mu\text{m}$
- taille des pavés = $0,23 \mu\text{m}$
- périodicité du réseau = $0,775 \mu\text{m}$
- hauteur du support = $1,55 \mu\text{m}$

On obtient une bande interdite pour le réseau carré comprise entre $1,6$ et $2\mu\text{m}$ (soit un $\Delta\lambda$ de $0,4\mu\text{m}$) et pour le réseau triangulaire entre $1,45$ et $1,9\mu\text{m}$ (soit un $\Delta\lambda$ de $0,45$). Quant à l'étude suivant les polarisations, la conclusion est la même que pour les réseaux carrés. La bande interdite est bien plus marquée en polarisation p (figure III-13b) qu'en polarisation s (figure III-13a) où la bande interdite est toute juste apparente.

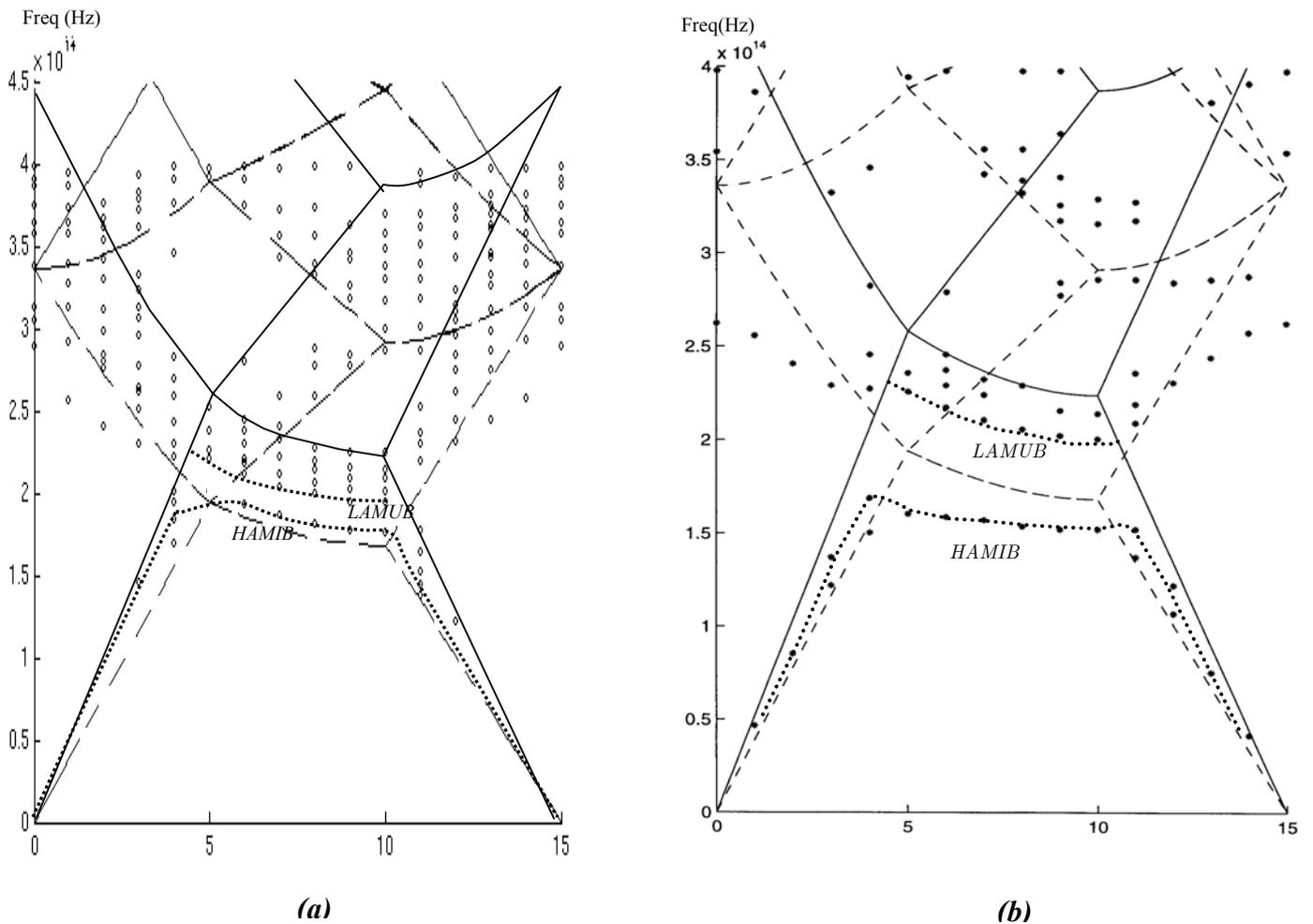
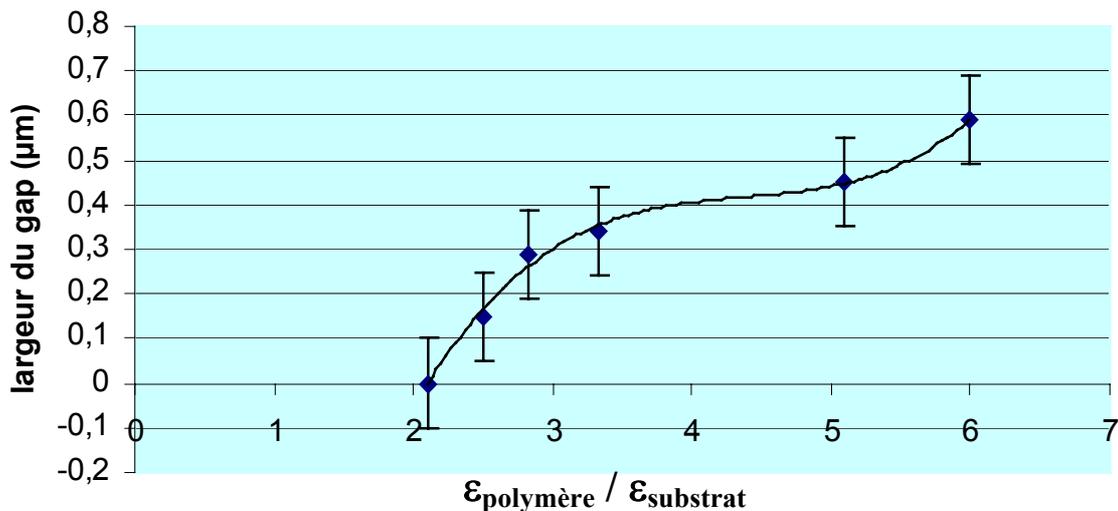


Figure III-13 : Structures de bande d'un réseau triangulaire dans la configuration n°1 du tableau III-2 en polarisation TE (a) et TM (b). Une bande interdite existe dans les deux types de polarisations, mais est bien plus étroite en polarisation TE qu'en TM.

Dans ce cas de structures triangulaires, il nous a été possible de baisser la valeur des constantes diélectriques du substrat et du matériau gravé. Nous avons obtenu une bande interdite (toujours en polarisation TM) jusqu'à une valeur de $\epsilon_{\text{polymère}}$ égale à 5. En dessous de cette valeur le BIP se ferme. Cela reste néanmoins intéressant, dans le sens où cela augmente nos chances de trouver des polymères adéquats.

Nous avons également étudié l'influence de $\epsilon_{\text{substrat}}$ et nous avons constaté que le rapport $\frac{\epsilon_{\text{polymère}}}{\epsilon_{\text{substrat}}}$ jouait un rôle important dans l'ouverture de la bande interdite. En effet, la bande interdite est d'autant plus large que le contraste d'indice entre le matériau gravé et les milieux environnants est important [78]. Il doit être au moins égal à 2,10 pour qu'une bande interdite apparaisse (graphique III-1). Ces constatations sont en accord avec les résultats obtenus par John (chapitre II).



Graphique III-1 : Influence du contraste de permittivité sur la largeur de la bande interdite dans le cas d'un réseau triangulaire. Ce n'est qu'à partir d'un contraste au moins égal à 2,13 que la bande interdite s'ouvre. Ce résultat a été également démontré par John (chapitre II)

VI- CONCLUSION

Nous avons, au cours de ce chapitre, étudié la détermination, par une méthode numérique, de structures de bandes photoniques de réseaux diffractifs de différents types (carrés ou triangulaires). Une première approche théorique a été envisagée, en étudiant la méthode des ondes planes, utilisée dans la réalisation du programme permettant de simuler des cristaux photoniques de dimension 2.

Ce programme, que nous avons adapté aux dimensions microniques et sub-microniques de nos structures, nous a permis de déterminer les dimensions adéquates de ces dernières, permettant le démultiplexage en longueur d'onde autour de $1.5 \mu\text{m}$ pour télécommunications.

Des conclusions sur la forme la mieux appropriée de ces réseaux ainsi que le rôle des constantes diélectriques des matériaux entrant en jeu afin d'obtenir une bande interdite, ont été établies. Il est ainsi préférable de graver :

- des réseaux 2D triangulaires plutôt que carrés (la forme de la première zone de Brillouin étant la principale explication),

- avec un contraste d'indice entre le matériau gravé et les matériaux ou milieux environnants suffisamment important. Nous avons pu descendre ce rapport jusqu'à 2,8 en conformité pratique avec les prévisions de John (2,13, cf chapitre II)

- avec une polarisation TM plutôt que TE.

Cette partie portant sur des simulations a été très importante pour le bon avancement du travail. Elle a ainsi permis d'éviter un piétinement inutile dans la gravure de structures diffractives en ciblant les dimensions adéquates correspondant aux conditions optimales de fonctionnement de la colonne.

LA MACHINE À FAISCEAU D'IONS FOCALISE

Comme exposé dans le chapitre précédent, la gravure de dispositifs optiques tels que les structures à Bande Interdites Photoniques pour les longueurs d'ondes des télécommunications nécessite la réalisation de composants largement submicroniques. Des publications récentes [74,75] montrent que les machines à faisceau d'ions focalisé (FIB : Focused Ion Beam) présentent les qualités nécessaires à la gravure de microstructures pour l'optique intégrée. En ce qui concerne les dimensions, des nano-grilles gravées au pas de 40nm ont été récemment obtenues sur du silicium [76] dans le but d'obtenir des franges de Moiré destinées à la mesure de la déformation de micro-poutres.

D'autres technologies par faisceau de particules chargées permettent aussi la réalisation de nanostructures, mais elles nécessitent souvent de passer par l'intermédiaire d'une étape de lithographie (sous Ultra Violet ou par faisceau d'électrons). Dans le cas de la FIB, le procédé consiste à graver par écriture directe le motif voulu dans le substrat [75] sans utiliser le secours d'un masquage. La géométrie de la gravure est fonction des tensions de pilotage de l'optique du faisceau et peut ainsi être changée à volonté, ce qui est en fait un outil très intéressant pour les laboratoires de recherche. Aucun développement par voie humide ou sèche n'est nécessaire. Le polymère est auto-développable sous le faisceau d'ions.

Dans ce chapitre, nous nous proposons de décrire le calcul et la fabrication d'une machine à faisceau d'ions focalisé (FIB) que nous avons l'intention d'utiliser pour la fabrication d'objets diffractifs polymères.

I- DESCRIPTION DE LA COLONNE EXISTANT AU LABORATOIRE

I-1- Conception générale de cette machine à faisceau d'ions focalisé

Lors de mon arrivée, le laboratoire était pourvu d'une colonne ionique à faisceau focalisé couplée avec un microscope électronique à balayage. Cette colonne ionique avait été fabriquée par D. CHIRON dans le cadre de sa thèse [77]. Ce travail consistait en la mise au point d'une machine permettant la gravure des polymères. La FIB était classiquement constituée des éléments suivants (figure IV-1) décrits précisément plus loin dans le chapitre :

- une source liquide métal au gallium (LMIS : Liquid Metal Ion Source),
- une lentille électrostatique asymétrique,
- un octopôle,
- un système de balayage électrostatique à quatre plaques métalliques.

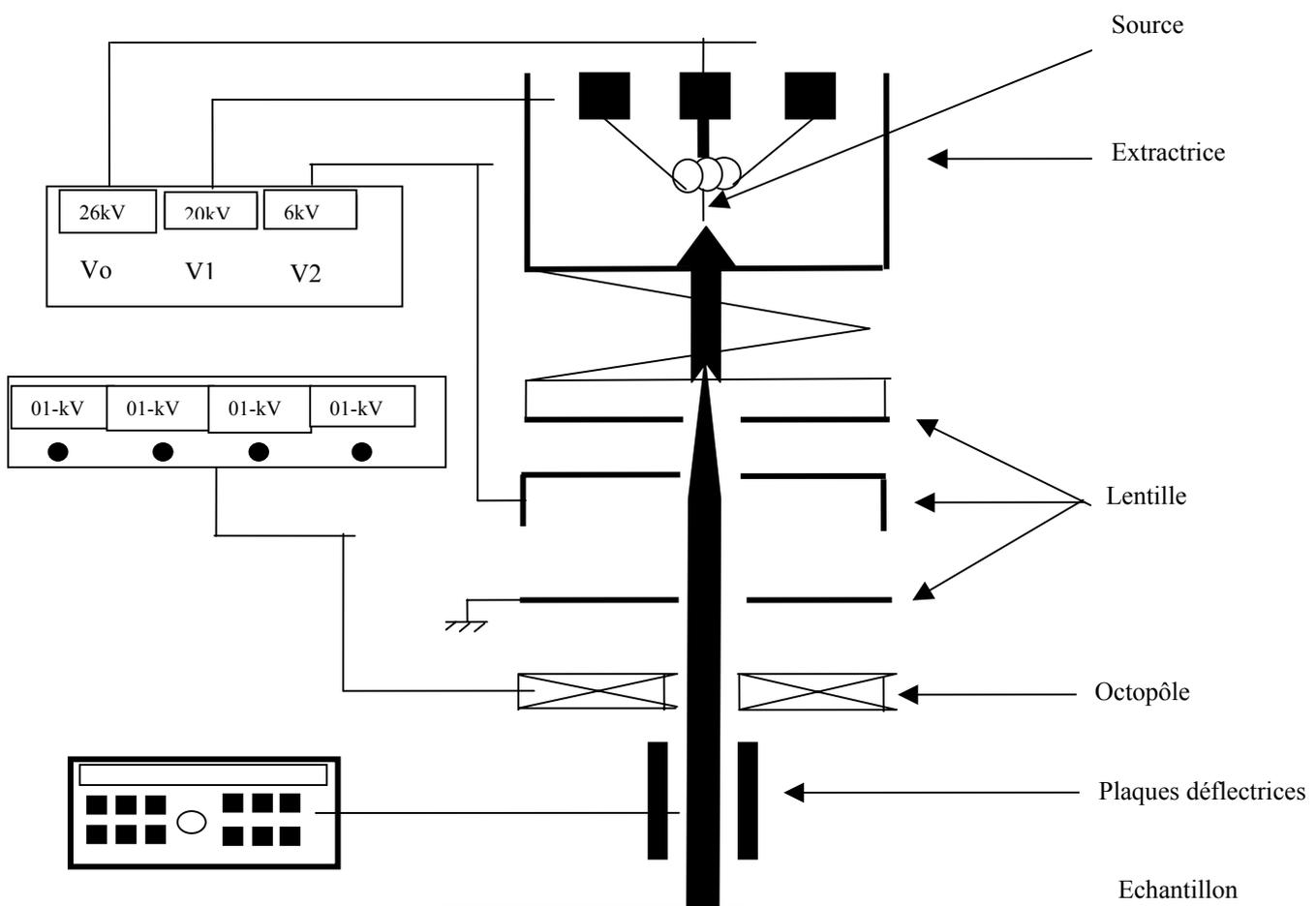


Figure IV-1 : Schéma de principe de la colonne ionique fabriquée par D. Chiron

I-2- Nécessité de fabriquer une nouvelle machine

Théoriquement, la lentille de focalisation devait permettre d'atteindre, au niveau de la cible, un spot 150nm.

En raison des défauts d'alignements intrinsèques à l'assemblage mécanique de la colonne, d'une qualité de vide insuffisante, le diamètre du spot réellement mesuré était de l'ordre de 2 à 3 microns, bien supérieur aux estimations théoriques.

Des améliorations sur la qualité du vide, sur l'alignement de l'optique pour diminuer les aberrations sphériques et une diminution du grandissement de l'optique de la colonne ont dans un premier temps été envisagés pour diminuer la taille du spot mais sans aucune certitude sur le résultat. Par contre, une solution sûre pour obtenir un spot submicronique est d'utiliser un système à deux niveaux de focalisation (deux lentilles). Des publications [78,89] montrent que des dimensions de spot de l'ordre de 10nm ont été ainsi atteintes. Il a été décidé de fabriquer une nouvelle colonne ionique à deux niveaux de focalisation permettant des dimensions de spot largement suffisantes pour nos applications (voir chapitre III).

Nous avons donc conçu et réalisé une nouvelle colonne ionique pour laquelle nous avons dû calculer un nouveau système de focalisation à partir d'une source liquide métal à effet de champ.

I-3- Perspectives sur le travail à réaliser

Nous gardons, pour la fabrication de la nouvelle colonne, outre la source liquide métal à émission par effet de champ, le principe du couplage de la colonne ionique avec la colonne électronique d'un microscope électronique à balayage, mis au point par D. CHIRON. Ceci permettant de juxtaposer à la colonne ionique une imagerie capable de résoudre l'échelle de dimension de cette colonne. Ce procédé de couplage a été mis en œuvre par des pionniers en matière de source liquide-métal P. SUDRAUD et J.A. CLEAVER [79], [80].

La différence fondamentale entre les deux machines se situe au niveau de l'optique qui sera constituée de deux lentilles. Mais comme nous allons le voir, l'ajout d'une lentille nécessite un changement complet sur l'architecture même de la colonne car la mise en forme du faisceau et le balayage vont se situer au cœur du système de focalisation. L'octopôle, la déflexion du faisceau vont donc devoir être modifiés.

II- LES LENTILLES ELECTROSTATIQUES DE FOCALISATION

Pour les particules chargées (ions ou électrons) deux types de lentilles peuvent être utilisés : les lentilles magnétiques, où les particules sont déviées par un champ magnétique, et les lentilles électrostatiques où la déviation est due à un champ électrique.

Pour ce qui concerne plus spécifiquement les ions, il est en général fait appel aux lentilles électrostatiques dans la mesure où les énergies d'accélération demeurent inférieures au MeV. En effet, dans cette gamme d'énergie, la vitesse des ions est suffisamment faible pour que le passage dans un champ électrostatique provoque une déviation significative. De plus, ces optiques électrostatiques sont faciles à construire, peu encombrantes et peu coûteuses.

Une lentille électrostatique est formée d'électrodes métalliques, percées suivant leur axe commun d'une ouverture circulaire permettant le passage des ions, et portées à des potentiels fixes ou réglables.

Comme dans tout système d'imagerie, le spot focalisé sur la cible est l'image finale de la source de particules. Le problème est que cette image est toujours affectée d'aberrations. Plusieurs phénomènes provoquent cette déformation de l'image, et leur connaissance comme leur maîtrise permettent généralement de déterminer la dimension de l'image, et surtout d'en améliorer la qualité.

Avant d'entrer dans les détails du calcul de l'ensemble de l'optique du système et d'en déduire les propriétés, nous procéderons à un bref rappel d'optique des particules chargées, juste nécessaire pour comprendre les contraintes auxquelles nous sommes tenus.

II-1- Qualité de l'optique

Tout champ électrostatique à symétrie axiale a des propriétés focalisantes [85]. Cependant, en pratique, les lentilles ne sont jamais parfaites et il existe plusieurs types d'aberrations qui transforment l'image d'un objet ponctuel en une tache. Les plus importants défauts résultent de la présence :

- des aberrations sphériques,

- des aberrations chromatiques (lorsque les particules utilisées n'ont pas toutes la même énergie).

II-1-1-Les aberrations sphériques

Ces dernières trouvent leur origine dans la répartition du champ électrique autour de l'axe de la lentille [86]. Ces aberrations résultent du fait que, dans la plupart des cas, le champ provoquant la focalisation du faisceau est, pour une lentille, plus élevé à la périphérie de celle-ci que sur son axe. Apparaît donc un déphasage entre les particules fonction de la distance à l'axe avec laquelle elles entrent dans la lentille.

Cela signifie que les rayons non paraxiaux convergent plus vite que les rayons paraxiaux (figure IV-2).

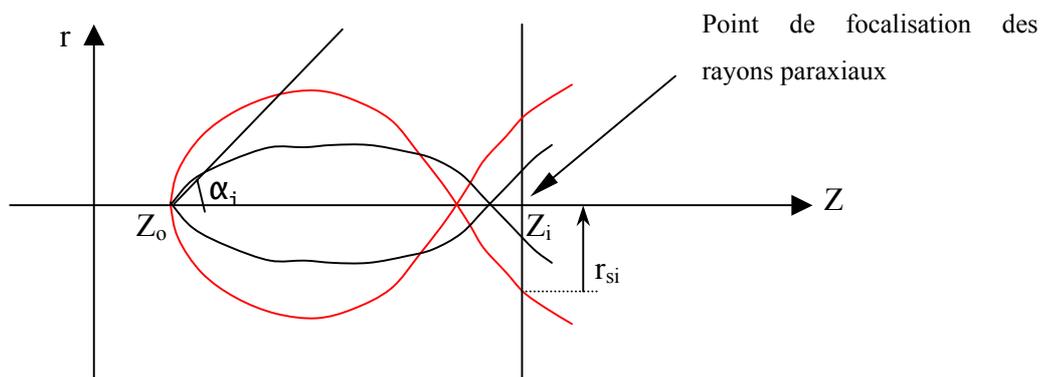


Figure IV-2 : Effet des aberrations sphériques transverses avec Z_o : position de l'objet, Z_i : position de l'image, r_{si} : rayon de l'image dû aux aberrations sphériques transverses

Pour une source ponctuelle, le diamètre de l'image obtenue est donné par :

$$d_{si} = \frac{1}{2} C_{si} \alpha_i^3$$

avec C_{si} : coefficient d'aberration sphérique transverse référencé à l'image avec $C_{si} = M C_{so}$ (M : grandissement et C_{so} : coefficient d'aberration sphérique rapporté à l'objet)
 et α : demi-ouverture angulaire

II-1-2- Les aberrations chromatiques

L'énergie des ions est d'origine cinétique : $E = \frac{1}{2}mv^2$. Plus elle est élevée, plus le temps passé par l'ion dans le volume où règne le champ électrique est faible, et par voie de conséquence plus la déviation sera faible [87]. Les aberrations chromatiques traduisent donc la sensibilité d'une optique à la distribution en énergie des ions la traversant. Pour des ions non monoénergétiques ayant même inclinaison de leur trajectoire sur l'axe optique, les plus rapides convergeront plus loin sur l'axe que les plus lents (figure IV-3).

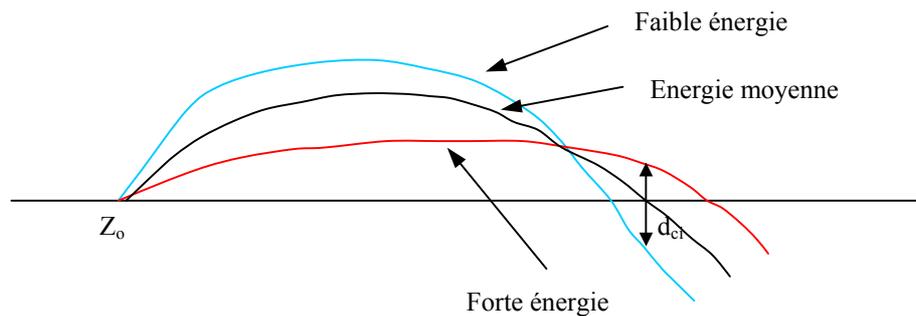


Figure IV-3 : Effet des aberrations chromatiques : défocalisation transverse d_{ci} due aux aberrations chromatiques

Il existe beaucoup de raisons à l'origine d'une distribution en énergie des ions. La première de toutes est qu'aucune source ne peut produire un faisceau de particules totalement monochromatiques.

Ensuite, l'interaction mutuelle des particules individuelles dans le faisceau provoque aussi une dispersion supplémentaire de l'énergie. Elle est en général négligeable en dehors de la zone d'émission de la source.

Un autre élément important est la qualité du vide tout le long de la trajectoire. La série de collisions qu'un ion subit avec les atomes résiduels dans l'enceinte de la colonne depuis la source jusqu'à l'image finale implique automatiquement une distribution en énergie de caractère aléatoire. Une distribution gaussienne est assez représentative de l'effet de ces collisions.

Si $q\Delta V$ est la largeur du spectre en énergie, et qV_0 représente la moyenne de cette distribution en énergie, alors la contribution à la déformation du point image est donnée par un diamètre d_{ci} tel que :

$$d_{ci} = 2C_{cit} (\Delta V/V_0) \alpha$$

où C_{cit} est le coefficient d'aberration chromatique transverse.

Dans la pratique qV_0 représente l'énergie de la particule lors de la traversée de la lentille.

En ce qui concerne l'étude de la FIB, les aberrations sphériques sont gênantes lorsque l'on a un fort courant, alors que pour un courant faible, ce sont les aberrations chromatiques.

II-2 Nature du faisceau

Il existe, au niveau du faisceau, deux formes de distorsion.

II-2-1- La charge d'espace du faisceau

L'effet de la charge d'espace se manifeste par un éclatement du faisceau. Il apparaît essentiellement dans les situations de fortes densités de courant soumises à de faibles différences de potentiel, c'est à dire pour de faibles vitesses des ions.

C'est la raison pour laquelle dans le cas des sources LMIS, il est nécessaire d'en tenir compte au niveau de l'espace compris entre la pointe d'émission et l'électrode d'extraction. Les densités de courant y atteignent en effet des valeurs de quelques millions d'ampères par cm^2 [88,89]. Par contre, au delà de cette électrode d'extraction, les tensions d'accélération sont suffisamment élevées pour expandre le faisceau de telle sorte que l'effet de la charge d'espace devienne négligeable.

Pour ce qui concerne les phénomènes entre la pointe d'émission et l'extractrice, WILSON [90] et WARD [91] ont montré que le faisceau semble provenir d'une source virtuelle située en amont de la source réelle. La dimension et le positionnement de cette source virtuelle dépendent du rayon de cette pointe et surtout de l'émittance ($\mu\text{A}/\text{sr}$) de la source mais n'ont pas encore été déterminés précisément. En ce qui concerne le diamètre nous nous en tiendrons au choix par expérience et pour la compatibilité avec les calculs de J. ORLOFF [92] d'une valeur de 50nm .

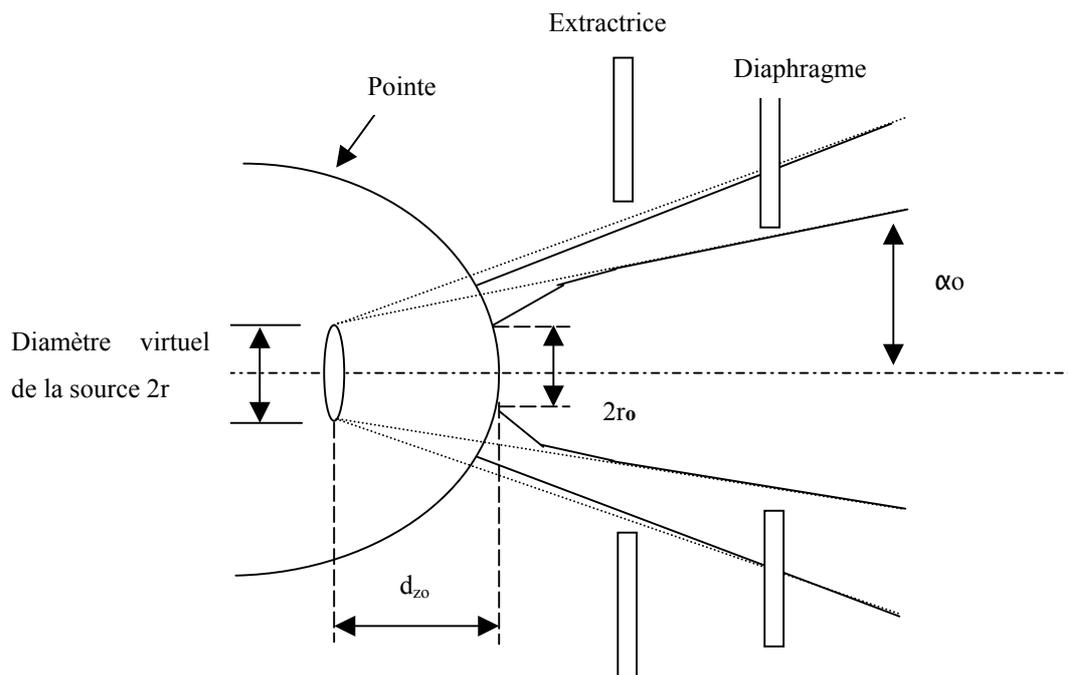


Figure IV-4 : Formation de la source virtuelle à partir de la source réelle. D_{z_0} mesure le déplacement en amont de la source virtuelle par rapport à la pointe de l'aiguille émettrice (source réelle)

II-2-2- La composante normale à la vitesse

Les particules extraites de la source n'ont malheureusement pas des vitesses rigoureusement parallèles à l'axe optique. La composante normale à l'axe va bien entendu perturber l'image.

Pour un plasma porté à la température T , la distribution en vitesse transversale est du type Maxwell :

$$F(v_t) = A \cdot e^{-\frac{mv_t^2}{2kT}}$$

où A est une constante, m la masse de l'ion, v_t la composante transversale de la vitesse, k la constante de Boltzmann et T la température absolue.

Après passage dans le système d'accélération et dans l'ensemble optique, cette distribution de vitesse donne naissance à une distribution gaussienne de la densité de courant dans le plan de la cible.

La densité maximale de courant dans le spot J_m , peut être reliée à la densité de courant dans la source par la relation :

$$J_m = J_o \cdot (11600 \cdot V_o \cdot \alpha^2 / T)$$

Si I_c est le courant dans le spot, on peut grossièrement déterminer un diamètre efficace de la distorsion d_g engendrée par la distribution des vitesses transversales par la relation :

$$F \cdot I_c = (\pi d_g^2 / 4) \cdot J_m$$

Où F dépend du moment d'ordre 2 de la distribution gaussienne des vitesses transversales.

Si on considère que l'intérieur du diamètre d_g contient 80% de l'intensité du faisceau, alors $F = 0.6$.

D'où :

$$d_g = (1 / \alpha) \cdot \frac{1}{\sqrt{\frac{\pi}{4} F J_o \left(\frac{11600}{T}\right) V_o}}$$

Le diamètre final du spot résultant de ces différentes distorsions est donné en valeur quadratique par :

$$d^2 = d_{si}^2 + d_{ci}^2 + d_g^2$$

On ne pourra déterminer le diamètre du spot que par le calcul des coefficients d'aberrations, le grandissement du système optique donc des focales. Ces calculs nécessitent la connaissance des potentiels à l'intérieur des lentilles. Ils ne peuvent être effectués que de façon numérique. Nous avons, dans ces conditions, mis en œuvre le programme de MUNRO.

III – CALCUL DES PROPRIETES DU SYSTEME OPTIQUE A PARTIR DU PROGRAMME DE MUNRO

Nous avons conçu un système optique électrostatique en utilisant le programme de modélisation de MUNRO [93]. Le principe de ce programme repose sur la création d'un maillage de l'espace d'une lentille afin d'intégrer l'équation de Laplace, par la méthode des éléments finis.

Ce programme permet, après analyse des différentes propriétés électro-optiques et de considérations géométriques de construction, de déterminer :

- les dimensions des électrodes utilisées dans la construction de la colonne.
- de placer la source par rapport à la lentille d'entrée du système optique.
- de déterminer les tensions à appliquer sur chaque électrode.

Il est composé en réalité de deux programmes distincts appelés E11 et E21

III-1- Premier programme E11

Ce programme calcule la distribution axiale du potentiel dans les lentilles électrostatiques qui ont une symétrie cylindrique.

Les tensions des électrodes sont entrées en tant que données et constituent les conditions aux limites dans l'intégration de l'équation de Laplace $\Delta V=0$ dans les volumes inter-électrodes et intra-électrodes.

La méthode de calcul de ce programme utilise la méthode des éléments finis. La région à analyser est divisée en éléments suffisamment petits pour que le potentiel électrique y varie de façon linéaire.

Le choix du maillage s'effectue à partir de la déclaration du nombre de pas selon la direction z de l'axe de la symétrie de révolution et selon la direction radiale r.

Pour un déroulement correct du programme, ce maillage doit être adapté à la géométrie des lentilles que l'on désire étudier. Un grand nombre d'éléments finis est nécessaire dans les zones d'espace à champ élevé de manière que le potentiel y varie linéairement.

Au plan pratique, afin de s'épargner des temps de calculs prohibitifs, il faut veiller à prendre au contraire un maillage faible à l'intérieur des zones à faible gradient de potentiel. Il en résulte un pavage de l'espace plus ou moins resserré suivant la valeur locale du champ électrique.

III-2 Deuxième programme E21

Le programme E21 permet de calculer les propriétés optiques d'une lentille en introduisant les données du premier programme.

Au moyen de la distribution de potentiel calculée par le programme E11, pour chaque valeur spécifique de la tension de l'objet et de la tension de l'image, la distribution axiale de potentiel est générée par E21 en utilisant les formules suivantes:

$$C_1 = (V_i - V_o) / [V_a(z_i) - V_a(z_o)]$$

$$C_2 = [(V_o V_a(z_i) - V_i V_a(z_o))] / [V_a(z_i) - V_a(z_o)]$$

$$V(z) = C_1 V_a(z) + C_2$$

avec V_o = tension appliquée côté objet, V_i = tension appliquée côté image, $V_a(z)$ = distribution du potentiel suivant le programme E11, $V_a(z_i)$ = tension à laquelle est portée l'image, $V_a(z_o)$ = tension à laquelle est porté l'objet.

Il calcule donc à partir du potentiel de la source V_i et du potentiel de la cible V_o , la valeur du grandissement M , du coefficient d'aberration sphérique et du coefficient d'aberration chromatique.

Pour cela, on intègre numériquement l'équation différentielle suivante :

$$\frac{d^2r}{dz^2} + \frac{1}{2V} \frac{dV}{dz} \frac{dr}{dz} + \frac{r}{4V} \frac{d^2V}{dz^2} = 0$$

où $V(z)$ est la distribution du potentiel axial.

Les coefficients d'aberrations sphériques et chromatiques, référés au plan objet z_o ou au plan image z_i , sont calculés numériquement. On a ainsi :

$$C_s = \frac{1}{16\sqrt{V_a}} \int_{z_o}^{z_i} \left\{ \left[\frac{5}{4} \left(\frac{d^2V/dz^2}{V} \right)^2 + \frac{5}{24} \left(\frac{dV/dz}{V} \right)^4 \right] r_a^4 + \frac{14}{3} \left(\frac{dV/dz}{V} \right)^3 \frac{dr_a}{dz} r_a^3 - \frac{3}{2} \left(\frac{dV/dz}{V} \right)^2 \frac{dr_a^2}{dz} r_a^2 \right\} \sqrt{V} dz$$

$$C_c = \sqrt{V_a} \int_{z_o}^{z_i} \left(\frac{1}{2} \frac{dV/dz}{V} \frac{dr_a}{dz} + \frac{1}{4} \frac{d^2V/dz^2}{V} r_a \right) \frac{r_a}{\sqrt{V}} dz$$

$$M = \frac{\alpha_o}{\alpha_i} \sqrt{\frac{V_o}{V_i}}$$

où α_o et α_i sont les angles de convergence de la trajectoire, V_o et V_i les tensions correspondantes en z_o et z_i .

III-3- Système optique avant modifications

Le système à améliorer est constitué d'une lentille asymétrique formée de trois électrodes. Le choix d'une telle lentille asymétrique se justifie par le fait que ses coefficients d'aberrations sphériques sont légèrement inférieurs à ceux d'une lentille symétrique [94,95].

A partir de ces considérations, les caractéristiques finales de la lentille électrostatique (figure IV-5) élaborée par David Chiron, étaient les suivantes :

- $V_3 = 26\text{kV}$, pour tension finale d'accélération,
- $V_1 = 20\text{kV}$, pour tension d'extraction,
- $V_2 = 4\text{kV}$, pour tension de focalisation,
- Distance diaphragme-source : -17.26mm ,
- Distance échantillon-diaphragme : $L = 85\text{mm}$,
- Grandissement linéaire transversal : $M = 3$
- Diamètre théorique du spot dû aux aberrations : $d_i = 20\text{nm}$.
- Epaisseur de la 1^{ère} et la 3^{ème} électrode : 1mm ,
- Epaisseur de la 2^{ème} électrode : 3mm ,
- la cavité à l'intérieur de la 2^{ème} électrode à un diamètre de 18mm pour une profondeur de 14mm ,
- les ouvertures des 3 électrodes sont toutes égales à 3mm [96].

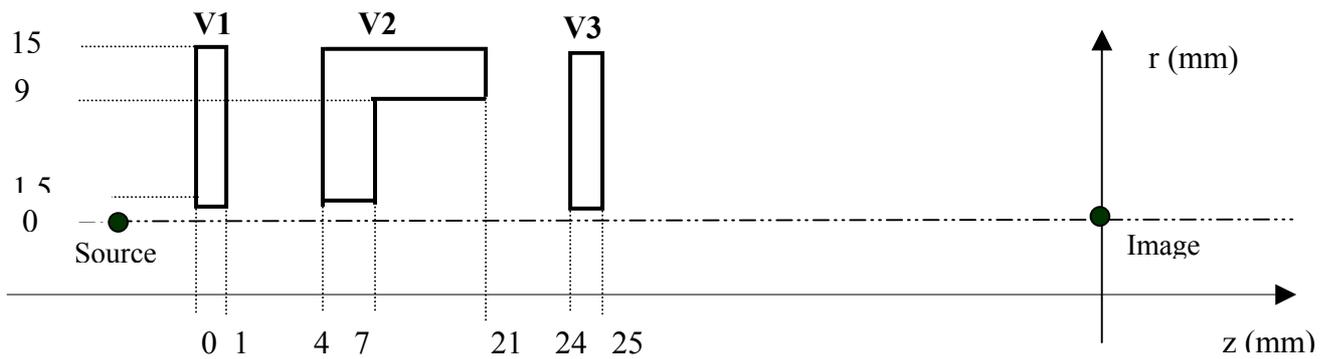


Figure IV-5 : Représentation de la lentille utilisée par David Chiron de type Orloff à immersion

Une telle lentille, utilisée dans la colonne ionique présente au laboratoire, a permis d'obtenir un spot d'une dimension minimale de $2\mu\text{m}$ à $3\mu\text{m}$, compte tenu des conditions de vide qui règne dans une enceinte où sont gravés des matériaux organiques.

III-4- Rajout d'une nouvelle lentille

III-4-1- Choix de l'architecture

Dans le dispositif de D. Chiron, les plaques de déviation commandant le balayage, et l'octopôle corrigeant la surface d'onde sont placés derrière l'unique lentille, donc dans une zone de champ électrique d'accélération nul. Le faisceau était en quelque sorte libre selon l'axe de l'optique du système. Ce manque de rigidité est propice aux effets de diffusion.

Nous avons choisi de bénéficier de la présence de la seconde lentille pour « rigidifier » l'optique. En plaçant cette lentille en fin de parcours des ions, le plus près possible de la cible, et en disposant l'effaceur, l'octopôle et les plaques de déviation entre les deux lentilles, les ions seront constamment accélérés à la traversée de ces trois dispositifs, limitant ainsi la diffusion.

En ajustant les potentiels de focalisation il est alors possible :

- a) d'obtenir à partir de la première lentille un faisceau parallèle d'ions, (grandissement optimisé), qui est plus facile à mettre en forme avec un octopôle qu'un faisceau convergent.

- b) de diminuer la distance entre la cible et la dernière lentille afin d'éviter les perturbations électromagnétiques, et autres effets de diffusion (collisions).

III-4-2-Géométrie de la deuxième lentille

Nous avons décidé de conserver la géométrie de lentille utilisée par D.Chiron pour les deux lentilles en raison des avantages explicités précédemment sur les lentilles asymétriques. Par contre, pour plus de souplesse sur le réglage, la deuxième lentille est montée tête bêche par rapport à la première (voir figure IV-16), ce qui permet d'avoir un système avec des aberrations plus faibles.

Afin d'obtenir les résultats escomptés, les potentiels de chaque électrode ainsi que les performances et les caractéristiques au plan géométrique de l'ensemble de l'optique ionique à bâtir ont été déterminés grâce aux programmes de MUNRO [93], programme que nous avons décrit précédemment.

III-5-Résultat des calculs de MUNRO

III-5-1 Résultats escomptés

Afin de limiter les aberrations chromatiques, donc la distribution en énergie des ions, nous avons décidé de placer un élément de pompage en tête de source permettant notamment d'isoler le reste de la colonne lors d'un changement de source. Compte tenu de ce choix et de nos moyens en termes de techniques mécaniques d'usinage, de montage et de centrage des pièces, nous avons décidé de placer les deux lentilles à une distance de 300 mm l'une de l'autre. La technique de montage utilisée est celle de l'auto-centrage dans une colonne cylindrique avec emboîtement des pièces de type « colonne vertébrale ».

La géométrie à tester par le programme de MUNRO est donc la suivante (figure IV-6) :

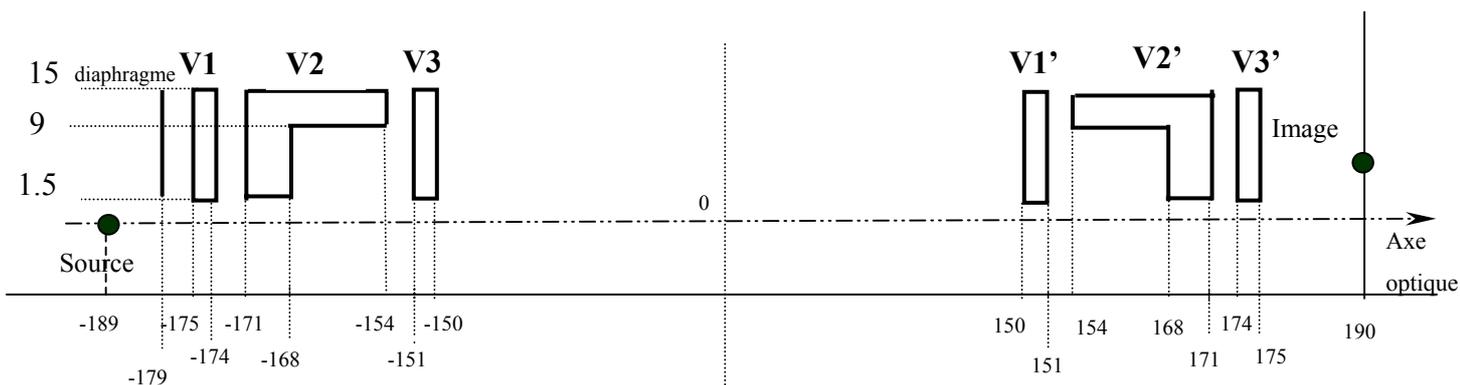


Figure IV-6 : Positionnement et dimensions des deux lentilles du type Orloff de la colonne ionique. Les données numériques sont en millimètres.

III-5-2 Caractéristiques optiques du système d'après MUNRO

Les calculs ont été menés avec une ouverture angulaire de 1mrad, obtenue au moyen d'un diaphragme de 40 μ m placé en amont de la première lentille et avec un courant de faisceau usuel de 60pA sur l'échantillon.

- Position du plan objet : -189 mm (voir figure IV-6)
- Position du plan image : +190mm
- Diamètre apparent de la source : 30nm
- **Pour la lentille 1**
 - Tension sur la première électrode : 24 kV
 - Tension sur la seconde électrode : 11 kV
 - Tension sur la troisième électrode : 0kV

- Pour la lentille 2

- Tension sur la première électrode : 0 kV
- Tension sur la seconde électrode : 14,888 kV
- Tension sur la troisième électrode : 0kV
- Grandissement des lentilles : -0.5285
- Coefficient d'aberration sphérique transverse : $1,057 \cdot 10^4$ mm
- Coefficient d'aberration chromatique transverse : $-1,361 \cdot 10^3$ mm
- Dimension du spot : 30nm

En conclusion de ces résultats, pour un diaphragme de 40 μ m et un courant de faisceau de 60pA, il est possible d'obtenir théoriquement un spot de 30nm à 15mm de l'électrode de sortie de la lentille 2 en positionnant la source à 14mm de l'électrode d'entrée de la lentille 1.

IV- LES AUTRES ELEMENTS CONSTITUANT LA COLONNE

IV-1- La source liquide métal au Gallium

La fabrication délicate de ces sources a été largement développée par mes prédécesseurs au laboratoire. En résumé, l'ensemble est constitué (figure IV-7) d'une pointe taillée électrolitiquement (rayon de courbure à l'extrémité d'environ 5 μ m) et d'un réservoir en tungstène. Cet ensemble, parfaitement nettoyé, est plongé sous vide secondaire (10⁻⁷ torr) dans du Gallium liquide. Celui-ci mouille le tungstène et ainsi remplit le réservoir et recouvre la pointe par tension superficielle.

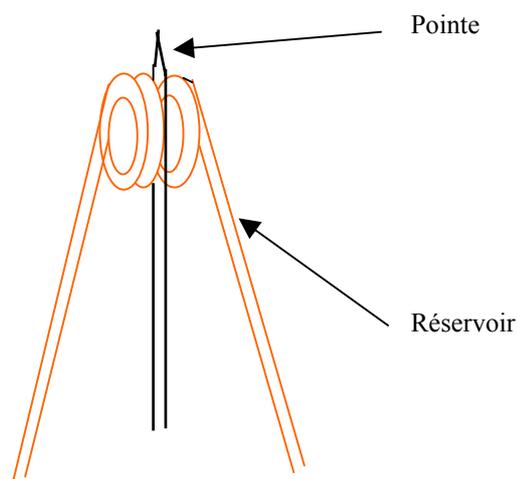


Figure IV-7 : Schéma d'une source avant chargement

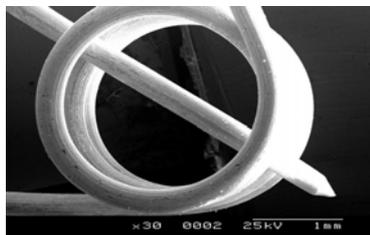


Photo IV-1 : Photo d'une source de Gallium propre avant chargement visualisée au MEB



Photo IV-2 : Source LMIS de Gallium chargée en gallium.

Les ions gallium sont extraits en appliquant une tension négative d'environ 5kV sur une électrode, dénommée extractrice placée à un millimètre de la pointe. Le principe d'extraction est l'émission par effet de champ. Ce type d'émission peut se comprendre très simplement à partir des courbes de potentiel de l'atome dans le métal. Le phénomène de pointe à l'extrémité d'un jet liquide entraîne la formation d'un champ électrique intense. Les atomes ionisés, en surface du métal, sont soumis à ce champ électrique, ce qui entraîne pour eux une déformation du potentiel. Si le champ électrique est suffisant, l'atome ionisé pourra quitter le métal (Figure IV-8a).

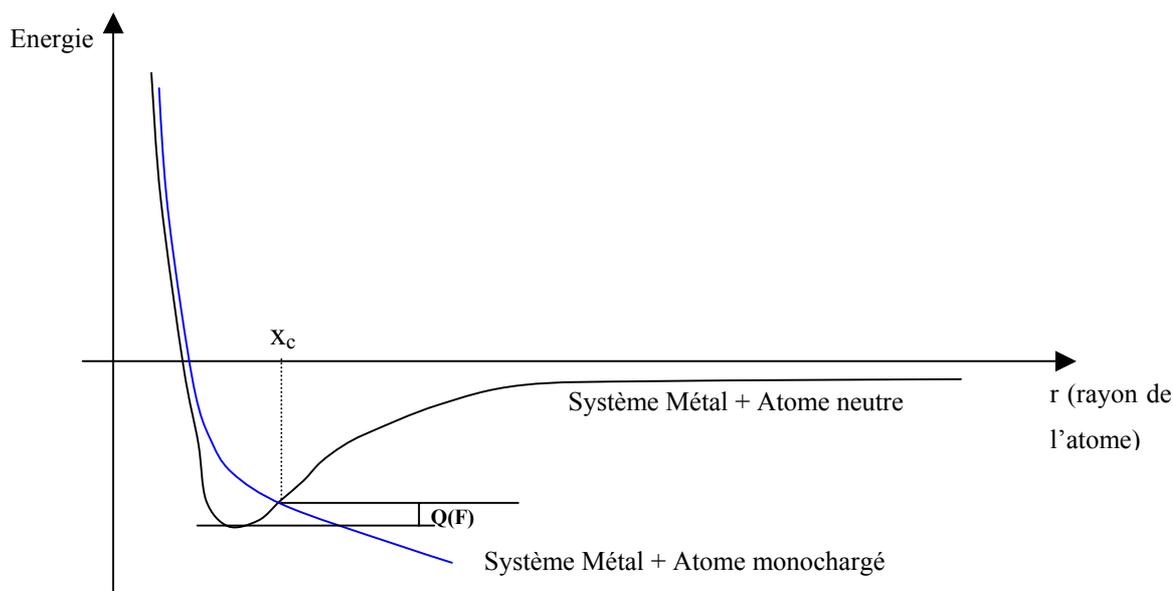


Figure IV-8a : Principe de l'émission par effet de champ par disorsion de la courbe de potentiel sous l'action d'un champ électrique. La courbe du potentiel du système « métal-atome chargé » coupe le système neutre en x_c . L'énergie d'activation $Q(F)$ décroît au fur et à mesure que l'amplitude du champ électrique va croissante.

En présence d'un champ électrique, le système neutre métal + atome est pratiquement inchangé. Par contre, pour le système chargé, s'ajoute l'énergie électrostatique $-qE$ (où q est la charge électrostatique élémentaire et E le champ électrique). La courbe du potentiel du système « métal-atome chargé » coupe le système neutre en x_c . Cette courbe prend une allure d'autant plus verticale que le champ électrique est grand. L'énergie d'activation $Q(F)$, qui permet de passer du système neutre au système monochargé, décroît au fur et à mesure que l'amplitude du champ électrique va croissante, si bien qu'il existe un champ critique E_c , dit d'évaporation, pour lequel $Q(F) = 0$, et qui permet aux atomes de surface de s'évaporer à l'état d'ions monochargés.

On peut montrer que théoriquement l'émission des ions se produit sous l'effet d'un champ électrique de l'ordre de $1,5 \cdot 10^{10} \text{V.m}^{-1}$ [81]. Un tel champ est atteint par effet de pointe sous une différence de potentiel de l'ordre de 5kV si le diamètre de l'extrémité émettrice n'excède pas quelques nanomètres. Par observation en microscopie électronique par transmission, P. Sudraud a montré que sous l'effet du champ électrique il apparaît une déformation du liquide de Gallium sous la forme d'une protubérance de quelques nanomètres de large [82]. Le point important à noter ici est la faible dimension de la zone d'émission, donc de la source, qu'il faudra considérer pour le système optique.

Toutefois des phénomènes ayant tendance à agrandir cette zone d'émission ont lieu suite à l'évaporation. Leur conséquence est schématisée dans la figure IV-8b.

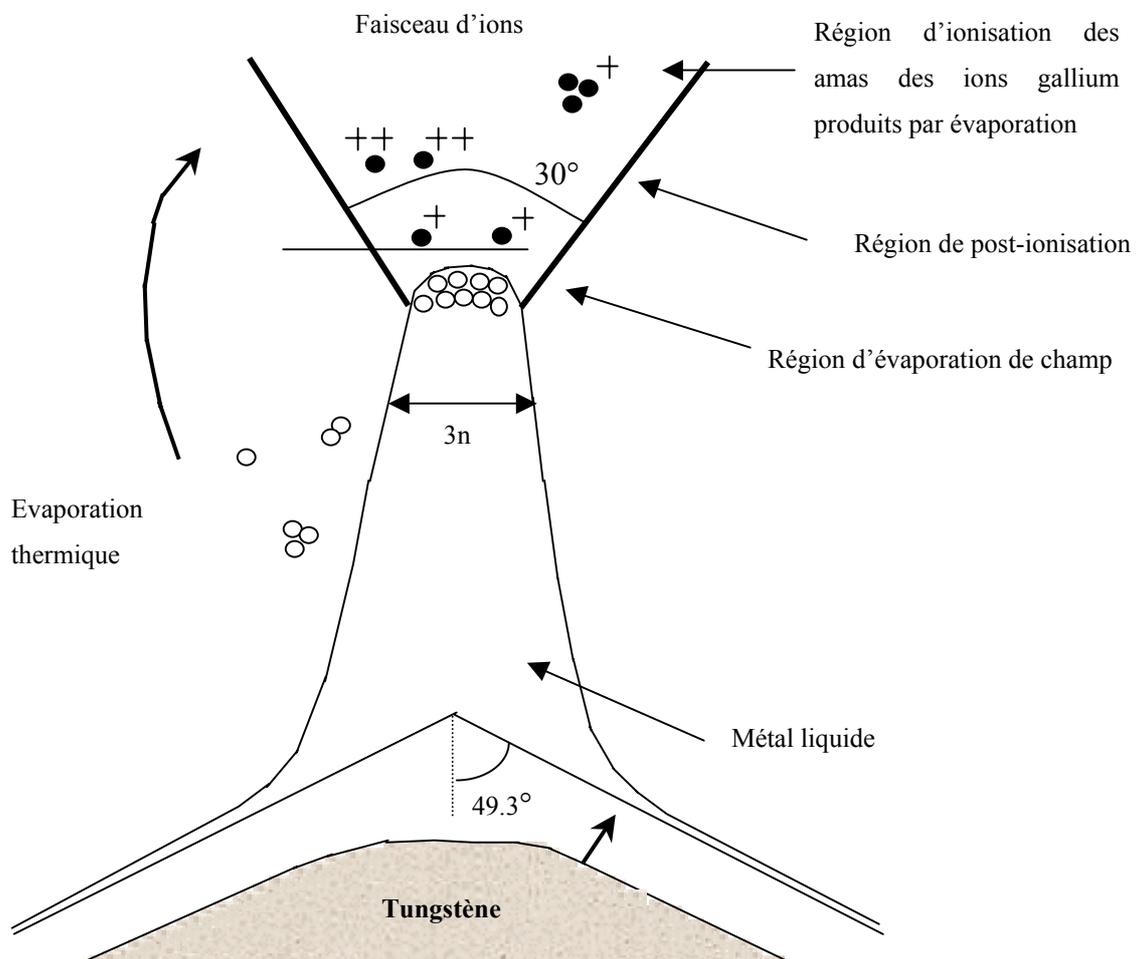


Figure IV-8b : Schématisation de la pointe liquide d'émission et des différents types d'ionisation [83]

Finalement, l'émission se fait sous un angle relativement important d'environ 30° ce qui nécessitera une forte focalisation et en particulier l'utilisation d'un diaphragme pour limiter l'ouverture numérique du faisceau (Voir §V)

Dans notre cas, l'utilisation de ce type de source présente trois avantages essentiels par rapport aux sources thermo-ioniques. Tout d'abord, une telle source possède une durée de vie plus importante que d'autres types de source, ce qui permet une bonne reproductibilité des manipulations. De plus, une source liquide-métal est capable de produire de forts débits de fluence en ions ($>10^{18}\text{cm}^{-2}$) grâce à une très forte émittance ($>15\mu\text{A}\cdot\text{sr}^{-1}$), (10^5 fois supérieure aux sources classiques). Enfin, elle présente un diamètre apparent de très faible dimension [84], condition indispensable à l'obtention d'un spot micronique.

IV-2- Le diaphragme

Comme nous l'avons vu précédemment, la dimension de la zone d'émission de la source est difficile à estimer précisément et l'émission est extrêmement divergente. Pour limiter l'ouverture numérique d'entrée du faisceau dans le système optique et ainsi avoir un faisceau quasi paraxial et une dimension de source réduite, on place un diaphragme à 4mm de l'entrée de la première lentille.

Outre les problèmes optiques, donc le contrôle de la taille du spot focalisé sur la source, le choix du diaphragme utilisé dans la colonne permettra au delà du diaphragme :

- d'éviter au faisceau d'entrer en contact avec les parties métalliques des lentilles ;
on préserve ainsi les alimentations électriques des courants parasites,
- de contrôler plus efficacement le courant sur l'échantillon, donc le débit de fluence.

Comme on le verra plus tard dans la partie expérimentale plusieurs tailles de diaphragme ont été utilisés avec des dimensions variant de 30 à $100\mu\text{m}$.

IV-3- L'octopôle

Un octopôle est constitué de 8 barreaux cylindriques métalliques (figure IV-9), répartis avec une symétrie cylindrique polaire dont l'axe est celui de la colonne ionique. Il sert de

configurateur de surface d'onde afin de rendre le faisceau circulaire en diminuant les aberrations sphériques.

La caractérisation des dimensions géométriques de cet octopôle s'obtient en résolvant, pour chaque barreau, l'équation de Laplace. Ces calculs ont été effectués de manière numérique par assistance informatique [97]. Les meilleurs compromis obtenus sont donnés pour un rapport de r/G (voir figure IV-9) égal à 0.1, 0.3, 0.45, 0.55, où r est le rayon d'un barreau et G est la distance du barreau à l'axe de la symétrie cylindro-polaire (figure IV-9).

Nous avons fixé G à 13,5 mm et r à 4mm ce qui correspond à un rapport proche de 0,3.

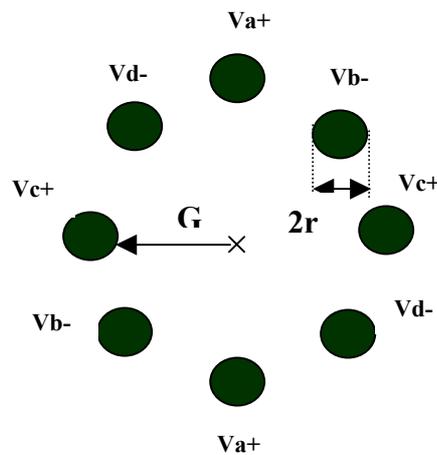


Figure IV-9 : Octopôle

Les pôles sont reliés 2 à 2, diamétralement opposés et connectés à 4 alimentations 0-1kV, dont 2 positives et 2 négatives. La connexion est réalisée de manière que 2 barreaux voisins supportent des tensions de signe opposé.

IV-4- Système de balayage du faisceau d'ions

Le système de déflexion utilisé est un système à déflexion électrostatique. En effet, lorsqu'un faisceau d'ions, soumis à une tension d'accélération U , traverse deux plaques parallèles de longueur L , soumises à une différence de potentielle V , il subit une déviation donnée par la relation suivante:

$$x = (L.D.V) / (2d.U)$$

où D est la distance à la source et d la distance entre les plaques (figure IV-10).

Le défaut de ce système simple, nécessitant pour un balayage x, y deux paires de plaques, tient dans le fait que le faisceau sortant du système s'éloigne fortement de l'axe optique. Il faut se rappeler que derrière la déflexion se trouve la deuxième lentille et qu'il est souhaitable qu'elle soit traversée par des rayons quasi paraxiaux.

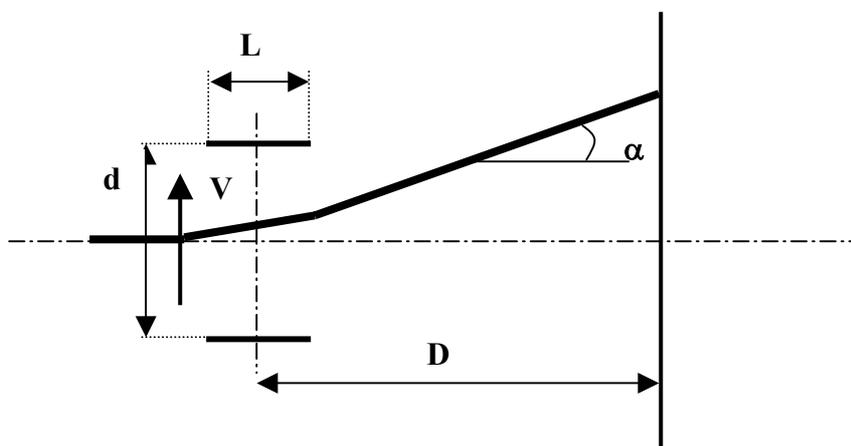


Figure IV-10 : Déviation d'une particule chargée dans un champ électrostatique

A partir de ces considérations, le système retenu comporte deux systèmes de balayage, chacun constitué de deux plaques parallèles soumises à un champ électrique tel que le montre la figure IV-11. Il ne s'agit pas là d'un balayage parallèle, puisque les secondes paires de plaques sont deux fois plus longues que les premières, mais un système qui doit permettre au faisceau de couper l'axe optique au centre de la seconde lentille.

Pour que le faisceau effectue un tel trajet, déviation dans un sens puis déviation dans l'autre sens, il faut relier les plaques déflectrices tel que les branchements des deuxièmes plaques soient inversés par rapport à ceux des premières.

Afin d'obtenir une déflexion raisonnable, de l'ordre de 200 μm , et ceci à 50mm des dernières plaques, et compte tenu de la compacité à donner à l'ensemble et de la position de la deuxième lentille, nous avons choisi les dimensions géométriques données sur la figure IV-11:

$$L = 27\text{mm}$$

$$D1 = 15\text{mm}$$

$$d = 15\text{mm}$$

$$D2 = 77\text{mm}$$

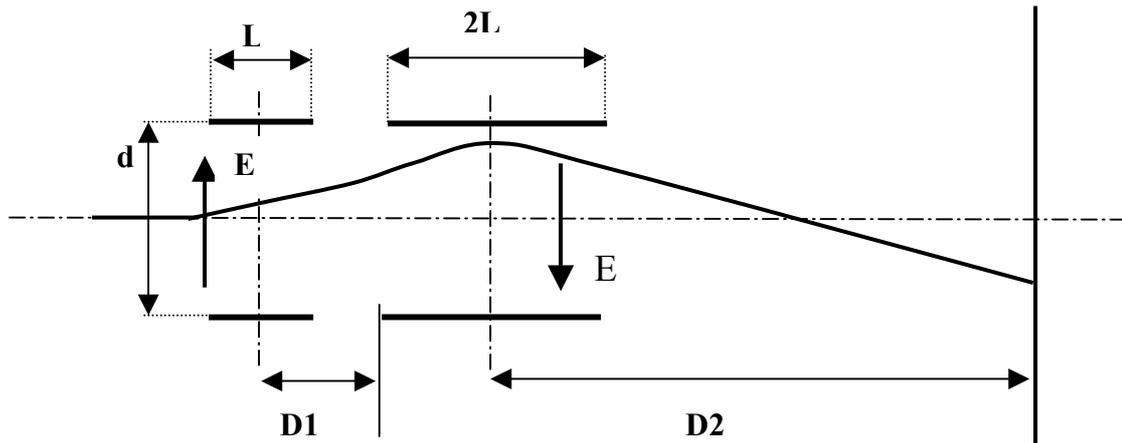


Figure IV-11 Dimensions du système de balayage

V- DESCRIPTION DE LA NOUVELE COLONNE

La photo IV-3 et la figure IV-12 montrent une vue générale de la nouvelle colonne ionique. Tous les éléments décrits précédemment sont empilés suivant le principe d'une colonne vertébrale selon un axe commun en prenant un maximum de précautions au niveau de l'usinage des pièces métalliques et des isolants pour que l'alignement mécanique soit le meilleur possible.

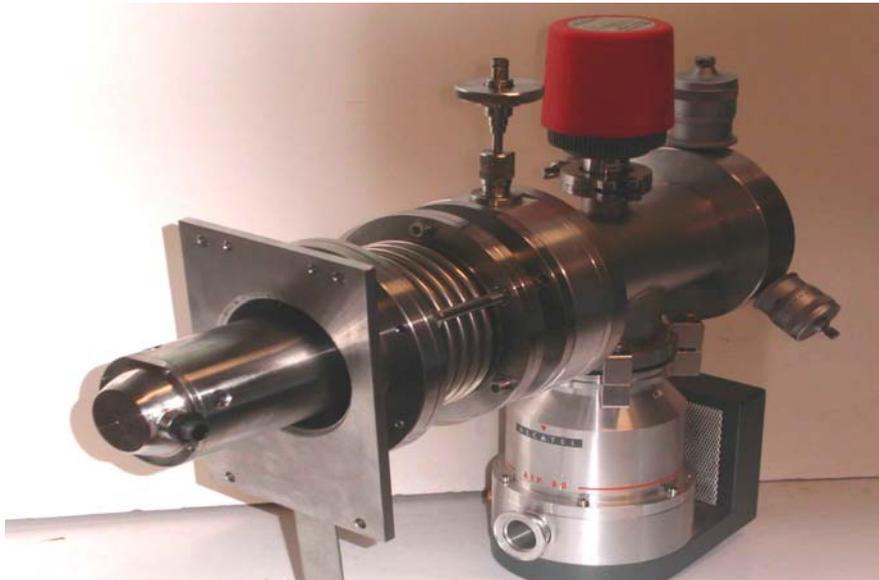


Photo IV-3 : Photo de la nouvelle FIB

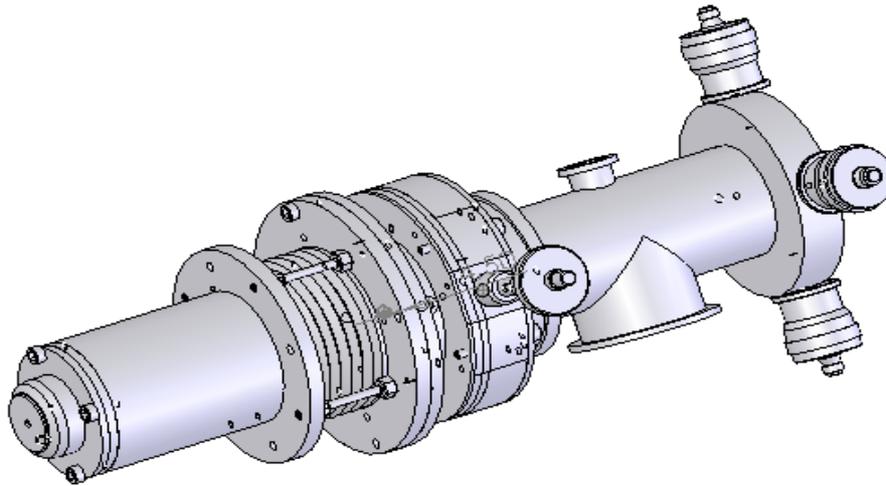


Figure IV-12 : Vue en 3D de l'ensemble de la colonne

V-1 - Le canon à ions et la première lentille

La partie supérieure à la colonne est constituée d'un tube en résine ET 420 emboîté dans un tube en acier inoxydable (figure IV-13) à l'extrémité duquel vient se fixer le canon à ions (Photo IV-4); il a donc fallu le percer sur toute sa longueur afin de permettre le passage des fils amenant les tensions d'accélération et d'extraction. La tension d'accélération est superposée à un courant de chauffage parfois nécessaire à la source de Gallium.

Le tube en résine est solidaire d'un disque en inox permettant de caler le canon à ion en haut de l'enveloppe de la partie supérieure de la colonne (figure IV-13).

Remarque :

Comme il est fondamental que le faisceau d'ions attaque le système optique le long de l'axe, nous avons placé à l'extrémité supérieure de la colonne, un système de centrage permettant le positionnement X, Y du tube, et donc de la source. Ce système de centrage est constitué de 4 vis diamétralement opposées (figures IV-13 et IV-16).



Photo IV-4 : Vue du canon à ions et de son support

Le porte-diaphragme ainsi que la lentille 1 (Figure IV-15) sont calés dans le tube en inox par des pièces en macor (Figures C-4 et C-5 en annexe). Le macor, qui est une céramique, a différents avantages : il permet d'isoler, d'obtenir un bon vide car il ne dégaze pas, et résiste à de hautes températures.

Cette première partie de la colonne ionique, constituée du canon à ions et du premier étage de focalisation, est isolée du reste du système par une vanne (figure IV-15). Cet ensemble est ainsi constamment maintenu sous un vide de 10^{-7} torr par une pompe turbo moléculaire de marque Alcatel 2005-SD à palier magnétique permettant d'éviter les vibrations.

Cette précaution est fondamentale quant à la durée de vie et à la stabilité de la source liquide métal. Il est à noter que l'extractrice est percée à différents endroits afin de permettre de maintenir un vide correct au niveau de la source.

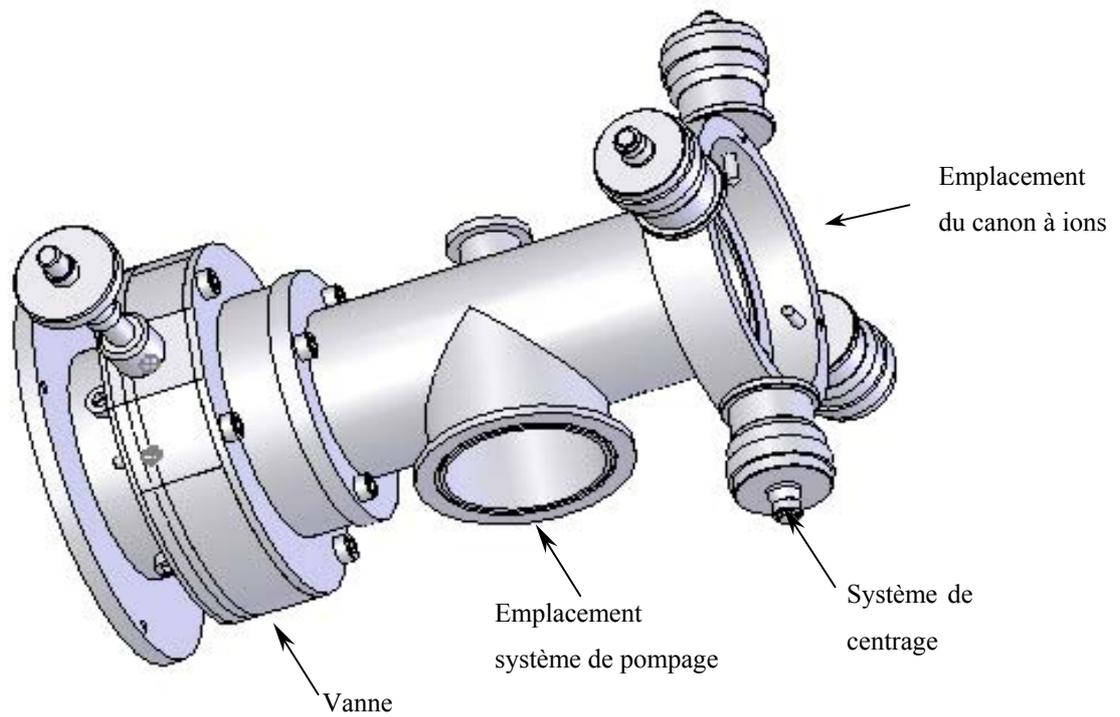


Figure IV-13 : Enveloppe de la partie supérieure de la colonne dans laquelle se trouve la première lentille et le diaphragme d'entrée. Le canon à ions se positionne à l'intérieur de cette partie.

V-2 – Le balayage et l'octopôle

En suivant l'axe de propagation des ions, sous la vanne vient se fixer un deuxième bloc, composé extérieurement d'un deuxième tube en inox dans lequel sont placés, par empilement (photo IV-5), un effaceur, un octopôle (Figures C-7 et C-8 en annexe), et les deux séries de plaques déflectrices (Figure IV-16).

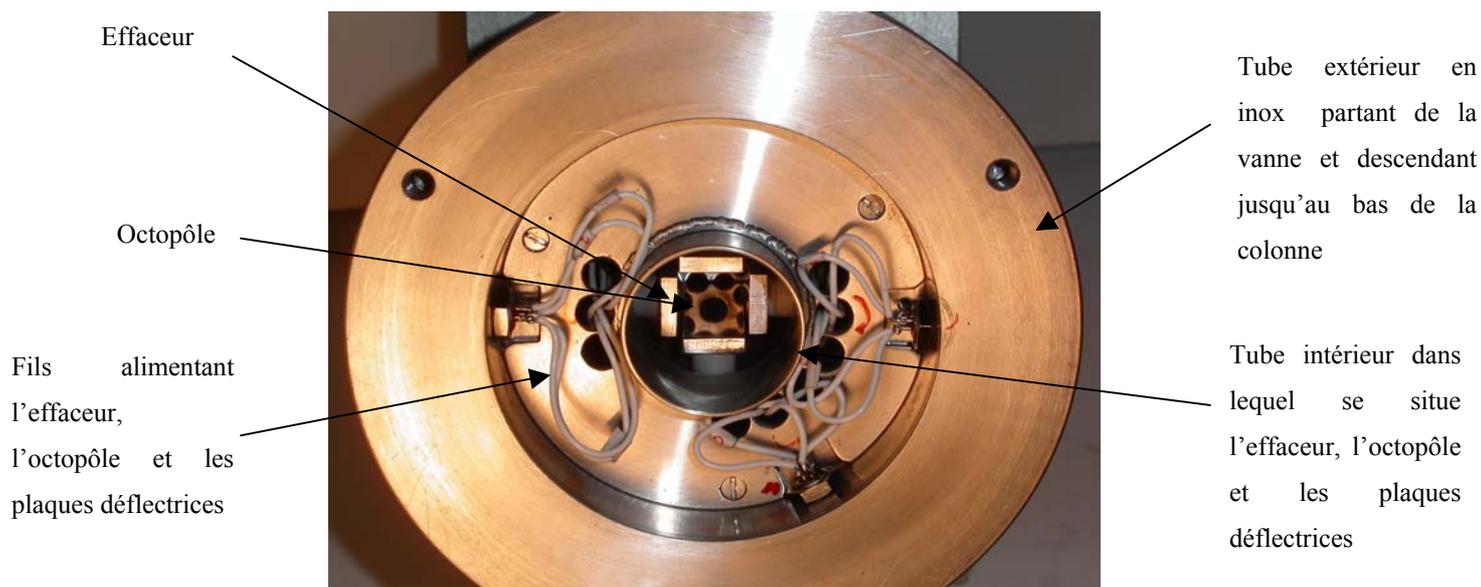


Photo IV-5 : Photo du tube de la partie inférieure de la colonne contenant l'effaceur (que l'on voit en premier plan), l'octopôle (que l'on aperçoit) et les plaques défectrices (invisibles ici car elles se situent derrière l'octopôle)

Ces différents éléments sont entourés d'un isolant SILITRO, et sont glissés dans un tube en aluminium, d'environ 2 mm d'épaisseur. Ceci permet de constituer un bloc entier, facilitant le montage et le démontage de cette partie et assure un parfait centrage de tous ces éléments les uns par rapport aux autres. Ce dernier point est contrôlé par la présence d'un deuxième diaphragme de 0,5 mm de diamètre à l'entrée du système de balayage. L'autre intérêt de ce montage à double tube est de permettre entre les deux tubes le passage des fils d'alimentations électriques qui ne génèrent ainsi aucune tension parasite vis à vis du faisceau d'ions.

Le tube en aluminium est, de son côté, fixé sur le tube en inox constituant le bloc inférieur de la colonne.

V-3 – La deuxième lentille

La dernière partie de la colonne est constituée d'une deuxième lentille électrostatique (Figure C-2 en annexe). Cette lentille toujours composée de trois électrodes, est constitué d'un support (Figures C-11 et C-12 en annexe) à symétrie de révolution en inox constituant la

première et la dernière électrode toutes deux devant être portées à la masse. L'électrode centrale est électriquement isolée et centrée dans cette pièce en inox par un isolant en résine SILITRO.

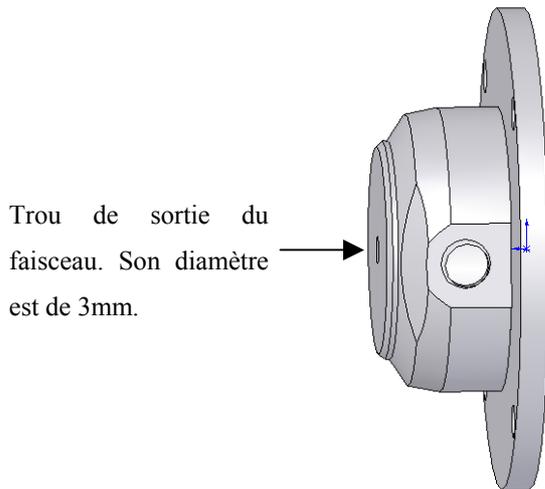


Figure IV-14 : Support contenant la deuxième lentille et son isolant. Cette pièce est la dernière constituant la colonne. Le faisceau sort de cette dernière par un trou de 3mm de diamètre.

Le support (Figure IV-14), contenant lentille et isolant, est vissé à la partie inférieure du deuxième tube en inox, permettant ainsi de démonter cette dernière partie afin de pouvoir nettoyer la lentille si nécessaire.

V-4- Les alimentations électriques

Afin d'alimenter la colonne ionique nous avons utilisé :

- 4 blocs d'alimentations haute tension HEINZINGER de 30kV –1mA stabilisés à 5.10^{-5} %. Ils permettent d'assurer le fonctionnement des lentilles et du canon à ions. Ils sont placés dans une baie et commandés par des potentiomètres multi-tours placés directement sur la console de commande du microscope électronique à balayage. Le contrôle des tensions se fait par des afficheurs 7 segments,
- L'octopôle est lui aussi piloté directement au MEB par 4 alimentations HEINZINGER 0-1kV (2 positives et 2 négatives),
- Pour la gravure des polymères, les signaux de balayage utilisés proviennent soit d'un synthétiseur de fréquence KEITHLEY 3940 piloté par une interface IEEE-488, soit d'une carte informatique numérique/analogique (voir annexe D).

Lorsque l'imagerie fonctionne en microscopie ionique le signal de déflexion utilisé est celui fourni par le MEB après une amplification intermédiaire.

VI- ALIGNEMENT DES DIFFERENTS ELEMENTS DE LA COLONNE ET PREMIERS TESTS

VI-1- Nécessité d'un alignement rigoureux

Cette première partie de manipulations est primordiale pour la suite. En effet, un bon alignement de tous les éléments constituant la colonne (figure IV-15) permettra d'obtenir un faisceau à la sortie de la FIB avec un maximum d'intensité et un minimum de déformations (dues aux aberrations sphériques notamment).

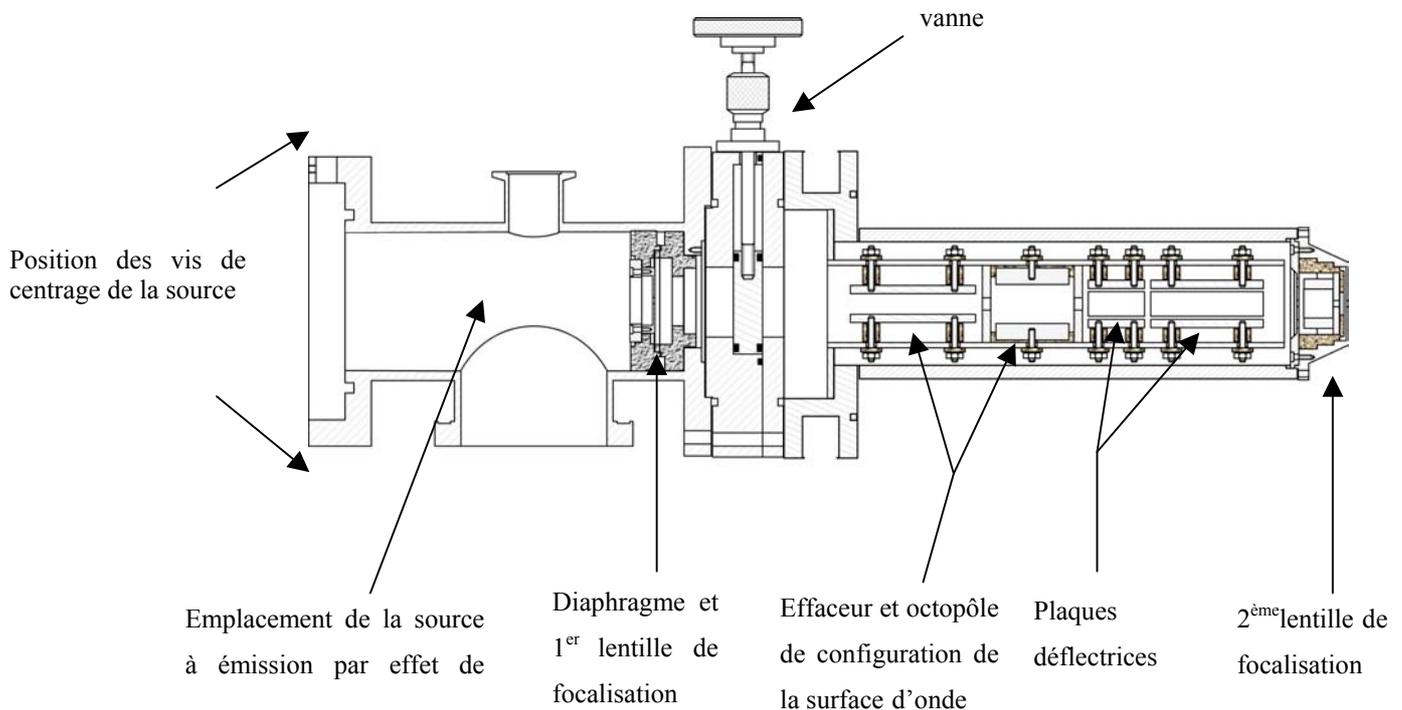


Figure IV-15 : Schéma de la colonne ionique mise en œuvre pour la gravure des cristaux photoniques organiques 2D

Les éléments les plus difficiles à positionner sont la source et le diaphragme. En effet, les autres parties de la colonne ionique, tels que les lentilles de focalisation, l'effaceur, l'octopôle et les plaques de déflexion sont fixes. Les qualités optiques finales dépendent de l'alignement et de la concentricité des trous (par lesquels passe le faisceau). Et cela dépend essentiellement des qualités de l'usinage.

Par contre, la position de la source et du diaphragme dépendent essentiellement des précautions prises lors du montage de ces éléments. Ces deux éléments sont amenés à être

changés de façon régulière et ne possèdent pas toujours la même géométrie. Effectivement, la source a une durée de vie limitée (de quelques jours à plusieurs mois) variant suivant les conditions d'utilisations. Quant au diaphragme, on le change quand on désire faire varier la taille et le courant du spot final. Une diminution du diamètre du diaphragme entraînera une diminution de l'angle d'acceptance de la source.

VI-2 Technique d'alignement

Le centrage de la pointe de la source par rapport à l'extractrice, ainsi que le centrage du diaphragme par rapport à l'entrée de la première lentille de focalisation, ont été effectués grâce à un microscope optique avec un objectif de 50 dioptries et un oculaire x5. La première opération est primordiale pour obtenir une forme quasi circulaire du faisceau ; la seconde fixe l'axe géométrique que doit suivre le faisceau d'ions.

Une fois ces deux éléments centrés, il reste à les aligner l'un par rapport à l'autre. Et il est important de rappeler que cette colonne ionique est à deux niveaux de focalisation. Sa longueur étant non négligeable, il a donc été d'autant plus difficile de contrôler l'alignement du faisceau tout au long de son trajet, partant de la source et arrivant sur l'échantillon.

Nous avons donc étudié le parcours du faisceau en sectionnant le trajet. Pour ceci, une cage de Faraday a été installée après le premier niveau de focalisation, au centre de la vanne, sous forme d'une pastille d'un diamètre de 1mm, reliée à un intégrateur de courant.

Dans un premier temps, ces vérifications ont été faites avec un diaphragme assez grand (100 μ m) afin d'obtenir un courant non négligeable, et par là même, facilement mesurable.

La position de la source se règle grâce à trois vis de centrage de type butée micrométrique graduée (figure IV-15). Une fois cette opération effectuée, un repérage de la position de la source à l'aide de ces vis est primordiale.

Après cette étape, il est rare que le faisceau sorte correctement de la FIB. Une étape supplémentaire est nécessaire, consistant dans l'alignement de la partie avale de l'optique.

Dans ce but, nous avons positionné une cage de Faraday de 0,8mm² à l'intérieur d'un tube isolant (céramique) de 3mm de diamètre extérieur et de 1mm de diamètre interne, que nous avons fait coulisser le long de l'axe de la colonne. On a alors mesuré le courant délivré par le faisceau à l'entrée et à la sortie de l'octopôle, ainsi qu'à l'entrée de la deuxième lentille de focalisation. Si à chacune de ces étapes le faisceau était absent ou très faible, on retravaillait sur

l'alignement de la source et du diaphragme et éventuellement sur l'alignement des pièces fixées mécaniquement. La dernière étape réside bien entendu dans la vérification de la présence du faisceau sur l'échantillon (placé sur un porte-échantillon lui aussi relié à l'intégrateur). Il est évident que des pertes d'intensité sont présentes tout au long du trajet du faisceau dans la colonne (tableau IV-1). Elles sont dues à la divergence (même minimum) du faisceau, à la distribution en énergie des ions, ainsi qu'à la qualité du vide.

Accélération source	Extraction source	Vanne (nA)	Entrée octopôle (nA)	Sortie octopôle (nA)	2 ^{ème} lentille de focalisation (nA)	Echantillon (nA)
5.3kV ; 11µA	6kV	0,28	0,26	0,20	0,14	0,10

Tableau IV-1 : Etude de l'intensité du faisceau ionique tout au long de l'axe optique à différents niveaux

VI-2- Premiers tests

VI-2-1- Importance de l'imagerie ionique

La colonne ionique sur laquelle nous travaillons est, nous l'avons déjà dit, couplée à un microscope électronique à balayage. Nous en avons profité pour synchroniser le balayage de ce MEB à celui de la colonne ionique et obtenir ainsi des images par Microscopie Ionique à Balayage (fonctionnement en MIB). La fréquence de balayage du MEB est donc synchronisée avec celle du faisceau d'ions, à 15kHz sur la ligne pour une trame de 50Hz.

Cette imagerie ionique est très importante pour les réglages de la colonne. En effet, c'est elle qui nous permet de savoir si notre spot est focalisé correctement (image nette quand le spot est focalisé).

Ces images sont obtenues par récupération des électrons secondaires, issus de l'interaction électron-matière (imagerie électronique) ou ion-matière (imagerie ionique). C'est un multiplicateur d'électrons secondaires (MES) qui effectue cette tâche. Initialement, ce dernier était plus adapté à l'énergie des électrons secondaires résultant de l'interaction électron-matière

puisque'il était à l'origine uniquement destiné à l'imagerie électronique. Le spectre énergétique des électrons secondaires de l'interaction ions-polymère se situe en dessous de 600 eV, alors que le maximum de celui de l'interaction électron-matière est en gros à 80% de l'énergie des électrons incidents soit 8 keV pour une énergie primaire de 10 keV. Le MES initial à base de ZnS sur SiO₂ sensible aux hautes énergies a alors été changé pour un YAG/Al davantage adapté aux énergies inférieures à 2 keV.

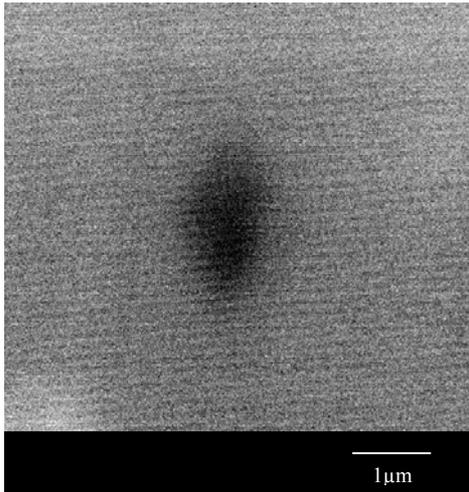
VI-2-2- Focalisation

Une fois le faisceau correctement aligné, il est nécessaire de vérifier sa dimension. Rappelons que cette dernière est obtenue grâce à deux lentilles électrostatiques. Les calculs nous ont montré que pour une focalisation optimale du faisceau, les tensions à appliquer aux lentilles sont de 12kV pour la première et 15kV pour la seconde, pour une tension d'accélération totale de 27 kV. Le plan de mise au point de la cible se situe à 1.5cm de la sortie de la colonne. Les caractéristiques optiques du système sont données, pour rappel, dans ce même chapitre (III-5-1 et III-5-2).

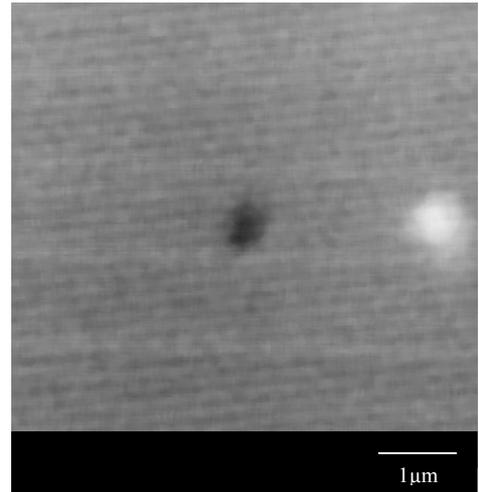
La première étape consiste donc à vérifier la concordance des calculs avec l'expérience. La photo IV-6 montre les impacts de spot obtenues en imagerie ionique. On voit nettement l'importance de la focalisation sur le diamètre du spot. En effet, on passe ici d'un diamètre supérieur à 1µm lorsque les réglages ne sont pas optimisés, à un diamètre optimal de l'ordre de 300nm.

D'après MUNRO (cf III-5-2), le diamètre de spot optimal que l'on devait obtenir était de 30nm, c'est à dire une valeur 10 fois plus petite que celle obtenue expérimentalement.

En fait, la valeur mesurée expérimentalement (photo IV-6b) est nettement plus grande (du fait de la diffusion thermique lors de l'interaction ion-polymère) que la valeur réelle du spot. Le diamètre du spot réel (avant toute impact sur un échantillon) est bien inférieur à 300 nm, mais il ne nous est néanmoins pas possible de mesurer très précisément sa taille exacte. Néanmoins, il est possible d'en avoir indirectement une idée assez fine au moyen de l'image de la ligne de balayage produite par le passage rapide du faisceau (15kHz). Une dimension de 130nm semble correcte.



(a) Mauvaise focalisation



(b) Focalisation optimale

Photo IV-6 : Réglage de la focalisation du faisceau. Visualisation directe en imagerie ionique à balayage. On aperçoit la trame du balayage image donnant ainsi directement la capacité largement submicronique de la machine (≈ 130 nm)

VII- DESSINS INDUSTRIELS DES DIFFERENTS ELEMENTS DE LA FIB

Les dimensions précises des éléments dont on vient d'expliquer la place et le rôle dans la mise au point de la nouvelle FIB sont notées sur les dessins cotés de l'annexe C.

Une vue générale de la colonne ionique est montrée sur la figure IV-16 récapitulant les différents éléments la constituant.

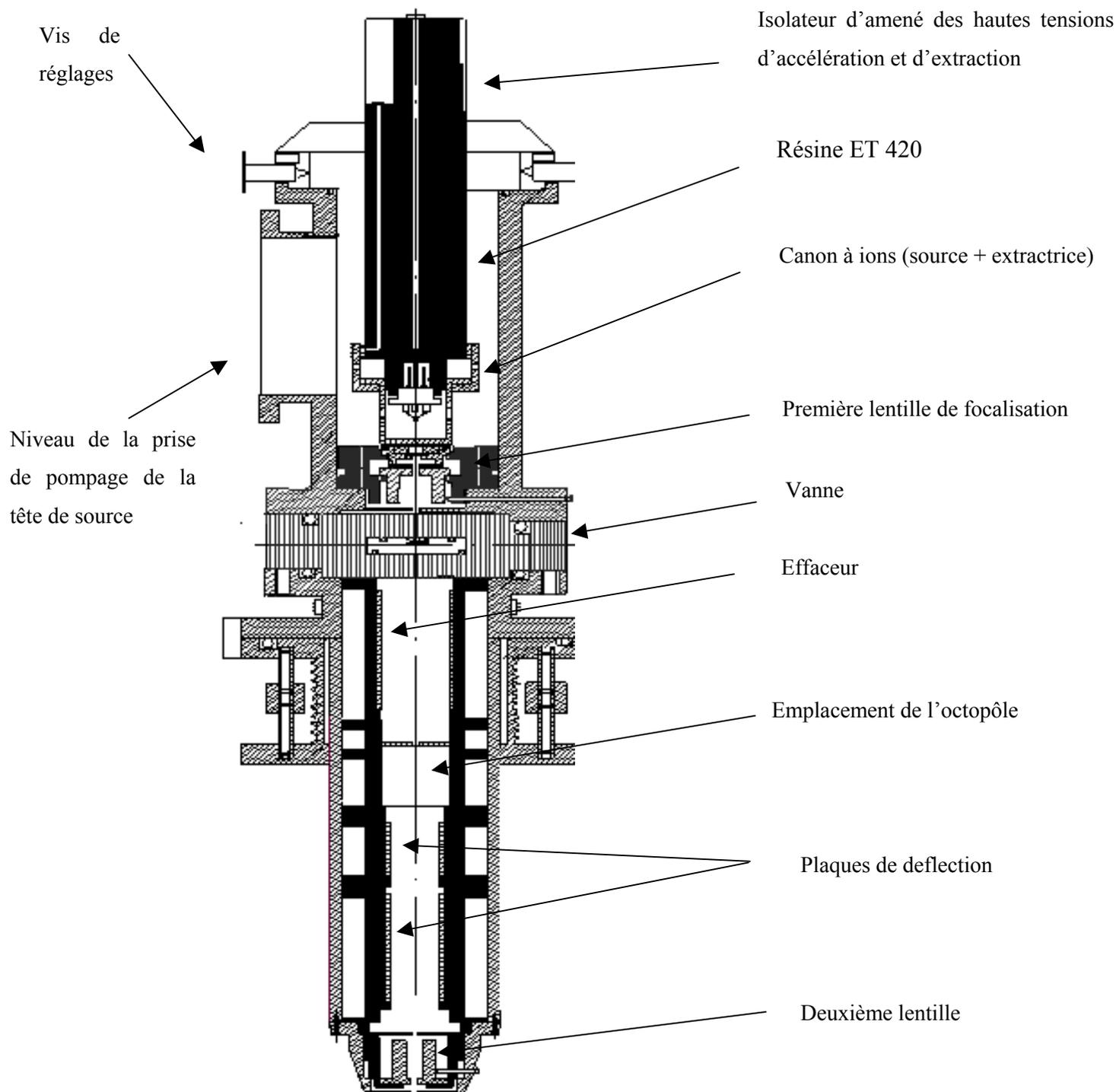


Figure IV-16 : Vue générale de la colonne ionique

LA FABRICATION DE CRISTAUX PHOTONIQUES 2D POLYMERES PAR FAISCEAU D'IONS FOCALISE (FIB)

A- L'INTERACTION ION-POLYMERES ET LES POLYMERES UTILISES

I- RAPPEL SUR L'INTERACTION ION-POLYMERES [109,110]

I-1- Du point de vue de la particule incidente

Avant son entrée dans la cible, l'état de charge de l'ion incident dépend essentiellement du mode de fonctionnement de la source qui le produit. Cet état est totalement indépendant de celui qu'il possède dans le matériau. Ce second état ne dépend que de la vitesse de l'ion incident. En fait, lorsque la vitesse des électrons périphériques de l'ion est inférieure à la vitesse du noyau, ces électrons sont cédés aux atomes du milieu, on dit alors que l'ion est *épluché* (« *stripping* » en anglais).

Ainsi, au début de son parcours dans la cible, lorsque la vitesse de l'ion est encore élevée, l'ion perd quelques électrons périphériques et atteint un état de charge effectif Z_1^* ($Z_1^* < Z_1$ (numéro atomique)). Plus il va pénétrer dans la matière plus sa vitesse va diminuer, et plus il capturera des électrons (suivant le même critère). Les phénomènes de perte et de capture électronique sont deux effets concurrentiels et de caractère aléatoire.

A haute vitesse le bilan statistique est favorable à la perte (vitesse du noyau élevée) alors qu'en fin de parcours il est plutôt favorable à la capture, de sorte que l'ion incident s'arrête dans la cible à l'état d'atome neutre.

I-2- Du point de vue de la cible

L'essentiel de la nature des interactions avec la cible se déduit de la description précédente. En début de parcours, l'ion est fortement épluché (on se situe donc dans des états de charge positive élevée) et les interactions coulombiennes avec les électrons du matériau dominant. Ces dernières induisent en particulier l'émission d'électrons secondaires de faible énergie (800eV maximum en moyenne). On parle d'interactions (ou de collisions au sens large) électroniques. Ces phénomènes sont mécaniquement inélastiques.

A plus basse vitesse, ce sont les collisions élastiques avec les atomes de la cible qui deviennent majoritaires. Ces dernières peuvent être à l'origine de la mise en route d'atomes, qui, à leur tour se comporteront comme l'ion incident primaire. Il y aura apparition de ce phénomène chaque fois que l'énergie cédée sera supérieure au seuil de déplacement E_d (~20eV) de l'atome-cible sur son site.

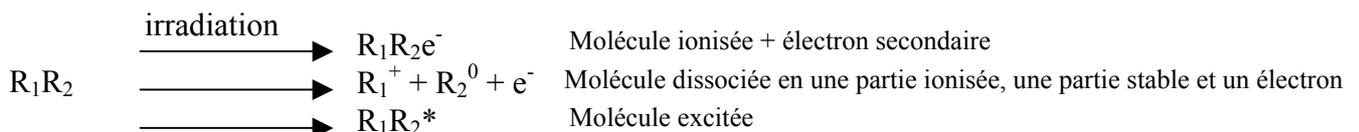
I-3- Les différentes cinétiques

Les processus fondamentaux de l'interaction ion-polymère peuvent se décomposer de la manière suivante :

I-3-1- Réactions de première espèce

Elles regroupent tous les effets ayant un aspect physique. On y distingue deux stades :

- le premier caractérisé par des procédés purement physiques du transfert d'énergie. Leur constante de temps est de l'ordre de 10^{-15} à 10^{-14} s. Durant ce laps de temps se produit la collision elle-même, la production des atomes de recul, des cascades ainsi que l'émission et le déplacement des électrons secondaires. Ces phénomènes provoquent la formation d'ions, d'espèces excitées, de trous et de lacunes, dont voici quelques exemples :

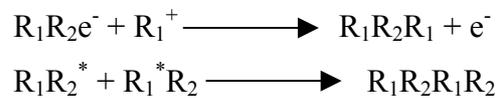


Les espèces produites résultent d'un effet de résonance entre le plasmon généré dans le matériau par le champ électrodynamique de l'ion en mouvement et la VBDOS du polymère. On comprend

l'intérêt qu'il y a à connaître cette dernière (cf chapitre I), puisque la position de la fréquence plasma déterminera la nature des liaisons rompues. La description plus approfondie de cette résonance sera abordée au paragraphe I-3-3 de ce chapitre.

- le second est caractérisé par des procédés physico-chimiques, pouvant durer entre 10^{-12} et 10^{-9} s. C'est pendant ce stade que relaxent des variétés excitées ou ionisées sans suivre les lois de la thermodynamique puisque tout est hors équilibre thermodynamique. En ce sens, l'interaction ion-matière produit des matériaux finaux que la chimie est incapable de fabriquer. Les produits de départ sont ceux issus du premier stade précédent.

A titre d'exemple :



I-3-2- Réactions de seconde espèce

Elles correspondent à la mise en place de l'équilibre thermodynamique par réactions entre les espèces chimiquement actives produites à l'issue du deuxième stade des réactions de première espèce.

Les constantes de temps s'échelonnent de 10^{-2} s à l'infini en principe. Dans la réalité, il apparaît qu'au bout de quelques minutes (10 min) le produit résultant est définitivement stable. Cela s'explique par le fait que les puits de potentiel créés aux stades précédents sont relativement profonds (autour de la résonance plasmon, entre 20 eV et 30 eV).

I-3-3- Le rôle des plasmons

Lorsqu'il traverse la matière, l'ion incident va ioniser des atomes ou des molécules tout au long de son passage. Ces ionisations ont une étendue spatiale appelée « infratrack » par BRANDT et RICHIE. Ainsi lors de son parcours dans la matière, l'ion incident va créer, dans « l'intrafrack » des paires électrons-trous (e^-h^+) qui vont se recombiner en cédant de manière cohérente leur énergie à d'autres paires. Les électrons des atomes cibles se comportent alors

comme des oscillateurs couplés. En première approximation, on peut dire qu'un oscillateur élémentaire se compose :

- d'une paire e^-h^+ caractérisée par la pulsation ω_{ko} (k étant le niveau initial de l'électron sur son orbite et 0 le niveau du vide) :

$$\langle \omega^2_{ko} \rangle = \frac{\sum_k f_{ko} \omega^2_{ko}}{\sum_k f_{ko}}$$

où f_{ko} représente la force d'oscillation de ce type d'électrons.

- de l'oscillateur crée à partir des effets collectifs qui est caractérisé par la pulsation plasma des électrons ω_p :

$$\omega_p^2 = \frac{4\pi e^2 \rho}{m_e} \sum_k f_{ko}$$

où ρ est la densité d'électron de valence.

En supposant que les niveaux d'énergie des électrons de cœur sont bien séparés des niveaux des électrons de valence, les plasmons vont induire de larges effets collectifs sur ces électrons de valence par le couplage de ces deux oscillations. Les électrons de valence oscillent donc à la fréquence :

$$\omega_{rp} = \left[\omega_p^2 + \langle \omega^2_{ko} \rangle \right]^{1/2} \quad (V-1)$$

Le domaine de résonance est classiquement décrit par une fonction de Lorentz, avec un écart type:

$$\Delta\omega \approx \frac{\omega}{2\pi}$$

Les liaisons susceptibles d'être brisées, seront recouvertes par la raie sur l'étendue de la résonance $[\omega - \Delta\omega ; \omega + \Delta\omega]$.

J.P. Moliton et al [109,110] a montré que cette énergie de résonance se situe dans les polymères entre 20 et 30 eV. Une modélisation en seconde quantification montre qu'une contribution d'électrons individuels n'est pas impossible, mais n'intervient qu'au second ordre.

Le point important à retenir au plan pratique, est que les liaisons rompues sont celles pour lesquelles les énergies des électrons de liaison se situent sous la raie de résonance plasma. L'interaction ion-polymère provoque par conséquent une rupture sélective des liaisons. Si cette sélectivité touche les liaisons du squelette du polymère, ce dernier sera auto développable sous le faisceau d'ions et induira une gravure. Si elle ne concerne que des radicaux latéraux à la chaîne

principale, ou ne crée pas de rupture réelle de cette dernière, le polymère ne pourra pas être gravé. Seules des modifications de la molécule sans scission structurale interviendront.

Au plan physique, il est essentiel de remarquer que la position de la raie plasmon ne dépend pas de la nature de l'ion incident, mais résulte uniquement d'après l'expression [V-1] de la VBDOS. Le champ électrodynamique de l'ion incident excite les électrons de valence comme l'archet fait vibrer les cordes d'un violon. Mais le timbre (ou mode) et la hauteur du son résultant sont déterminés par la table d'harmonie et la caisse, c'est-à-dire l'ensemble du violon. De la même façon, c'est la nature et la longueur de l'ensemble de la chaîne polymère entière qui positionnent la raie plasmon.

I-3-4- Modification des polymères tels que le PMMA et le CR39 par gravure ionique non réactive

La gravure de composants organiques par bombardement ionique sans espèces réactives telles que O^+ combine à la fois des réactions physiques et chimiques.

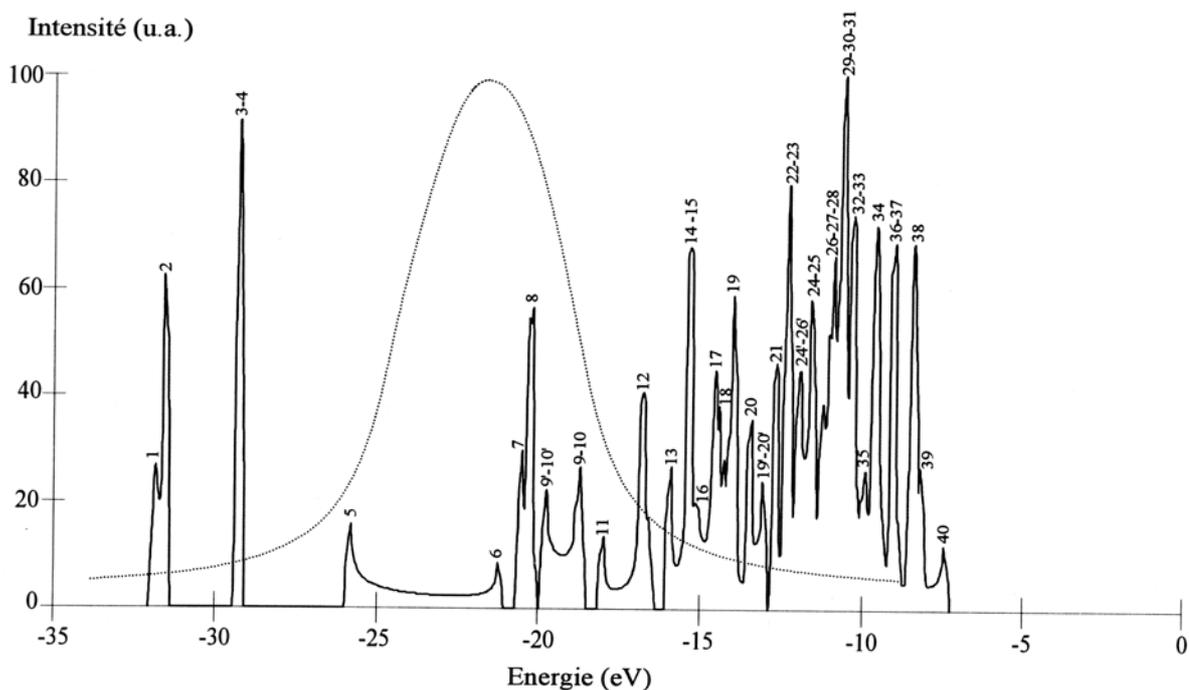


Figure V.1 :Densité d'états dans la bande de valence (VBDOS) du PMMA (chaque bande est repérée par son numéro)superposée avec la courbe de résonance plasmon (en pointillé). Le tableau d'attribution des principales contributions des orbitales atomiques en fonction de l'énergie est donné dans le chapitre I (figure I-7)

Il en résulte l'émission de produits gazeux induisant la contraction en volume de la matière. Le détail de cette contraction de polymères utilisés dans nos études (le PMMA et le CR39), a déjà été étudié [64, 65, 66, 67, 68, 69, 70].

En résumé, dans le cas du PMMA, la résonance plasmon implique (figure V-1), pour les réactions de première espèce premièrement la rupture des liaisons C-C du squelette de la chaîne, deuxièmement celle de la chaîne latérale C-(CO₂CH₃) et enfin celle de la liaison éther C-O-C (figure V-2).

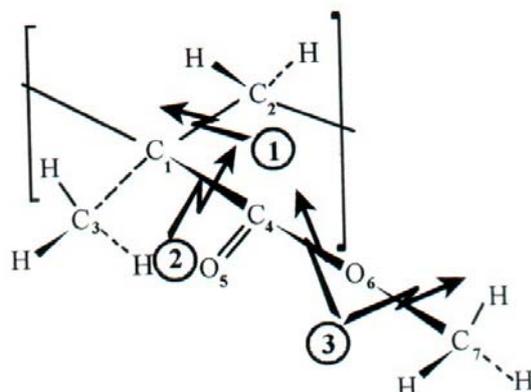


Figure V-2 : Illustration des trois principales ruptures de liaisons lors des réactions de première espèce dans le PMMA.

Lors des réactions de seconde espèce, on note une émission d'espèces légères, comme des atomes H, des molécules comme CO et des radicaux méthyles CH₃. Le produit résultant forme une couche de chaînes insaturées dans une structure conjuguée qui implique une forte augmentation de la conductivité électrique [77, 79, 106, 107].

Le polymère CR39 est le résultat de la réaction dans un milieu alcalin entre l'éther allyl chloroformique et le diéthylène glycol, induisant l'élimination d'une molécule HCl. Les propriétés de transparence de ce composé organique résultent de sa structure hautement réticulée dans laquelle les chaînes n'ont aucun caractère de linéarité. C'est pour cette raison qu'aucune structure VBDOS n'a, à ce jour, été calculée.

Le comportement du CR39 sous l'effet d'un bombardement ionique est bien connu, car ce polymère a été étudié au laboratoire et utilisé comme détecteur de traces nucléaires dans les années 80 [103,104,105]. Les principales chaînes cassées qui sont observées sont C-H et C-O-C. La cassure de la liaison C-H dans tous les composés organiques résulte de l'effet du pouvoir d'arrêt nucléaire de l'ion incident induisant la pulvérisation d'atomes d'hydrogène, élément le plus léger de toute molécule.

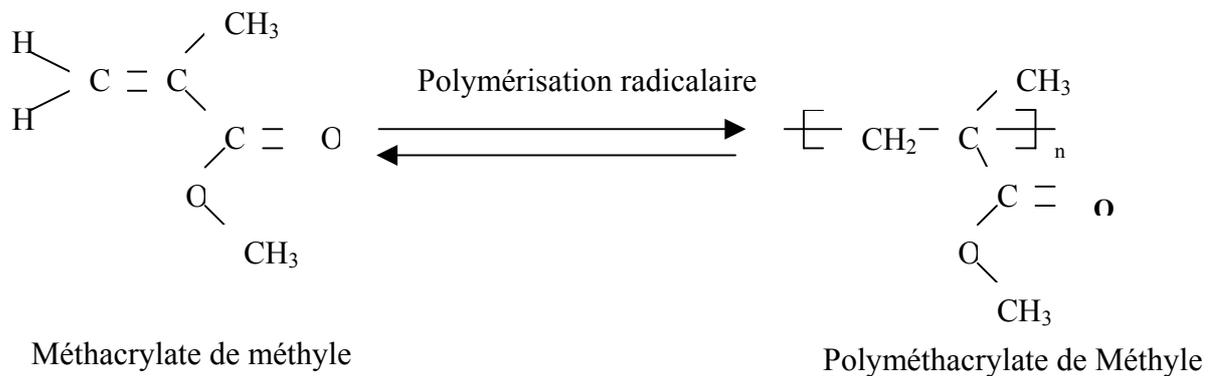
II- LES POLYMERES ET PREPARATION DES ECHANTILLONS

II-1- Polymères utilisés

II-1-1- Le PMMA

II-1-1a- Formule chimique

Le PMMA, polyméthacrylate de méthyle, que nous utilisons est l'ELVACITE 2008 de DUPONT DE NEMOURS. C'est un polymère de faible masse moléculaire : $\langle M_n \rangle = 25000$. Une propriété du PMMA est son adhésion qui peut être considérée comme satisfaisante sur les substrats que nous utilisons. De plus, ce polymère est transparent (remplace parfois le verre) et c'est un thermoplastique. Le PMMA est fabriqué par polymérisation radicalaire à partir du monomère méthacrylate de méthyle.



Les températures de transition vitreuse T_g des différents PMMA vont de 48°C pour un PMMA isotactique à 160°C pour un PMMA syndiotactique. Pour l'ELVACITE 2008, on est dans le cas d'un PMMA atactique dont le T_g est de 105°C .

Son indice de réfraction 1,46 dans le visible et sa densité de $1,18 \text{ g/cm}^3$.

II-1-1b- Dépôts effectués

Les films de PMMA ont été obtenus par étalement à la tournette d'une solution obtenue en diluant le polymère dans un de ces solvants : la MIBK (méthyl-isobuthyl cétone).

Ces dépôts ont été effectués sur différents types de substrats (verre ou aluminium). Une épaisseur de $2.3\mu\text{m}$ (suffisante pour nos études) a été déposée au moyen d'une tournette avec les réglages suivants :

- vitesse de rotation : 2000 tours par minute
- accélération : 2000 tours par minute et par seconde
- temps : 30 secondes.

Cette méthode de dépôt est fiable, au niveau de l'homogénéité des épaisseurs (figure V-3).

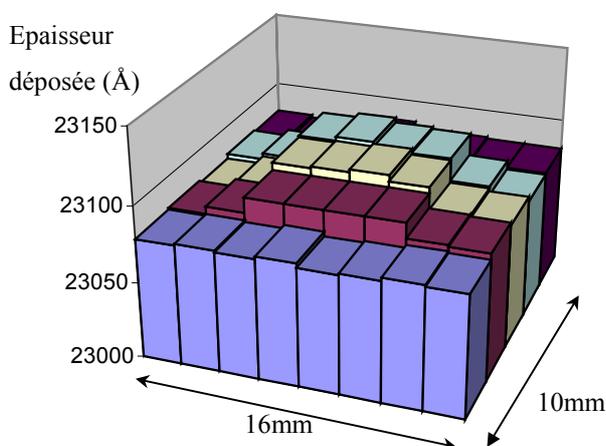


Figure V-3 : profilométrie d'une couche de PMMA déposée à la tournette. Les dimensions de l'échantillon étudié sont $16 \times 10 \text{ mm}^2$ et le pas de l'échantillonnage est de 2mm.

Cette profilométrie a été effectuée grâce à des mesures d'épaisseurs faites au DEKTAK et nous donne un dépôt quasi-homogène. La valeur moyenne de ce dépôt est de 2309nm, pour des extrêmes de 2307nm et 2310nm. L'épaisseur déposée est plus importante au centre de l'échantillon, lieu où la force centrifuge est moins importante.

II-1-1c- Préparation des échantillons

Du fait de la propriété isolante de ce polymère, il n'est pas possible d'obtenir des images correctes de la surface de l'échantillon, que ce soit ioniques ou électroniques. Les charges électriques provenant du faisceau (ionique ou électronique) s'accumulent à la surface de l'échantillon sans pouvoir s'évacuer. La pression électrostatique devient alors si importante que la couche de polymère finit par se détruire (Photo V-1).

Pour éviter ce genre d'inconvénient, la solution consiste à déposer une fine couche (de l'ordre de 10 à 20nm) d'un métal conducteur sur la surface du polymère. On utilise généralement l'or, mais un dépôt de cuivre par exemple est tout à fait possible. Afin que l'évacuation des charges se fasse dans les meilleures conditions, on relie l'échantillon à la masse via le porte-échantillon au moyen d'une colle conductrice (laque d'argent).

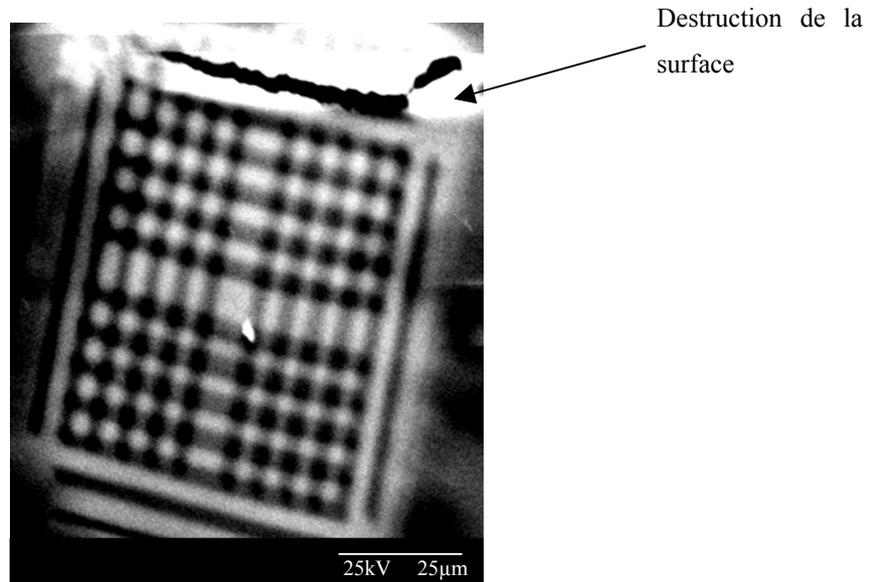
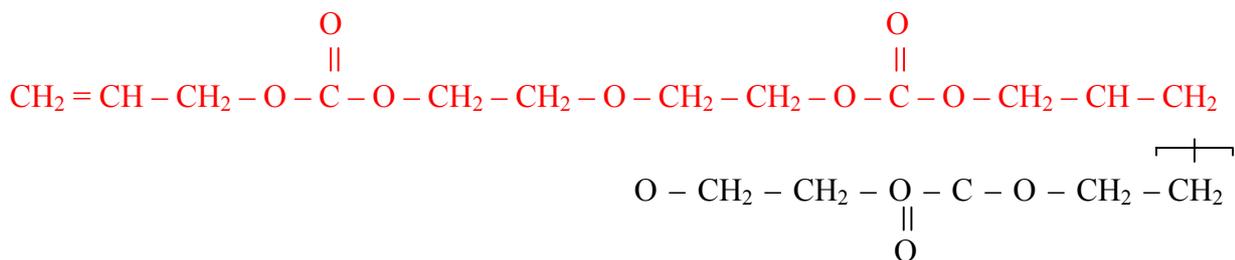


Photo V-1 : Réseau carré 2D gravé par FIB dans du PMMA avec une périodicité de $6\mu\text{m}$. Ce réseau subit une destruction de sa surface sous l'effet des charges électriques provenant du faisceau électronique

Nous avons mis en œuvre deux types de méthodes pour effectuer ces dépôts : le dépôt par évaporation thermique et le dépôt par PLD (Pulse Laser Deposition). Suivant les conditions de dépôt que l'on désire, il est préférable d'utiliser l'une ou l'autre de ces méthodes. Si l'on veut obtenir des dépôts supérieurs à $1\mu\text{m}$ et bien homogènes en épaisseur, il est préférable d'utiliser la méthode par évaporation car celle par PLM se limite à des épaisseurs de l'ordre de $1\mu\text{m}$ et le profil de la surface est plutôt en cloche mais la reproductibilité sur l'épaisseur est excellente. Nous situant dans une gamme de dépôt bien inférieure au micron, nous avons utilisé les deux méthodes suivant leur disponibilité au sein des laboratoires (UMOP et SPCTS Ablation Laser).

II-1-2- Le CR39

II-1-2a- Formule chimique



En rouge est détaillée la formule chimique du monomère du CR39, et en noir est attaché un ensemble identique sur un point de greffage.

Ce polymère, d'indice optique dans le visible de 1,52, découvert dans les années 40, était initialement utilisé par l'armée afin de remplacer le verre et résiste à l'impact des balles. Grâce à ses hautes qualités mécaniques il est souvent appelé: " le métal thermoplastique ". Ultraléger, ultramince, transparent et quasiment invulnérable. Longtemps une part importante des verres optiques ophtalmiques a été fabriquée à partir de ce polymère.

Son nom CR39 est associé au nom du projet "Columbia Resins" pour désigner finalement le matériau "Columbia Resins 39" abrégé CR39, que la « société PPG industries » a fait enregistrer comme marque déposée.

Ce polymère ne possède aucun solvant et sa température de transition décomposition est de 149°C, sans passer par l'état vitreux.

II-1-2b- Echantillons utilisés

Les substrats de CR39 que nous avons utilisés nous ont été fournis par ESSILOR International R&D et sont initialement destinés à l'optique ophtalmique. Ces échantillons n'ont encore subi aucun traitement ni déformation. Ils se présentent sous forme de disques plans d'une épaisseur de 2mm.

II-2- Substrats utilisés

Nous avons utilisé des substrats non polymères uniquement dans le cas du PMMA. En effet, le CR39 étant sous forme solide, nous avons pu étudier l'interaction ions-CR39 en gravant

directement dessus. Par contre, le PMMA étant liquide il a fallu le déposer sur des substrats de types différents afin d'étudier leur influence lors de la gravure.

Les substrats choisis ont été le verre et l'Aluminium poli, dont les effets ont été antérieurement étudiés par C. Aubry sur la valeur de la conductivité électrique obtenue par bombardement ionique [69,111].

B- TECHNOLOGIE DE GRAVURE DE RESEAUX DIFFRACTIFS 2D PAR FIB

I- REGLAGES DE LA COLONNE IONIQUE

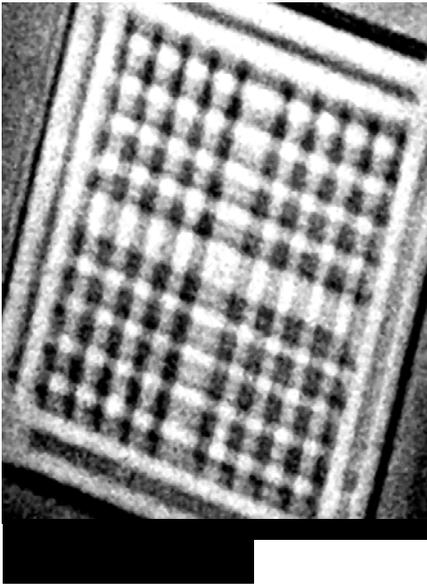
I-1- Premières gravures avec un diaphragme 100 μ m

Les premiers réseaux ont été gravés dans une couche de PMMA lorsque la colonne fonctionne avec un diaphragme d'un diamètre de 100 μ m. Rappelons que ce dernier est situé en tête de colonne, non loin de la source (chapitre IV). Nous avons choisi ce diamètre, relativement grand dans un premier temps, afin d'obtenir une intensité de spot aisément mesurable en sortie de colonne. Avec un tel diaphragme, une valeur du courant de 0.1nA a été mesurée sur l'échantillon.

Néanmoins, nous nous sommes rapidement rendu compte qu'une dimension de gravure inférieure au micron serait difficilement possible avec une telle configuration. La figure V-2 montre un réseau de plots saillants gravé dans du PMMA avec les conditions de gravure notées dans le tableau V-3.

La largeur des fossés gravés est de l'ordre du micron, ce qui est trop élevée pour l'obtention de structures à bandes interdites telles que nous les avons simulées. Nous avons donc, avec ce diaphragme, effectué uniquement des gravures de réseaux carrés 2D de plots saillants. Nous n'avons pas entrepris la gravure de réseaux de trous.

L'étape suivante a donc été de réduire le diamètre du diaphragme afin de diminuer les aberrations chromatiques par réduction de l'angle d'acceptance du faisceau.



Tension accélération colonne (kV)	Intensité accélération colonne (μA)	Tension extraction (kV)	t ₁ (s)	t ₂ (s)	Périodicité (μm)	Dimension échantillon (μm x μm)
20.1	9.8	13.6	5x10 ⁻⁵	0.19	4	60 x 60

Avec t₁ = temps d'exposition de chaque point à graver

t₂ = temps de rafraîchissement entre deux gravure successives du même point

Photo V-2 : réseau carré de plots saillants gravés dans du PMMA avec diaphragme de 100μm

Tableau V-1 : Conditions de gravure du réseau de la photo V-2

I-2- Changement de diaphragme

I-2-1- Influence de la réduction du diamètre du diaphragme

Le diaphragme permet donc de sélectionner les ions par leur énergie (figure V-4).

Le diamètre du spot focalisé est donné par la relation :

$$d_c = 2MC_c \alpha \frac{\Delta E}{E}$$

où d_c est le diamètre du spot, C_c le coefficient d'aberration chromatique et M le grandissement linéaire transversal.

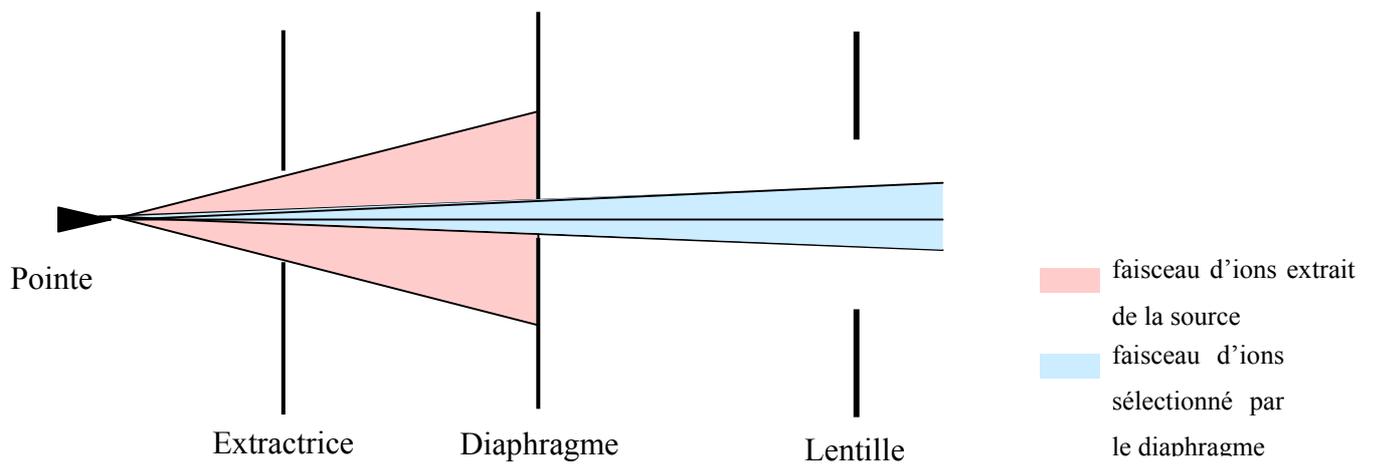


Figure V-4 : Trajet du faisceau d'ions lors de son passage à travers le diaphragme

I-2-2- Passage à un diaphragme de 30 μm

Le passage à de telles dimensions présente des difficultés de détection du faisceau sur l'échantillon. La fluence recueillie est très faible ; la mesure est délicate. Avec un tel dispositif, une intensité de 0.02 nA fut relevée, soit 5 fois plus petite qu'avec un diaphragme de 100 μm . La dimension des largeurs de gravure a été diminuée de façon significative. Nous sommes en effet passé d'une largeur de sillons gravés de l'ordre du micron à une largeur pouvant atteindre 400nm. Théoriquement, il est possible de diminuer cette taille en jouant encore sur le diamètre du diaphragme, mais la détection du faisceau devient pratiquement hasardeuse.

La photo V-3 montre que la largeur des sillons gravés est de l'ordre de 400nm. La taille du spot a donc été divisée par 2.5 avec un diamètre de diaphragme divisé par 3.3. Les largeurs de gravure obtenues avec ce nouveau diaphragme sont en concordance avec celles désirées pour la gravure de structures BIP (Chapitre IV). Nous avons donc effectué la suite de nos études avec ces conditions de réglage.

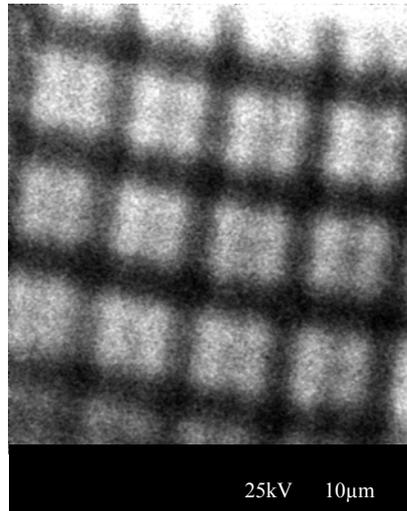


Photo V-3 : réseau carré de plots saillants gravés dans du PMMA avec un diaphragme de 30µm Les conditions de gravure de ce réseau ont été les mêmes que pour celui gravé avec un diaphragme de 100µm (tableau V-1).

III- IMPORTANCE DU TEMPS D'EXPOSITION ET DU TEMPS DE RAFRAICHISSEMENT

II-1- Brève définition et rôle de ces paramètres

La gravure ne s'obtient pas de façon optimale par un passage unique du faisceau. D. Chiron et C. Aubry ont montré qu'un balayage est plus efficace [69,82].

Deux types de paramètres sont critiques. Le premier paramètre, appelé « temps d'exposition » t_1 , est le temps pendant lequel le faisceau reste sur chaque point à graver ; le deuxième, nommé « temps de rafraîchissement » t_2 , est le temps que met le faisceau pour revenir sur le même point d'exposition.

Le rôle de t_1 est de provoquer la cassure des liaisons covalentes alors que le temps de rafraîchissement permet aux gaz produits gazeux issus de réaction de deuxième espèce de quitter la cible.

En effet, étant donné que les constantes de temps de ces réactions sont supérieures à 10^{-2} s, il n'est pas nécessaire de maintenir un bombardement ionique au-delà de ce temps sur le même point d'exposition, auquel cas se produit un effet de gel en surface du film bombardé. Le matériau constituant ce gel résiste à la gravure et est imperméable aux gaz produits au sein du film, de sorte que la couche polymère cloque. De plus, il existe un phénomène de diffusion

thermique. Cette dernière est favorisée par l'échauffement résultant du fort débit de fluence d'ions produit par la FIB ($\geq 10^{18} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$).

Pour éviter, ou du moins limiter tous ces problèmes, il est préférable de graver le réseau en passant plusieurs fois sur chaque ligne et en travaillant avec une fréquence de balayage inférieure à 100Hz. Dans ces conditions, les produits gazeux provoquant la gravure auront le temps d'être expulsés entre deux balayages successifs.

En première approximation, le temps d'exposition t_1 d'un point de la tranchée durant n passages du faisceau est donné par :

$$t_1 = \frac{s \cdot n}{S \cdot f} \quad (\text{V-2})$$

avec s : surface du spot, n : nombre de passages du spot sur un point, S : surface de la ligne et f : fréquence ligne du balayage du faisceau.

Le spot étant circulaire, sa surface vaut donc : $\frac{\pi d^2}{4}$. Et on peut remplacer la surface de la ligne par $L \cdot d$ avec L : la longueur d'une ligne et d le diamètre du spot (donc la largeur de la ligne). L'équation V-2 devient donc :

$$t_1 = \frac{\pi d}{4Lf} \cdot n \quad (\text{V-3})$$

La fluence reçue par chaque point de la tranchée est donnée par le produit du débit de fluence par le temps d'exposition t_1 :

$$\Phi = \dot{\Phi} \cdot t_1 = \dot{\Phi} \cdot \frac{\pi d}{4Lf} \cdot n \quad (\text{V-4})$$

II-1-1- Influence du temps d'exposition sur un échantillon de PMMA

Dans cette étude, aucun temps de rafraîchissement n'est mis en œuvre. Le substrat est une lame de verre (pour microscope optique).

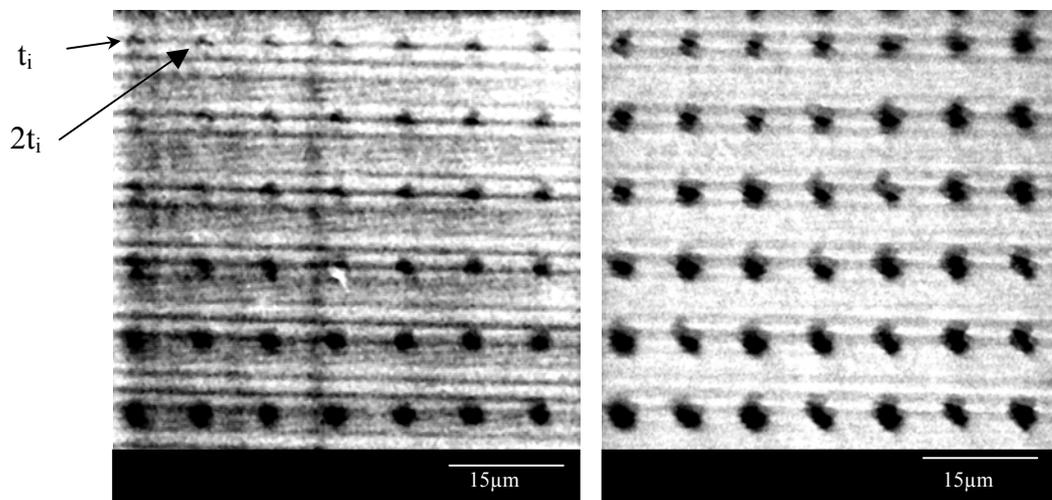
Sur chacune des photos (V-4a et V-4b), l'écart entre deux trous gravés est de $3 \mu\text{m}$. Un tel espacement a été choisi afin d'éviter le rapprochement et finalement la juxtaposition des trous lors d'un temps d'exposition de gravure trop long. Le temps d'exposition t_1 d'un trou à l'autre est incrémenté, sur une même ligne balayée de gauche à droite, de la quantité $t_1 = 1 \text{ ms}$ sur la

photographie V-4a et de $t_j = 10\text{ms}$ sur (V-4b). L'incrémentation se poursuit d'une ligne à l'autre, de haut en bas.

Nous pouvons constater qu'un temps d'exposition de plus en plus long entraîne un diamètre de gravure de plus en plus grand.

On passe ainsi d'un diamètre de trou de l'ordre de 600nm pour un temps d'exposition de 1ms , à $8\mu\text{m}$ pour un temps d'exposition de 420ms . C'est une conséquence directe, de la diffusion thermique, qui prend une part importante en raison de la nature du substrat (verre), et de la forme gaussienne du faisceau.

Néanmoins, nous pouvons remarquer un effet de saturation qui apparaît à partir d'un temps d'exposition de 210ms à partir duquel le diamètre reste bloqué à la valeur de $8\mu\text{m}$.



a- Pas d'incrémentation : 1ms

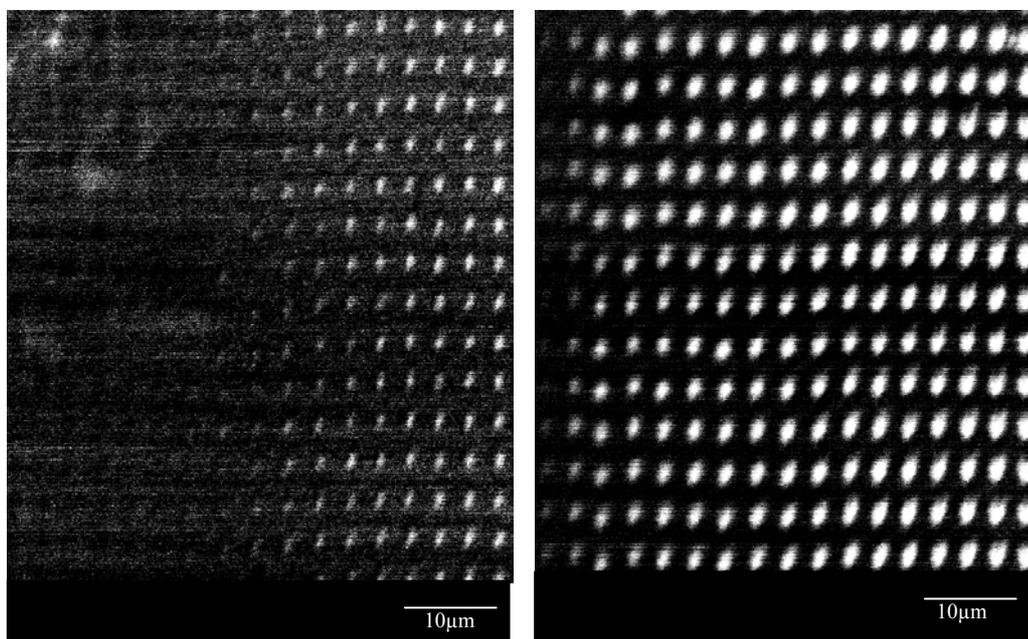
b- Pas d'incrémentation : 10ms

Photo V-4 : Effet du temps d'exposition sur le diamètre des trous dans du PMMA déposé sur substrat de verre, observé par microscopie ionique. Le pas d'incrément est de 1ms dans le cas de la figure a et de 10ms pour la figure b. On constate une augmentation du diamètre des trous lorsque le temps d'exposition croît.

II-1-2- Influence du temps d'exposition sur un échantillon de CR39

La même série de tests a été menée. Ici aussi, le temps d'exposition est incrémenté de 1ms (photo V-5a) et de 10ms (photo V-5b), et la lecture de ces photos se fait de haut en bas et de la gauche vers la droite. L'espacement entre deux trous est de $3\mu\text{m}$. Le premier apparaît pour un

temps d'exposition de 110ms, ce qui correspond à une fluence totale de 10^{18} cm^{-2} , son diamètre est de l'ordre de 300nm. Le diamètre maximum que nous pouvons observer est de l'ordre de $1,5\mu\text{m}$ pour un temps d'exposition de 2,38s.



a- Pas d'incrémentation : 1ms

b- Pas d'incrémentation : 10ms

Photo V-5 : Effet du temps d'exposition sur le diamètre des trous dans du CR39, observé par microscopie ionique

Nous nous rendons compte (tableau V-2) que le PMMA se détruit plus facilement sous l'effet des ions Ga^+ que le CR39.

<i>Polymère étudié</i>	<i>Premier trou gravé</i>		<i>Plus gros trou observé</i>	
	<i>t_1 (ms)</i>	<i>Diamètre du trou (nm)</i>	<i>t_1 (ms)</i>	<i>Diamètre du trou (nm)</i>
<i>PMMA</i>	1	600nm	420	8000
<i>CR39</i>	110	300nm	2380	1500

Tableau V-2 : Récapitulatif de l'impact du temps d'exposition sur la gravure du PMMA et du CR39

II-2- Rôle du temps de rafraîchissement (t_2)

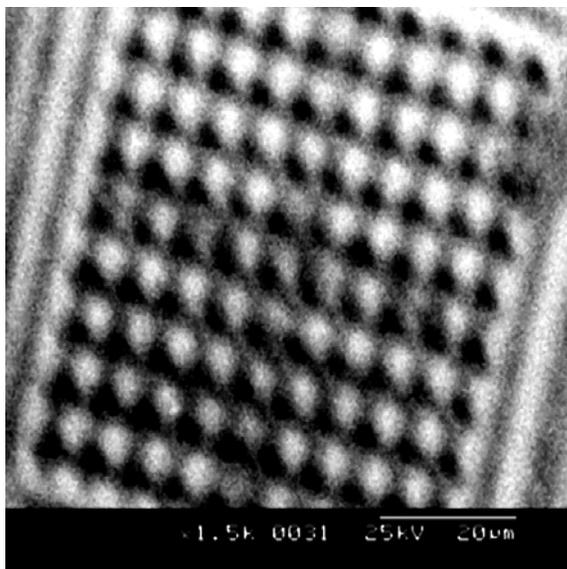
II-2-1- Comparaison entre PMMA et CR39

Le rôle de ce facteur important a été déduit de l'expérimentation. Il a été montré que, pour un temps d'exposition (t_1) donné, la définition de la gravure est plus fine lorsque le temps de rafraîchissement augmente. En vue d'améliorer la définition de gravure de nos réseaux, nous avons choisi d'optimiser t_1 et t_2 pour une même fluence totale (Φ).

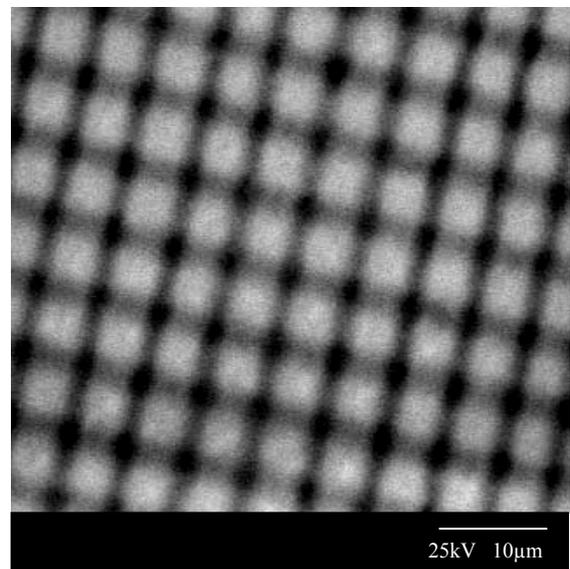
Aussi bien pour le PMMA, déposé sur substrat de verre ou d'aluminium, que pour le CR39, cette étude a montré qu'une définition optimum était atteinte pour un rapport t_1/t_2 égal à $2,6 \cdot 10^4$.

Les photos V-6 montrent des réseaux gravés avec de telles conditions sur substrat verre. Mais nous pouvons tout de même constater que malgré le rapport constant entre t_1 et t_2 , les largeurs de gravure sont plus fines pour un temps d'exposition et un temps de rafraîchissement plus courts. Afin d'obtenir des gravures correctes, il a donc fallu optimiser non seulement le rapport entre t_1 et t_2 mais également les valeurs propres de t_1 et t_2 .

Ces résultats montrent que les réactions chimiques de deuxième espèce les plus influentes ont des constantes cinétiques situées autour de 0.1s plutôt qu'autour de la dizaine de secondes.



a- Conditions de gravure : $t_1 = 5,6 \cdot 10^{-3}s$
et $t_2 = 21,3s$



b- Conditions de gravure : $t_1 = 5 \cdot 10^{-5}s$ et $t_2 = 0,19s$

Photo V-6 : Réseaux carrés de plots saillants gravés sur une couche de PMMA

déposé sur verre, débit de fluence : $\overset{\circ}{\Phi} = 2,2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$

II-2-2- Analyse par spectrométrie de masse [112]

Afin de clairement établir l'impact de t_2 sur la nature des dommages cinétiques, nous avons enregistré le spectre de masse des espèces éjectées durant la gravure à l'aide d'un spectromètre de masse des ions secondaires (SIMS) produits. Nous avons donc enregistré les spectres de masse des espèces éjectées lors de la gravure de polymères. Les graphiques V-1 et V-2 montrent les spectres des espèces émises avec du PMMA déposé sur substrat d'Aluminium, et avec du CR39.

Le tableau ci-dessous identifie les espèces en fonction de leur masse.

Masse	15	17	18	28	29	32	41	43
Espèces	CH₃	OH	H₂O	CO(N₂,C₂H₂)	C₂H₅	O₂;CH₄O⁺	C₃H₅;C₂HO	C₃H₇;CH₃CO

Masse	56	57	68	107	121	135
Espèces	C₃H₄O	C₄H₉(C₃H₅O)	C₄H₄O₄	C₃H₇O₄	(CH₂)₇OH₇;C₆O₂H₁₉	C₈OH₂₃;C₇O₂H₁₉

Tableau V-3 : Identification des espèces observées dans les spectres du PMMA et du CR39

De la lecture des spectres de masse (graphiques V-1 et V-2), il résulte que les espèces majoritairement produites sont respectivement et dans l'ordre :

- dans le PMMA : CO, H₂O, C₃H₅ et C₃H₇ ou CH₃CO,
- dans le CR39 : H₂O (avec une amplitude supérieure à celle de CO dans le PMMA, plus du double), OH, (CH₂)₇OH₇ ou C₆O₂H₁₂, C₂H₅ et C₃H₇ ou CH₃CO.

Il n'existe pas de production d'oxyde de carbone CO dans le cas su CR39. C'est assez exceptionnel dans une interaction ion-polymère contenant de l'oxygène, pour laquelle il est habituel de noter une décarboxylation de la molécule.

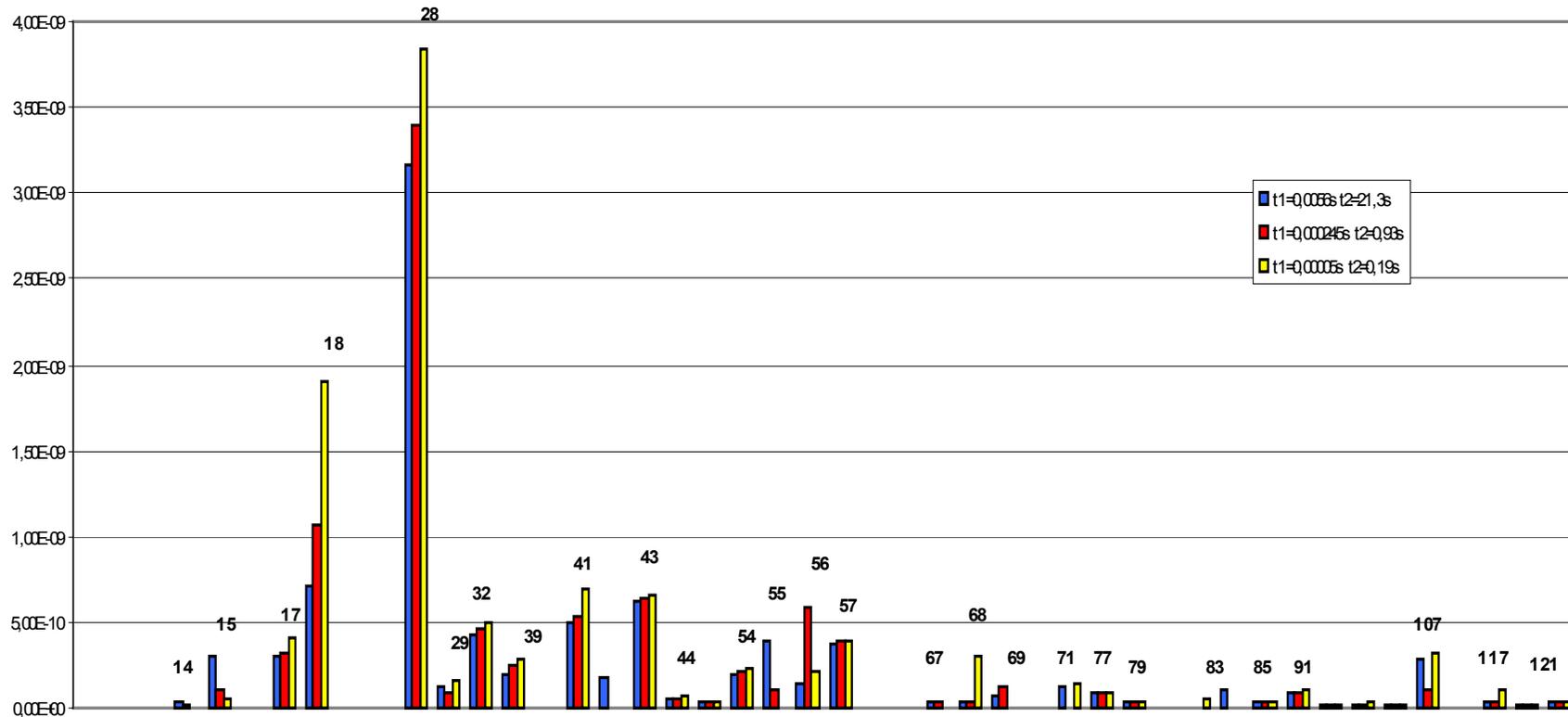
Par contre, on y note la production du radical –OH en quantité significative. Cette production du radical hydroxyle peut trouver son origine dans la haute réticulation du CR39 au sein duquel les liaisons par pont hydrogène jouent un rôle primordial.

Une autre différence marquante entre PMMA et CR39 est la production en quantité notable dans le CR39 d'espèces de masse atomique lourde, on veut dire au dessus de 100 uma avec un courant détecté de plus de 10⁻⁹ A. Il s'agit de la masse 121 correspondant soit à (CH₂)₇OH₇, soit à

$C_6O_2H_{19}$. Compte tenu de l'absence de cycle dans la molécule initiale, le dernier fragment, associable à $(CH_3)_6OH$, est plus crédible.

On peut considérer que la production d'espèces de masse atomique élevée est à l'origine de la meilleure définition de la gravure obtenue dans le CR39 par rapport au PMMA.

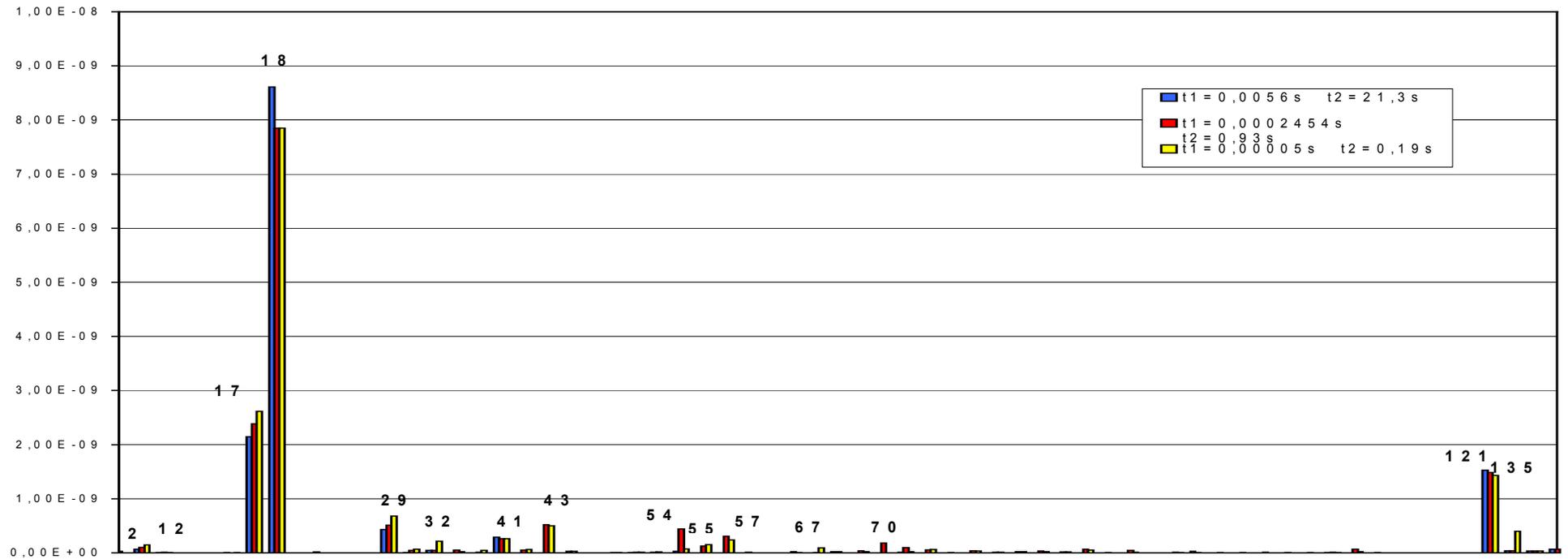
PMMA sur Al



Graphique V-1 : Spectre de masse d'espèces émises lors de la gravure de PMMA sur substrat

d'aluminium avec $t_1 / t_2 = 2.6.10^{-4}$ et $\Phi^0 = 2.21.10^{17} \text{ cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$

CR39



Graphique V-2 : Spectre de masse des espèces émises lors de la gravure de CR39 avec

$$t_1/t_2 = 2,6 \cdot 10^{-4} \text{ et } \overset{\circ}{\Phi} = 2,21 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

II-3-Etude de la profondeur de gravure en fonction du temps d'exposition

Le but de cette étude est la comparaison des profondeurs de gravure dans le PMMA et le CR39, en fonction du temps d'exposition t_1 . Un tel sujet peut être abordé sous deux angles :

→ « Comment va se graver le PMMA par rapport au CR39 ? »

→ « Est ce que la profondeur gravée sera la même pour un temps d'exposition unique t_1 que pour une succession de temps d'exposition t_1' avec $\sum t_{1i} = t_1$? ».

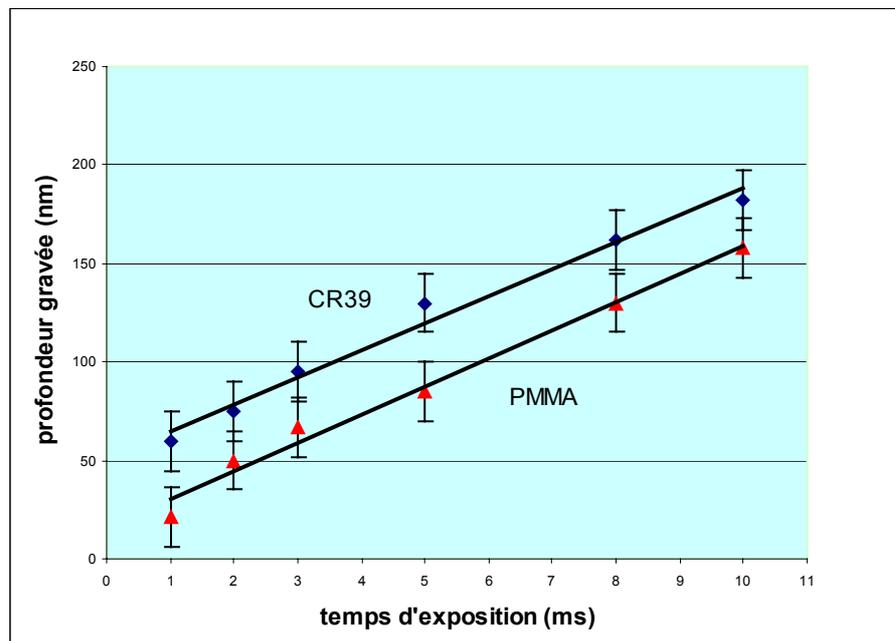


Figure V-5 : Etude de la profondeur de gravure dans du PMMA et du CR39

en fonction du temps d'exposition t_1 avec $\overset{\circ}{\Phi} = 2,1.10^{17} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$

Examinons dans une première étape le cas d'une exposition unique (figure V-5).

Pour un même temps d'exposition, les profondeurs gravées sont plus importantes dans le cas du CR39.

On pourrait penser que le PMMA dont le T_g est seulement de 105°C serait plus facilement gravable que le CR39 dont la température de décomposition est supérieure (149°C). De la même façon, le PMMA a une dureté plus grande que le CR39, dont la plasticité évite la formation de rayures par frottement (effet de cicatrisation). Tout plaiderait donc pour imaginer que le PMMA se graverait plus facilement. Il n'y a que la formation de fragments

lourds (121 uma) lors de réactions de seconde espèce qui puissent expliquer cette meilleure sensibilité au bombardement ionique du CR39 par rapport au PMMA.

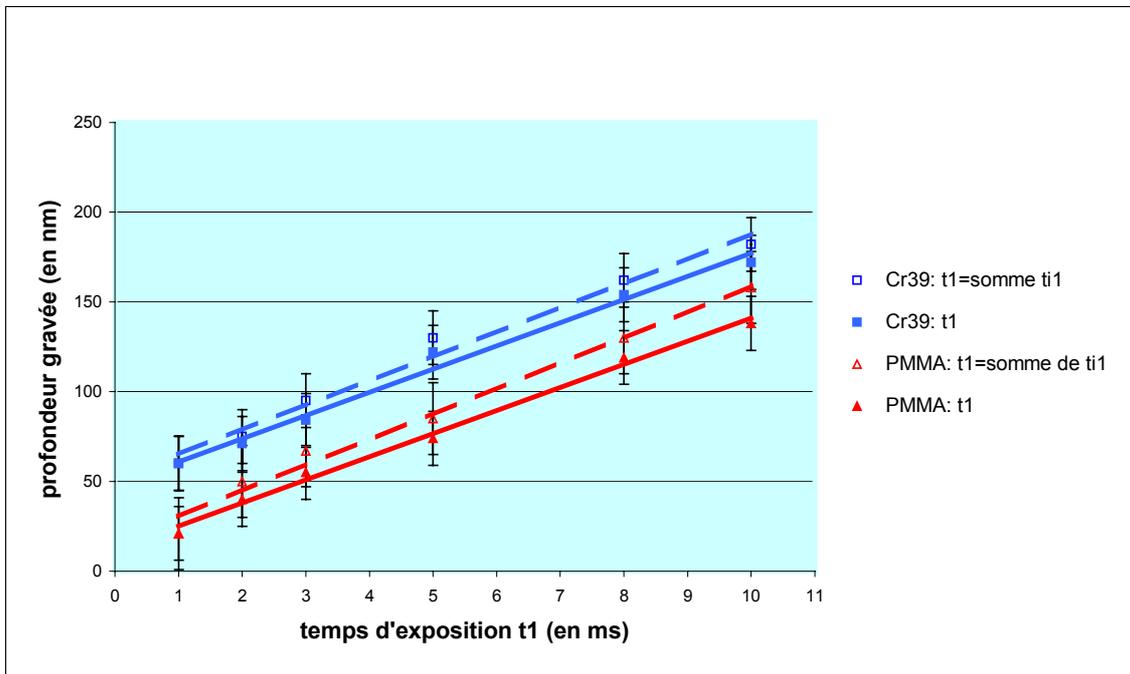


Figure V-6 : Etude de la profondeur de gravure dans le PMMA et le CR39 en fonction du temps d'exposition t_1 et de $\sum t_{i1}$ avec un t_2 constant = 1,99ms

Passons maintenant au second stade en examinant ce qu'il advient lors d'une gravure avec balayage (figure V-6).

En effet, pour obtenir une profondeur de gravure plus importante, il est préférable de graver le polymère au moyen d'une série de n expositions de durée t_{i1} telles que $\sum t_{i1} = t_1$, plutôt qu'avec un temps d'exposition plus important égal à t_1 [69,82] (figure V-6).

Il faut tenir compte du rapport entre le temps d'exposition t_1 et le temps de rafraîchissement t_2 . Si on augmente t_1 en laissant t_2 constant, l'évolution de la profondeur de gravure n'est pas linéaire. Il peut même arriver un moment où le temps de rafraîchissement est trop court pour permettre l'évacuation des gaz formés lors de l'irradiation, et ainsi détériorer la gravure.

En utilisant des temps d'exposition très courts, nous augmentons la profondeur de gravure tout en limitant le phénomène de diffusion thermique. L'optimisation de t_1 est donc un paramètre primordial à l'obtention de structures BIP telles que nous les avons calculées. Néanmoins, la carte contrôlant le balayage du faisceau d'ions ne nous permet pas de

descendre en dessous de la milliseconde (du moins pour les réseaux triangulaires) pour chaque t_{i1} , nous sommes donc limité sur ce point.

III- INFLUENCE DU SUBSTRAT UTILISE

Afin de montrer l'importance de la nature du substrat sur l'obtention de gravures fines, nous en avons choisi deux dont les propriétés étaient complètement différentes.

Il s'agit, d'une part, du verre dont la propriété isolante n'est plus à démontrer, et d'autre part de l'aluminium fortement conducteur.

Des réseaux ont été gravés avec les mêmes conditions initiales. Le polymère déposé sur ces substrats est le PMMA, d'épaisseur égale à 2,3 μm , et les conditions de gravure sont détaillées dans le tableau ci-dessous.

<i>Tension accélération colonne (kV)</i>	<i>Intensité accélération colonne (μA)</i>	<i>Tension extraction (kV)</i>	t_1 (s)	t_2 (s)	<i>Périodicité (μm)</i>	<i>Dimension échantillon ($\mu\text{m} \times \mu\text{m}$)</i>
19.9	9.2	12.1	5.6×10^{-3}	21.3	4	60 x 60

Tableau V-4 : Conditions de gravure des réseaux V-7a et V-7b

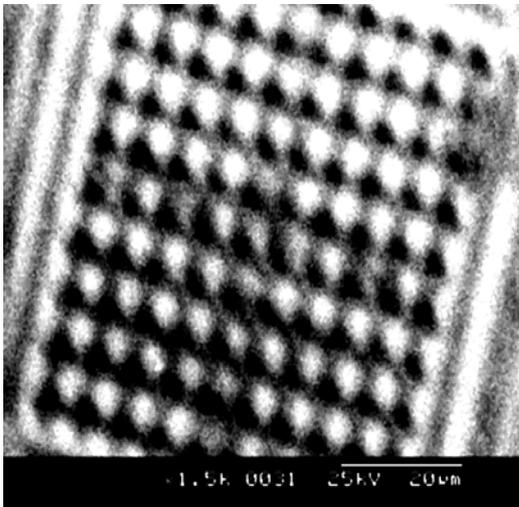
Les réseaux V-7a et V-7b montrent de façon significative que le rôle du substrat n'est pas à négliger. En effet, sur le premier nous voyons des plots saillants dont les arêtes sont « fondues ». Le deuxième réseau est beaucoup plus « propre », les plots saillants ont la forme désirée avec des angles bien droits.

L'explication vient de la propriété isolante du verre. Ce dernier a une conductivité thermique de 1W/m.K. La chaleur créée lors de l'interaction ion-polymère reste concentrée dans le polymère et ne peut pas être évacuée.

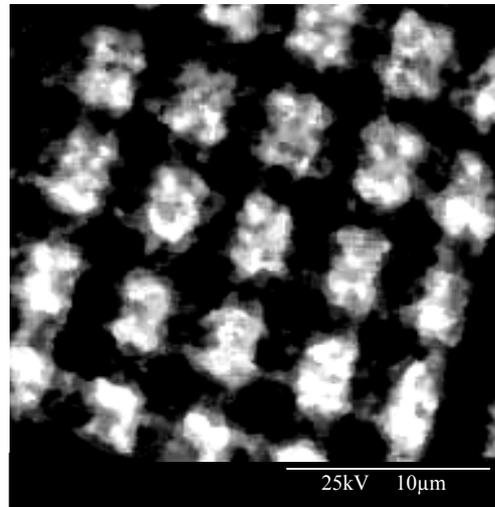
Quant à l'aluminium, sa conductivité thermique, de l'ordre de 200W/m.K, permet une bien meilleure évacuation de la chaleur, donc un endommagement d'origine thermique moindre.

L'augmentation de chaque durée t_{i1} de bombardement lors d'un passage sur une ligne de balayage accroît le rôle de l'endommagement d'origine thermique, et diminue donc celui de la

sélectivité des ruptures de liaisons par résonance plasmon. Cependant la régularité d'un profil isolé de gravure conserve une géométrie droite, ainsi que l'illustre la photo V-8.



(a)



(b)

Photo V-7 : Réseaux 2D de plots saillants gravés dans du PMMA sur substrat de verre (a) et d'aluminium (b). Les conditions de gravure sont celles du tableau V-4.

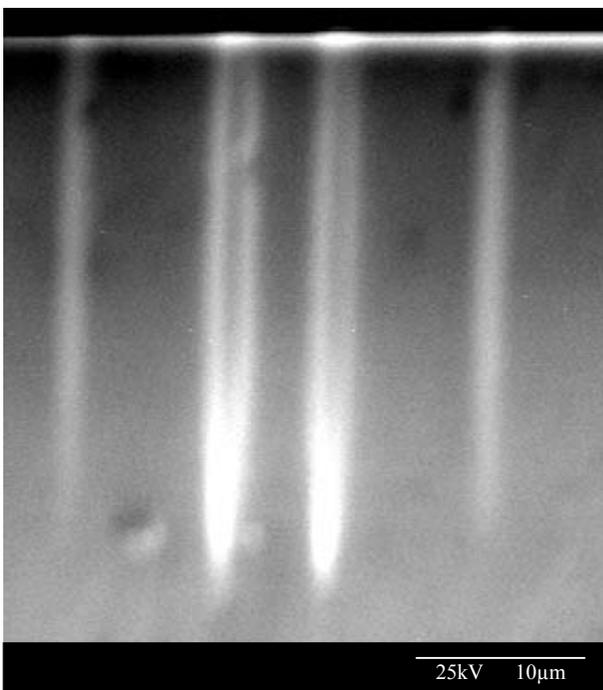


Photo V-8 : Profils de gravure obtenus lors de la gravure par FIB dans Si. De gauche à droite, les t_1 de chacune des gravures sont : 500ms, 1500ms, 1500ms, 500ms

IV- RESEAUX DIFFRACTIFS 2D GRAVES, APRES OPTIMISATION DE t_1 ET t_2 , DANS DU PMMA ET DU CR39

Deux types de réseaux ont été gravés : des réseaux carrés 2D de plots saillants et des réseaux triangulaires de trous. Cette partie montre les réseaux obtenus après optimisation de tous les paramètres cités dans les paragraphes précédents. Nous montrons donc ici les réseaux les plus fins réalisables dans la configuration de la FIB précisée dans les paragraphes précédents.

Les paramètres de la colonne pour ces différents réseaux sont notés dans le tableau ci-dessous.

Tension accélération colonne (kV)	Intensité accélération colonne (μA)	Tension extraction (kV)	Fluence délivrée (ions/ cm^2)	Dimensions échantillon gravé ($\mu\text{m} \times \mu\text{m}$)
20.2	9.1	12.6	$2,21.10^{17}$	60 x 60

Tableau V-5 : Récapitulatif des paramètres de la FIB permettant de graver les réseaux ci-dessous

IV-1- Réseaux carrés

Le PMMA et le CR39 ont servi de support pour la gravure de tels réseaux.

IV-1-1- Dans du PMMA

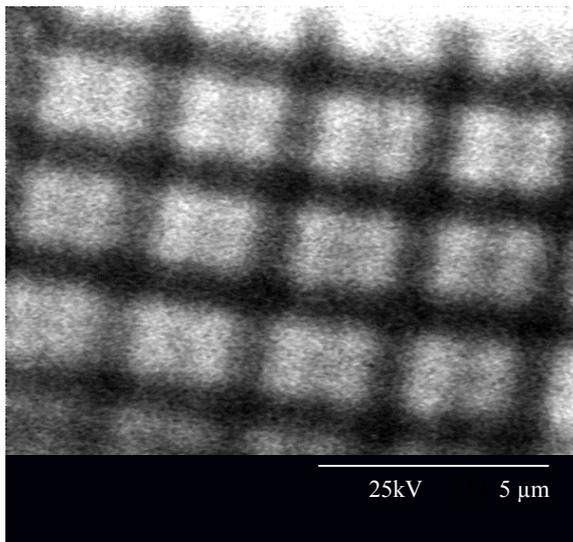


Photo V-9 : Réseau carré de plots saillants gravé dans du PMMA sur substrat d'aluminium avec une périodicité de $4\mu\text{m}$. La largeur des fossés gravés est de 700 nm et la profondeur de gravure de l'ordre de $1\mu\text{m}$.

Le réseau V-9 a été réalisé avec 500 passages successifs et un temps d'exposition par passage de $5 \cdot 10^{-5}$ s et un temps de rafraîchissement de 0.19s entre deux passages.

IV-1-2- Dans du CR39

La photo V-10 représente un réseau obtenu sur du CR39 avec un temps d'exposition de 1ms par passage et un temps de rafraîchissement de 6s. Le nombre de passage est ici de 2.

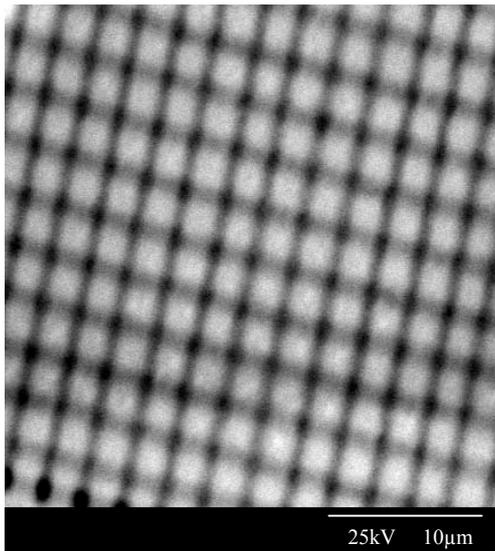


Photo V-10 : Réseau carré de plots saillants gravé dans du CR39 avec une périodicité de $3\mu\text{m}$. La largeur des fossés gravés est de 500 nm et la profondeur de gravure de l'ordre de 80 nm

IV-2- Réseaux triangulaires

IV-2-1- Dans du PMMA

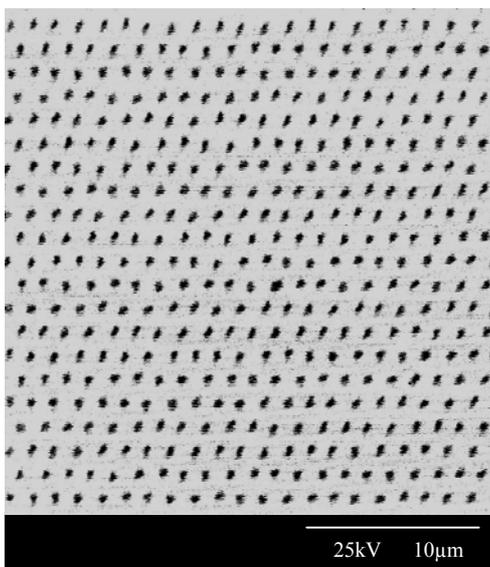


Photo V-11 : Réseau triangulaire de trous gravé dans du PMMA sur substrat d'aluminium avec une périodicité de $2\mu\text{m}$. Le diamètre des trous est de l'ordre de 450 nm et la profondeur de gravure de 45 nm.

Ce type de réseau de trous a été réalisé en effectuant un seul passage, avec un temps d'exposition de 1ms et un temps de rafraîchissement de 0.9s.

IV-2-2- Dans du CR39

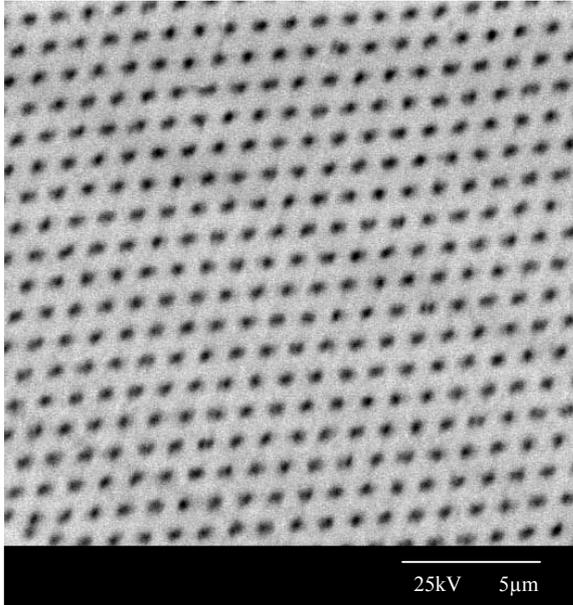


Photo V-12 : Réseau triangulaire de trous gravé dans du CR39 avec une périodicité de $2\mu\text{m}$. Le diamètre des trous est de l'ordre de $400\mu\text{m}$ pour une profondeur gravée de 200 nm.

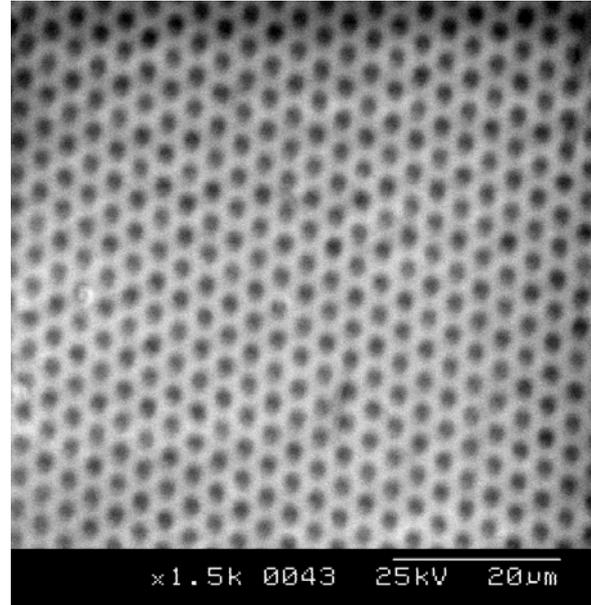


Photo V-13 : Réseau triangulaire de trous gravé dans du CR39 avec une périodicité de $5\mu\text{m}$. Le diamètre des trous est de l'ordre de $1.2\mu\text{m}$ pour une profondeur de gravure de 400 nm.

Conditions de gravure de ces deux réseaux :

Photo V-12 : t_1 /passage = 1ms, t_2 = 0.9s, nombre de passages = 10

Photo V-13 : t_1 /passage = 1ms, t_2 = 144ms, nombre de passages = 40

IV-3- Conclusion

La gravure avec la nouvelle machine à faisceau d'ions focalisé permet d'obtenir des réseaux réguliers, propres et avec des dimensions submicroniques, correspondant aux géométries des structures à Bandes Interdites Photoniques.

Il reste un paramètre à mieux optimiser : la profondeur de gravure. Elle peut être adaptée en jouant sur la fluence ainsi que sur le temps d'exposition. La carte permettant de piloter le faisceau d'ions ne permet pas d'obtenir un temps d'exposition inférieur à la milliseconde.

V- AUTRES EXEMPLES DE GRAVURES ET AUTRES APPLICATIONS POSSIBLES AVEC LA FIB

Le système de pilotage du faisceau d'ions a été conçu de manière à pouvoir graver n'importe quel type de géométrie. Quelques exemples de géométries possibles sont montrés sur les photos V-14 et V-15.

V-1- Lentille de Fresnel

La photographie V-14 représente une lentille zonée dont les rayons de gravure varient suivant la loi :

$$r_k = \sqrt{k} \sqrt{\lambda f}$$

où k représente le rang du rayon, λ la longueur d'onde et f la focale de la lentille. Une telle optique corrige la presbytie.

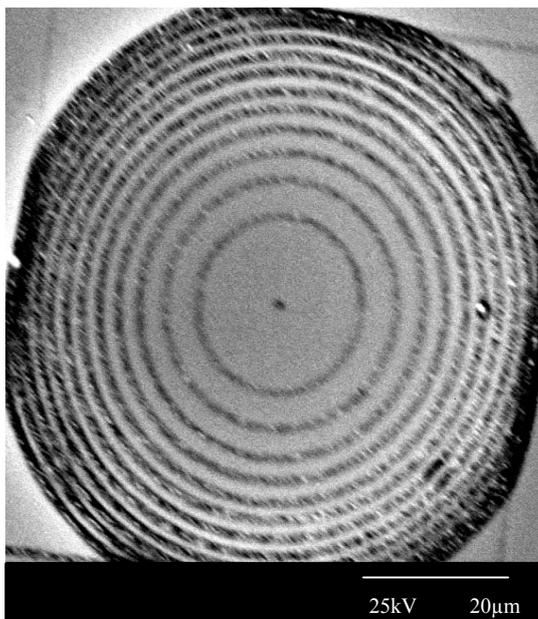


Photo V-14 : Lentille de Fresnel gravée dans du CR39. Sa focale est de 150µm pour une longueur d'onde de 0.45µm.

V-2 Sigle du laboratoire

D'autres types de géométries, avec la gravure de lettres cette fois, sont possibles. Le sigle de notre laboratoire a ainsi pu être gravé. Ce nouvel exemple a simplement été réalisé afin de montrer les larges possibilités de cette FIB.



*Figure V-15 : Sigle du laboratoire gravé dans du
CR39*

V-3- Autres applications possibles avec une telle machine

D'autres applications d'une telle machine sont envisageables. Tout d'abord dans le domaine de l'optoélectronique organique, les surfaces de séparation des paires donneurs-accepteurs pourraient être augmentées dans les cellules photovoltaïques en creusant cette interface par bombardement ionique. Cela aurait pour conséquence d'augmenter le rendement global énergétique de ce type de cellules.

Ensuite, dans le domaine des nanotechnologies en étudiant la migration d'agrégats de Cobalt dans des réseaux 2D dans le but d'augmenter la densité de stockage de masse (disque dur). Une étude de l'auto-organisation des nanotubes de carbone dans un réseau 2D est également envisageable.

CONCLUSION

La fabrication d'éléments diffractifs optiques (DOEs) est maintenant possible grâce à des moyens de gravure pouvant atteindre des résolutions micrométriques et sub-micrométriques. L'intérêt de ces composants est d'être essentiellement plans tout en remplissant des fonctions optiques d'éléments optiques habituellement épais, voire tellement épais qu'ils sont impossibles à fabriquer.

Cependant, leur réalisation par les technologies classiques de la microélectronique se heurte au problème délicat de la compatibilité de ces technologies avec les polymères mis en jeu. La gravure par FIB (Focused Ion Beam) des polymères se présente comme une élégante solution à ces difficultés. Elle évite tous les problèmes de masquage et de solvant puisqu'elle procède par écriture directe et voie sèche.

Une nouvelle colonne ionique à deux niveaux de focalisation a donc été calculée et construite au sein du laboratoire. C'est à l'aide de ce nouveau procédé, qu'il a fallu correctement régler et optimiser, que nous avons entrepris la gravure de réseaux 2D de lignes et de trous à des dimensions submicroniques. Le but de la gravure de tels réseaux était d'obtenir des structures à bande interdite photonique, c'est à dire des structures interdisant le passage de certaines longueurs d'ondes. La finalité étant d'améliorer les capacités de transmission dans le domaine des télécoms.

Avant toute chose, nous avons décrit l'état de l'art des structures de bandes et des VBDOS électroniques des milieux organiques et introduit le critère de localisation d'états électronique ou photonique.

Nous sommes ensuite entré dans le sujet qui nous intéresse plus particulièrement, c'est à dire les cristaux photoniques. Le chapitre II a permis de comprendre comment l'idée de travailler dans ce domaine est née.

Ce sont deux précurseurs, E. Yablonovitch et S. John qui, par voies différentes, sont arrivés à mettre au jour ces structures.

E. Yablonovitch, dont les études étaient centrées sur les lasers, est parti sur la volonté de supprimer la part de l'émission spontanée lors d'un rayonnement. L'idée est de faire en

sorte que les niveaux de transition concernés soient dans une bande interdite électromagnétique. Cette dernière est créée en déposant, dans la cavité laser, deux miroirs constitués d'un empilement de couches de haut puis bas indice. Cela va permettre, selon l'axe d'émission, à l'émission induite uniquement de se propager, empêchant la propagation de l'émission spontanée. En imaginant que ce phénomène soit possible dans les trois directions, il créa la « Yablonovite », qu'il réalisa mécaniquement à l'échelle des ondes millimétriques.

La démarche de John est du type électronique du solide. Il a voulu faire l'analogie entre le photon et l'électron et a montré qu'il existe, pour des milieux denses désordonnés, une localisation de la lumière (libre parcours moyen $< \lambda$). A la suite de cette conclusion, il montre que pour qu'une bande interdite existe, il faut un contraste d'indice d'au moins 2,13 entre $\epsilon_{\text{polymère}}$ (gravé périodiquement) et $\epsilon_{\text{substrat}}$ et qu'il est plus facile d'obtenir une telle bande en polarisation TM que TE.

Avant d'entrer dans un domaine beaucoup plus expérimental nous avons commencé par effectuer des simulations de structures à bandes interdites photoniques autour de $1.55\mu\text{m}$. Pour cela, nous avons adapté un logiciel aux dimensions submicroniques, il était initialement destiné aux antennes millimétriques. Ce logiciel a été mis au point par M. THEVENOT, appartenant à l'équipe CREAPE de l'IRCOM.

Ces simulations nous ont permis de nous cibler sur les dimensions à obtenir lors de la gravure de polymères avec la nouvelle FIB. Nous avons obtenu des résultats concluants. Les conclusions de John sur l'importance du contraste d'indice et la préférence d'une polarisation TM ont tout d'abord été vérifiées. Ensuite nous avons déterminé les dimensions que doivent avoir les structures gravées périodiquement dans des polymères afin qu'elles possèdent une bande interdite située autour de $1,5\mu\text{m}$. Nous en avons conclu qu'une gravure fine (de l'ordre de 500nm) était nécessaire et que la permittivité du polymère à graver devait être au moins égale à 5. En dessous de cette valeur, aucun résultat probant a été obtenu. Il demeure toutefois une inconnue : la valeur exacte des permittivités des polymères à la longueur d'onde de $1,55\mu\text{m}$.

L'étape suivante a alors consisté à fabriquer, en passant par la réalisation de dessins techniques, une machine à faisceaux d'ions focalisé (FIB) à deux niveaux de focalisation. Le

diamètre théorique minimum que l'on peut obtenir avec un tel dispositif est de 30 nm pour un débit de fluence maximum est de 10^{19} ions/(cm².s).

Après avoir construit tous les éléments constituant la colonne, il a fallu les assembler et vérifier la bonne étanchéité du dispositif. Un vide initial de 10^{-7} Torr est indispensable au bon fonctionnement de cette machine.

Ensuite, avant de passer à la gravure proprement dite, il a fallu aligner les éléments de la colonne, tels que la source et le diaphragme afin d'obtenir en sortie de colonne un faisceau le plus circulaire et le plus énergétique possible. Une fois cette étape franchie, la FIB est parfaitement opérationnelle.

Reste néanmoins un détail, non moins négligeable, qui est la focalisation du faisceau. En effet, le but était d'arriver à focaliser le faisceau d'ions jusqu'à obtenir un diamètre bien inférieur au micron, ceci afin de pouvoir graver les réseaux que nous avons simulés. Nous avons rempli cette mission puisque nous avons obtenu un diamètre inférieur à 500 nm. Cette valeur est encore loin de la valeur théorique de 30nm, mais nous n'avons pas cherché à descendre à cette dimension parce-qu'elle ne correspond pas à la taille des motifs d'un BIP, de l'ordre de $\frac{\lambda}{2}$; soit 500nm à la longueur d'onde de $1,55\mu\text{m}$.

Le dernier chapitre est destiné à la gravure de réseaux diffractifs 2D (carrés ou triangulaires) dans des polymères tels que le PMMA et le CR39.

Nous avons étudié l'influence de différents paramètres, comme le temps d'exposition, le temps de rafraîchissement ou encore le substrat, sur la qualité de la gravure.

Nous avons montré que le temps d'exposition du faisceau sur chaque point à graver à un rôle très important dans l'obtention de gravures fines. En effet, plus ce paramètre est important, plus la gravure est large et profonde. De plus, il ne faut pas négliger le temps de rafraîchissement entre deux gravures successives. Son rôle est de limiter la diffusion thermique, et d'obtenir par là une gravure mieux définie.

Il est donc primordial de pouvoir maîtriser ces paramètres aisément. Pour cette raison, le faisceau d'ions est piloté informatiquement par une carte numérique/analogique, impliquant en même temps une bonne reproductibilité des résultats.

De plus, nous avons montré que le substrat, sur lequel repose le polymère, joue un rôle important sur la qualité de la gravure. Deux types de substrats ont été comparés : le verre (SiO₂) et le métal (Aluminium). Le métal dissipe beaucoup plus facilement la chaleur,

provenant de l'interaction ion-polymère, que le verre, ce qui entraîne une gravure bien plus fine. Les structures à BIP que nous avons fabriquées nécessitent maintenant une mesure expérimentale de la largeur de la bande interdite.

Pour conclure, nous sommes arrivé à mettre au point un dispositif permettant de graver des réseaux submicroniques tout en maîtrisant les différents paramètres influant sur l'effet de gravure. Cette FIB nouvelle génération, pilotée informatiquement, permet non seulement de graver des réseaux diffractifs 2D mais également n'importe quelle forme géométrique. La gravure d'un texte submicronique est donc aisément envisageable si l'utilité était bien entendu vérifiée !

Enfin, d'autres applications d'une telle machine sont possibles, que ce soit en optoélectronique plastique qu'en nanotechnologie.

BIBLIOGRAPHIE

1. R. Daudel, *La Chimie Quantique*, Collection Que Sais-je ?, 1505, p. 14.
2. P. Chaudrasackhar, in *Conducting Polymers*, chap.7,§7.3, p. 175, Kluwer Academic Publishers, Boston, 1999.
3. *Chemie in unserer Zeit*, 4, 180, 1970.
4. P.W. Anderson, *Phys. Rev.*, **B.109**, 1492, 1958.
5. R.L. Kronig, W.G. Penney, *Proc. Roy. Soc.A.* 130, 499, 1931.
6. J.J Benayoun, R. Maynard, *Physique de la matière condensée*, p. 21, Inter-Editions, Paris 1991.
7. R.H. Ritchie, W. Brandt, *Rad. Res.*, 315, 1975.
8. Platzman: (en réponse à la question de Ritchie: "Do you not think that the peak found in water is caused by collective oscillations?")
"No, I do not, I think that your single oscillator model is too simple and is very misleading for these systems. I just picture what is found as the typical oscillation of single electrons in a Coulomb field with an effective charge somewhat greater than one so the loss will be 20 to 25 eV", in W. Brandt, R.H. Ritchie, *Physical Mechanisms in radiation Biology*, Publication n° 721001, edited by R.D. Cooper and R.W. Woods, Washington, DC: Technical Information Center, Office of Information, United States Energy Commission, pp. 20-46, 1974.
9. R.D. Birkhoff, L.R. Painter, J.M. Heller, Jr, *J. Chim. Phys.*, 69, 4185, 1978.
10. L.R. Painter, E.T. Arakawa, M.W. Williams, J.C. Ashley, *Rad. Res.*, 83, 1, 1980.
11. G. Marletta, A. Licciardello, L. Calcagno, G. Foti, *Nucl. Instrum. Meth.*, **B 37-38**, 712, 1989.
12. J.P. Moliton, C. Jussiaux-Devilder, T. Trigaud, R Lazzaroni, J.L. Brédas, S. Galaup, Y. Kihn, J. Sevely, *Phil. Mag.*, **B 79**, n°5, 793, 1999.
13. M. Inokuti, *Rad. Effects Defects Solids*, 117, 143, 1991.
14. Y. Hatano, M. Inokuti, Chap.5: Photoabsorption, Photoionization, and Photodissociation cross sections, pp. 363, 364, in *Atomic and molecular data for*

radiotherapy and radiation research, Final report of the *International Atomic Energy Agency (IAEA)*, IAEA-TECDOC-799, May 1995.

15. J-C Vial, B. Pépin-Donat, O. Stéphan, C. Andraud, Mesure de la dynamique des porteurs pour caractériser les systèmes conjugués, *DIELOR (Dispositifs Electroniques Organiques)*, **O6-3**, IMN, Nantes, 6-8 novembre 2002.
16. N.F. Mott, *Metal-Insulator Transition*, Taylor and Francis, London, 1974.
17. A.F. Ioffe, A.R. Regel, *Non crystalline amorphous and liquid electronic semiconductors*, Progress in Semiconductors, **4**, Heywood and Co LTD, Londres, 1960.
18. H. Mathieu, Physique des semiconducteurs et des composants électroniques, Chap. I, p. 24-26, 5^{ème} édition, Dunod, Paris, 2001.
19. J.M. Ziman, Principles of the theory of solids, Chap. III, Cambridge University Press, Cambridge, 1972.
20. M. Born, J.R. Oppenheimer, *Ann. Physik*, **84**, 457, 1927.
21. J.C. Slater, *Phys. Rev.*, **34**, 1293, 1929.
22. J.C. Slater, *Quantum theory of atomic structure*, vol. II, sections 12.4 et 17.1, in "Int. series in pure and applied Physics", MC Graw-Hill, New York, 1960.
23. C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloë, *Mécanique quantique*, Tome.II, chap.X, Ed.: Hermann, 1993.
24. H.A. Bethe, Introduction to quantum mechanics, W.A Benjamin, Inc, New York, 1964
25. D. Pines, Elementary Excitations in Solids, W.A Benjamin, Inc., New York, 1963
26. C.C.J. Roothaan, *Rev.Mod.Phys.*, **23**, 69, 1951
27. G.G. Hall, *Proc. Roy. Soc.(London)*, **A205**, 541, 1951
28. C.C.J. Roothaan, *J. Chem. Phys.*, **19**, 1445, 1951
29. J.A. Pople, D.P. Santry, G.A. Segal, *J. Chem. Phys.* **43**, 5129, 1965
30. M.J.S. Dewar, E.G. Zoebisch, E.F. Healy, J.J.P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 3902, 1985
31. M.J.S. Dewar, Y.C. Yuan, *Inorganic Chem.*, **29**, 3881, 1990
32. W.K. Ford, C.B. Duke, W.R. Salaneck, *J. Chem. Phys.*, **77**, 5030, 1982
33. R Lazzaroni, S. Rachidi, J.L. Brédas, *Theoretical investigation of chain flexibility in polythiophene and polypyrrole*, p.13, dans Science and Applications of conducting Polymers, de W.R. Salaneck, D.T. Clarck, E.J. Samuelsen, ed. Adam Hilger, New York, 1991

34. G. Nicolas, Ph; Durand, *J. Chem. Phys.*, 70, 2020, 1979
35. G. Nicolas, Ph.Durand, *J. Chem. Phys.*, 72, 453, 1980
36. J.L. Brédas, R.R. Chance, R. Silbey, G. Nicolas, PH. Durand, *J. Chem. Phys.*,75, 255, 1981
37. J.L. Brédas, R.R. Chance, R. Silbey, G. Nicolas, PH. Durand, *J. Chem. Phys.*,77, 371, 1982
38. J.L. Brédas, B. Themans, J.M. André, *J. Chem. Phys.*,78, 6137, 1983
39. B. Themans, J.M. André, J.L. Brédas, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*,118, 121, 1985
40. O. Madelung, Solid State Theory, Chap.2, p.19, *Springer Verlag*, Berlin, 1978
41. O. Madelung, Solid State Theory, Chap.10, p.443, *Springer Verlag*, Berlin, 1978
42. R. Hoffman, Solid and Surfaces, p. 27, *VCH Publishers*, New York et Weinheim, 1988
43. J. Delhalle, S. Delhalle, *Int. J. Quantum Chem.*, 11, 349, 1977
44. J. Delhalle, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 84, 135, 1975
45. J. Delhalle, D. Thellen, J.M. André, *Comp. Chem.*, 3, 1, 1979
46. J.P. Moliton, C. Jussiaux, T. Trigaud, R. Lazzaroni, O. Lhost, J.L. Brédas, Y. Kihn, J. Sévely, *Phil. Mag.B*, 73,n°5, 763, 1996
47. CB. Duke, W.R. Salaneck, T.J. Fabish, J.J. Ritsko, H.R. Thomas, A. Paton, *Phys. Rev. B*,18, 5717, 1978
48. C.B. Duke, *mol. Cryst. Liq.*, 50, 63, 1979
49. E. Orti, R. Virvela, J.L. Bredas, J.J. Pireaux, Proceedings of the International Conference on Polymer – *Solid Interfaces*, 1992
50. J. Delhalle, J.M. Andre, S. Delhalle, J.J. Pireaux, R. Caudano, J.J. Verbist, *J. Chem. Phys.*, 60, 595, 1974
51. D.W. Prather, A.S. Sharkawy, S. Shi, chap.21:Design and Applications of Photonic Crystals, in Handbook of Nanoscience Engineering and Technology, CRC Press, Ed.:W.A. Goddard III, D.W. Brenner, S.E. Lyshevski, G.J. Iafrate, Washington, 2003
52. E. Yablonovitch, *Physical review Lett.*, 58(20), 2059, 1987
53. S. John, *Phys. Rev. Lett.*, 58(23), 2486, 1987
54. E. Yablonovitch, *J. Opt. Soc. Am.*, 72, 899, 1987
55. S. John, *Phys. Rev. Lett.*, 53(22), 2169, 1984
56. E. Yablonovitch, T.J. Gmitter, *Phys. Rev. Lett.*, 63(18), 1950, 1989
57. S. John, *Physics Today*, 32, May 1991

58. F. Abélès, *Ann. Physiques*, 5, 596-640, et 706-782, 1950
59. M. Born, E. Wolf, *Principles of Optics*, chap. I: Basic Properties of electromagnetic Field, §1.6.2:the characteristic matrix of stratified medium, 3^{ème} édition, Pergamon Press, Oxford, 1965
60. M. Rousseau, J.P. Matthieu, *Problèmes d'Optique*, Problème n°14, Dunod, Paris, 1966
61. E. Yablonovitch, J.T. Gmitter, *Phys. Rev. Lett.*, 67 (17), 2295, 1991
62. V. Berger, Les bips ou comment réfléchir la lumière avec des trous, *La Recherche*, 09-1996
63. D. Maystre, J.M. Lourtioz, *Optique non linéaire*, 1, 20, 2000
64. P.W. Anderson, *Philos. Mag*, B52, 505, 1985
65. C. Kittel, *Physique de l'état solide*, 7^{ème} édition, Dunod, Paris, 1998
66. J.M. Ziman, *Principles of theory of solids*, Cambridge Univ. Press, 1972
67. O. Madelung, *Introduction to Solid-State Theory*, Spinger Verlag, Berlin, 1978
68. S. John, *Phys. Rev. Letters*, 58, n°23, 2486, 1987
69. C. Aubry, Thèse n°36-2001, Université de Limoges, 2001
70. M. A. Bader, G. Marowsky, *Synthetic Metals*, 124 (2001) 141-143
71. J.M. Lourtioz, A. de Lustrac, *C.R. Physique*, 3 (2002), 79-88
72. V. Berger, *Optical Materials* 11(1999), 131-142
73. V. G. Balakirev, V. N. Bogomolov, V. V. Shuravlev, Y. A. Kumzerov, V. P. Petranovskii, S. G. Romanov, L. A. Samoilovich, *Cristallogr. Rep.*,38, (1993), 348
74. J.E.G.J. Wijnhoven, W.L. Vos, *Science* 281, (1998), 802
75. K.M. Ho, C.T. Chan, C.M. Soukoulis, *Phys.Rev.Lett.* 65, (1990), 3152
76. D. Chiron, T. Trigaud, J.P. Moliton, « Optical waveguides etched in 6FDA-ODA by focused ion beam », *Synthetic Metals*, 124 (2001) 33-35
77. C. Aubry, T. Trigaud, J.P. Moliton, D. Chiron, *Synthetic Metals* 127 (2002) 307-311
78. J.P. Dufour, H. Aouraz, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 63 (2002), 725-732
79. F. Schiappelli, R. Kumar, M. Prasciolu, D. Cojoc, S. Cabrini, M. De Vittorio, G. Visimberga, A. Gerardino, V. Degiorgio and E. Di Fabrizio, *Microelectronic Engineering*, 73-74, June 2004, Pages 397-404
80. Yong-Qi Fu, N. Kok, A. Bryan, « Microfabrication of microlens array by focused ion beam technology », *Microelectronic Engineering*, 54 (2000) 211-221

81. Dong Yan, Jing Cheng and Alyssa Apsel, *Sensors and Actuators A: Physical*, 115, Issue 1, 15 September 2004, Pages 60-66
82. D. Chiron, Thèse n°23-99, Université de Limoges
83. J. Gierak, A. Septier and C. Vieu, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, Volume 427, Issues 1-2, May 1999, Pages 91-98
84. P. Sudraud, G. Ben Assayag, M. Bon, *Microcircuit Engineering*, p.583, Paris, 1987
85. J. R. A. Cleaver, H. Ahmed, *J. Vacc. Sci. Technol.*, B3(1), 144, 1985
86. Fu Yongqi, Ngoi Kok Ann Bryan, *J. of Mat. Proc. Technol.* 104 (2000) 44-47
87. G.I. Taylor, *Proc. Roy. Soc. A* 120, 383, 1964
88. R.G. Forbes, N.N. Ljepojevic, *Vaccum*, 39, 1153-1155, 1989
89. J. Orloff, *Rev. of Scientific Instr.*, 64(5), 1993
90. Focusing of charges particules – Albert Septier – vol.1 – Academic press – 1967
91. Electrostatic Lens Systems – DWO HEDDLE – 2^{ème} édition – 2000
92. Electron and Ion Optics – Miklos Szilagyi – Microdevices, Physics and Fabrication technologies, 1988
93. G.I. Taylor, *Proc. Roy. Soc. London*, A280, 383, 1964
94. R.L. Kubena, J.W. Ward, *Appl. Phys. Letters*, S1, 1960, 1987
95. R. G. Wilson, Ion Implantation Technology and Machines, Supplement 13B de la série : Advanced in Electronics and Electron Physics, p.49, Edt. A. SEPTIER, Academic Press, NEW YORK, 1980
96. J. W. Ward, *J. Vacc. Sci. Technol.*, B3(1), 207, Janv./ Fev. 1985
97. J. ORLOFF, *Review of scientific instrument*, 64, n°5, pp1105, 1993
98. E. Munro, A set of computer programs for calculating the properties of electron lenses, Engineering Department, University of Cambridge, England – 1975
99. J. Orloff, L.W. Swanson, *J. Appl. Phys.* 50(4) (1979) 2494
100. A.D. Dymnikov, G. Matinez, « Optimal electrostatic axisymmetric microprobe focusing system », *Nuclear Instr. and Methods in Phys. Research B* 130 (1997), 74-79
101. D.G. de Kerckhove, M.B.H. Breese, D.N. Jamieson, G.W. Grime, *Nuclear Instr. and Methods in Phys. Research B* 158 (1999) 81-84
102. S. Matteson, D.K. Wilson, D.L. Weathers, F.D. McDaniel and J.L. Duggan, (« Electrostatic octupole lens calculations for MeV ion accelerators », 1991

103. J.P Moliton, T. Trigaud, C. Gagnadre, B. Barrelaud, *Ninth Int. Workshop on Inelastic Ion Surface Collision, Aussois*, 14-18 september 1992
104. M.I.J. Beale, C. Broughton, A.J. Pidduck, V.G.I. Deshmukh, *Nucl. Instrum. Meth.*, **B19/20** (1987) 995
105. T. Venkatessan, D. Edelson, W.L. Brown, *Apply. Phys. Lett.* **43**(4) (1983) 364
106. K. Gamo, *Microelectronic Engineering*, **32** (1996) 159
107. K. Gamo, *Nucl. Instrum. Meth.*, **B121** (1997) 464
108. E. Pialat, T. Trigaud, J.P. Moliton, M. Thévenot, *IEEE/ISIE04, Int. Conf. ; Symposium : Organic Electronics* n°1506 ; Ajaccio mai 2004
109. J.P. Moliton, C. Jussiaux, T. Trigaud, R. Lazzaroni, O. Lhost, J.L. Bredas, Y. Kihn, J. Sevely, *Phil. Mag. B* **73** (5), 763-778, 1996
110. J.P. Moliton, C. Jussiaux-Devilder, T. Trigaud, R. Lazzaroni, J.L. Bredas, S. Galaup, Y. Kihn, J. Sevely, *Phil. Mag. B* **79**(5), 793-815, 1999
111. C. Aubry, T. Trigaud, J.P. Moliton, *EMRS, Int. Conf., Symposium : Polymer-Based devices* n°RIII-3, Strasbourg, 2001
112. E. Pialat, T. Trigaud, V. Bernical, J.P. Moliton, *Int. Conf., Symposium : Current trends in nanoscience-from materials to applications* n° G/PIII-04, Strasbourg, 2004

ANNEXE A- L'OUVERTURE DU GAP ELECTRONIQUE A PARTIR DES CONDITIONS DE BRAGG

I- RESEAU RECIPROQUE ; CONDITION DE BRAGG

I-1- Réseau réciproque

Etant donné son caractère ondulatoire, l'état d'un électron peut être décrit par une fonction d'onde. Il doit donc pouvoir présenter un phénomène de diffraction constructive entraînant la réflexion dans un milieu périodique, dont la période s'accorde avec la longueur d'onde associée à l'électron. C'est ce qui est connu sous le nom de « réflexion de Bragg ». Pour décrire cet effet, il est utile d'introduire la notion de réseau réciproque du réseau réel.

Imaginons donc un réseau périodique 3D de vecteurs de base \vec{a}_i ($i \in [1,2,3]$). Tout vecteur réel \vec{R}_n entre deux sites cristallins est donc combinaison linéaire des \vec{a}_i :

$$\vec{R}_n = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3 \quad (\text{A-1})$$

avec $n_i \in \mathbb{N}$.

Un vecteur \vec{G}_m de l'espace réciproque sera défini comme une combinaison linéaire des vecteurs \vec{b}_i constituant la base de ce dernier :

$$\vec{G}_m = m_1 \vec{b}_1 + m_2 \vec{b}_2 + m_3 \vec{b}_3 \quad (\text{A-2})$$

avec $m_i \in \mathbb{N}$, et où les \vec{b}_j vérifient la condition :

$$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi \delta_i^j, \quad i, j = 1, 2, 3 \quad (\text{A-3})$$

Un vecteur \vec{b}_j est donc orthogonal aux vecteurs \vec{a}_i et \vec{a}_k , avec i et $k \neq j$.

Ainsi, tout vecteur \vec{b}_i peut s'exprimer sous la forme d'un produit vectoriel de \vec{a}_j et \vec{a}_k :

$$\vec{b}_i = \alpha (\vec{a}_j \wedge \vec{a}_k) = 2\pi$$

$$\Rightarrow \vec{b}_i = 2\pi \frac{\vec{a}_j \wedge \vec{a}_k}{\vec{a}_i \cdot (\vec{a}_j \wedge \vec{a}_k)} \quad \text{et} \quad \vec{a}_i = 2\pi \frac{\vec{b}_j \wedge \vec{b}_k}{\vec{b}_i \cdot (\vec{b}_j \wedge \vec{b}_k)} \quad (\text{A-4})$$

(On peut supprimer le facteur 2π dans ces relations si $\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = \delta_i^j$, auquel cas la Transformée de Fourier doit être affectée du coefficient 2π).

Les cellules décrites par les vecteurs de base \vec{b}_i constituent les cellules élémentaires de l'espace réciproque. Ainsi, à la cellule de Wigner-Seitz de l'espace réel, correspond dans l'espace réciproque des cellules appelées « Zones de Brillouin ».

On peut montrer qu'à une constante scalaire près, la zone de Brillouin d'un réseau cubique simple est identique à sa cellule de Wigner-Seitz. Même chose pour un réseau hexagonal.

Par ailleurs, étant donné les relations précédentes :

$$\vec{G}_m \cdot \vec{R}_n = 2\pi(m_1 n_1 + m_2 n_2 + m_3 n_3) = 2\pi N \quad (\text{A-5})$$

où N est entier. Cette relation a plusieurs conséquences importantes.

Elle montre en particulier que la projection de \vec{R}_n selon la direction de \vec{G}_m a une longueur d_n valant :

$$d_n = \frac{2\pi N}{\|\vec{G}_m\|} \quad (\text{A-6})$$

Cependant, il existe une infinité de vecteurs du type de \vec{R}_n possédant la même propriété.

Considérons \vec{R}'_n défini par :

$$\vec{R}'_n = n'_1 \vec{a}_1 + n'_2 \vec{a}_2 + n'_3 \vec{a}_3$$

où les entiers n'_1, n'_2, n'_3 vérifient le groupe de relations :

$$\left\{ \begin{array}{l} n'_1 = n_1 - p m_1 \\ n'_2 = n_2 - p m_2 \\ n'_3 = n_3 - p(m_1 + m_2) \end{array} \right. \quad \text{où } p \text{ est un}$$

entier. Il est évident que :

$$\vec{G}_m \cdot \vec{R}'_n = \vec{G}_m \cdot \vec{R}_n = 2\pi N \quad (\text{A-7})$$

\vec{R}'_n a même projection que \vec{R}_n selon \vec{G}_m . Ainsi, en prenant pour origine un nœud du réseau réel et en y portant \vec{R}_n et \vec{R}'_n , définit-on un réseau plan de points orthogonal au vecteur \vec{G}_m .

Supposons m_1, m_2, m_3 premiers entre eux et considérons les vecteur $\overrightarrow{R_{n+1}}$ tel que :

$$\overrightarrow{G_m} \cdot \overrightarrow{R_{n+1}} = 2\pi(N+1)$$

En portant $\overrightarrow{R_{n+1}}$ à partir de la même origine que $\overrightarrow{R'_n}$ et $\overrightarrow{R_n}$, la projection de $\overrightarrow{R_{n+1}}$ selon

$\overrightarrow{G_m}$ est :

$$d_{n+1} = 2\pi \frac{N+1}{\|\overrightarrow{G_m}\|}$$

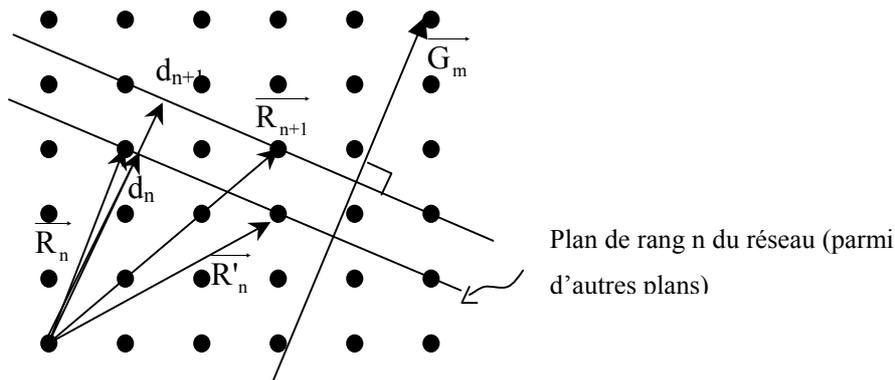


Figure A-1 : Chaque vecteur $\overrightarrow{G_m}$ de l'espace réciproque est orthogonal à une famille

de plans réticulaires parallèles entre eux et distants de : $d_n = \frac{2\pi N}{\|\overrightarrow{G_m}\|}$

L'extrémité de $\overrightarrow{R_{n+1}}$ appartient donc au plan réticulaire distant de d_{n+1} de l'origine, parallèle au plan réticulaire précédent, et dont l'interdistance entre plans réticulaires vaut :

$$d = \frac{2\pi}{\|\overrightarrow{G_m}\|}$$

$\overrightarrow{G_m}$ est donc perpendiculaire à la famille de plans $\overrightarrow{R_n}, \overrightarrow{R_{n+1}}, \overrightarrow{R_{n+2}} \dots \overrightarrow{R_{n+p}}$ et définit par conséquent une famille de plans réticulaires.

Les plans réticulaires qui interviennent majoritairement sont ceux qui possèdent dans l'espace la plus forte densité de sites. Etant donné que la densité volumique de sites est globalement constante dans l'espace, la famille de plans dont la densité de sites est la plus forte, est celle dont la distance entre plans est la plus grande, correspondant par conséquent dans l'espace réciproque au plus petit vecteur $\overrightarrow{G_m}$.

De ce qui vient d'être dit, les vecteurs \vec{G}_m tels que les m_i sont premiers entre eux définissent dans le réseau réciproque la plus petite translation élémentaire. Les m_i sont alors appelés indices de Miller.

I-2- Différentes formes d'écriture de la condition de diffraction de Bragg

Considérons une famille de plans réticulaires distants de d , définie par le vecteur \vec{G}_m et une onde arrivant par exemple sur la gauche ainsi que le montre la figure A-2 avec un vecteur d'onde \vec{k} .

Cette onde sera réfléchiée par la famille de plans réticulaires définie par \vec{G}_m , si la différence de marche entre deux ondes réfléchies par deux sites appartenant à deux plans parallèles adjacents est un multiple entier de la longueur d'onde $\lambda = \frac{2\pi}{k}$.

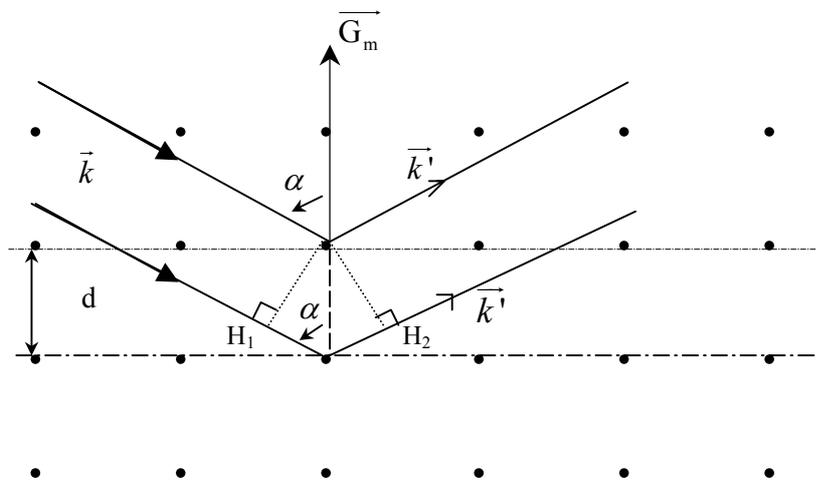


Figure A-2 : Conditions de réflexion de Bragg d'une onde plane de vecteur d'onde $k = \frac{2\pi}{\lambda}$

Sur une famille de plans réticulaires distants de d : $2d \cos \alpha = \lambda$

Désignons par α l'angle d'incidence. Posons $\delta_1 = H_1Q = \delta_2 = QH_2 = d \cos \alpha$.

La différence de marche vaut : $\delta = \delta_1 + \delta_2 = 2d \cos \alpha$, si bien que la condition de réflexion $\delta = \lambda$

(à λ près) s'écrit :

$$2d \cos \alpha = \lambda \quad (\text{modulo } \lambda) \quad (\text{A-8})$$

En prenant pour \vec{G}_m le plus petit de la famille (les m_i sont les indices de Miller), d'après ce qui vient d'être dit :

$$\left. \begin{aligned} d &= \frac{2\pi}{\|\vec{G}_m\|} \\ \lambda &= \frac{2\pi}{k} \end{aligned} \right\} 2d \cos \alpha = \lambda$$

D'où il vient :

$$\begin{aligned} 2 \cdot \frac{2\pi}{\|\vec{G}_m\|} \cdot \cos \alpha &= \frac{2\pi}{\|\vec{k}\|} \\ 2 \cdot \|\vec{k}\| \cos \alpha &= \|\vec{G}_m\| \\ 2 \cdot \|\vec{k}\| \cdot \|\vec{G}_m\| \cos \alpha &= \|\vec{G}_m\|^2 \\ \boxed{2\vec{k} \cdot \vec{G}_m = \|\vec{G}_m\|^2} \end{aligned}$$

(A.9)

Cette relation montre que dans le réseau réciproque, la projection de \vec{k} selon la direction de \vec{G}_m s'effectue au milieu de la longueur de ce dernier.

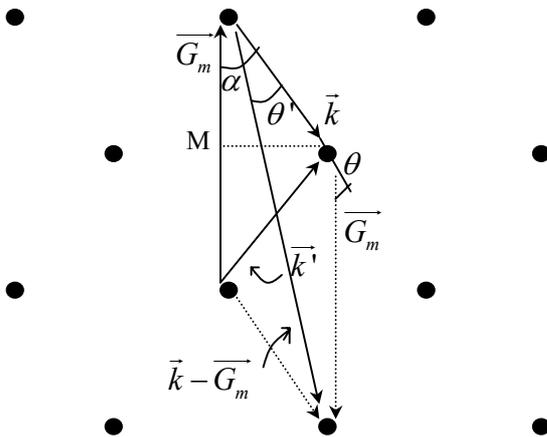


Figure A-3 : Condition de réflexion de Bragg dans le réseau réciproque

La diffusion étant élastique, elle doit vérifier :

$$- \text{ conservation de l'énergie : } E = \frac{\hbar k^2}{2m} \Rightarrow k'^2 = k^2$$

conservation de la quantité de mouvement :

$$\vec{k}' = \vec{k} + \vec{G}_m \quad \Rightarrow \quad k'^2 = \|\vec{k} + \vec{G}_m\|^2 \quad (\text{A-10a})$$

$$\text{soit} \quad \Delta\vec{k} = \vec{k}' - \vec{k} = \vec{G}_m \quad (\text{A-10b})$$

II- CELLULE DE WIGNER-SEITZ, ZONE DE BRILLOUIN ET FONCTIONS DE BLOCH

III-

II-1- Construction des cellules élémentaires des espaces réciproques

L'espace réel peut être pavé de cellules élémentaires adjacentes remplissant tout l'espace sans aucune zone vide. Ces cellules élémentaires, ou mailles primitives, sont constituées de parallélépipèdes à 8 sommets, dont chaque côté dans les trois dimensions définit un vecteur de base \vec{a}_i . Elles sont appelées cellules de Wigner-Seitz. Une façon simple de construire une telle cellule consiste à :

- tracer les lignes qui relient un nœud, ou site, du réseau à tous ses voisins,
- tracer les plans médiateurs des segments obtenus (ou les médiatrices en dimension 2).

Le plus petit volume enclos par ces plans définit la maille élémentaire de Wigner-Seitz (figure A-4).

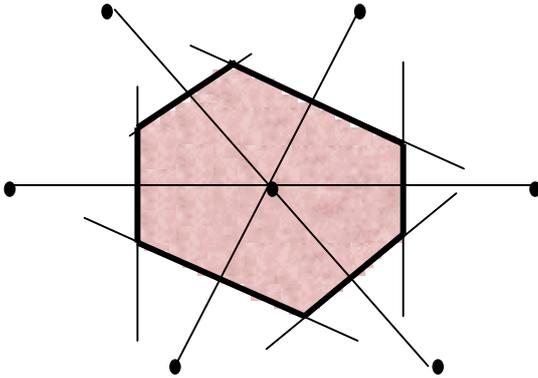


Figure A-4 : Construction d'une maille élémentaire, appelée cellule de Wigner-Seitz.

Une zone de Brillouin est par définition la cellule de Wigner-Seitz de l'espace réciproque. Ses côtés sont constitués des vecteurs de base \vec{b}_i . Ainsi à une dimension où $b = \frac{2\pi}{a}$, les limites de la première zone de Brillouin sont définies par les positions des deux médiatrices, tracées de part et d'autres de l'origine, des deux vecteurs $+\vec{b}$ et $-\vec{b}$, donc positionnées en $\frac{\pi}{a}$ et $-\frac{\pi}{a}$.

II-2- Les conséquences de l'invariance des fonctions par translation ; théorème de Bloch

Reprenons la formulation de l'équation de Schrödinger sous sa forme (I-14) du chapitre I concernant un électron libre (ou presque libre) :

$$H\Psi(\vec{r})=E\Psi(\vec{r}) \quad (\text{A-11a})$$

avec l'hamiltonien pris sous la forme simple :

$$H = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right] \quad (\text{A-11b})$$

où $V(\vec{r})$ et $\Psi(\vec{r})$ s'appliquent à un électron de la cellule de Wigner-Seitz, le potentiel $V(\vec{r})$ incluant, selon le modèle de Hartree-Fock, toutes les interactions de l'électron considéré avec le reste du réseau (interaction électron-ions, et électron-autres électrons).

Le potentiel $V(\vec{r})$ est périodique à la période du réseau réel. Il en résulte la même propriété pour l'hamiltonien d'après sa forme (A-11b). Pour toute fonction f qui caractérise l'état du système électronique dans une cellule de Wigner-Seitz, l'invariance par translation selon un vecteur \vec{R}_l peut être représentée au moyen d'un opérateur « translation » T_l tel que :

$$T_l [f(\vec{r})] = f(\vec{r} + \vec{R}_l) \quad (\text{A-12})$$

Cette relation appliquée à H et à l'équation de Schrödinger conduit à :

$$T_l (H \Psi_n) = T_l (E_n \Psi_n) \text{ puisque } H [T_l \Psi_n] = E_n T_l (\Psi_n)$$

Ainsi, toutes les fonctions d'ondes $T_l (\Psi_n)$ sont fonctions propres de l'équation de Schrödinger au même titre que Ψ_n , c'est à dire associée à la même valeur propre de l'énergie E_n .

Si E_n est non dégénérée, c'est à dire qu'il ne lui est associé qu'une fonction propre Ψ_n , les $T_l (\Psi_n)$ seront à un coefficient multiplicatif près, égales aux Ψ_n . Comme toutes ces fonctions d'onde doivent vérifier $|T_l (\Psi_n)|^2 = |\Psi_n|^2 = 1$, c'est que :

$$T_l (\Psi_n) = \lambda^{(l)} \Psi_n \quad \text{avec} \quad |\lambda^{(l)}|^2 = 1 \quad (\text{A-13})$$

Cette équation montre que $\lambda^{(l)}$ est valeur propre de l'opérateur de translation T_l .

De $|\lambda^{(l)}|^2 = 1$, on peut écrire $\lambda^{(l)}$ sous la forme :

$$\lambda^{(l)} = e^{ial} \quad (\text{A-14})$$

En composant deux translations de vecteurs espace \overline{R}_l et \overline{R}_m tels que :

$$\overline{R}_l + \overline{R}_m = \overline{R}_p$$

on obtient que : $T_l \cdot T_m = T_p$ et $e^{i(\alpha_l + \alpha_m)} = e^{i\alpha_p}$

de telle sorte qu'on puisse écrire les termes α_i sous la forme d'un produit scalaire de \overline{R}_i avec un vecteur commun aux α_i sous la forme $\alpha_i = \overline{k} \cdot \overline{R}_i$. Ainsi la valeur propre $\lambda^{(l)}$ se présente sous la forme :

$$\lambda^{(l)} = e^{i\overline{k} \cdot \overline{R}_l} \quad (\text{A-15})$$

sans que, pour l'instant, \overline{k} soit le vecteur d'onde associé à un électron libre.

- Si E_n est p fois dégénérée, c'est à dire s'il existe p fonctions propres orthogonales Ψ_{nj} vérifiant $H\Psi_{nj} = E_n\Psi_{nj}$, toute fonction propre $T_l(\Psi_{nj})$ peut être représentée par une combinaison linéaire des Ψ_{nj} :

$$T_l(\Psi_{nj}) = \sum_{j=1}^p \lambda_{jj}^{(l)} \Psi_{nj} \quad (\text{A-16})$$

Cette relation montre que chaque opérateur T_l du groupe de translation peut être représenté par une matrice $\lambda_{jj}^{(l)}$. Chacune de ces matrices vérifie la loi de composition des translations :

$$T_l \cdot T_m = T_p \quad \text{soit : } \sum_{j=1}^p \lambda_{jj}^{(l)} \lambda_{jj}^{(m)} = \lambda_{jj}^{(p)}$$

Les $\lambda_{jj}^{(l)}$ constituent une structure de groupe dit de « représentation de dimension p » du groupe de translation travaillant sur la base Ψ_{nj} . A partir de la théorie des groupes, on peut montrer qu'il existe un groupe équivalent au précédent, travaillant sur une autre base de fonction Ψ_{nj} , vérifiant la propriété de commutativité (groupe abélien), tel donc que la matrice des $\lambda_{jj}^{(l)}$ soit diagonale. Les valeurs propres nouvelles $\beta_{jj}^{(l)}$ vérifient par conséquent :

$$\beta_{jj}^{(l)} = \beta_{jj}^{(l)} \delta_j^j$$

et la relation (A-1b) devient :

$$T_l(\Psi_{nj}) = \sum_{j=1}^p \beta_{jj}^{(l)} \Psi_{nj} = \sum_{j=1}^p \beta_{jj}^{(l)} \delta_j^j \Psi_{nj} = \beta_{jj}^{(l)} \Psi_{nj} \quad (\text{A-17})$$

A l'aide d'un raisonnement semblable à celui qui amène à (A-14), on trouve que :

$$\left| \beta_{jj}^{(l)} \right|^2 = 1 \quad \text{et} \quad \beta_{jj}^{(l)} = e^{i\vec{k}_j \cdot \vec{R}_l} \quad (\text{A-18})$$

Ainsi, à toute fonction d'onde Ψ , fonction propre de T_l , est associée la valeur propre $e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_l}$, si bien que l'on repèrera la fonction d'onde par le vecteur \vec{k} et qu'on l'écrira sous la forme : $\Psi(\vec{k}, \vec{r})$. Ce résultat constitue le théorème de Bloch que l'on énoncera ainsi :

Th. de Félix Bloch : *Les solutions non dégénérées de l'équation de Schrödinger associée aux états énergétiques d'un électron libre placé dans un réseau périodique, ainsi que des combinaisons linéaires des solutions dégénérées convenablement choisies, sont les fonctions propres $\Psi_n(\vec{k}, \vec{r})$ de l'opérateur de translation T_l admettant pour valeurs propres $e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_l}$:*

$$T_l \left[\Psi_n(\vec{k}, \vec{r}) \right] = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_l} \Psi_n(\vec{k}, \vec{r}) \quad (\text{A-19})$$

Examinons maintenant un point important concernant les fonctions propres de l'hamiltonien. Puisque $\Psi_n(\vec{k}, \vec{r})$ sont ces fonctions propres, c'est que les valeurs propres correspondantes, l'énergie E_n , dépend également de \vec{k} , et on écrira :

$$E_n = E_n(\vec{k}) \quad (\text{A-20a})$$

Si l'état est dégénéré, il en résulte que $E_n(\vec{k}_j) = E_n(\vec{k}_j')$ (A-20b)

Il résulte alors par application du théorème de Bloch que :

$$\Psi_n(\vec{k}, \vec{r} + \vec{R}_l) = T_l \left[\Psi_n(\vec{k}, \vec{r}) \right] = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_l} \Psi_n(\vec{k}, \vec{r}) \quad (\text{A-21})$$

Il est maintenant possible de choisir une forme particulière de $\Psi_n(\vec{k}, \vec{r})$, ce fut le choix effectué par F. Bloch :

$$\Psi_n(\vec{k}, \vec{r}) = u_n(\vec{k}, \vec{r}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (\text{A-22})$$

En introduisant cette expression de $\Psi_n(\vec{k}, \vec{r})$ dans (A-21), et après simplification par $e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r} + \vec{R}_l)}$, il vient :

$$u_n(\vec{k}, \vec{r} + \vec{R}_l) = u_n(\vec{k}, \vec{r}) \quad (\text{A-23})$$

montrant que $u_n(\vec{k}, \vec{r})$ est périodique, de même période que celle du réseau.

Les fonctions $\Psi_n(\vec{k}, \vec{r})$ écrites selon (A-22) où $u_n(\vec{k}, \vec{r})$ vérifie (A-23) sont dites fonctions de Bloch, et les électrons décrits par ces fonctions d'onde sont dits électrons de Bloch.

La forme des fonctions d'onde $\Psi_n(\vec{k}, \vec{r})$ va nous indiquer la signification à donner au vecteur \vec{k} . Imaginons maintenant que $u_n(\vec{k}, \vec{r})$ soit une constante C, alors : $\Psi = Ce^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$, indiquant que l'électron se comporte comme une particule totalement libre, puisque décrite par une onde plane illimitée, de vecteur d'onde \vec{k} . Reprenons maintenant l'équation (A-15) décrivant la valeur propre $\lambda^{(l)}$:

$$\lambda^{(l)} = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_l}$$

et en posant à la limite vers l'état libre, il apparaît que le vecteur \vec{k} de (A-15) doit être assimilé à un vecteur d'onde. Il en résulte d'après l'écriture (A-22) de $\Psi_n(\vec{k}, \vec{r})$:

$$\Psi_n(\vec{k}, \vec{r}) = u_n(\vec{k}, \vec{r})e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad (\text{A-22})$$

qu'un électron de Bloch est décrit par une fonction d'onde se présentant sous la forme d'une onde plane modulée en amplitude par une fonction périodique de période égale à celle du réseau. Ce fut à l'origine ainsi que F. Bloch choisit à priori la forme des fonctions d'ondes d'un électron dans un réseau périodique, sans le support théorique qui précède.

III-STRUCTURE DE BANDES ; BANDE INTERDITE ET LARGEUR DE GAP E_G

III-1- Structure de bandes dans l'espace des vecteurs d'onde \vec{k}

Ce support théorique va nous permettre d'accéder rapidement à ce qu'il est convenu d'appeler la structure de bandes des états d'énergie électroniques, correspondant en optique à la relation de dispersion.

Revenons maintenant au réseau réciproque et plus particulièrement à la relation (A-7) : $\vec{G}_m \cdot \vec{R}_n = 2\pi N$. Appliquons la à $\Psi(\vec{k} + \vec{G}_m, \vec{r})$ à travers l'opérateur T_l :

$$\begin{aligned} T_l [\Psi(\vec{k} + \vec{G}_m, \vec{r})] &= e^{i(\vec{k} + \vec{G}_m) \cdot \vec{R}_l} \Psi(\vec{k} + \vec{G}_m, \vec{r}) \\ &= e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_l} \Psi(\vec{k} + \vec{G}_m, \vec{r}) \end{aligned} \quad (\text{A-23})$$

Cette relation montre, à travers l'opérateur translation T_l qu'il n'existe pas un seul vecteur d'onde \vec{k} , mais un ensemble de vecteurs \vec{k}' tels que :

$$\vec{k}' = \vec{k} + \vec{G}_m \quad (\text{A-24})$$

qui doivent être associés à une fonction d'onde $\Psi(\vec{r})$. Tous les points définis par les extrémités des vecteurs d'onde \vec{k}' vérifiant (A-24) sont équivalents dans l'espace réciproque. Ainsi :

$$\Psi_n(\vec{k}, \vec{r}) = \Psi_n(\vec{k} + \vec{G}_m, \vec{r}) \quad (\text{A-25})$$

Ce résultat a une interprétation importante dans le classement des solutions de l'équation de Schrödinger en représentation dans l'espace réciproque, où au lieu de représenter toutes les zones de Brillouin, une seule sera suffisante, la première notamment. Les valeurs propres $E_n(\vec{k})$ pourront être limitées dans leur représentation à cette première zone de Brillouin, c'est ce qui est appelé La représentation en « zone réduite ». Dans cette première zone de Brillouin, ou toute autre d'ailleurs, on obtient pour une même valeur de k un spectre discret en énergies E_n , suivant les valeurs de $n = 1, 2, 3 \dots \text{etc} \dots$. Pour un n donné, il est possible de montrer que $E_n(\vec{k})$ varie de façon continue en fonction de k , et est deux fois dérivable, sauf aux valeurs de k pour lesquelles la discontinuité peut se manifester en raison de la dégénérescence des états. Ce domaine continu de variation de $E_n(\vec{k})$ est appelé « bande d'énergie ». L'ensemble de ces bandes constitue la « structure de bandes ».

En raison de l'équivalence de \vec{k} avec $(\vec{k} + \vec{G}_m)$, il est possible de considérer $E_n(\vec{k})$ comme une fonction périodique de période \vec{G}_m , et multivaluée à cause de l'indice n des valeurs propres.

Dans un espace à 3 dimensions existent 3 vecteurs de types \vec{G}_m dans 3 directions indépendantes et avec des modules différents. Dans ce cas, on racole côte à côte dans la figure A-4 forcément plane de représentation chacun des 3 vecteurs selon le même axe.

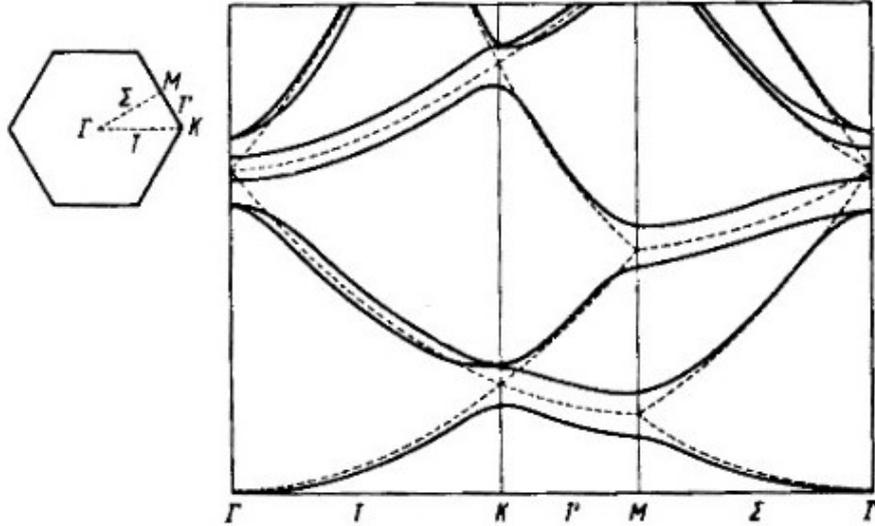


Figure A-4 : Structure de bandes d'énergie d'un réseau hexagonal dans la première zone de Brillouin

III-2- Bande interdite dans l'approximation des électrons presque libres (NFE ; Near Free Electrons)

Considérons chaque cellule de Wigner-Seitz comme une cavité. Ces cavités sont placées côte à côte dans le solide. Si un électron appartenant à une de ces cellules est libre au sein de cette cavité, mais limité en déplacement à cette cavité, son énergie vaut :

$$E(k) = \frac{\hbar^2}{2m} k^2$$

avec $k^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2$ (A-26)

Dans le cas d'une cellule de Wigner-seitz parallélépipédique de côtés a_x, a_y, a_z où :

$$k_x = \frac{2\pi}{a_x}, k_y = \frac{2\pi}{a_y}, k_z = \frac{2\pi}{a_z}.$$

La possibilité de déplacement de l'électron d'une cellule à l'autre va être obtenue en remplaçant le puits de potentiel carré au sein de cette cellule par celui déterminé par le volume entier du solide V_s , que l'on va moduler à l'intérieur de cette grande cavité par une fonction périodique, de période égale à celle des vecteurs \vec{R}_n . Il y a alors deux modélisations extrêmes possibles de cette situation.

1- chaque cellule de Wigner-Seitz est assimilée à un puits de potentiel carré avec une hauteur et une épaisseur de barrière de potentiel gênant plus ou moins, suivant les valeurs de cette hauteur et de cette barrière, le passage des électrons rendus ainsi plus ou moins libres au sein du solide. C'est le modèle de Kroning-Peney,

2- la périodicité des cellules est représentée sous la forme d'un potentiel $V(x)$ de type sinusoidal (ou cosinusoidal) pur. Ce modèle simpliste adopté dans les cours de base a le mérite de conduire rapidement à une solution analytique, par opposition à celui de Kroning-Peney.

Nous allons adopter ici une description intermédiaire préservant une démarche entièrement analytique en faisant appel à la méthode usuelle des perturbations.

Dans l'équation de Schrödinger (A-11) :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right] \Psi(\vec{r}) = E \Psi(\vec{r})$$

choisissons pour représentation de potentiel $V(\vec{r})$ une fonction périodique sous la forme d'un développement en série de Fourier :

$$V(\vec{r}) = \sum_{m \neq 0} V(\vec{G}_m) e^{i\vec{G}_m \cdot \vec{r}} \quad (\text{A-27})$$

On exclue le terme $m = 0$ en décalant l'origine à sa valeur moyenne V_0 . De façon analogue, on développera en série de Fourier le terme d'amplitude $u(\vec{k})$ de la fonction d'onde $\Psi(\vec{k}, \vec{r})$, si bien qu'en faisant intervenir le facteur de normalisation $\frac{1}{\sqrt{V_s}}$, et compte tenu de (A-22), ces

fonctions d'onde s'écrivent sous la forme :

$$\Psi(\vec{k}, \vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V_s}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \sum_m u(\vec{G}_m) e^{i\vec{G}_m \cdot \vec{r}} \quad (\text{A-28})$$

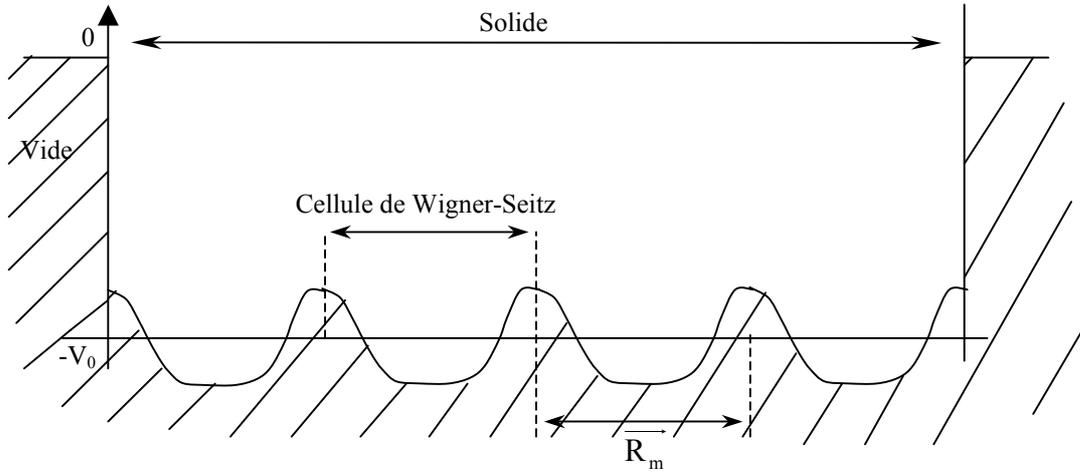


Figure A-5 : Représentation du potentiel $V(\vec{r})$ périodique avec l'origine prise à sa valeur moyenne

Le terme $m = 0$ représente l'onde plane non perturbée dans l'ensemble du solide.

Dans la mesure où le potentiel périodique $V(\vec{r})$ décrit par (A-27) sera par la suite considéré comme seulement un élément perturbateur par rapport à V_0 (Figure A-5), les coefficients $u(\vec{G}_m)$ seront considérés comme petits par rapport à $u(m=0)$ que l'on prendra égal à 1 (normalisation : $u(0) = 1$), le terme fondamental de l'onde plane non perturbée. Dans ces conditions, en reportant (A-27) et (A-28) dans l'équation de Schrödinger (A-11), il vient :

$$\frac{1}{\sqrt{V_s}} \sum_m \left[\frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} + \vec{G}_m) - E(\vec{k}) + \sum_l V(\vec{G}_l) e^{i\vec{G}_l \cdot \vec{r}} \right] u(\vec{G}_m) e^{i(\vec{k} + \vec{G}_m) \cdot \vec{r}} \quad (\text{A-29})$$

Compte tenu de la périodicité de \vec{G}_n , $\frac{1}{\sqrt{V_s}} \int_s e^{i\vec{G}_n \cdot \vec{r}} d\tau = 0$, sauf pour $n = 0$.

Multiplions (A-29) par $\frac{1}{\sqrt{V_s}} e^{-i(\vec{k} + \vec{G}_n) \cdot \vec{r}}$, et intégrons sur le solide. Dans la sommation sur m

des termes $\left[\frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} + \vec{G}_m) - E(\vec{k}) \right] u(\vec{G}_m)$, ne subsistera que celui rendant nul le coefficient de

l'exponentielle, soit : $\vec{G}_m - \vec{G}_n = 0$, ou encore $n = m$.

Au total, (A-29) devient :

$$\boxed{\left[\frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} + \vec{G}_m) - E(\vec{k}) \right] u(\vec{G}_m) + \sum_m V(\vec{G}_n - \vec{G}_m) u(\vec{G}_m) = 0} \quad (\text{A-30})$$

Montrons qu'à l'ordre 0, on retrouve la solution des électrons libres dans le solide. $u(\vec{G}_n) = 0$, $\forall n \neq 0$, il reste :

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m} k^2 - E(\vec{k}) \right] u(0) + V(-0)u(0) = 0$$

$$\text{soit : } E(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - V_0$$

où compte tenu de (A-27) : $V(-\vec{G}_m) = V(\vec{G}_m)$ si bien que $V(-0) = V(0) = -V_0$

On retrouve la solution parabolique à partir du fond du puits de potentiel $-V_0$.

Retenons maintenant dans la sommation \sum_m uniquement le terme principal non perturbé $u(0) \simeq 1$, les $u(\vec{G}_n)$ étant négligeables. (A-30) devient dans cette condition :

$$\frac{\hbar^2}{2m} \left[(\vec{k} + \vec{G}_m)^2 \right] u(\vec{G}_n) + V(\vec{G}_n) = 0 \quad (\text{A-31})$$

D'où l'on tire que :

$$u(\vec{G}_n) = u_n \simeq \frac{V(\vec{G}_n)}{\frac{\hbar^2}{2m} \left[(\vec{k} + \vec{G}_n)^2 - k^2 \right]} \quad (\text{A-32})$$

sauf pour $n = 0$. Dans cette approximation, où les $u(\vec{G}_m)$ sont très petits devant u_0 , il résulte que la fonction d'onde se présente d'après (A-28) sous la forme :

$$\Psi_0(\vec{k}, \vec{r}) \simeq \frac{1}{\sqrt{V_s}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \cdot u_0 \propto e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$$

puisque $u_0 \simeq 1$. C'est une onde plane progressive qui traverse par conséquent le solide. Les harmoniques en $u(\vec{G}_n)$ ne sont que des termes perturbatifs négligeables.

Ces harmoniques ne sont plus négligeables lorsque le dénominateur de leur amplitude dans (A-32) tend vers 0, soit pour :

$$k^2 = (\vec{k} + \vec{G}_n)^2 \quad (\text{A-33})$$

Cette égalité est identique à (A-10a) qui est celle de la condition de diffraction de Bragg, donc aux limites des zones de Brillouin pour lesquelles se présente la dégénérescence des

valeurs propres $E_n(\vec{k})$. Dans de telles conditions, l'approximation $u_n(\vec{G}_n) \ll u_0$ n'est plus applicable dans (A-30). Dans cette dernière, parmi les vecteurs \vec{G}_n et \vec{G}_m , vont dominer les termes d'amplitude $u(\vec{G}_n)$ et $u(\vec{G}_m)$ les plus grands, c'est-à-dire $u(0)$, et $u(\vec{G}_p)$, celui vérifiant la condition de Bragg :

$$k^2 = (\vec{k} + \vec{G}_p)^2 \quad (\text{A-33'})$$

Dans les équations (A-30) ne subsiste donc au second ordre que les couples :

$$(n = 0, m = p), \text{ soit } u_0 \text{ et } u(\vec{G}_p)$$

$$\text{et } (n = p, m = 0), \text{ soit } u(\vec{G}_p) \text{ et } u_0.$$

Il en résulte deux équations :

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m} k^2 - E(\vec{k}) \right] u(0) + V(-\vec{G}_p) u(\vec{G}_p) = 0 \quad (\text{A-34a})$$

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} + \vec{G}_p)^2 - E(\vec{k}) \right] u(\vec{G}_p) + V(\vec{G}_p) u(0) = 0 \quad (\text{A-34b})$$

Par rapport aux variables $u(0)$ et $u(\vec{G}_p)$, ces deux équations ne sont compatibles que si le déterminant est nul, soit :

$$\begin{vmatrix} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - E(\vec{k}) & V(-\vec{G}_p) \\ V(\vec{G}_p) & \frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} + \vec{G}_p)^2 - E(\vec{k}) \end{vmatrix} = 0 \quad (\text{A-35})$$

$$\left[\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - E(\vec{k}) \right] \left[\frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} + \vec{G}_p)^2 - E(\vec{k}) \right] - V(-\vec{G}_p) V(\vec{G}_p) = 0$$

Soit en tenant compte du fait que $V(-\vec{G}_p) = V^*(\vec{G}_p)$ et que $k^2 = (\vec{k} + \vec{G}_p)^2$, en ordonnant par rapport à $E(\vec{k})$, il vient :

$$E^2(\vec{k}) - 2 \left[\frac{\hbar^2 k^2}{2m} \right] E(\vec{k}) - V(\vec{G}_p)^2 + \left[\frac{\hbar^2 k^2}{2m} \right] = 0$$

$$\Delta' = V^2(\vec{G}_p) \Rightarrow E(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \pm \sqrt{V^2(\vec{G}_p)}$$

$$\text{soit } \boxed{E(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \pm |V(\vec{G}_p)|} \quad (\text{A-36})$$

Ainsi, pour tout vecteur d'onde \vec{k} satisfaisant à la condition de Bragg (A-33), la valeur propre de l'énergie solution de l'équation de Schrödinger se découpe en deux types de solution faisant intervenir les composantes des harmoniques du développement en série de Fourier du potentiel.

Cela signifie en particulier que dans l'espace réciproque, les surfaces représentant $E(\vec{k})$ se découpent en deux nappes aux limites des zones de Brillouin, séparées de deux fois l'amplitude de l'harmonique $|V(\vec{G}_p)|$ du potentiel associé (sauf pour $\vec{G}_p = \vec{0}$). Apparaît ainsi entre les bandes permises un domaine d'énergie interdit, appelé gap d'énergie E_g :

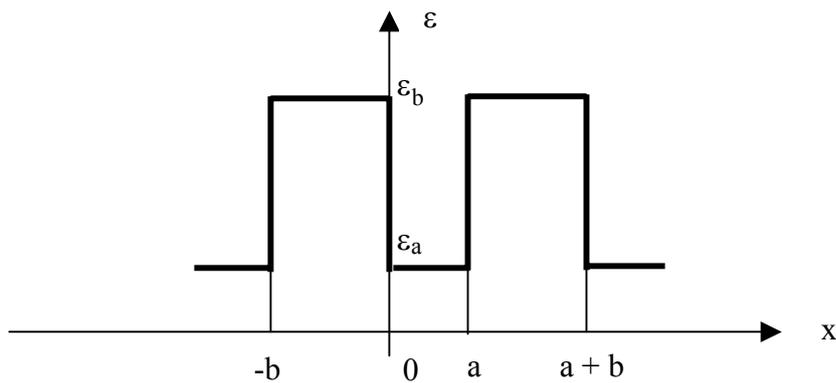
$$E_{G_p} = 2|V(\vec{G}_p)|$$

La fonction potentiel étant périodique, les coefficients de son développement en série de Fourier (A-27) vont décroissant en amplitude, puisque la série converge. Il en résulte que lorsque le rang de l'harmonique croît, les $|V(\vec{G}_p)|$ décroissent lorsque p croît. Il en résulte que la largeur E_{G_p} des bandes interdites diminue lorsqu'on va vers les zones de Brillouin de rang élevé.

ANNEXE B- RESOLUTION DE L'EQUATION DE DISPERSION DANS UNE STRUCTURE PERIODIQUE DIELECTRIQUE 1D

Nous allons rechercher la forme des relations de dispersion dans le cas d'un cristal à bande interdite photonique 1D de dimension finie. Considérons la distribution d'un diélectrique 1D décrite sur la figure 1. Pour résoudre le problème, il faut partir de l'équation d'Helmoltz à une dimension :

$$\nabla^2 \vec{E}(x) + \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon(x) \vec{E}(x) = \vec{0}$$



La permittivité $\varepsilon(x)$ est périodique. La période de la distribution $\varepsilon(x)$ est $(a+b)$, on a alors $\varepsilon(x+a+b) = \varepsilon(x)$.

La fonction d'onde est recherchée sous la forme classique d'une fonction de Bloch :

$$E(x) = \mu_k(x) \exp^{ikx}$$

avec $\mu_k(x)$ étant une fonction périodique ayant la même période que $\varepsilon(x)$, et k étant le vecteur d'onde.

On cherche donc les solutions $\mu_k(x)$ en tenant compte des conditions de continuité et de périodicité (cf chapitre III), on obtient alors le système suivant :

$$\begin{pmatrix} 1 & 1 & -1 & -1 \\ \alpha - k & -\alpha - k & -\beta + k & \beta + k \\ \exp^{i(\alpha - k)a} & \exp^{-i(\alpha + k)a} & -\exp^{-i(\beta - k)b} & -\exp^{i(\beta + k)b} \\ (\alpha - k)\exp^{i(\alpha - k)a} & -(\alpha + k)\exp^{-i(\alpha + k)a} & -(\beta - k)\exp^{-i(\beta - k)b} & (\beta + k)\exp^{i(\beta + k)b} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_1 \\ A_2 \\ B_1 \\ B_2 \end{pmatrix} = 0$$

et des solutions existent si :

$$\text{déterminant} \begin{pmatrix} I & I & -I & -I \\ \alpha - k & -\alpha - k & -\beta + k & \beta + k \\ \exp^{i(\alpha - k)a} & \exp^{-i(\alpha + k)a} & -\exp^{-i(\beta - k)b} & -\exp^{i(\beta + k)b} \\ (\alpha - k)\exp^{i(\alpha - k)a} & -(\alpha + k)\exp^{-i(\alpha + k)a} & -(\beta - k)\exp^{-i(\beta - k)b} & (\beta + k)\exp^{i(\beta + k)b} \end{pmatrix} = 0$$

Si l'on remplace la matrice ci-dessus par une plus simple constituée de lettres. On a donc :

$$\text{déterminant} \begin{pmatrix} 1 & 1 & -1 & -1 \\ A & B & C & D \\ E & F & G & H \\ I & J & K & L \end{pmatrix} = 0$$

Si on ramène cette matrice 4 X 4 à des matrices 3 x 3 on obtient :

$$\begin{vmatrix} B & C & D \\ F & G & H \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} A & C & D \\ E & G & H \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} A & B & D \\ E & F & H \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} A & B & C \\ E & F & G \end{vmatrix} = 0$$

En matrice 2 x 2, on a :

$$\begin{aligned}
 & E \begin{vmatrix} G & H \\ K & L \end{vmatrix} - C \begin{vmatrix} F & H \\ J & L \end{vmatrix} + D \begin{vmatrix} F & G \\ J & K \end{vmatrix} - A \begin{vmatrix} G & H \\ K & L \end{vmatrix} + C \begin{vmatrix} E & H \\ I & L \end{vmatrix} - D \begin{vmatrix} E & G \\ I & K \end{vmatrix} \\
 & - A \begin{vmatrix} F & H \\ J & L \end{vmatrix} + B \begin{vmatrix} E & H \\ I & L \end{vmatrix} - E \begin{vmatrix} E & F \\ I & J \end{vmatrix} + A \begin{vmatrix} F & G \\ J & K \end{vmatrix} - B \begin{vmatrix} E & G \\ I & K \end{vmatrix} + C \begin{vmatrix} E & F \\ I & J \end{vmatrix} = 0
 \end{aligned}$$

En développant, on obtient ainsi :

$$\begin{aligned}
 & B (GL - HK) - C (FL - JH) + D (FK - GJ) - A (GL - HK) + C (EL - HI) - D (EK - IG) \\
 & - A (FL - JH) + B (EL - IH) - D (EJ - IF) + A (FK - JG) - B (EK - IG) + C (EJ - IF) = 0
 \end{aligned}$$

En remplaçant les lettres par leur valeurs de la matrice 4 x 4 de départ, on a :

$$\begin{aligned}
 & - (-\alpha - k)e^{-i(\beta - k)b} \cdot (\beta + k)\exp^{i(\beta + k)b} - (-\alpha - k)\exp^{i(\beta + k)b} \cdot (\beta - k)\exp^{-i(\beta - k)b} - (-\beta + k)\exp^{-i(\alpha + k)a} \\
 & \cdot (\beta + k)\exp^{i(\beta + k)b} + (-\beta + k)(\alpha + k)\exp^{-i(\alpha + k)a} \cdot \exp^{i(\beta + k)b} - (\beta + k)\exp^{-i(\alpha + k)a} \cdot (\beta - k)\exp^{-i(\beta - k)b} \\
 & - (\beta + k)\exp^{-i(\beta - k)b} \cdot (\alpha + k)\exp^{-i(\alpha + k)a} + (\alpha - k)e^{-i(\beta - k)b} \cdot (\beta + k)\exp^{i(\beta + k)b} + (\alpha - k)\exp^{i(\beta + k)b} \cdot \\
 & (\beta - k)\exp^{-i(\beta - k)b} + (-\beta + k)\exp^{i(\alpha - k)a} \cdot (\beta + k)\exp^{i(\beta + k)b} + (-\beta + k)\exp^{i(\beta + k)b} \cdot (\alpha - k)\exp^{i(\alpha - k)a} \\
 & + (\beta + k)\exp^{i(\alpha - k)a} \cdot (\beta - k)\exp^{-i(\beta - k)b} - (\beta + k)(\alpha - k)\exp^{i(\alpha - k)a} \cdot e^{-i(\beta - k)b} - (\alpha - k)\exp^{-i(\alpha + k)a} \cdot \\
 & (\beta + k)\exp^{i(\beta + k)b} + (\alpha - k)(\alpha + k)\exp^{-i(\alpha + k)a} \cdot \exp^{i(\beta + k)b} + (-\alpha - k)\exp^{i(\alpha - k)a} \cdot (\beta + k)\exp^{i(\beta + k)b} \\
 & + (-\alpha - k)(\alpha - k)\exp^{i(\alpha - k)a} \cdot \exp^{i(\beta + k)b} + (\beta + k)\exp^{i(\alpha - k)a} \cdot (\alpha + k)\exp^{-i(\alpha + k)a} + (\beta + k)(\alpha - k) \\
 & \exp^{i(\alpha - k)a} \cdot \exp^{-i(\alpha + k)a} - (\alpha - k)\exp^{-i(\alpha + k)a} \cdot (\beta - k)\exp^{-i(\beta - k)b} - (\alpha - k)(\alpha + k)\exp^{-i(\alpha + k)a} \cdot \exp^{-i} \\
 & (\beta - k)b + (-\alpha - k)\exp^{i(\alpha - k)a} \cdot (\beta - k)\exp^{-i(\beta - k)b} - (-\alpha - k)(\alpha - k)\exp^{i(\alpha - k)a} \cdot \exp^{-i(\beta - k)b} - (-\beta + k)\exp^{i} \\
 & (\alpha - k)a \cdot (\alpha + k)\exp^{-i(\alpha + k)a} - (-\beta + k)(\alpha - k)\exp^{i(\alpha - k)a} \cdot \exp^{-i(\alpha + k)a} = 0
 \end{aligned}$$

En factorisant par les exponentiels, on obtient :

$$\begin{aligned}
& \exp^{-i(\beta-k)b} \cdot \exp^{i(\beta+k)b} [-(-\alpha-k)(\beta+k) - (-\alpha-k)(\beta-k) + (\alpha-k)(\beta+k) + (\alpha-k)(\beta-k)] + \\
& \exp^{i(\alpha-k)a} \cdot \exp^{-i(\alpha+k)a} [(\beta+k)(\alpha+k) + (\beta+k)(\alpha-k) - (-\beta+k)(\alpha+k) - (-\beta+k)(\alpha-k)] + \\
& \exp^{-i(\alpha+k)a} \cdot \exp^{i(\beta+k)b} [-(-\beta+k)(\beta+k) + (-\beta+k)(\alpha+k) - (\alpha-k)(\beta+k) + (\alpha-k)(\alpha+k)] + \\
& \exp^{-i(\alpha+k)a} \cdot \exp^{-i(\beta-k)b} [-(\beta+k)(\beta-k) - (\beta+k)(\alpha+k) - (\alpha-k)(\beta-k) - (\alpha-k)(\alpha+k)] + \\
& \exp^{i(\alpha-k)a} \cdot \exp^{i(\beta+k)b} [(-\beta+k)(\beta+k) + (-\beta+k)(\alpha-k) + (-\alpha-k)(\beta+k) + (-\alpha-k)(\alpha-k)] + \\
& \exp^{i(\alpha-k)a} \cdot \exp^{-i(\beta-k)b} [(\beta+k)(\beta-k) - (\beta+k)(\alpha-k) + (-\alpha-k)(\beta-k) - (-\alpha-k)(\alpha-k)] = 0
\end{aligned}$$

En développant les exponentiels, on peut factoriser par $\exp^{-i(a-b)}$:

$$4\alpha\beta \exp^{2ikb} + 4\alpha\beta \exp^{-2ika} + \exp^{-ik(a-b)} [(\alpha+\beta)^2 \exp^{-i(\alpha a-\beta b)} - (\alpha-\beta)^2 \exp^{-i(\alpha a+\beta b)} - (\alpha-\beta)^2 \exp^{i(\alpha a+\beta b)} + (\alpha+\beta)^2 \exp^{i(\alpha a-\beta b)}] = 0 \quad (\blacksquare)$$

Simplifions ce qui se trouve entre crochets :

$$\begin{aligned}
& [(\alpha+\beta)^2 \exp^{-i(\alpha a-\beta b)} - (\alpha-\beta)^2 \exp^{-i(\alpha a+\beta b)} - (\alpha-\beta)^2 \exp^{-i(\alpha a+\beta b)} + (\alpha+\beta)^2 \exp^{i(\alpha a-\beta b)}] \\
& = (\alpha-\beta)^2 (\exp^{i(\alpha a-\beta b)} + \exp^{-i(\alpha a-\beta b)}) - (\alpha+\beta)^2 (\exp^{i(\alpha a+\beta b)} + \exp^{-i(\alpha a+\beta b)}) \\
& = (\alpha-\beta)^2 \cdot 2\cos(\alpha a-\beta b) - (\alpha+\beta)^2 \cdot 2\cos(\alpha a+\beta b) \\
& = (\alpha-\beta)^2 (\cos\alpha a \cdot \cos\beta b + \sin\alpha a \cdot \sin\beta b) - (\alpha+\beta)^2 (\cos\alpha a \cdot \cos\beta b - \sin\alpha a \cdot \sin\beta b)
\end{aligned}$$

L'équation (\blacksquare) devient alors :

$$4\alpha\beta \exp^{2ikb} + 4\alpha\beta \exp^{-2ika} + \exp^{-ik(a-b)} [(\alpha-\beta)^2 (\cos\alpha a \cdot \cos\beta b + \sin\alpha a \cdot \sin\beta b) - (\alpha+\beta)^2 (\cos\alpha a \cdot \cos\beta b - \sin\alpha a \cdot \sin\beta b)] = 0$$

En développant et en divisant tous les termes par $\exp^{-ik(a-b)}$, on obtient :

$$\alpha\beta \cdot \exp^{ik(a+b)} + \alpha\beta \cdot \exp^{-ik(a-b)} = 2 \alpha\beta \cdot \cos\alpha a \cdot \cos\beta b - (\alpha+\beta)^2 \sin\alpha a \cdot \sin\beta b$$

La relation de dispersion obtenue est donc de la forme :

$$\cos k(a+b) = \cos\alpha a \cdot \cos\beta b - \sin\alpha a \cdot \sin\beta b \cdot (\alpha+\beta)^2 / 2 \alpha\beta$$

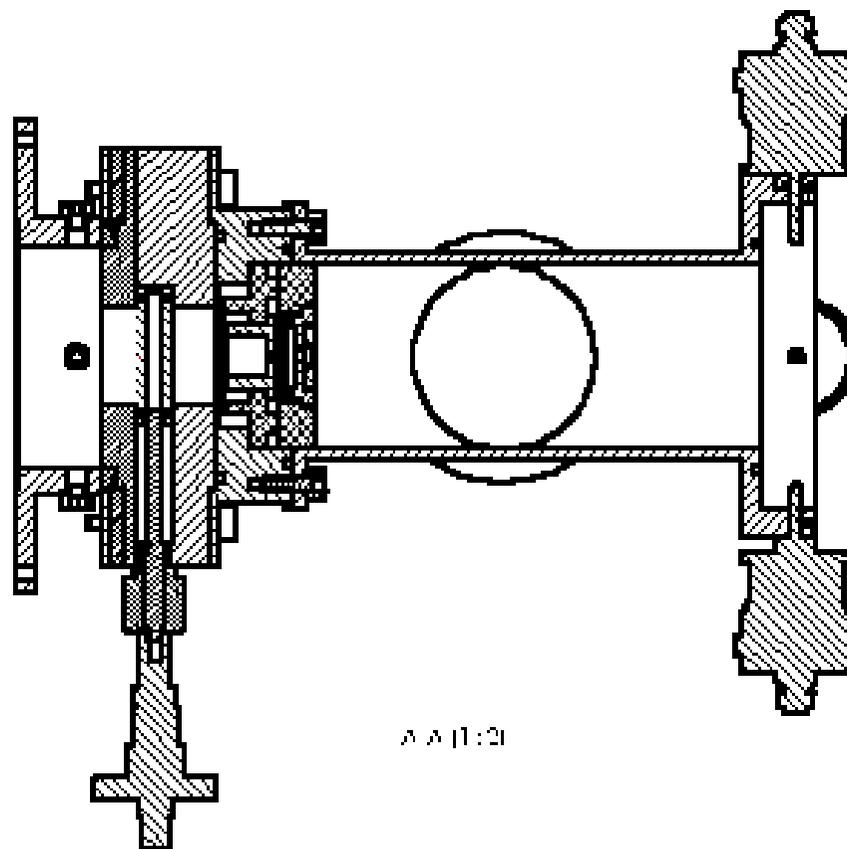
$$\text{où } \alpha = \frac{\omega}{c} \sqrt{\varepsilon_a} \quad \text{et} \quad \beta = \frac{\omega}{c} \sqrt{\varepsilon_b}$$

Pour certaines valeurs de ω , ε_a et ε_b , le membre de droite n'appartient plus à

$[-1,1]$. Dans ce cas, il n'y a pas de vecteur d'onde k vérifiant la relation de dispersion. dans ce cas, un matériau périodique 1D interdit la propagation d'onde électromagnétique aux fréquences considérées ω .

ANNEXE C- DESSINS INDUSTRIELS CONCERNANT LES DIFFERENTS ELEMENTS CONSTITUANT LA FIB

Cette annexe donne, à l'aide de dessins industriels réalisés sous Solidworks, les dimensions des différents éléments importants composant la colonne.



A-A (1:2)

1140004 PALAT Eolie	COLONNE IONIQUE
matiere : escr : 1/2	ensemble supérieur coupe

Figure C-1 : Ensemble supérieur de la colonne allant des vis de réglage jusqu'à la vanne. Il comprend la première lentille et l'emplacement du canon à ions

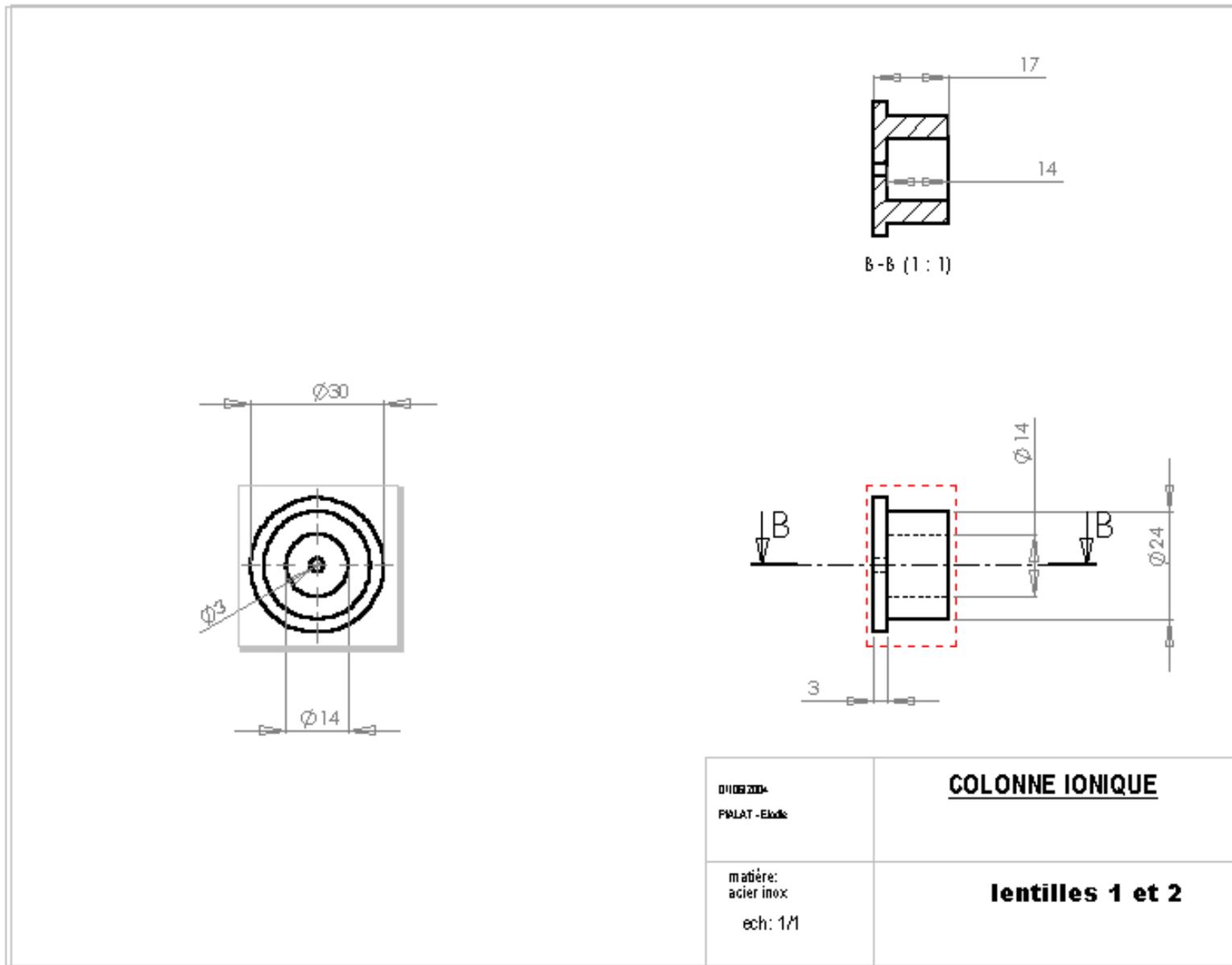


Figure C-2 : Lentilles électrostatiques. Elles ont toutes deux les mêmes dimensions mais sont montées tête bêche.

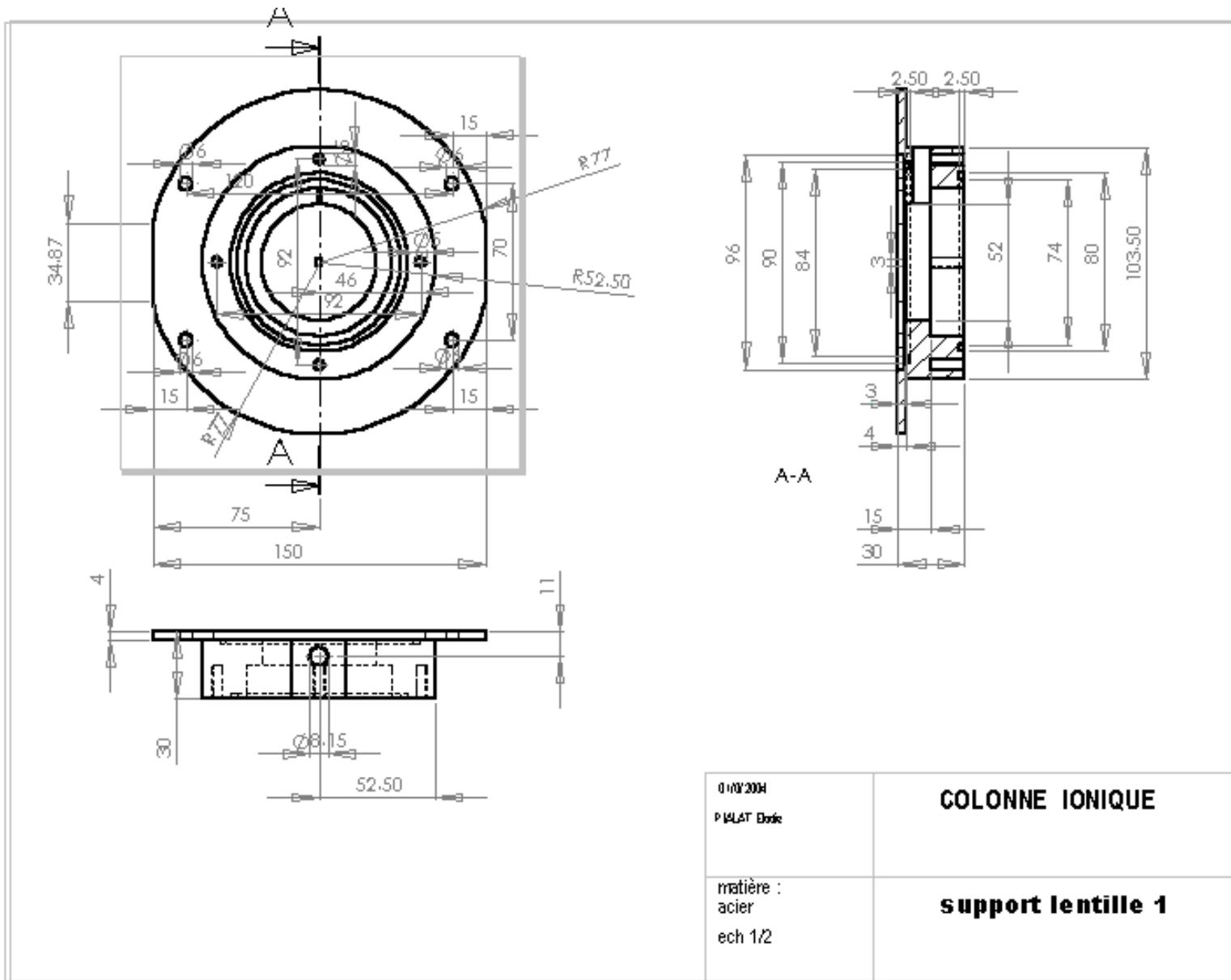


Figure C-3 : Support métallique de la ²⁴⁴lentille 1, située en haut de la colonne

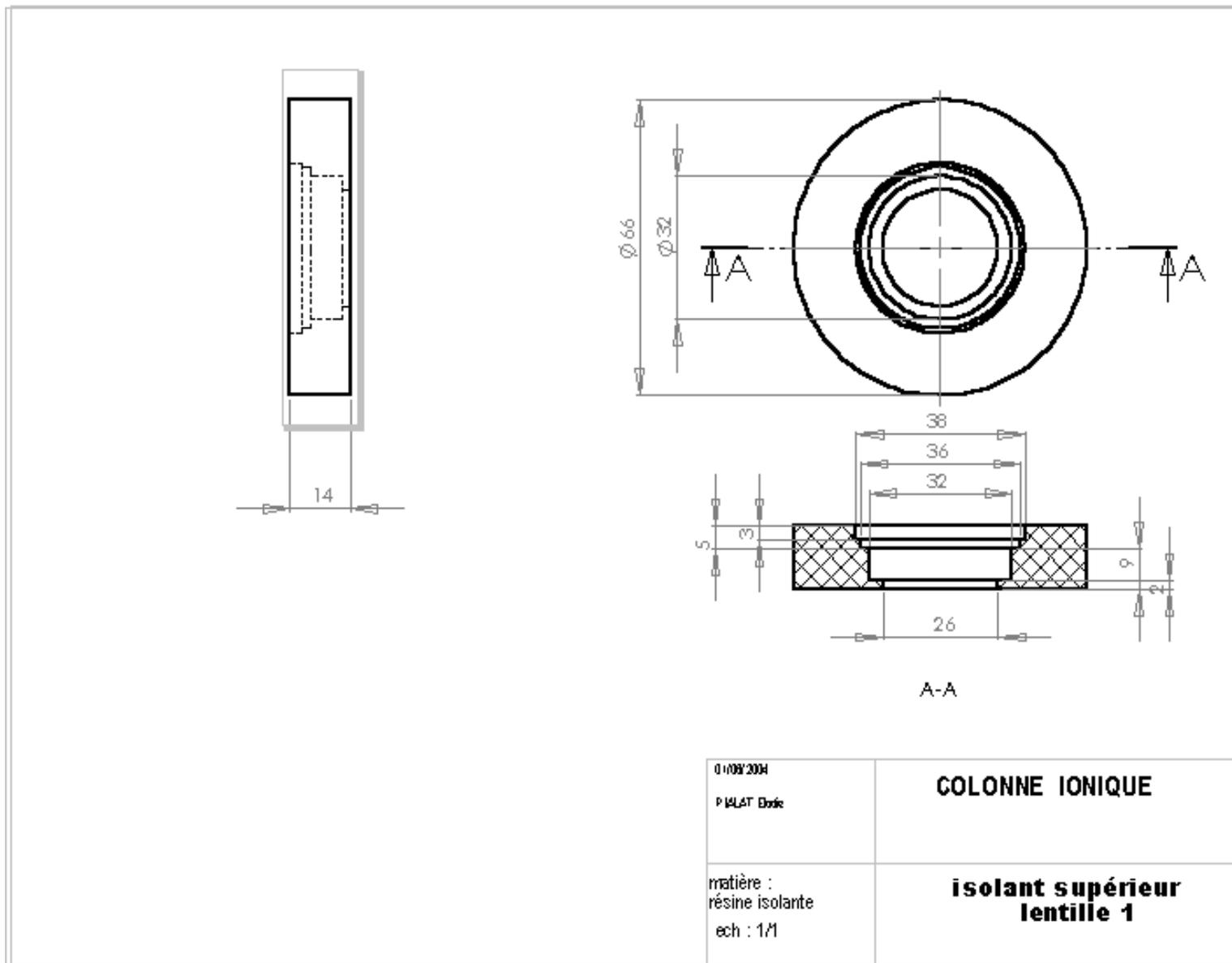


Figure C-4 : Isolant de la lentille 1. Il s'encastre, avec la lentille 1 dans le support de cette lentille

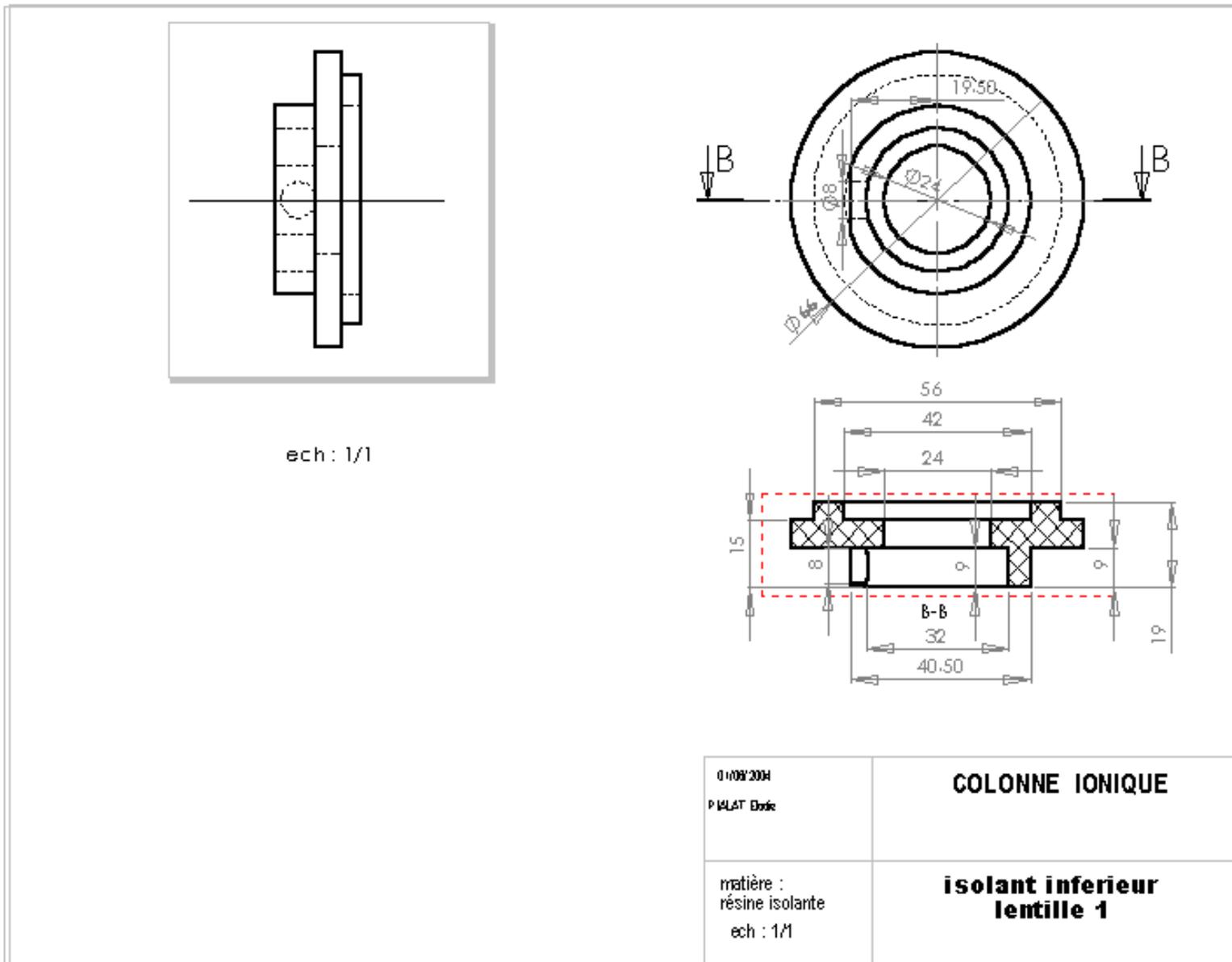
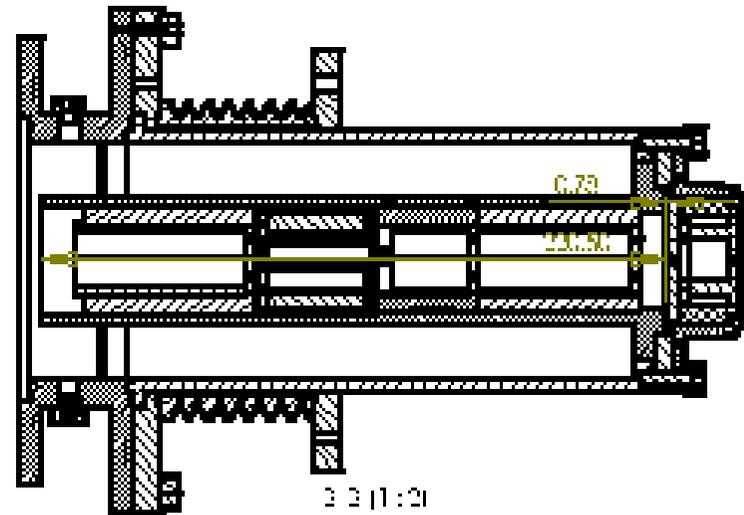
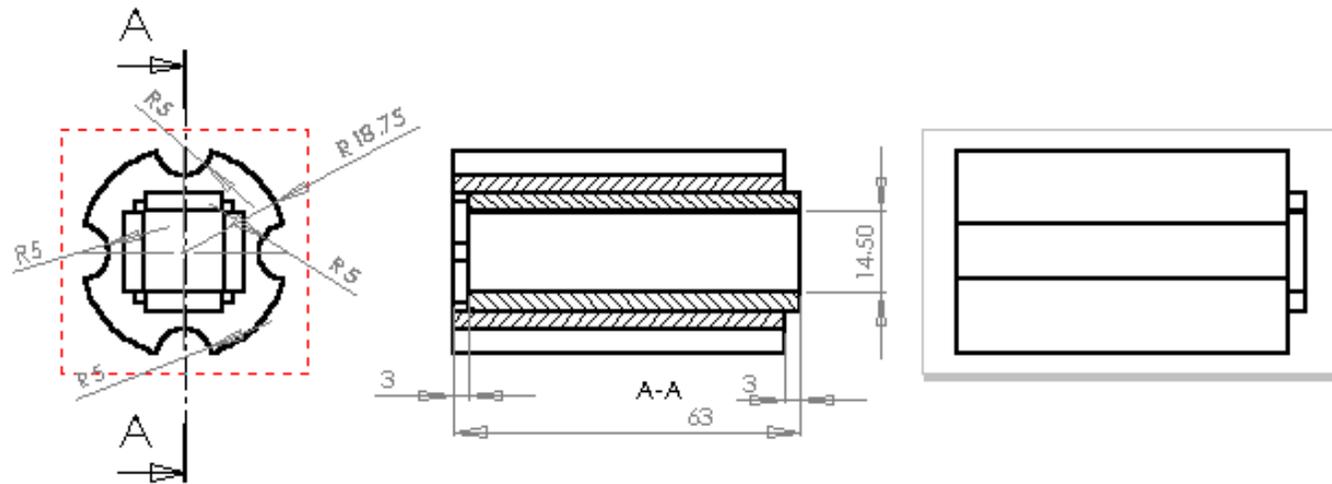


Figure C-5 : Deuxième isolant de la lentille 1 s'encastant également dans le support de cette lentille



intitulé	COLONNE IONIQUE
révisé	
matière :	ensemble inférieur
ech : 1/2	coupe

Figure C-6 : Coupe de l'ensemble inférieur de la colonne, c'est à dire se situant sous la vanne



01/09/2004 P. LALAT Ecole	COLONNE IONIQUE
matière : ech : 1/1	assemblage blanker

Figure C-7 : Effaceur

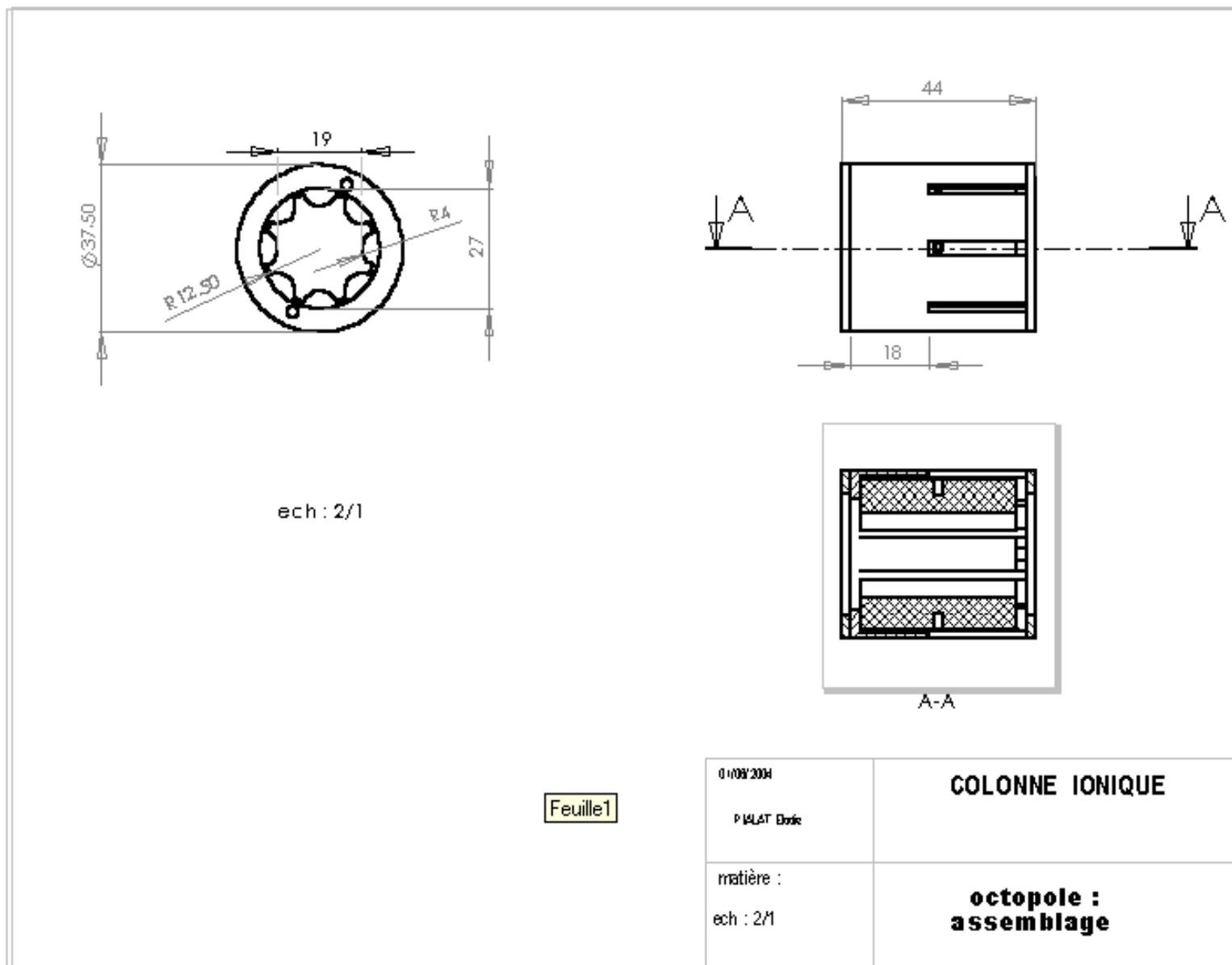
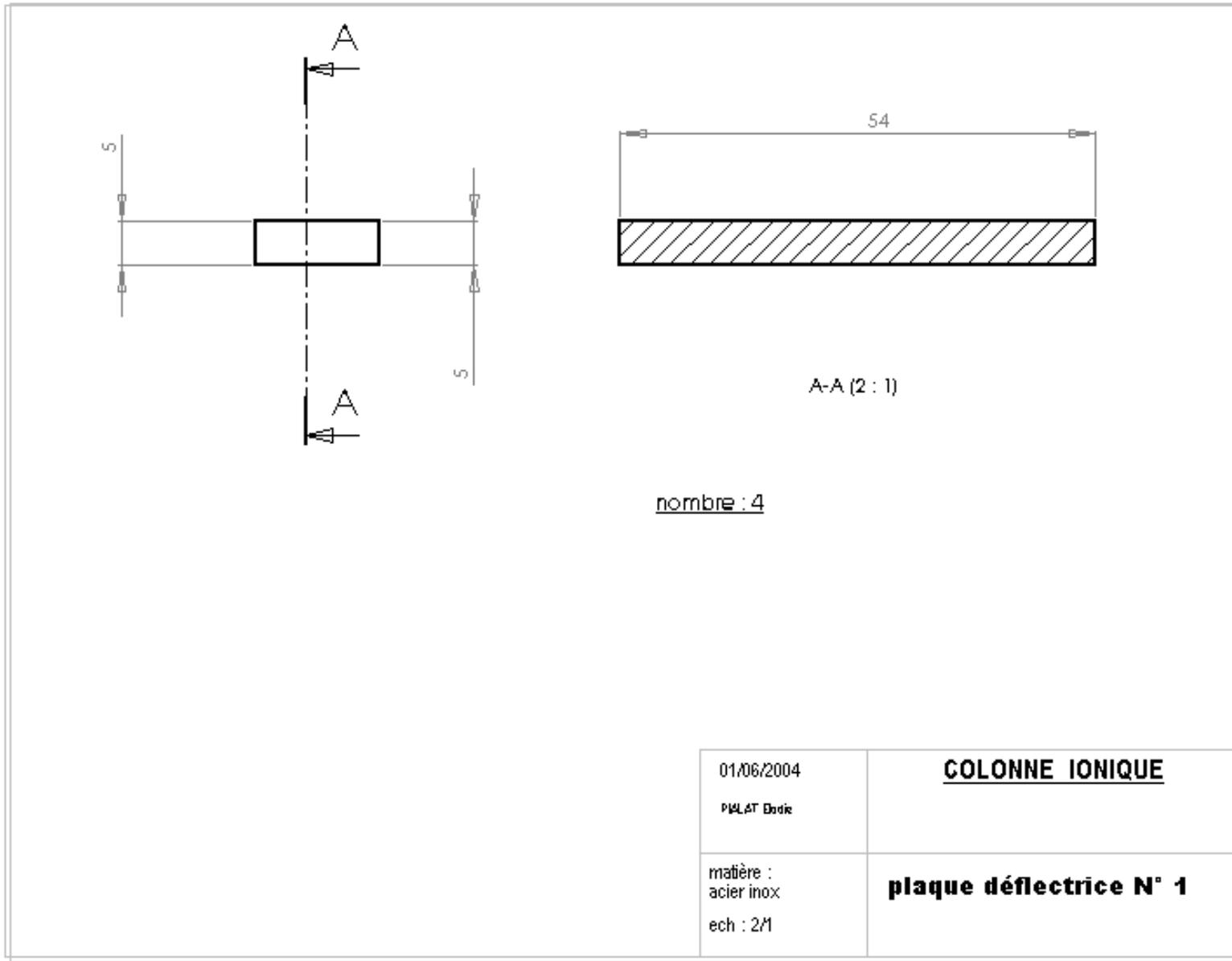
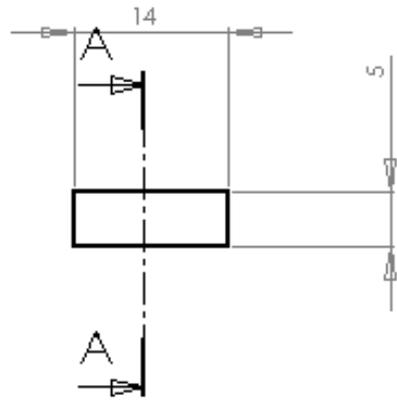


Figure C-8 : Octopôle
249

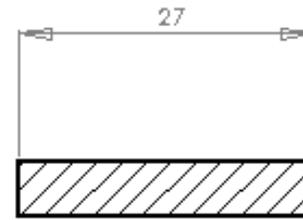


250

Figure C-9 : Premières plaques déflectrices (en partant du haut de la colonne)



ech : 2/1



A-A

nombre : 4

01/08/2004 PIPLAT Boris	<u>COLONNE IONIQUE</u>
matière : acier inox ech : 2/1	plaque déflectrice N° 2

Figure C-10 : Deuxième plaques déflectrices (en partant du haut de la colonne)

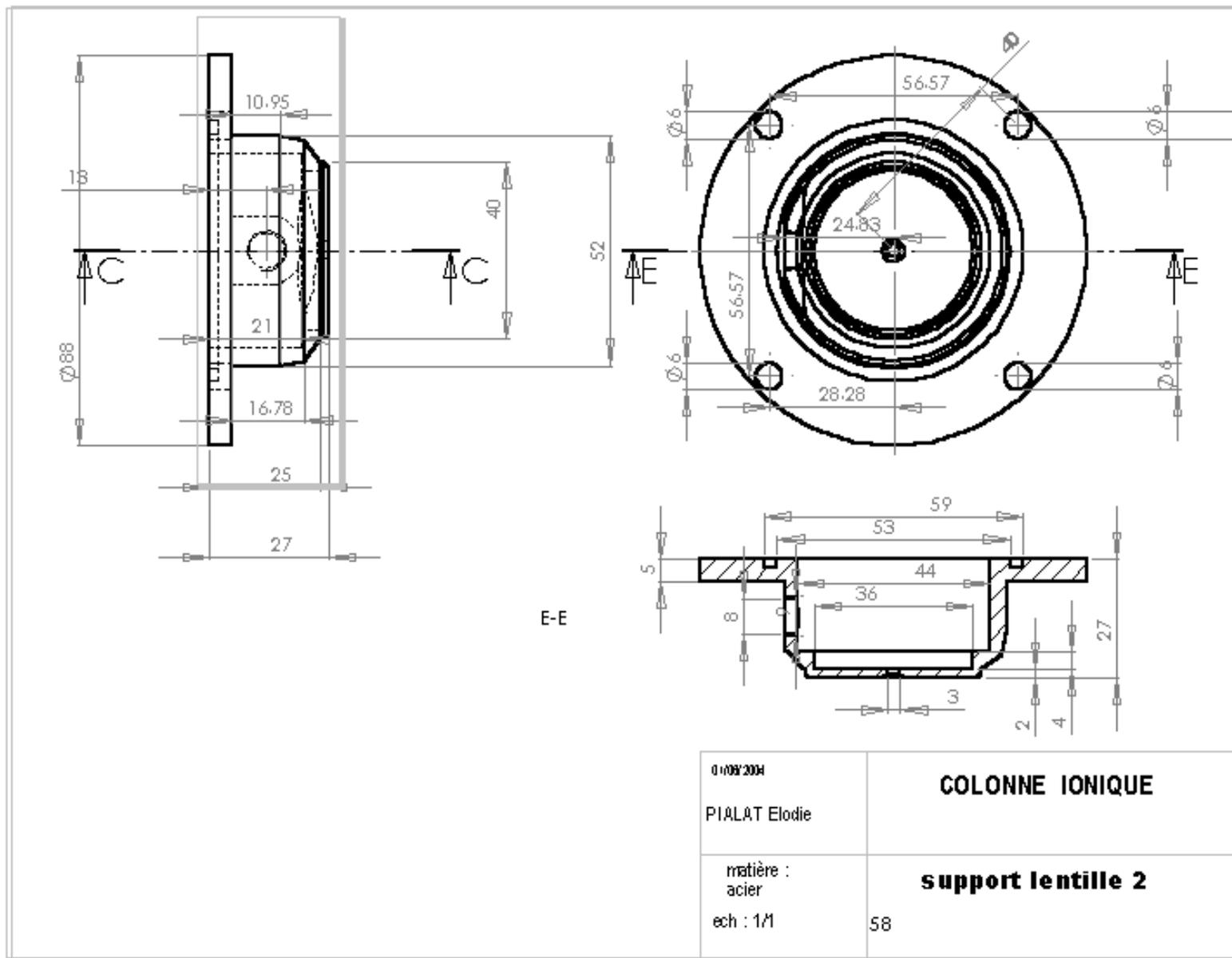


Figure C-11 : Support métallique de la lentille 2 (en bas de colonne)

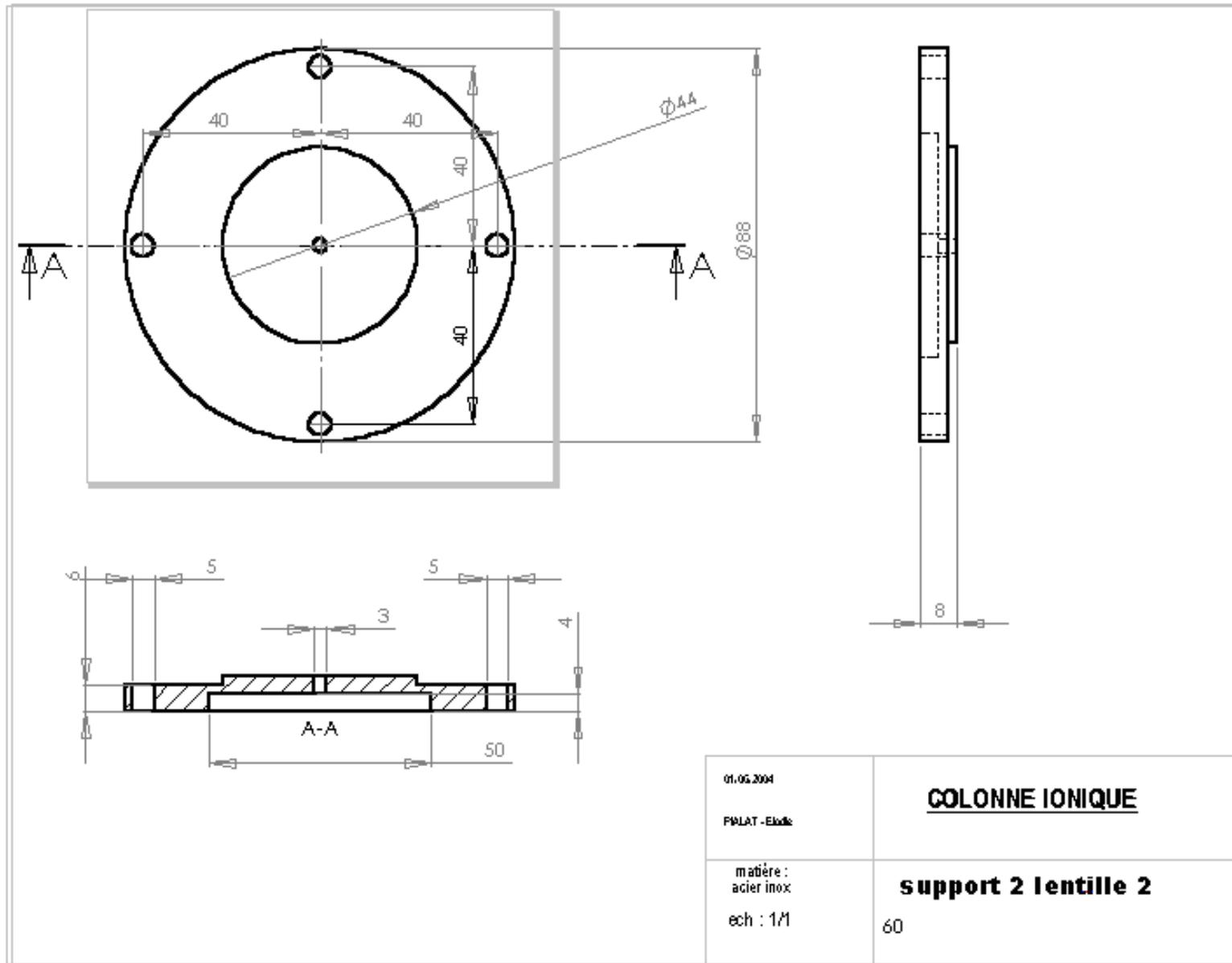


Figure C-12 : Deuxième support de la lentille 2

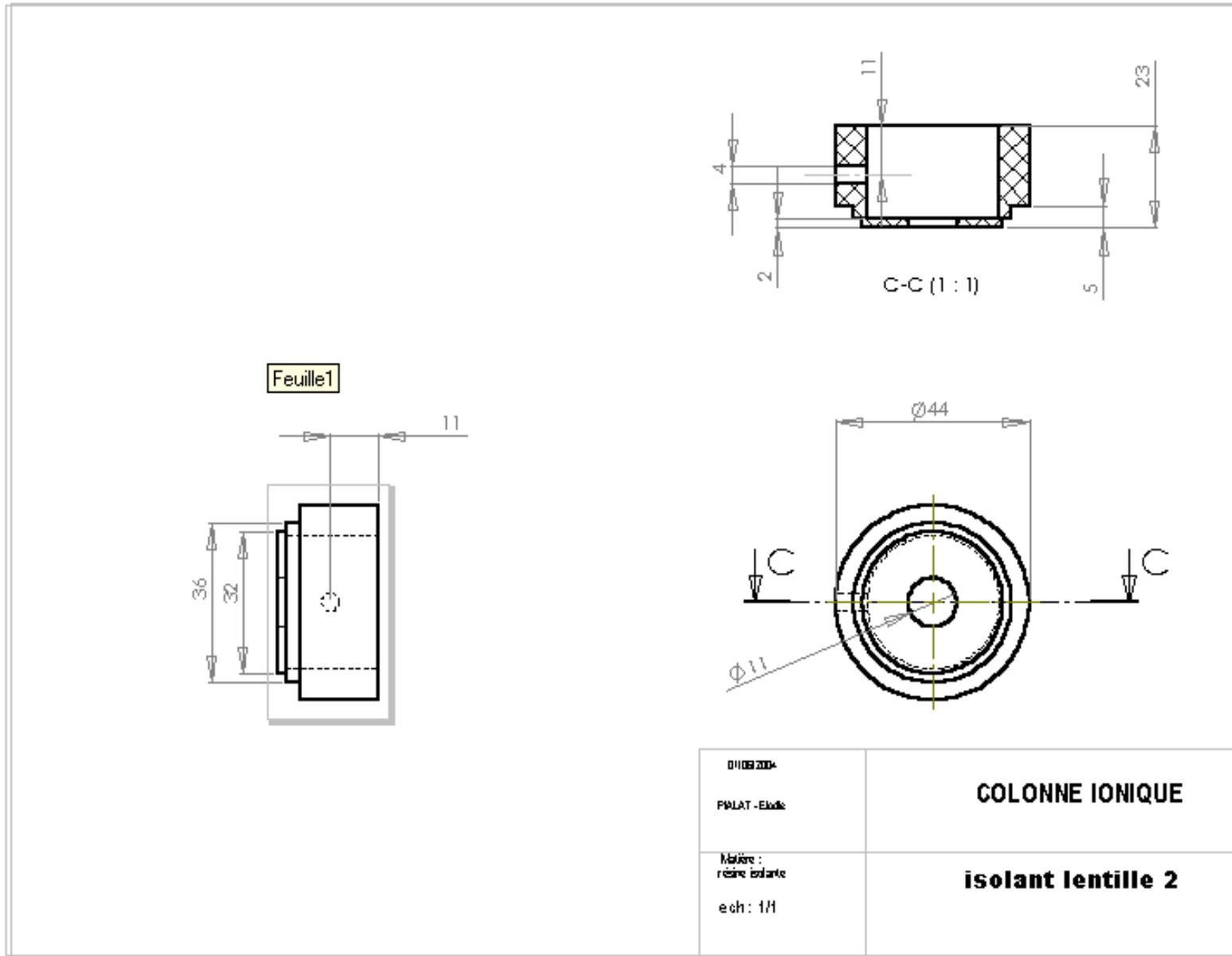


Figure C-13 : Isolant de la lentille 2, s'encastant avec la lentille 2 dans le support lentille 2

ANNEXE D - DESCRIPTION DES PROGRAMMES INFORMATIQUES PERMETTANT DE PILOTER LES TENSIONS APPLIQUEES AUX PLAQUES

Le balayage du faisceau d'ions, comme nous l'avons vu, est possible grâce à des tensions que l'on applique aux plaques défectrices. Ces tensions sont pilotées numériquement. Deux types de programmes et de cartes ont été utilisés.

I- Programmation à partir d'un synthétiseur de fréquence et d'une carte IEEE-488

Dans un premier cas, le pilotage est effectué grâce à un synthétiseur de fréquence Keithley 3940 relié à l'ordinateur.

C'est grâce à une carte IEEE-488, insérée dans l'ordinateur, que les informations sont envoyées au synthétiseur. La programmation de cette carte est faite en Turbo Pascal.

Avec ce type d'appareillage, nous avons programmé la gravure de réseaux de lignes 1D et 2D.

Les principaux paramètres que l'on demande de rentrer avant de lancer la gravure sont les suivants :

- la taille du spot,
- la fréquence de balayage,
- le nombre de passages de gravure,
- la période du réseau (correspondant à « une zone gravée + une zone saillante »),
- la largeur de la zone gravée,
- la longueur et la largeur du réseau que l'on veut graver. Tout en sachant que ces dimensions ne peuvent pas dépasser 60 μ m (le balayage étant limité à cette valeur).

Nous avons commencé à programmer avec ce type d'appareillage car il était disponible au sein du laboratoire. Néanmoins, on s'est rendu compte que le Keithley 3940 présentait un problème autour du zéro. En effet, il opère un changement de calibre mécanique entre -1 et +1 volt. De ce fait, entre ces valeurs, le générateur ne réagit pas correctement à ces tensions de

commande, d'où les problèmes cités dans la thèse. Nous avons donc installé un autre type de carte, une KPCI 3132.

II- Programmation à partir d'une carte KPCI 3132

Cette dernière est à entrée numérique et sort directement des tensions analogiques et ceci sans passer par un générateur. Elle est commandée par un programme informatique écrit en langage C++ et les programmes détaillés dans cette annexe permettent de piloter la gravure de réseaux de lignes 1D, 2D ou des réseaux de trous.

Les paramètres à rentrer avant de lancer la gravure sont :

- la distance entre deux trous (ce qui sous-entend l'estimation du diamètre du spot avant gravure),
- le temps d'exposition de chaque point à graver (correspondant au temps t_1 décrit dans le chapitre V),
- la distance entre deux lignes à graver,
- le nombre de passages de gravure.

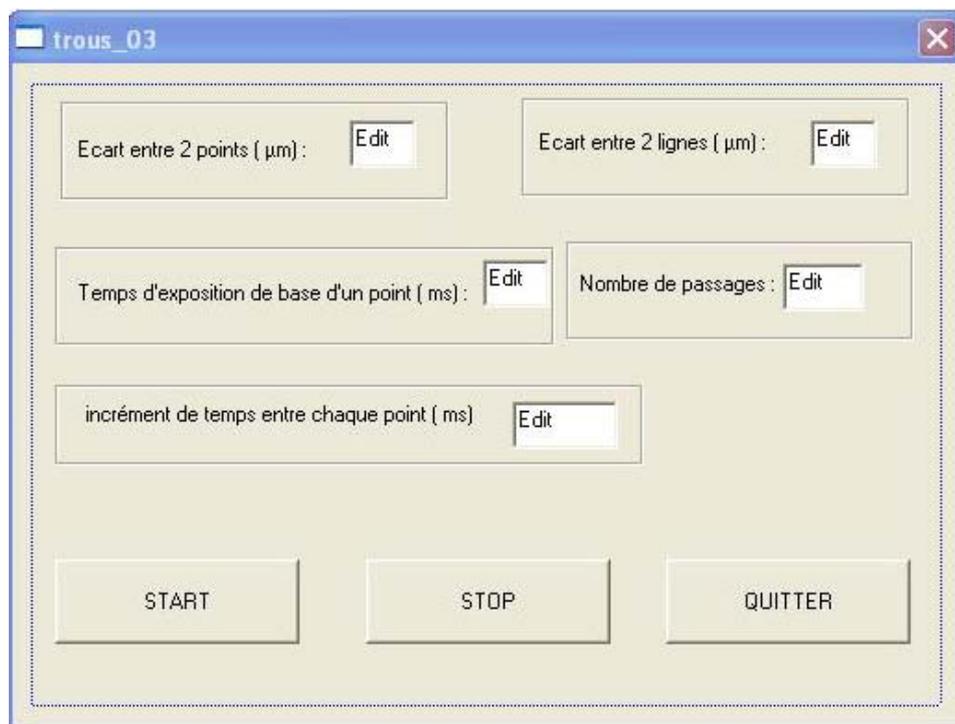


Figure D-1 : Fenêtre d'entrée de données

Dans ce programme, les dimensions des réseaux à graver sont considérées comme fixes (60 x 60 μm).

III- Programme de réseaux de lignes 1D ou 2D avec le Keithley 3940

```
program motif1; {réalise des fossés horiz et vert croisés}
    {les intersections ont une double gravure }
    uses crt, ieeepas ;

const {l=20*1E-3;} {longueur des plaques de déviations en m}
    {d=4*1E-3;} {distance entre plaques de déviations en m}
    {ddp_max=60;} {tension max entre les plaques en volt}
    coeff=20/60; {coeff échelle 60 $\mu\text{m}$  pour 20V}
    lx=60; {longueur des lignes en micromètres}
    ecart=1.1;

var status:integer;
    spot:real;
    frequence:real;
    passage:integer;
    tension:real;

    long_echant:real;
    { larg_echant:real;}
    periode:real;
    fosse:real;
    freq:string;
    ampl_rampe:string;
    devier_blank:string;
    i:integer;
    j:integer;
    ampl_debut:real;
    offset_lgn:real;
```

```

    ampl1, ampl2: string;
    total_tps:real;
    num_lgn:integer;
    p:integer;
    reponse:char;
    w:real;
    q:real;
    blank:real;
    b:real;
    v1:real;
    intermediaire:real;
    tension0, tension1:string;
    deltaVx:real;
    deltaVx1:real;

    tension_debut:real;
    label 0,1,2;

{programme principal}
begin
{***}
    send(2,'SIG0',status);

{***}
    reponse:='n';
repeat
begin
    writeln;
    writeln;
    writeln('Ce programme permet de piloter la colonne pour graver 2 réseaux superposés
horizontal et vertical.');
```

```

writeln;
initialize(21,0);
writeln('La carte est initialisée. ');
writeln;
status:=1;

{**}
send(26,'CHA',status);
send(26,'AM1.00VO',status);
send(26,'CHA',status);
send(26,'OF0.10VO',status);

send(26,'FCNA3',status);
send(26,'FCNA ON',status);
{**}

if status=0 then
begin
  writeln('Le HP voie A est initialis, car: status=',status);
end
else
begin
  writeln('ATTENTION! Le HP voie A n'est pas correctement initialisée car:
status=',status);
  end;
  status:=1;
  send(2,'SIG0',status);
  send(2,'FNC0',status);
  send(2,'AMV1.00E0',status);

  writeln('Le synth,tiseur est en stand bye. ');
  writeln;
  if status=0 then

```

```

begin
    writeln('Le synthétiseur est initialisé, car: status=',status);
    writeln('Le synthétiseur est en stand bye. ');
end
else
begin
    writeln('ATTENTION! Le synthétiseur n'est pas correctement initialisé car:
status=',status);
end;

writeln;
writeln('Appuyez sur ENTREE pour continuer');
readln;
clrscr;

writeln('Phase de saisie des paramètres. ');
writeln;
writeln('Les valeurs saisies au clavier sont soumises à d'éventuelles modifications. ');
writeln;
repeat
    begin
        writeln('La taille du spot de 0.01 ... 10 µm');
        readln(spot);
    end;
until (spot>=0.01) and (spot<=10);
repeat
    begin
        writeln('La fréquence de balayage d'une ligne par le spot de 0.005 ... 10 000 Hertz. ');
        readln(frequence);
    end;
until (frequence>=0.005) and (frequence<=10000);
repeat
    begin

```

```

        writeln('Le nombre de passage ... effectuer pour une même ligne afin d'obtenir la
profondeur d,sir,e.');
```

```

        writeln('Il doit être compris entre 1 et 1000.');
```

```

        readln(passage);
```

```

    end;
```

```

until (passage>=1) and (passage<=1000);
```

```

repeat
```

```

    begin
```

```

        writeln('La mesure d'une periode de 1 ... 60 µm.');
```

```

        readln(periode);
```

```

    end;
```

```

until (periode>=1) and (periode<=60);
```

```

repeat
```

```

    begin
```

```

        writeln('La largeur d'une zone gravée (un fossé) de 1 ... ',periode,' µm.');
```

```

        readln(fosse);
```

```

    end;
```

```

until (fosse>=1) and (fosse<=periode);
```

```

repeat
```

```

    begin
```

```

        writeln('La longueur de l'échantillon de 1 ... 60 µm.');
```

```

        readln(long_echant);
```

```

    end;
```

```

until (long_echant>=periode) and (long_echant<=60);
```

```

writeln;
```

```

writeln;
```

```

writeln('La phase de saisie est terminée.');
```

```

writeln;
```

```

write('Le programme effectue des modifications des différentes valeurs des paramètres,');
```

```

writeln(' il faut que les différentes mesures correspondent à des valeurs entières de la taille du
spot.');
```

```

writeln('Les approximations sont effectuées avec la fonction partie entière.');
```

```

writeln;
writeln('Appuyez sur ENTREE pour continuer.');
```

```

readln;
clrscr;
writeln('Le spot mesure: ',spot,' µm');
```

```

writeln('      Ancienne valeur:      Nouvelle valeur:');
writeln('fosse      ',fosse,' µm      ',spot*trunc(fosse/spot),' µm');
```

```

fosse:=spot*trunc(fosse/spot);
writeln('periode      ',periode,' µm      ',spot*trunc(periode/spot),' µm');
```

```

periode:=spot*trunc(periode/spot);

writeln('long_echant ',long_echant,' µm      ',periode*trunc(long_echant/periode),'
æm');
```

```

long_echant:=periode*trunc(long_echant/periode);

writeln;
writeln('Dans une periode, ',periode,' µm, il y a: ',periode/spot,' fois le spot.');
```

```

writeln('Dans la fosse, ',fosse,' µm, il y a: ',fosse/spot,' fois le spot.');
```

```

writeln;

writeln('Si les données vous conviennent tapez "o" puis ENTREE');
```

```

readln(reponse);
end;
until reponse='o';
writeln('  POUR PASSER A LA SUITE APPUYEZ SUR ENTREE.');
```

```

readln;
clrscr;

writeln('Réglages des signaux sur les différentes sorties.');
```

```

send(2,'SBF4',status); {fonction rampe sur la voie SUB}
```

```

str(frequence,freq); {fréquence convertie en string sous le nom de freq}
freq:=concat('SFR',freq);
send(2,freq,status); {réglage fréquence de la rampe}

offset_lgn:=spot*coeff;

w:=lx*coeff;

str(w:1:2,ampl_rampe); {**amplitude rampe=amplitude pour couvrir toute la long de
l'échantillon}
ampl_rampe:=concat('SAV',ampl_rampe);
writeln('Ampl_rampe: ',ampl_rampe);
send(2,ampl_rampe,status); {réglage de l'amplitude de la rampe voie sub}
tension_debut:=0.00;

{**}
{ send(26,'FCNA OFF',status);}
{**}

2:writeln('Si vous souhaitez stopper la gravure tapez o. ');
readln(reponse);
if reponse='o' then goto 0;
{ else}
send(26,'FCNA OFF',status);
send(2,'SIG1',status);

for p:=1 to passage do
begin
for i:=1 to trunc((long_echant-2*(ecart/coeff))/(2*periode)) do
begin
for j:=1 to trunc((fosse/spot)) do
begin

```

```

V1:=(trunc((tension_debut+ecart+(i-1)*periode*coeff+(j-
1)*offset_lgn)*100))/100;
str(V1:1:2,tension1);
tension1:=concat('OFS',tension1);
send(2,tension1,status);
delay(trunc(1000/frequence));
writeln('V1 = ',V1);

```

```

V1:=(trunc((tension_debut-ecart-(i-1)*periode*coeff-(j-
1)*offset_lgn)*100))/100;
str(V1:1:2,tension1);
tension1:=concat('OFS',tension1);
send(2,tension1,status);
delay(trunc(1000/frequence));
writeln('V1 = ',V1);

```

```
end;
```

```
end;
```

```
writeln('les lignes ont ,t, grav,s ',p,' fois');
```

```
end;
```

```
0: send(26,'FCNA ON',status);
```

```
writeln('si vous voulez graver dans l'autre sens intervertissez les fils');
```

```
writeln('si vous avez fini tapez o ,pour graver de nouveau tapez autre chose');
```

```
readln(reponse);
```

```
if reponse='o' then goto 1
```

```
else goto 2;
```

```
1: send(26,'FCNA ON',status);
```

```
{**}
```

```
writeln('Le faisceau est devié. Appuyez sur entrée pour couper et stopper le blanker');
```

```
readln;
```

```

send(2,'SIG 0',status);
{ passe;} {blanker coup,}

{**}
send(26,'FCNA OFF',status);
{**}

writeln;
writeln('C'est fini! Appuyez sur entrée pour la suite. ');
readln;
end.

```

IV- Programme de réseaux de lignes 1D ou 2D et de réseaux de trous avec la carte KPCI 3132

```

// trous_03Dlg.cpp : implementation file
//
#include "stdafx.h"
#include "trous_03.h"
#include "trous_03Dlg.h"

#include "math.h"
#include "time.h"
#include <stdio.h>
#include <stdlib.h>

#ifdef _DEBUG
#define new DEBUG_NEW
#undef THIS_FILE
static char THIS_FILE[] = __FILE__;
#endif

```

```

////////////////////////////////////
// CAboutDlg dialog used for App About

class CAboutDlg : public CDialog
{
public:
    CAboutDlg();

// Dialog Data
   //{{AFX_DATA(CAboutDlg)
    enum { IDD = IDD_ABOUTBOX };
    //}}AFX_DATA

    // ClassWizard generated virtual function overrides
   //{{AFX_VIRTUAL(CAboutDlg)
protected:
    virtual void DoDataExchange(CDataExchange* pDX); // DDX/DDV support
    //}}AFX_VIRTUAL

// Implementation
protected:
   //{{AFX_MSG(CAboutDlg)
    //}}AFX_MSG
    DECLARE_MESSAGE_MAP()
};

CAboutDlg::CAboutDlg() : CDialog(CAboutDlg::IDD)
{
   //{{AFX_DATA_INIT(CAboutDlg)
    //}}AFX_DATA_INIT
}

void CAboutDlg::DoDataExchange(CDataExchange* pDX)
{

```

```

        CDialog::DoDataExchange(pDX);
       //{{AFX_DATA_MAP(CAboutDlg)
       //}}AFX_DATA_MAP
    }
BEGIN_MESSAGE_MAP(CAboutDlg, CDialog)
   //{{AFX_MSG_MAP(CAboutDlg)
        // No message handlers
   //}}AFX_MSG_MAP
END_MESSAGE_MAP()

/////////////////////////////////////////////////////////////////
// CTrous_03Dlg dialog

CTrous_03Dlg::CTrous_03Dlg(CWnd* pParent /*=NULL*/)
    : CDialog(CTrous_03Dlg::IDD, pParent)
{
   //{{AFX_DATA_INIT(CTrous_03Dlg)
    m_tps_expo = 0;
    m_nb_passage = 0;
    incr = 0;
    m_ecart_lgn = 0.0f;
    m_ecart_pt = 0.0f;
   //}}AFX_DATA_INIT
    // Note that LoadIcon does not require a subsequent DestroyIcon in Win32
    m_hIcon = AfxGetApp()->LoadIcon(IDR_MAINFRAME);
}

void CTrous_03Dlg::DoDataExchange(CDataExchange* pDX)
{
    CDialog::DoDataExchange(pDX);
   //{{AFX_DATA_MAP(CTrous_03Dlg)
    DDX_Text(pDX, IDC_tps_expo, m_tps_expo);
    DDX_Text(pDX, IDC_nb_passage, m_nb_passage);
    DDX_Text(pDX, IDC_EDIT1, incr);
}

```

```

        DDV_MinMaxInt(pDX, incr, 0, 10000);
        DDX_Text(pDX, IDC_ecart_lgn, m_ecart_lgn);
        DDX_Text(pDX, IDC_ecart_pt, m_ecart_pt);
        //}}AFX_DATA_MAP
    }
BEGIN_MESSAGE_MAP(CTrous_03Dlg, CDialog)
    //{{AFX_MSG_MAP(CTrous_03Dlg)
    ON_WM_SYSCOMMAND()
    ON_WM_PAINT()
    ON_WM_QUERYDRAGICON()
    ON_BN_CLICKED(IDC_start, Onstart)
    ON_BN_CLICKED(IDC_stop, Onstop)
    ON_BN_CLICKED(IDC_quitter, Onquitter)
    //}}AFX_MSG_MAP
END_MESSAGE_MAP()

////////////////////////////////////
// CTrous_03Dlg message handlers

void CTrous_03Dlg::OnSysCommand(UINT nID, LPARAM lParam)
{
    if ((nID & 0xFFF0) == IDM_ABOUTBOX)
    {
        CAboutDlg dlgAbout;
        dlgAbout.DoModal();
    }
    else
    {
        CDialog::OnSysCommand(nID, lParam);
    }
}

// If you add a minimize button to your dialog, you will need the code below
// to draw the icon. For MFC applications using the document/view model,

```

// this is automatically done for you by the framework.

```
void CTrous_03Dlg::OnPaint()
{
    if (IsIconic())
    {
        CPaintDC dc(this); // device context for painting

        SendMessage(WM_ICONERASEBKGND, (WPARAM) dc.GetSafeHdc(), 0);

        // Center icon in client rectangle
        int cxIcon = GetSystemMetrics(SM_CXICON);
        int cyIcon = GetSystemMetrics(SM_CYICON);
        CRect rect;
        GetClientRect(&rect);
        int x = (rect.Width() - cxIcon + 1) / 2;
        int y = (rect.Height() - cyIcon + 1) / 2;

        // Draw the icon
        dc.DrawIcon(x, y, m_hIcon);
    }
    else
    {
        CDialog::OnPaint();
    }
}

// The system calls this to obtain the cursor to display while the user drags
// the minimized window.
HCURSOR CTrous_03Dlg::OnQueryDragIcon()
{
    return (HCURSOR) m_hIcon;
}
```

```

LRESULT CTrous_03Dlg::WindowProc(UINT message, WPARAM wParam, LPARAM
lParam)
{
    // TODO: Add your specialized code here and/or call the base class

    return CDialog::WindowProc(message, wParam, lParam);
}

void CTrous_03Dlg::Onquitter()
{
    // TODO: Add your control notification handler code here
//    CloseDriverLINX(m_driverInstance); //close the DriverLINX driver
//    m_driverInstance=NULL; //make sure m_driverInstance isn't pointing to anything
//    delete(m_AOsr); //de-allocate the memory used by the service request
//    m_AOsr=NULL;

    m_AOsr=NULL;
    delete m_AOsr;
    CloseDriverLINX(m_driverInstance);
    m_driverInstance=NULL;
    OnOK();
}

void CTrous_03Dlg::Onstart()
{
    // TODO: Add your control notification handler code here
    UpdateData(TRUE);

    float *sinebuf;
    sinebuf=new float[m_samples];
    int i,j,k;
    int nb_pt , nb_lgn;

```

```

nb_lgn=INT(19.8*60/20/m_ecart_lgn);

nb_pt=INT(((19.8*60/20)-0.5*m_ecart_pt)/m_ecart_pt); // nbr de point par ligne
//clock_t incr;
clock_t tps;

for (k=1;k<=m_nb_passage;k++)
{
    tps=m_tps_expo;

    for(i=-INT(nb_lgn/2);i<=+INT(nb_lgn/2);i=i+1)

    { //acolade début du for

        sinebuf[i]=(float)(i*m_ecart_lgn*20/60);

        m_AOsr->status.u.ioValue = Volts2Code(0,AO,sinebuf[i]);
        m_AOsr->operation = START;
        m_AOsr->device = 0;
        m_AOsr->subsystem = AO;
        m_AOsr->hWnd = m_hWnd;
        m_AOsr->mode = POLLED;
        m_AOsr->channels.nChannels = 1; // only the start channel specified
        m_AOsr->channels.chanGain[0].channel = 0; // use chan 0
        m_AOsr->channels.chanGain[0].gainOrRange = Gain2Code(0,AO,1.0);
        m_AOsr->status.typeStatus=IOVALUE;
        m_AOsr->channels.numberFormat = tNATIVE;
        DriverLINUX(m_AOsr);
        showMessage(m_AOsr); // display the error message box

        for(j=-INT(nb_pt/2);j<=+INT(nb_pt/2);j=j+1)

        { //acolade début du for

```

```

//si on veut décalage de demi periode selon lignes paires et impaires
    if ((2*INT(i/2))==(2*i/2))
        {sinebuf[j]=(float)(j*m_ecart_pt*20/60);}
    else
        {sinebuf[j]=(float)((j+0.5)*(m_ecart_pt*20/60));};

// si on ne veut pas de décalage selon lignes paires et impaires
//sinebuf[j]=(float)(j*m_ecart_pt*20/60);

    m_AOsr->status.u.ioValue = Volts2Code(0,AO,sinebuf[j]);
    m_AOsr->operation = START;
    m_AOsr->device = 0;
    m_AOsr->subsystem = AO;
    m_AOsr->hWnd = m_hWnd;
    m_AOsr->mode = POLLED;
    m_AOsr->channels.nChannels = 1;    // only the start channel specified
    m_AOsr->channels.chanGain[0].channel = 1; // use chan 1
    m_AOsr->channels.chanGain[0].gainOrRange = Gain2Code(0,AO,1.0);
    m_AOsr->status.typeStatus=IOVALUE;
    m_AOsr->channels.numberFormat = tNATIVE;
    DriverLINUX(m_AOsr);
    showMessage(m_AOsr); // display the error message box

//temporisation
    clock_t goal;
    goal = tps + clock();

    while( goal > clock() );
//    incr=1;    // C EST ICI QUE TU CHANGES
    tps=tps+incr;

```

```

        }
    }

}

}

void CTrous_03Dlg::showMessage(DL_ServiceRequest*SR)
{
    SR->operation=MESSAGEBOX;
    DriverLINX(SR);
}

BOOL CTrous_03Dlg::OnInitDialog()
{
    CDialog::OnInitDialog();

    // Set the icon for this dialog. The framework does this automatically
    // when the application's main window is not a dialog
    SetIcon(m_hIcon, TRUE);           // Set big icon
    SetIcon(m_hIcon, FALSE);        // Set small icon

    m_logicalDevice=0;
    m_samples=1000;
    m_driverInstance=OpenDriverLINX(m_hWnd,"kpci3130");
    m_AOsr=(DL_ServiceRequest*) new DL_ServiceRequest;
    memset(m_AOsr,0,sizeof(DL_ServiceRequest));
    DL_SetServiceRequestSize(*m_AOsr);
    m_AOsr->operation=INITIALIZE;
    m_AOsr->device=m_logicalDevice;
    m_AOsr->mode=OTHER;
    m_AOsr->hWnd=m_hWnd;
    DriverLINX(m_AOsr);
    showMessage(m_AOsr);
}

```

```

m_DLmsg=RegisterWindowMessage(DL_MESSAGE);

m_AOsr->status.u.ioValue = Volts2Code(0,AO,9.9);
    m_AOsr->operation = START;
    m_AOsr->device = 0;
    m_AOsr->subsystem = AO;
    m_AOsr->hWnd = m_hWnd;
    m_AOsr->mode = POLLED;
    m_AOsr->channels.nChannels = 1;    // only the start channel specified
    m_AOsr->channels.chanGain[0].channel = 0; // use chan 0
    m_AOsr->channels.chanGain[0].gainOrRange = Gain2Code(0,AO,1.0);
    m_AOsr->status.typeStatus=IOVALUE;
    m_AOsr->channels.numberFormat = tNATIVE;
    DriverLINX(m_AOsr);
    showMessage(m_AOsr); // display the error message box

        m_AOsr->status.u.ioValue = Volts2Code(0,AO,9.9);
    m_AOsr->operation = START;
    m_AOsr->device = 0;
    m_AOsr->subsystem = AO;
    m_AOsr->hWnd = m_hWnd;
    m_AOsr->mode = POLLED;
    m_AOsr->channels.nChannels = 1;    // only the start channel specified
    m_AOsr->channels.chanGain[0].channel = 1; // use chan 0
    m_AOsr->channels.chanGain[0].gainOrRange = Gain2Code(0,AO,1.0);
    m_AOsr->status.typeStatus=IOVALUE;
    m_AOsr->channels.numberFormat = tNATIVE;
    DriverLINX(m_AOsr);
    showMessage(m_AOsr); // display the error message

    return TRUE; // return TRUE unless you set the focus to a control
}
void CTrous_03Dlg::Onstop()

```

```
{  
    // TODO: Add your control notification handler code here  
    CloseDriverLINX(m_driverInstance); //close the DriverLINX driver  
    m_driverInstance=NULL; //make sure m_driverInstance isn't pointing to anything  
    delete(m_AOsr); //de-allocate the memory used by the service request  
    m_AOsr=NULL;  
  
    if (DriverLINX(m_AOsr) != NoErr) // execute the task  
    { // problem has occurred  
        showMessage(m_AOsr); // display the error message box  
    }  
}
```


RESUME

L'augmentation du trafic de transmission de données impose des innovations. Une solution envisagée est le multiplexage en longueur d'onde (WDM). Les dispositifs à bande interdite photonique (BIP) se prêtent avantageusement à la mise en œuvre de cette technique, puisqu'ils ne nécessitent aucune consommation d'énergie. Leur fabrication en technologie polymère fait l'objet de cette étude.

La première partie de ce travail fait le point sur les structures de bandes et les densités d'états électroniques dans la bande de valence des milieux organiques, dont il est fait usage pour les applications. La partie suivante est consacrée à la compréhension des phénomènes physiques liés à la notion de cristal photonique, selon les modèles de : Yablonovitch et John. Ensuite est développée la théorie des ondes planes, utilisée dans la mise au point du programme permettant de réaliser des simulations des structures BIP. La 4^{ème} partie traite du calcul et de la fabrication d'une machine à faisceau d'ions focalisé, au diamètre minimum de 10nm, utilisée pour graver les polymères. La dernière partie expose les conditions de gravures de réseaux diffractifs 2D dans du PMMA ou du CR39 aux dimensions précédemment calculées.

ABSTRACT

The increase in the data transmission traffic imposes innovations. A solution considered is the Wavelength Demultiplexing Method (WDM) Devices with photonic band gap lend themselves advantageously to the implementation of this technique, since they do not require any consumption of energy. Their manufacture in polymeric technology is the subject of this study.

The first part of this work gives a progress report on the bands structures and on the electronic Valence Band Density Of State (VB DOS) of the organic materials use. The following part is devoted to comprehension of the physical phenomena related to the concept of crystal photonic, according to the models of: Yablonovitch and John. Then the theory of the plane waves expansion is developed and used to compute the photonic band gap structures. The 4th part is about the calculation and the manufacture of a focused ion beam machine, with a minimum beam diameter of 10nm, used to etch polymers. The last part exposes the conditions to etch 2D diffractive lattice in PMMA and CR39 according to the previously calculated dimensions.