

Omar Seddiki

**Dépôt d'un film mince métallique sur un liquide par le
procédé d'évaporation sous vide : une nouvelle méthode
pour réaliser le miroir liquide lunaire.**

Thèse présentée
à la Faculté des études supérieures de l'Université Laval
dans le cadre du programme de doctorat en physique
pour l'obtention du grade de Philosophiae Doctor (Ph.D.)

Faculté de sciences et génies
UNIVERSITÉ LAVAL
QUÉBEC

2010

Résumé

Le présent travail de recherche a commencé lorsque le projet de télescope à miroir liquide pour un observatoire lunaire a reçu le soutien du NIAC (*NASA Institute for Advanced Concepts*), un organisme qui appuie des projets qui sont novateurs dans le domaine de la technologie spatiale susceptibles d'être intégrés aux programmes de l'agence spatiale américaine (NASA).

Les conditions sur le sol lunaire, spécifiquement le vide conséquent à l'absence d'atmosphère, nous ont amené à opter pour la technique d'évaporation sous vide. Dans ce procédé, le métal, l'argent dans notre cas, est chauffé sous vide dans une source. La vapeur résultante s'échappe de la source et va se condenser sur le liquide substrat.

Une étape importante a été franchie lorsque j'ai réussi à déposer un film d'argent, de bonne qualité de surface et de réflectivité, sur un liquide ionique hydrophile (les expériences que j'ai menées jusqu'ici, montrent que les dépôts ont réussi uniquement sur les liquides hydrophiles). Grâce aux caractéristiques physiques et chimiques exceptionnelles de cette classe de liquide, la faisabilité du projet d'un télescope sur la lune a été démontrée en trouvant le liquide qui pouvait être utilisé dans l'environnement lunaire.

La nucléation et la croissance du film métallique sur le substrat liquide sont gouvernés par les énergies de surface du film et du liquide. Comme l'énergie de surface du film métallique est supérieure à celle du substrat liquide, le principe de minimisation de l'énergie de surface impose que le film se forme à partir d'agrégats qui vont s'agrandir au cours de sa croissance. Tout l'enjeu ici est de pouvoir minimiser la croissance des agrégats pour diminuer la granularité du film résultant. Pour cela il faut maximiser la densité de nucléation, ainsi le film sera formé à partir d'agrégats de petite taille présents en très grands nombres sur la surface. Par ailleurs, l'analyse par absorption atomique a révélé que lors de l'évaporation de l'argent, une partie des atomes du métal diffusait à travers la surface pour finir dans le volume du liquide. Cette diffusion contribue à appauvrir la surface du liquide des atomes d'argent et ainsi diminue le nombre d'agrégats stables sur celle-ci. Il en résulte alors une diminution de la densité de nucléation.

Pour augmenter la densité de nucléation, il faut contrecarrer la diffusion à travers la surface. Une approche que j'ai utilisée consistait à évaporer une couche intermédiaire de chrome ou d'aluminium, deux métaux plus réactifs que l'argent, pour réaliser une membrane métallique sur le liquide. Par la suite et voyant que l'efficacité de la couche intermédiaire métallique à empêcher la diffusion de l'argent était limitée, à cause des énergies de surface élevées des métaux qui la formaient, j'ai entrepris d'évaporer sous vide un matériau non métallique pour réaliser la couche intermédiaire. Le film d'argent évaporé sur la membrane non métallique ainsi formée avait une réflectivité qui dépassait 90%. Ce qui montre que la diffusion à travers la surface contribuait à minimiser la qualité des films produits.

Tous ces aspects de mon travail de recherche à savoir : évaporation sous vide d'un métal sur un liquide, sur une couche intermédiaire métallique (chrome ou aluminium) ou sur une couche intermédiaire non métallique (polymère et autres) seront vus en détail dans le présent document. J'ai aussi exposé tout au long de ce dernier mes observations faites lors de mes nombreuses expériences d'évaporation, les difficultés auxquelles j'ai fait face lors de celles-ci et lors de la caractérisation des résultats ainsi que les solutions que j'ai envisagées ; cela dans la perspective que le présent document puisse servir comme point de départ à toute personne qui aura à poursuivre le présent travail de recherche.

Abstract

This research started when the "liquid mirror telescope" project for a lunar observatory received support from the NIAC (NASA Institute for Advanced Concepts), an organization that supports projects that are innovative in the field of space technology and have a high potential to be integrated into the programs of the U.S. space agency (NASA).

Conditions on the lunar surface and specifically the vacuum which results from the lack of atmosphere, have led us to choose the technique of vacuum evaporation. In this process, metal, silver in our case, is heated in a source under vacuum. The resultant vapour leaves the source and reaches the liquid substrate where it condenses.

An important issue has been resolved when I have successfully deposited a silver film of good surface quality and reflectivity on a hydrophilic ionic liquid (the experiments I have conducted so far show that the deposition has succeeded only on the hydrophilic liquid). Due to physical and chemical characteristics of this unique class of liquid, the feasibility of a telescope on the moon has been demonstrated by finding the liquid that could be used in the lunar environment.

The nucleation and growth of a metal film on the liquid substrate is governed by the surface energies of the film and the liquid. Since the surface energy of the metal film is greater than that of the liquid substrate, the principle of surface energy minimization imposes that the film forms from aggregates. These aggregates grow in size as the film grows. The challenge here is to minimize the growth of aggregates to reduce the granularity of the resulting film. To achieve this, we must maximize the density of nucleation. Thus, the film will be formed from aggregates of small size present in very large numbers on the surface. Furthermore, the analysis by atomic absorption revealed that, during the evaporation of silver, a part of silver atoms diffuses through the surface and ends up in the liquid volume. This diffusion contributes to reducing the amount of silver atoms on the liquid surface and consequently to decrease the number of stable aggregates on the surface. It follows then a drop in the nucleation density.

To increase the nucleation density, one must prevent the diffusion through the surface. To do so, the first mean I used was evaporating an intermediate layer of chromium or aluminum, two metals more reactive than silver, to produce a metallic membrane on the liquid. However, the efficiency of the intermediate metallic layer to prevent the diffusion of silver was not sufficient. This was due to the high surface energies of the metals which form the layer. Therefore, in order to improve its efficiency, I began to use a non-metallic material for making the intermediate layer. The silver film deposited on the non-metallic membrane thus formed had a reflectivity that exceeds 90%. This shows that the diffusion through the surface reduces the quality of the produced films.

All those aspects of my research : vacuum evaporation of a metal on a liquid, on a metallic intermediate layer (chromium or aluminum), or on a non-metallic intermediate layer (polymer and others) will be seen in detail in this document. I also exposed throughout the latter the observations I made during my many evaporation experiences, the difficulties I faced during the experiments and the characterization of the results and the solutions that I adopted. This in view that this thesis can serve as basis for any person who will continue this research work.

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier mon directeur de thèse le professeur Ermanno F. Borra pour m'avoir donné l'opportunité de travailler dans son groupe de recherche avec un sujet de recherche original et novateur ; ainsi que pour le temps qu'il m'a accordé, pour les conseils judicieux qu'il m'a prodigués et pour son soutien financier tout au long de mon travail de recherche.

Je tiens à remercier également les professeurs Émile Knystautas, Peter Hugh McBreen et Anna-Marie Ritcey pour leurs précieux conseils, ainsi que M. Alain Adnot, professionnel de recherche au laboratoire d'analyse de surface.

Par la même occasion, je remercie les membres de notre groupe de recherche, particulièrement : Jean-Philippe Déry, Denis Brousseau et les étudiants d'été Christian Chabot et Aaron Vincent.

Je voudrais aussi souligner le travail remarquable des techniciens de l'université Laval. Celui-ci a contribué de façon significative à la réussite de ce projet. Mes remerciements vont spécialement à : Stéphane Gagnon, Richard Pichet, Jean-Paul Giasson et Marc D'Auteuil.

Je remercie aussi mes amis Chamseddine Talhi et Hakima Ould-Slimane pour leur précieuse aide et leurs conseils judicieux tout au long de ce projet de recherche.

Je remercie chaleureusement mon épouse Ratiba Sebhi pour son soutien inconditionnel, ses perpétuels encouragements et pour le souffle d'optimisme avec lequel elle a su me propulser pour que je puisse donner le meilleur de moi-même.

Je termine en adressant vivement ma reconnaissance et ma profonde gratitude aux membres de ma famille pour leur soutien indéfectible et leurs encouragements.

À la mémoire de ma sœur Nassima.

Table des matières

Résumé	ii
Abstract	iv
Remerciements	vi
Table des matières	viii
Liste des tableaux	xii
Table des figures	xiii
1 Introduction	1
2 L'environnement lunaire	5
2.1 Introduction	5
2.2 Avantages du site lunaire	7
2.2.1 Absence de champ magnétique	7
2.2.2 Absence d'atmosphère résiduelle	8
2.2.3 Environnement thermique stable	8
2.2.4 Surface solide et gravité	8
2.2.5 Basses températures	8
2.3 La poussière lunaire	9
2.3.1 Origine et caractéristiques	9
2.3.2 Processus de charge de la poussière lunaire	9
2.3.3 Le phénomène de lévitation	11
2.3.4 Pertinences des observations liées aux phénomènes électrostatiques	12
2.3.5 Risques liés à la poussière lunaire	14
2.3.6 Solutions proposées pour réduire le problème de la poussière	16
2.4 Les météorites	17
2.4.1 Vitesses des météoroïdes et taux d'impact	19
2.4.2 Les risques liés aux météoroïdes	19
2.4.3 Solution	23

2.5	Les radiations ionisantes	24
2.5.1	Les types de rayons ionisants	24
2.5.2	Effet sur le miroir	25
2.6	Procédure de nettoyage du miroir	26
2.7	Conclusion	27
3	Condensation, nucléation et croissance des films minces obtenus par le procédé d'évaporation thermique sous vide.	31
3.1	Évaporation thermique sous vide avec source résistive	31
3.1.1	Principe de la méthode	31
3.1.2	Qualité du vide	32
3.1.3	Le phénomène d'évaporation	33
3.1.4	Problème de l'uniformité d'épaisseur	34
3.1.5	Les sources d'évaporation	35
3.2	Condensation, nucléation et croissance des films minces	36
3.2.1	Phénomène de condensation	36
3.2.2	Interaction de l'atome du métal avec la surface du substrat	36
3.2.3	L'état permanent d'adsorption	37
3.2.4	Théorie de nucléation	38
3.2.5	Conditions critiques pour la nucléation	39
3.2.6	La notion de barrière à la nucléation	40
3.2.7	Influence de la barrière à la nucléation et de la diffusion sur la structure du film	41
3.2.8	Les facteurs influençant ΔG^* et r^*	41
3.3	Évaporation de l'argent sur une surface liquide	45
3.3.1	Comparaison avec le dépôt sur des surfaces solides	45
3.3.2	Utilisation d'une couche intermédiaire métallique pour améliorer la qualité du dépôt	46
3.4	Les liquides ioniques	47
3.5	Conclusion	48
4	Partie expérimentale	49
4.1	Introduction	49
4.2	Liquides utilisés	50
4.3	Équipement expérimental	51
4.3.1	Premier système à vide	51
4.3.2	Deuxième système à vide	52
4.4	Les sources d'évaporation	59
4.4.1	Les sources de la première catégorie	59
4.4.2	Les sources de la deuxième catégorie	61
4.5	Préparation et déroulement des expériences de dépôt	62

4.5.1	Nettoyage du système à vide	62
4.5.2	Nettoyage des verreries	62
4.5.3	Déroulement de l'expérience	63
4.6	Comportement du liquide lors de la mise sous vide	63
4.7	Dégazage par chauffage sous vide	65
4.8	Conclusion	66
5	Dépôt de métal sur les liquides moléculaires	69
5.1	Introduction	69
5.2	Dépôt de métal sur les fluides de pompes à diffusion	69
5.2.1	Introduction	69
5.2.2	Influence du liquide utilisé sur le résultat de la métallisation	70
5.2.3	Influence de la vitesse d'évaporation sur le résultat de la métallisation	73
5.2.4	Influence de la quantité de métal déposée sur le résultat de la métal- lisation	77
5.2.5	Dépôt d'aluminium sur des échantillons préalablement métallisés . . .	77
5.2.6	Conclusion	77
5.3	Dépôt de métal sur les liquides polymères	79
5.3.1	Introduction	79
5.3.2	Dépôt d'aluminium sur les liquides polymères	80
5.3.3	Dépôt de l'étain sur le polymère liquide	83
5.3.4	Dépôt de l'argent sur le polymère liquide	91
5.3.5	Importance du caractère hydrophile du liquide dans la réussite de la métallisation	112
5.3.6	Conclusion	115
6	Dépôt de métal sur le liquide ionique	117
6.1	Introduction	117
6.2	Dépôt de l'argent sur le liquide ionique	118
6.2.1	Effet de la température du liquide sur la qualité du dépôt	120
6.2.2	Effet de l'augmentation de la quantité d'argent évaporée sur la qualité du dépôt	123
6.2.3	Analyse par diffraction des rayons X des dépôts résultants de l'éva- poration de l'argent sur le liquide ionique	127
6.2.4	Analyse par spectroscopie à photoélectron X (XPS) des dépôts résul- tants de l'évaporation de l'argent sur le liquide ionique	131
6.3	Dépôt de l'argent sur le liquide ionique avec couche intermédiaire métallique	133
6.3.1	Couche intermédiaire métallique, exemple du chrome	135
6.3.2	Couche intermédiaire métallique, exemple de l'aluminium	142
6.4	Dépôt de l'argent sur le liquide ionique chauffé	146
6.4.1	Évaporation du liquide ionique lors du chauffage	148

6.4.2	Métallisation du liquide ionique à la température de la pièce après une phase de chauffage préalable	149
6.4.3	Phénomène de la membrane	150
6.4.4	Dissociation du liquide ionique lors du chauffage	154
6.5	Dépôt de l'argent sur le liquide ionique avec couche intermédiaire non métallique	156
6.5.1	Couche intermédiaire non-métallique, exemple du SiO	157
6.5.2	Couche intermédiaire non-métallique, exemple du polyéthylène naphthalate (PEN)	159
6.5.3	Couche intermédiaire non-métallique, exemple du pyrène	177
6.6	Conclusion	180
7	Discussion et conclusion	183
7.1	Effet de la diffusion sur le résultat de la déposition	184
7.2	Efficacité de la couche intermédiaire à contrecarrer la diffusion	185
7.3	Durabilité des dépôts	186
7.4	Perspectives futures	188
	Bibliographie	190

Liste des tableaux

2.1	Les principales propriétés de la Lune comparées avec celles de la terre	6
2.2	Composition chimique de la poussière lunaire	15
2.3	Analyse élémentaire de la poussière lunaire	16
2.4	Diamètre du cratère et période d'impact en fonction de la masse de la particule (météorite) et du diamètre du miroir.	28
2.5	Similaire au Tableau 2.4 mais avec un panneau de protection tel qu'illustré en Figure 2.13.	29
2.6	Sommaire des trois principaux types de rayonnement dans l'environnement lunaire	30
3.1	Pression de vapeur en fonction de la température pour quelques métaux communs	32
3.2	Énergies de surface en mJ/m^2 pour quelques éléments communs	43
4.1	Liquides utilisés lors de mes premières expériences de métallisation.	67
4.2	Liquides polymères utilisés dans mes expériences de métallisation sous vide.	68
5.1	Tension de surface à la température de fusion pour quelques métaux communs	95
6.1	Température du liquide ionique avant et après la métallisation lors des expériences qui ont donné les échantillons (a), (b), (c), (d) et (e).	123
6.2	Estimé de la taille moyenne des grains pour les dépôts (b), (c) et (d).	130
6.3	Résultats des analyses par XPS effectués sur trois échantillons de dépôts d'argent sur liquide ionique.	134
6.4	Conditions qui prévalaient lors des expériences qui ont donné les dépôts (a), (b) et (c).	140
6.5	Quantités d'aluminium et d'argent évaporées ainsi que les vitesses d'évaporation lors de la réalisation des dépôts (a) et (b).	146

Table des figures

1.1	Limites de détection d'une source ponctuelle	2
2.1	Image de microscope montrant la variation de forme des grains d'un échantillon de la poussière lunaire ramené par la mission Apollo-17	10
2.2	Image de microscope montrant un grain de poussière lunaire avec une forme ovale	10
2.3	Schéma de l'environnement du champ électrique lunaire	11
2.4	Croquis montrant des lueurs à l'horizon lors du lever du soleil, vus de l'orbite lunaire par l'astronaute E.A. Cernan, commandant de la mission Apollo 17	13
2.5	Schéma de l'environnement du champ électrique lunaire	14
2.6	Schéma illustrant la technique proposée par Wilson et <i>al</i>	17
2.7	Image au microscope électronique à balayage d'un échantillon du sol lunaire après traitement avec une radiation micro-ondes	18
2.8	Diagramme représentant les étapes du procédé d'agglomération par micro-ondes	18
2.9	Véhicule avec deux ensembles de magnétrons qui peuvent être ajustés à diverses fréquences et puissances pour agglomérer efficacement le sol lunaire	19
2.10	Le flux de micrométéoroïdes de masse $\sim 10^{-17}$ à $10^2 g$ à 1 U.A.	20
2.11	Micro cratère laissé par l'impact d'un météoroïde sur le revêtement isolant multicouche du panneau solaire du télescope spatial Hubble.	21
2.12	Schéma illustrant les différents résultats possibles après la collision dépendamment de l'épaisseur de la cible et du diamètre du projectile	22
2.13	Schéma représentant un miroir avec une protection par un panneau cylindrique	24
2.14	Schéma montrant le miroir et les éléments servant au nettoyage du liquide.	26
3.1	Uniformité de l'épaisseur du film pour le cas d'une source surfacique ou ponctuelle	34
3.2	Variation de l'énergie potentielle d'un atome en interaction avec une surface	37
3.3	Formation d'un agrégat sur un substrat	38
3.4	Relation entre l'énergie libre de formation d'un agrégat et sa taille	40
4.1	Aggravation de la contamination du système à vide de la salle blanche à mesure que les travaux de recherche se poursuivaient.	51

4.2	Module principal du deuxième système à vide.	53
4.3	Schéma technique montrant la base de la cloche avec les accessoires.	54
4.4	La base de la cloche avec les accessoires après sa réalisation.	54
4.5	Installation de la cloche en verre sur la base en acier inoxydable pour former la chambre à vide du deuxième système.	55
4.6	Moniteur KJL2200 et la jauge d'ionisation G75K.	56
4.7	Jauge Pirani modèle KJL912001.	56
4.8	Deux indicateurs modèle KJL-2000D.	57
4.9	Équipement de mesure de l'épaisseur du film.	57
4.10	Thermomètre HH503 K/J avec le thermocouple type K.	58
4.11	Sources filaires type A, type B et Type F.	58
4.12	Source type D.	59
4.13	Source type E.	59
4.14	Source en boîte en tantale ou source type C.	60
4.15	Source type C petit format.	60
4.16	Source en tantale fabriquée à l'atelier de l'université Laval pour l'évaporation de matériel organique.	61
4.17	Évolution du dégazage du liquide LP3 à mesure que la pression diminue dans la chambre à vide.	64
4.18	Élément chauffant en forme de beigne.	65
5.1	Résultat de l'évaporation de l'aluminium sur trois fluides différents.	71
5.2	Résultat de l'évaporation de l'aluminium sur huile silicone 500 cSt.	72
5.3	Film d'aluminium déposé sur huile silicone 500 cSt.	72
5.4	Résultat de l'évaporation de l'aluminium sur la Santovac 5.	73
5.5	Aluminium déposé par évaporation sous vide sur la FT705.	74
5.6	Front d'onde mesuré au Zygo® de l'échantillon de la figure 5.5.	74
5.7	Courbe de réflectivité de l'échantillon de la figure 5.5.	75
5.8	Résultat de l'évaporation de l'aluminium sur l'huile silicone 500 cSt.	75
5.9	Résultat de l'évaporation de l'aluminium sur l'huile silicone avec une faible vitesse d'évaporation.	76
5.10	Résultat de l'évaporation de l'aluminium sur un dépôt préalable d'aluminium sur huile D705 et huile silicone 500 cSt.	78
5.11	Dépôt d'aluminium sur le liquide LP1.	81
5.12	Résultat de l'évaporation de l'aluminium avec la source filaire type A sur le liquide LP3.	82
5.13	Courbe de réflectivité d'un film d'aluminium déposé sur le liquide LP3.	82
5.14	Film d'étain déposé sur la surface du liquide LP3 par la source type C.	85
5.15	Front d'onde obtenu pour l'échantillon de la figure 5.14.	85
5.16	Courbe de réflectivité du film d'étain déposé sur la surface du liquide LP3 par la source type C.	86

5.17	Film d'étain déposé sur le liquide LP3 avec la source filaire type B.	88
5.18	Courbe de réflectivité du film d'étain déposé sur la surface du liquide LP3 par la source type B.	89
5.19	Schéma montrant la procédure de dépôt d'aluminium sur liquide avec couche intermédiaire en étain.	91
5.20	Film d'argent déposé sur le liquide LP3 par la source type B.	92
5.21	Courbe de réflectivité de l'échantillon de la figure 5.20.	93
5.22	Film d'argent déposé par une source type C sur le liquide LP3.	96
5.23	Courbe de réflectivité de l'échantillon de la figure 5.22.	96
5.24	Mouvement de convection dans le liquide lors de la métallisation.	97
5.25	Plaque de protection en acier inoxydable.	98
5.26	Dépôt d'argent avec la source type C sur le liquide LP3.	98
5.27	Film d'argent déposé avec une source type E sur le liquide LP3.	100
5.28	Courbe de réflectivité de l'échantillon de la figure 5.27.	101
5.29	Schéma montrant le dépôt d'argent sur le liquide avec une couche intermédiaire de chrome.	101
5.30	Film d'argent déposé sur le liquide LP3 avec une couche intermédiaire de chrome.	103
5.31	Courbe de réflectivité de l'échantillon de la figure 5.30.	104
5.32	Film d'argent déposé sur le liquide LP3 avec une couche intermédiaire de chrome.	105
5.33	Comparaison entre la réflectivité du film d'argent déposé sur le liquide LP3 et celle d'un film d'argent déposé sur le liquide LP3 avec une couche intermédiaire de chrome.	107
5.34	Image prise au microscope électronique à balayage pour le film d'argent déposé sur le liquide LP3 (image de gauche) et celle pour le film d'argent déposé sur le liquide LP3 avec une couche intermédiaire de chrome (image de droite).	107
5.35	Image prise au microscope électronique à transmission pour le film d'argent déposé sur le liquide LP3 (image de gauche) et celle pour le film d'argent déposé sur le liquide LP3 avec une couche intermédiaire de chrome (image de droite).	108
5.36	Schéma décrivant la procédure de dépôt de film en trois couches sur un liquide.	109
5.37	Film à trois couches déposé sur le liquide LP3.	110
5.38	Courbe de réflectivité du dépôt à trois couches.	111
5.39	Dépôt d'un film d'argent simultanément sur trois liquides : (1) liquide polymère hydrophile, (2) liquide polymère hydrophobe, (3) Santovac 5. Un film réfléchissant a été obtenu uniquement sur le liquide hydrophile.	113
5.40	Dépôt d'un film d'argent simultanément sur : (a) huile silicone 500 cSt, (b) huile silicone 1000 cSt, (c) FT705, (d) liquide LP3.	114

5.41	Dépôt d'un film d'argent simultanément sur un liquide hydrophobe (à gauche) et un liquide hydrophile (à droite).	114
6.1	Film d'argent déposé sur le liquide ionique avec une source type C.	119
6.2	Comparaison entre la courbe de réflectivité du dépôt d'argent sur liquide ionique (l'échantillon de la figure 6.1) avec la courbe de réflectivité du meilleur dépôt d'argent sur liquide polymère.	119
6.3	Courbes de réflectivité des dépôts (a), (b) et (c).	121
6.4	Dépôts (a), (b) et (c) réalisés par l'évaporation de 50 nm d'argent sur le liquide ionique.	122
6.5	Lampe IR chauffant la chambre à vide.	122
6.6	Film d'argent déposé sur le liquide ionique.	123
6.7	Deux images prises par microscope électronique à balayage d'un film d'argent réalisé par l'évaporation d'une quantité d'argent de 322 nm sur le liquide ionique.	124
6.8	Film d'argent déposé sur le liquide ionique.	125
6.9	Courbes de réflectivité des dépôts de la figure 6.8.	125
6.10	Augmentation de la taille des grains en fonction de l'épaisseur du film.	126
6.11	Spectres de diffraction rayon X (DRX) pour les échantillons des dépôts (b), (c) et (d).	128
6.12	Image prise par le microscope électronique à transmission TEM d'un dépôt d'argent sur liquide ionique.	129
6.13	Spectre XPS de survol obtenu pour l'échantillon (e).	132
6.14	Spectres détaillés $Ag3d_{5/2}$ pour les échantillons (b), (c) et (e) comparés à celui d'un échantillon d'argent pur (référence du laboratoire).	133
6.15	Spectre DRX d'un dépôt d'argent sur le liquide ionique avec couche intermédiaire en chrome.	136
6.16	Dépôt issu de l'évaporation par une source type C petit format d'une quantité de 41 nm d'argent sur un film de chrome.	137
6.17	Schéma du dépôt réalisé par l'empilement de quatre couches de chrome et d'argent alternées.	138
6.18	Film métallique déposé sur le liquide ionique.	139
6.19	Courbe de réflectivité du dépôt de la figure 6.18.	139
6.20	Film d'argent déposé sur film de chrome réalisé par l'évaporation d'une quantité de 5nm de ce métal sur le liquide ionique.	140
6.21	Images au microscope électronique à balayage d'échantillons prélevés des dépôts (a) et (b).	141
6.22	Image tridimensionnelle obtenu par la mesure au Zygo® d'une zone de $1,33\text{ cm}^2$ du dépôt (b).	142
6.23	Courbes de réflectivité des dépôts (a), (b) et (c) de la figure 6.20.	143

6.24	Images prises par le microscope électronique à transmission TEM d'échantillons prélevés des dépôts (a), (b) et (c) de la figure 6.20.	143
6.25	Film d'argent déposé sur liquide ionique avec couche intermédiaire en aluminium. La couche intermédiaire a été déposée sur le liquide ionique en utilisant une source type A.	144
6.26	Film d'argent déposé sur une couche intermédiaire d'aluminium.	145
6.27	Courbe de réflectivité du dépôt de la figure 6.25 (b).	145
6.28	Dépôt d'argent de 75.3 nm sur liquide ionique porté à la température de 430 K.	148
6.29	Dépôt d'une quantité d'argent de 75.9 nm sur une fine couche de liquide ionique (moins de 3 nm d'épaisseur).	149
6.30	Courbe de réflectivité du dépôt de la figure 6.29.	150
6.31	Image prise par le microscope électronique à transmission TEM du dépôt de la figure 6.29.	151
6.32	Photos prises de l'extérieure de la chambre à vide lors de deux expériences différentes montrant qu'une membrane s'était formée sur le liquide ionique.	152
6.33	Deux dépôts obtenus de l'évaporation d'une quantité de 16.2 nm d'argent sur la membrane.	152
6.34	Courbes de réflectivité des échantillons de la figure 6.33.	153
6.35	Spectre de vibration d'un échantillon du liquide ionique Ecoeng 212 comparé avec celui obtenu d'un échantillon prélevé sur la membrane.	154
6.36	Réaction chimique décrivant la formation du 1-ethyl-3-méthylimidazolium éthyle sulfate à partir de deux produits initiaux le 1-méthylimidazole et du sulfate de diéthyle.	155
6.37	Image prise par le microscope électronique à transmission TEM d'un dépôt réalisé par l'évaporation d'une quantité de 50.6 nm d'argent sur le liquide ionique avec une couche intermédiaire en chrome.	157
6.38	Film d'argent réalisé par l'évaporation de 30 nm d'argent sur un dépôt de SiO. Ce dernier a été réalisé par l'évaporation de 21 nm de SiO sur le liquide ionique.	158
6.39	Courbe de réflectivité du dépôt de la figure 6.38.	159
6.40	Structure chimique d'un monomère du polyéthylène naphthalate PEN.	160
6.41	Spectre infrarouge de PEN évaporé sur une lame de verre comparé avec du PEN non évaporé.	162
6.42	Comparaison des bandes de vibration du PEN et du film de PEN.	163
6.43	Film d'argent déposé sur un film de PEN évaporé préalablement sur le liquide ionique avec une source type E.	164
6.44	Différents résultats obtenus lors de l'évaporation de l'argent sur un film de PEN. Le film de PEN a été déposé sur le liquide ionique avec une source type C.	166
6.45	Courbes de réflectivité des dépôts (b) et (d) de la figure 6.44.	167

6.46	Organigramme décrivant la procédure pour chauffer la source de PEN tout en évitant la surchauffe du polymère.	169
6.47	Front d'onde mesuré au zygo® de la surface de l'échantillon de la figure 6.44 (d).	170
6.48	Différents résultats obtenus lors de l'évaporation de l'argent sur un film de PEN.	171
6.49	Aspect des dépôts de la figure 6.48 après leur déplacement.	171
6.50	Courbes de réflectivité des dépôts (a) et (b) de la figure 6.48.	172
6.51	Images prises par le microscope électronique à transmission TEM.	173
6.52	Photo prise pour les trois électrodes du système à vide.	175
6.53	Structure chimique du pyrène.	177
6.54	Film de 47 nm d'argent évaporé sur un dépôt préalable de pyrène de 82 nm.	178
6.55	Front d'onde mesuré au zygo® de la de surface de l'échantillon de la figure 6.54.	179
6.56	Courbe de réflectivité de l'échantillon de la figure 6.54.	179
6.57	Courbe de réflectivité pour le dépôt d'argent sur le liquide ionique comparé à celui du dépôt d'argent avec la couche intermédiaire métallique et non métallique.	180
7.1	Deux images prises à trois ans d'intervalle d'un film métallique déposé sur le liquide ionique (dépôt de la figure 6.20 (c)).	187
7.2	Réflectivité mesurée à trois ans d'intervalle pour un film métallique déposé sur le liquide ionique (dépôt de la figure 6.20 (c)).	187
7.3	Dépôt de film par ICB.	189

Chapitre 1

Introduction

La surface d'un liquide en rotation dans un champ gravitationnel constant prend la forme d'une parabole [1]; c'est la forme idéale pour un miroir primaire de télescope [2]. De ce fait, des télescopes à miroir liquide atteignant la limite de diffraction ont été réalisés [3]. Par la suite, pour se libérer des contraintes des métaux liquides utilisés dans ces miroirs, une nouvelle technologie consistant à déposer un colloïde d'argent sur un liquide polaire (les MELLFs ou *Metal Liquid-Like Films*) a été développée [4].

Toutes ces techniques ont été développées en vue de réaliser des miroirs liquides qui seront déployés sur terre. Or la Lune offre beaucoup d'avantages comme site pour un observatoire astronomique (voir section 2.2). Particulièrement, le froid qui y règne est idéal pour un télescope infrarouge. Un tel télescope installé aux pôles lunaires peut passivement refroidir pour atteindre une température de 7 K (voir section 2.2.5). Il aura alors une émission thermique plus faible que celle du fond zodiacal. Sa sensibilité devrait être limitée seulement par sa taille et par le rayonnement de fond infrarouge cosmique [5]. La figure 1.1 montre qu'un télescope à miroir liquide de 20 m refroidi jusqu'à une température de 30 K, serait plus sensible comparé aux télescopes Spitzer, Herschel et JWST [5].

Un intérêt récent pour installer un miroir liquide sur la Lune [6], nous a amené à essayer une technique différente de celles déjà développées par notre groupe de recherche. Celle-ci est adéquate pour l'environnement lunaire et tire profit de l'excellent vide qui règne sur la Lune. Elle consiste à réaliser un film métallique réfléchissant en déposant directement le métal sur le liquide par évaporation sous vide. Il existe plusieurs variantes de cette technique [7]. Elles diffèrent entre elles par la méthode utilisée pour évaporer la matière à déposer. Par exemple, dans le cas de l'évaporation par canon à électrons, on utilise un faisceau d'électrons de haute énergie pour concentrer une grande quantité de puissance sur une petite surface [8]. Grâce à ce procédé on est capable d'atteindre des températures supérieures à 3273 K

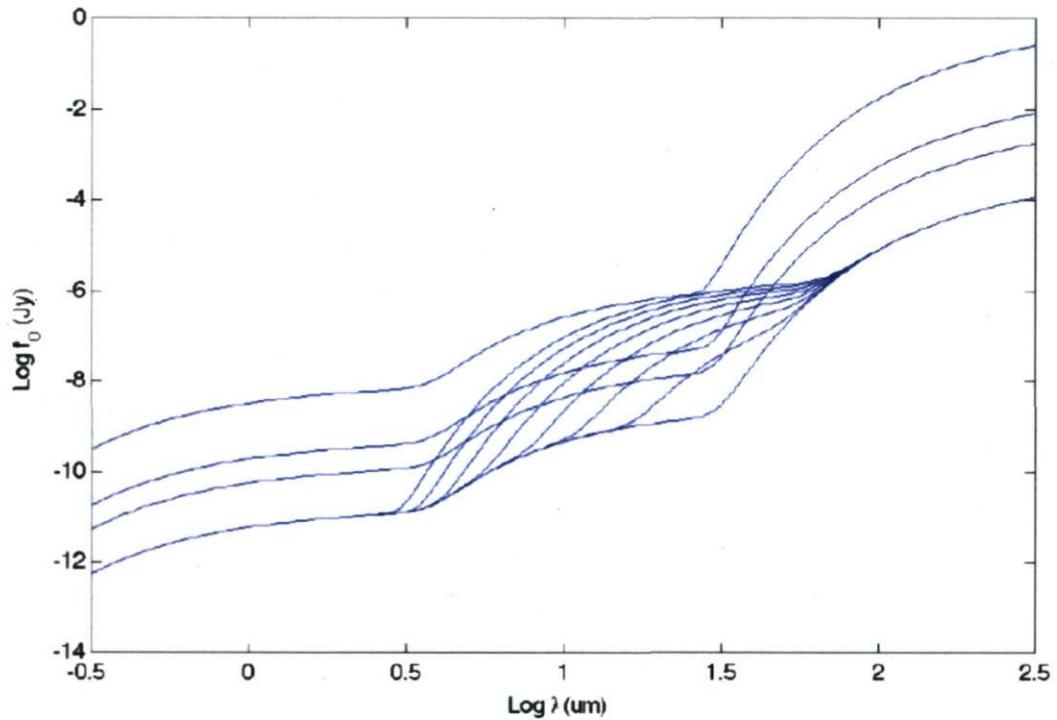


Figure 1.1 – Limites de détection d'une source ponctuelle. Les quatre courbes sont (de haut en bas) : télescope froid de 0,85 m (Spitzer), télescope froid de 3,5 m (Herschel), télescope de 6,5 m à 30 K (JWST) et 20 m LLMT avec une température de 170, de 150, de 130, de 110, de 90, de 70, de 50 et de 30 K. Ces limites sont pour un temps d'intégration de 10^6 s, $R = 5$, un rapport signal/bruit de 10, et assumant une émissivité du télescope de 4% et une efficacité quantique de 50% [5].

[9]. L'autre exemple est l'évaporation par faisceau laser pulsé, qui permet quant à elle de volatiliser localement le matériel sans chauffage appréciable de la cible, ce qui évite une augmentation notable de la pression pendant l'évaporation [10]. Alors que dans le cas de l'évaporation sous vide par sources résistives, la température nécessaire pour l'opération est fournie par la source d'évaporation. Celle-ci est parcourue par un fort courant et par effet Joule atteint des températures suffisamment hautes pour les besoins de l'évaporation.

La première étape de mon travail consistait à démontrer qu'il était possible de déposer un film métallique réfléchissant sur un liquide sous vide. Comme mon travail était pionnier dans le domaine, je n'avais pas de données me permettant de choisir une méthode d'évaporation en particulier. J'avais donc décidé de commencer par la méthode la plus simple à mettre en œuvre et la plus accessible, soit l'évaporation sous vide par sources résistives [11][12]. Les résultats préliminaires que j'obtiendrais décideront par la suite s'il fallait continuer ou abandonner cette méthode. Les métaux qui seront utilisés pour la métallisation du liquide soit : l'argent, l'aluminium et l'or ; peuvent être facilement évaporés par cette méthode, ce qui est un argument supplémentaire en faveur de ce choix.

Dans la suite de ce document, je commencerai par donner, dans le chapitre 2, un aperçu sur l'environnement lunaire ainsi que sur les avantages que procure le site lunaire pour l'installation d'un grand télescope infrarouge à miroir liquide pour les observations astronomiques. Je montrerai dans ce chapitre les risques que peuvent présenter certaines composantes de cet environnement comme la poussière, les météorites et les radiations, sur le télescope, et je proposerai des solutions pour minimiser l'impact de ces éléments sur ce dernier.

Dans le chapitre 3, je passerai en revue les aspects importants de la méthode d'évaporation avec source résistive, en insistant particulièrement sur la formation du film métallique depuis l'interaction des atomes de la vapeur avec le substrat jusqu'à la nucléation et la croissance du film. J'introduirai dans ce chapitre la notion de la densité de nucléation et j'expliquerai la relation de celle-ci avec la morphologie du film final. On verra comment les conditions présentes lors de l'évaporation comme la pression dans la chambre à vide, la température du substrat, la vitesse d'évaporation ou encore les énergies de surface du film métallique et du substrat peuvent influencer sur la densité de nucléation et donc sur la qualité du film obtenu. J'essaierai d'extrapoler au cas de l'évaporation sur un substrat liquide en précisant ce qui sera différent dans le cas du substrat liquide en comparaison avec le cas du substrat solide. Le chapitre sera conclu par la section 3.4. Elle sera consacrée à des liquides qui montrent un grand potentiel pour notre application étant données leurs caractéristiques physiques et chimiques. Ces derniers sont les liquides ioniques.

Dans le chapitre 4, je donnerai un aperçu sur les équipements que j'ai utilisés pour mes expériences de métallisation, la préparation et le déroulement de celles-ci. De même que sur

les problèmes auxquels j'ai fait face lors des expériences d'évaporations et les solutions que j'ai adoptées pour y remédier. J'ai parlé aussi dans ce chapitre d'un aspect essentiel dans ce travail de recherche, soit le choix du liquide approprié pour les expériences de métallisation. J'ai aussi ajouté, dans ce chapitre, la section 4.6 qui traite du comportement du liquide lors de la mise sous vide. Cette dernière résulte des observations que j'ai faites lors de mes expériences et décrit un phénomène que je crois observable uniquement dans le cas des liquides.

Le chapitre 5 aura comme sujet les expériences de métallisation effectuées sur les liquides moléculaires. Sous ce thème, j'ai rassemblé mes premières expériences de dépôt sur les fluides des pompes à diffusion de même que les expériences de métallisation réalisées sur les polymères liquides de polyéthylène glycol et polypropylène glycol. Les expériences de dépôts ont été réalisées sur plusieurs liquides et avec différents métaux. Le comportement du liquide lors de ces expériences, comme on va le voir dans le chapitre, diffère selon le liquide et le métal utilisés. Je montrerai dans la section 5.3.5 du chapitre, que le caractère hydrophile du liquide est une condition nécessaire à l'obtention d'un dépôt réfléchissant. Ce qui est, à mon avis, un premier résultat important de ce travail de recherche.

L'objet du chapitre 6 sera les expériences de métallisation du liquide ionique. Je commencerai ce chapitre par les expériences de dépôt d'argent sur le liquide ionique. Ensuite, les expériences de dépôt avec la couche intermédiaire métallique. Puis, je terminerai par les expériences de dépôt avec la couche intermédiaire non métallique. Toutes ces expériences ont été réalisées sur un seul liquide ionique. Il s'agit du 1-ETHYL-3-METHYLIMIDAZOLIUM ETHYL SULFATE ou ECOENG 212®. La métallisation a été effectuée avec l'argent. Le chrome et l'aluminium ont été utilisés uniquement pour former la couche intermédiaire métallique. La revue des expériences de dépôt dans ce chapitre nous révélera l'influence du phénomène de diffusion des atomes de l'argent à travers la surface sur la métallisation. Par ailleurs, un aperçu des méthodes que j'ai utilisées pour contrer la diffusion sera exposé. L'efficacité de ces méthodes à empêcher la diffusion sera discutée à travers les améliorations constatées sur la qualité des dépôts.

Je finirai le document par le chapitre 7 où j'exposerai mes conclusions sur le travail de recherche et où je parlerai des travaux futurs dans le cadre de ce projet.

Chapitre 2

L'environnement lunaire

2.1 Introduction

Comparé aux sites terrestres, l'environnement lunaire offre de multiples avantages pour un observatoire astronomique. Dans ce sens, beaucoup de scientifiques ont proposé l'installation d'un observatoire permanent sur la Lune [13][14][15][16]. Pour réaliser un tel projet, cela nécessite la présence d'astronautes sur le sol lunaire pendant de longues périodes, ce qui implique une interaction étroite avec l'environnement lunaire. Une connaissance suffisante de cet environnement est donc essentielle à la réussite du projet.

Installer un télescope à miroir liquide sur le sol lunaire nous impose d'emblée deux contraintes en rapport à la température et la pression régnante. En effet, la température moyenne sur la surface de la Lune est de 380 K le jour et de 120 K la nuit avec des températures très basses, 40 K [17] en moyenne, pouvant régner dans les cratères polaires qui se trouvent en permanence dans l'ombre.

La concentration de gaz dans l'atmosphère lunaire quant à elle est très faible ; elle est de l'ordre de 2×10^5 molécules cm^{-3} ($\sim 10^{-11}$ Torr) durant la nuit et de 10^4 molécules cm^{-3} ($\sim 10^{-12}$ Torr) durant le jour [17]. La majeure partie de cette atmosphère raréfiée est constituée de néon, d'hydrogène, d'hélium, et d'Argon. Le néon, hydrogène et la grande partie de l'hélium de l'atmosphère lunaire sont originaires des vents solaires. L'argon, en contraste, résulte principalement de la décomposition radioactive du potassium du régolite lunaire [17].

C'est cette qualité exceptionnelle du vide qui règne sur la Lune qui nous a mené à opter pour la technique d'évaporation d'un métal sous vide pour réaliser le miroir lunaire.

Le tableau 2.1 donne un résumé des principales caractéristiques de la Lune ainsi qu'une comparaison avec la planète terre.

Tableau 2.1 – Les principales propriétés de la Lune comparées avec celles de la terre [17]

Propriété	Lune	Terre
Masse	$7.353 \times 10^{22} \text{ kg}$	$5.976 \times 10^{24} \text{ kg}$
Rayon	1738 km	6371 km
Superficie	$37.9 \times 10^6 \text{ km}^2$	$510.1 \times 10^6 \text{ km}^2$ (terre = $149.8 \times 10^6 \text{ km}^2$)
Aplatissement	0.0005	0.0034
Densité moyenne	3.34 g/cm^3	5.517 g/cm^3
Gravité à l'équateur	1.62 m/s^2	9.81 m/s^2
vitesse d'échappement à l'équateur	2.38 km/s	11.2 km/s
Temps sidéral de rotation	27.322 jours	23.9345 heures
Inclination de l'équateur/orbite	6°41'	23°28'
Température moyenne à la surface	380 K jour ; 120 K nuit	295 K
Températures extrêmes	40 K à 396 K	184 K à 331 K
Atmosphère	$\sim 10^4 \text{ molcules/cm}^3 \text{ jour}$ $2 \times 10^5 \text{ molcules/cm}^3 \text{ nuit}$	$2.5 \times 10^{19} \text{ molcules/cm}^3$
Moment d'inertie ($1/MR^2$)	0.395	0.3315
Écoulement de chaleur (moyenne)	$\sim 29 \text{ mW/m}^2$	63 mW/m^2
Énergie sismique	$2 \times 10^{10} (\text{ou } 10^{14}) \text{ J/an}$	$10^{17} - 10^{18} \text{ J/an}$
Champ magnétique	0	24 – 25 A/m

À partir des connaissances actuelles sur la Lune, il est intéressant de noter que l'environnement polaire est moins bien connu que le reste de l'environnement lunaire [17]. En effet, les missions *Apollo* et la plupart des missions *Lunar Orbiter* se sont concentrées sur les régions équatoriales de la Lune. La résolution des images obtenues par *Lunar Orbiter 4* était seulement de $\sim 100\text{m}$ aux pôles ; alors que plusieurs structures dans les zones polaires étaient masquées par la pénombre [17]. Ces structures et en particulier les fonds des cratères sont les endroits les plus froids du système solaire [13]. Ils sont tellement froids qu'ils ne peuvent être observés par leurs propres émissions thermiques. Cependant, des observations par interférométrie radar à partir de la terre ont été effectuées en 1997. Cela a permis de dresser une carte topographique détaillée d'une superficie de 300 km par 1000 km des zones polaires avec une résolution spatiale de 150 m et une résolution en hauteur de 50 m [18].

Depuis quelques temps et en faveur de l'intérêt que manifestent diverses agences spatiales de plusieurs pays pour un éventuel retour vers la Lune (Chine, U.S.A., Europe, Russie, Inde et Japon) [19], plusieurs engins spéciaux avec à bord des instruments d'imagerie et d'analyses

ont été envoyés vers la Lune. C'est ainsi qu'un engin d'exploration japonais le *SELENE* a été lancé en septembre 2007 [20] pour topographier, en utilisant un altimètre laser et avec une résolution attendue de 5 m, le sol lunaire y compris la région polaire. La dernière mission vers la Lune a eu lieu récemment en novembre 2008 [21]. Il s'agit de l'engin spatial indien *Chandrayaan-1* dont l'objectif est de faire des analyses chimiques et de cartographier le sol lunaire y compris au niveau des deux pôles. D'autres missions devraient suivre [19], ce qui permettrait qu'un travail d'étude substantiel soit entrepris dans la région polaire, ce qui constitue un préalable important au projet d'installer un télescope infrarouge dans la région polaire.

Dans la suite de ce chapitre, je donnerai un aperçu des avantages du site lunaire comme emplacement pour un télescope infrarouge à miroir liquide. Les éléments de l'environnement lunaire qui peuvent avoir un impact sur le projet du télescope lunaire seront exposés. Ces derniers sont : la poussière, les météorites et les radiations ionisantes.

2.2 Avantages du site lunaire

L'atmosphère sur terre peut partiellement ou totalement bloquer le rayonnement dans de nombreuses régions du spectre infrarouge [22]. Le fait qu'elle soit absente sur la Lune, permet au télescope lunaire d'avoir accès aux bandes du spectre électromagnétique qui sont inaccessibles pour un télescope terrestre. Cette absence d'atmosphère a une autre implication primordiale pour un télescope infrarouge : l'élimination du rayonnement infrarouge issu de cette même atmosphère et qui est une des principales causes de réduction de la sensibilité du télescope [22]. De plus, l'absence de conductivité thermique et de vent assure des avantages certains au site lunaire par rapport à un site terrestre, particulièrement pour l'installation d'un grand miroir liquide pour les observations astronomiques. Cependant, le site lunaire présente aussi des avantages par rapport à un site de l'orbite terrestre. Ces avantages, qui ont été résumés par Lester et al [13], sont les suivants :

2.2.1 Absence de champ magnétique

La Lune n'a pas de champ magnétique. De ce fait, elle ne peut pas piéger et concentrer le plasma issu des vents solaires. Il en résulte que le flux de particules chargées aux alentours de la Lune est substantiellement faible comparé à celui des hautes orbites terrestres.

2.2.2 Absence d'atmosphère résiduelle

La présence de molécules issues de l'atmosphère dans la basse orbite terrestre a un effet de détérioration à long terme sur les surfaces optiques. Avec son atmosphère raréfiée, ce phénomène ne se rencontre pas sur la Lune.

2.2.3 Environnement thermique stable

En raison de la lenteur du mouvement du Soleil à travers le ciel lunaire, un télescope déployé sur la Lune aura plus de temps pour s'équilibrer thermiquement. L'équilibre thermique est très important car à défaut, l'expansion et la contraction des matériaux induits par les changements thermiques produiront, s'ils ne sont pas corrigés, des erreurs dans le ciblage des objets astronomiques à observer par le télescope. De plus et particulièrement pour les télescopes infrarouges, l'équilibre thermique permet d'atteindre une sensibilité optimale.

2.2.4 Surface solide et gravité

Pour un télescope à miroir liquide de grande dimension, la surface de la Lune offre des fondations stables pour déployer et maintenir la structure du miroir et les équipements annexes. La gravité quant à elle est nécessaire pour donner la forme parabolique à la surface du liquide en rotation.

2.2.5 Basses températures

Due à l'orbite de la Lune et à la position de ses axes de rotation, la terre et le soleil, sont vus aux niveaux des deux pôles lunaires très proche de l'horizon. Ainsi, aucun rayonnement issu du soleil ou de la terre n'atteindrait le fond des cratères polaires. Malgré qu'aucune mesure de température n'ait pu être effectuée dans ces endroits, on estime que des températures très basses règnent dans ces zones [17]. Et avec une installation adéquate, un télescope peut passivement refroidir pour atteindre une température de 7 K [13]. Donc, sur la Lune, un grand télescope infrarouge pourrait être refroidi à de très basses températures sans nécessiter un système de refroidissement coûteux et compliqué à mettre en oeuvre et à maintenir en fonctionnement. Le fait qu'on peut atteindre ces températures très basses sur la Lune, par le refroidissement passif, fait que le site lunaire est le meilleur endroit pour installer un téles-

cope infrarouge, comparativement au site terrestre où le refroidissement est non envisageable à cause de la condensation atmosphérique, et à l'orbite terrestre où il est difficile de maintenir le refroidissement à long terme.

2.3 La poussière lunaire

2.3.1 Origine et caractéristiques

À l'inverse de la terre, la Lune, avec son atmosphère raréfié n'a pas de protection. En conséquence, le sol lunaire est continuellement soumis aux impacts des météorites ainsi que des micrométéorites de grande vitesse qui créent des cratères de dimensions variées. Ces derniers sont érodés par les rayons cosmiques, et les vents solaires. Ces phénomènes qui se répètent depuis des milliards d'années ont donné lieu au régolite lunaire [23]. Ce dernier a des caractéristiques de granulométrie semblables à un sable limoneux ; dont la taille des grains varie principalement entre $45 \mu m$ et $100 \mu m$ [17] et dont la taille moyenne est de $\sim 70 \mu m$ [24]. Les missions Apollo et Luna ont déterminé que $\sim 20\%$ du poids du régolite était formé par des particules de taille $20 \mu m$, alors que $\sim 10\%$ par des particules de taille $10 \mu m$. D'autre part, des grains de tailles aussi petites que $0.01 \mu m$ ont été observés directement [25]. Plusieurs des grains de poussière lunaire sont pointus et vitreux semblables à ceux de la cendre volcanique terrestre [17]. Les formes de grain varient considérablement (voir Figure 2.1) ; ils peuvent aller de sphériques à extrêmement angulaires [24]. Toutefois, des grains avec des formes ovales existent également [17] (voir Figure 2.2).

La poussière lunaire a une très basse conductivité électrique et perte diélectrique, ce qui permet l'accumulation de charges électrostatiques lorsqu'elle est soumise aux rayons ultraviolets (UV). Cette caractéristique est le moteur principal du phénomène de lévitation (voir section 2.3.3).

2.3.2 Processus de charge de la poussière lunaire

La surface de la Lune se charge en réponse aux courants incidents sur sa surface. La Lune est exposée à une série de différents environnements inducteurs pendant son orbite autour de la terre (voir Figure 2.3), avec des courants de charge variant sur plusieurs ordres de grandeur [28]. Du côté jour de la Lune, l'effet de charge est principalement dû aux émissions photoélectriques, par les rayons UV à des longueurs d'onde $200 nm$, donnant lieu à des grains

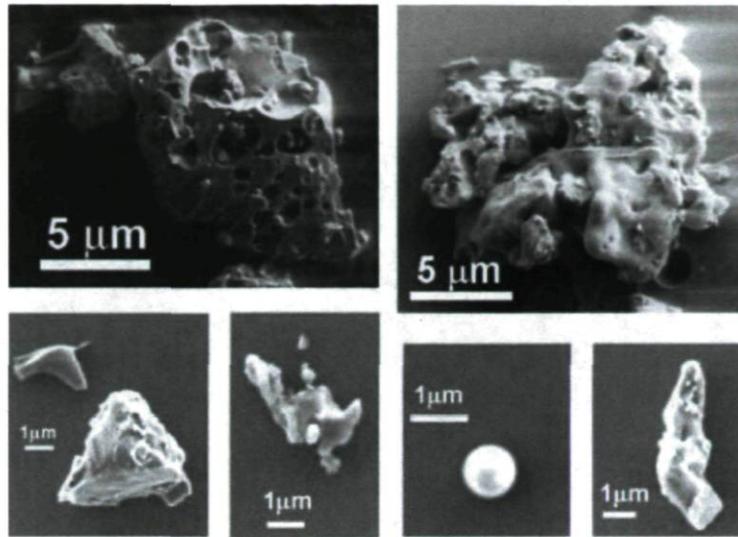


Figure 2.1 – Image de microscope montrant la variation de forme des grains d'un échantillon de la poussière lunaire ramené par la mission Apollo-17 [26].

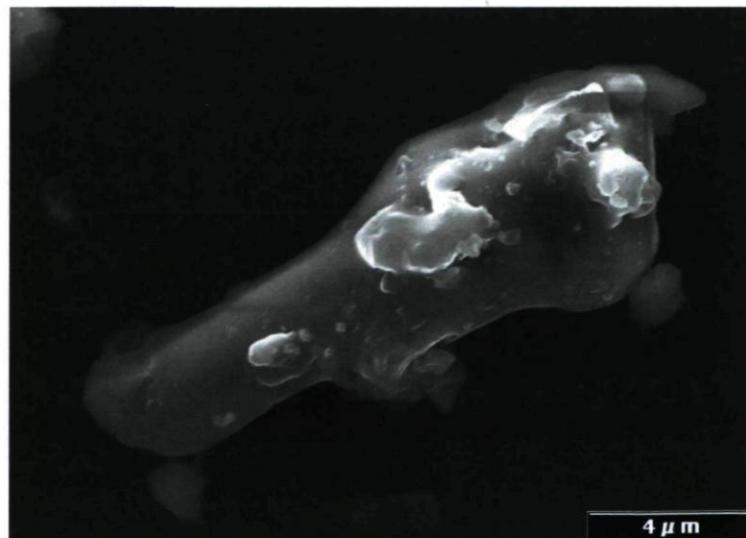


Figure 2.2 – Image de microscope montrant un grain de poussière lunaire avec une forme ovale [27].

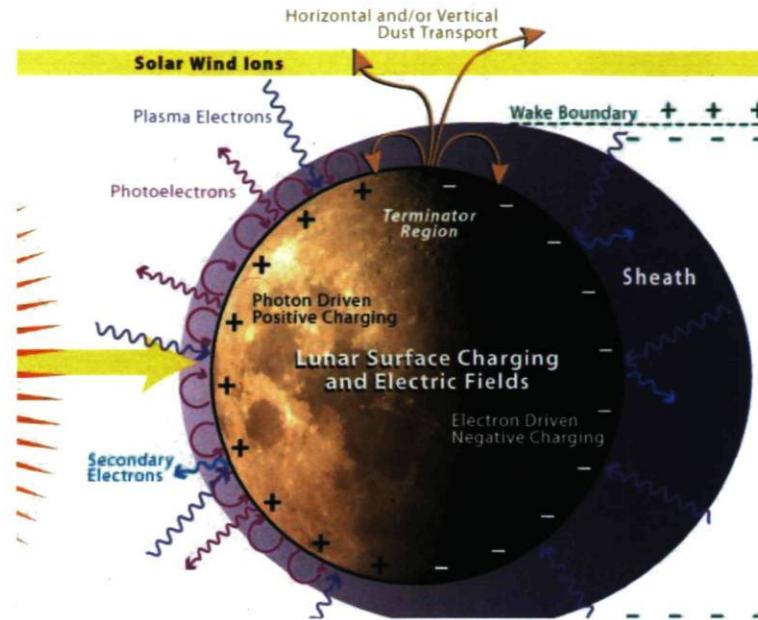


Figure 2.3 – Schéma de l'environnement du champ électrique lunaire [28].

de poussière chargés positivement. Cependant, les électrons des vents solaires qui ont une énergie suffisamment élevée, peuvent produire aussi des grains chargés positivement par le processus d'émissions d'électrons secondaires [23]. Du côté nuit de la Lune, l'effet de charge est principalement produit par des électrons de faible énergie (100 eV) ou par des collisions avec des ions. Généralement, cela engendre des grains chargés négativement [23]. Finalement, sous certaines conditions, il peut se produire un chargement triboélectrique des grains de poussière par procédé de charge par contact entre les particules, dans lequel un électron est transféré du matériau solide qui a une fonction de travail élevée à celui qui a une fonction de travail faible [23].

En conséquence aux processus de charge énumérés ci-haut, on assume que des champs électriques intenses créés à travers le terminateur (ligne de séparation entre la partie éclairée et celle obscure de la Lune) produisent des nuages de poussière qui sont observés sous forme de lueurs résultant de la diffusion de la lumière du soleil sur l'horizon [17] [29](voir Figure 2.4).

2.3.3 Le phénomène de lévitation

Le grand changement de conductivité électrique avec le rayonnement visible et ultraviolet, combiné à la très faible conductivité électrique et aux pertes diélectriques des matériaux lunaires, peut produire un mécanisme de charge électrostatique extrêmement efficace entre

les côtés opposés du terminateur lunaire. À travers cette frontière mobile, la charge des particules du sol lunaire peut être suffisante pour les faire léviter au-dessus de la surface. On a proposé deux modèles pour décrire ce phénomène.

Dans le premier modèle, le concept de lévitation statique, comme proposé par Criswell [30], la force électrostatique de répulsion (F_q) entre les particules de poussière et le sol, et la force de gravitation (F_g) sont égales et opposées, la poussière reste ainsi suspendue à une certaine distance du sol (voir Figure 2.5 a), il en résulte un nuage de poussière qui suit le terminateur autour de la Lune [17].

Dans le deuxième modèle, l'effet fontaine de poussière dynamique, proposé par Stubbs et al [30], les grains de poussière sont si petites qu'au départ $F_q \gg F_g$, ils laissent alors la région de gaine (λD) avec une grande vitesse ascendante (V_{exit}). Pendant que les grains s'éloignent de la surface, la force F_q diminue et la force de gravitation F_g devient prépondérante, les grains suivent alors une trajectoire parabolique en descendant vers la surface. Contrairement à la lévitation statique qui se produit près de la surface lunaire et peut aller jusqu'à 10 mètre de haut [31], dans le modèle de la fontaine de poussière dynamique, les grains de poussière peuvent atteindre une altitude de 100 kilomètre [30].

2.3.4 Pertinences des observations liées aux phénomènes électrostatiques

La plupart des observations sur les champs électriques lunaires et le chargement des grains de poussière ont été obtenues à partir d'expériences non spécifiquement conçues pour ce phénomène. Pour étudier convenablement l'accumulation de charges électrostatiques au niveau de la poussière lunaire et l'environnement autour de la Lune qui induit ce phénomène et le contrôle, il sera nécessaire d'effectuer des relevés spécialement destinés à cette étude [28].

Concernant le phénomène de lévitation, ce dernier a été proposé pour expliquer des manifestations optiques observées par des astronautes lors des missions vers la Lune [17] [30] [29] (voir Figure 2.4). Il s'agit seulement d'une poignée d'observations, où l'existence de la poussière en lévitation a été avancée comme explication à ces dernières [29]. L'observation directe de la poussière en lévitation reste donc à faire. Il faut noter toutefois qu'il n'y a aucune donnée sur un quelconque phénomène du genre dans les régions polaires [29].

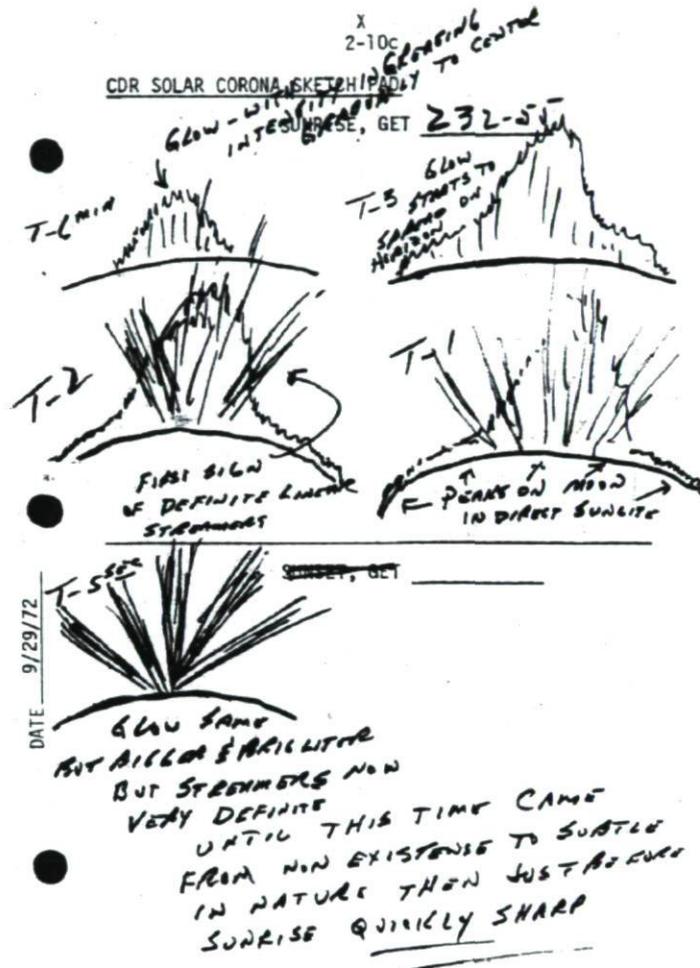


Figure 2.4 – Croquis montrant des lueurs à l’horizon lors du lever du soleil, vus de l’orbite lunaire par l’astronaute E.A. Cernan, commandant de la mission Apollo 17 [30].

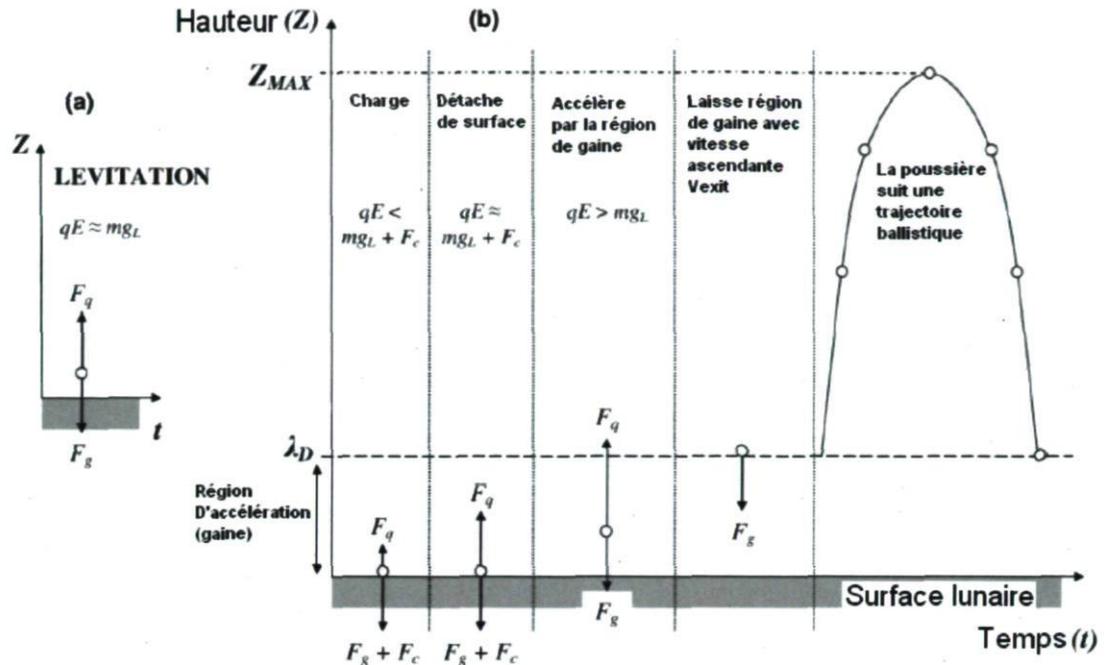


Figure 2.5 – Schéma de l'environnement du champ électrique lunaire [28].

2.3.5 Risques liés à la poussière lunaire

Ce qui nous intéresse ici est spécifiquement les risques que la poussière lunaire peut encourir au projet du miroir liquide. À noter que la poussière pourrait avoir des risques pour la santé des astronautes [26] et, dans certaines conditions particulières, sur l'intégrité des équipements déployés sur le sol lunaire [17].

2.3.5.1 Pendant les opérations de métallisation du liquide ionique

Avant que le liquide ionique ne soit totalement couvert par le film métallique, les grains de poussière peuvent entrer en contact avec le liquide, réagir avec lui et le contaminer. La composition chimique d'un échantillon de poussière lunaire est montrée au tableau 2.2 et l'analyse élémentaire en tableau 2.3. L'élément le plus abondant est l'oxygène qui est lié aux autres éléments. Le second élément en abondance est le silicium, puis viennent en ordre l'aluminium, le magnésium, le calcium, le fer et enfin le sodium et le titane. L'absence de matériaux hydrophobes dans la poussière peut éventuellement réduire au minimum la contamination de la surface du liquide ; car les matériaux issus des particules de poussière peuvent diffuser plus facilement dans le volume du liquide loin de la surface. Mais on doit entreprendre des expériences pour vérifier cette affirmation. En outre, on devrait considérer la possibilité que

la nucléation du film pourra être affectée par les grains de poussière si ces derniers restent sur la surface du liquide.

Tableau 2.2 – Composition chimique de la poussière lunaire [32].

composition chimique	% masse
SiO_2	47,3
TiO_2	1,6
Al_2O_3	17,8
Fe_2O_3	0
FeO	10,5
MgO	9,6
CaO	11,4
Na_2O	0,7
K_2O	0,6
MnO	0,1
Cr_2O_3	0,2
P_2O_5	0

2.3.5.2 Pendant l'activité normale du miroir

Les problèmes potentiels pour le miroir sont les grains de poussière en lévitation statique. ces derniers peuvent adhérer aux surfaces, mécaniquement et électrostatiquement, menant à une couche de poussière s'accumulant sur le film métallique du miroir et altérant ainsi gravement sa qualité. Ce problème est accentué par le fait que la poussière est électriquement chargée, ce qui augmente ses propriétés adhésives. En outre, les formes barbelées et pointues de beaucoup de grains de poussière permettent une adhérence mécanique efficace sur les surfaces (voir Figure 2.2). Ajouter à cela, le fait que la poussière lunaire réside dans une atmosphère raréfiée, et donc que les surfaces des grains sont couvertes de liaisons chimiques insatisfaites les rendant très réactives.

Un autre effet que la poussière pourrait avoir sur le projet du miroir liquide concerne l'observation astronomique. En effet, l'observation de phénomènes en haute altitude (~ 100 km) suggère la présence de grains de poussière lunaire de taille à l'échelle du dixième de micromètre et avec une concentration de $\sim 10^{-5} cm^{-3}$ [33]. Ceci pourrait affecter, par la diffusion de la lumière sur ces grains, la qualité optique de l'environnement lunaire pour les observations astronomiques [33]. De plus, la présence de grains de poussière à ces altitudes aura comme conséquence l'élévation du fond infrarouge du ciel et la réduction de la sensibilité projetée du télescope [34].

Tableau 2.3 – Analyse élémentaire de la poussière lunaire [32].

Élément chimique	Masse atomique	% masse	% Atomique
<i>O</i>	16	44,05	60,71
<i>Si</i>	28,1	22,12	17,36
<i>Ti</i>	47,9	0,96	0,44
<i>Al</i>	27	9,42	7,70
<i>Fe</i>	55,8	8,16	3,23
<i>Mg</i>	24,3	5,79	5,25
<i>Ca</i>	40,1	8,15	4,48
<i>Na</i>	23	0,52	0,50
<i>K</i>	39,1	0,43	0,24
<i>Mn</i>	54,9	0,08	0,03
<i>Cr</i>	52	0,14	0,06
<i>P</i>	31	0,00	0,00

2.3.6 Solutions proposées pour réduire le problème de la poussière

A partir des observations cumulées des missions *Surveyor* et *Apollo*, on a conclu que l'activité humaine ou celle des engins sur la surface de la Lune soulève une grande quantité de poussière [17]. Par conséquent, un télescope à miroir liquide de 20 mètres de diamètre tournant sur son axe peut localement soulever les grains de poussière de la surface directement sous le miroir. Toutefois, des solutions ont été proposées pour surmonter ce problème. L'une d'elles (voir Figure 2.6), proposée par Wilson et al [35], consiste à réaliser sous le miroir un revêtement mince semblable à celui du tarmac d'un aéroport. D'abord le régolite doit être préparé en le nivelant et en le comprimant sur toute l'étendue de la zone concernée. Ensuite, une couche de l'ordre du centimètre d'épaisseur faite de mélange d'époxy et de régolite lunaire est ajoutée par-dessus (l'épaisseur de cette couche est ramenée au millimètre si de l'époxy pure est utilisé). Enfin, on termine le processus par une couche d'hydrogène pulvérisée par plasma.

Une autre méthode proposée par Taylor et al [36] consiste à utiliser le procédé des fours à micro-onde pour agglomérer les grains de poussière en une masse compacte. L'efficacité de cette méthode résulte de la présence de particules de fer métallique Fe^0 nanophasé en abondance sur la surface de chaque grain du régolite. Cette abondance procure des propriétés uniques au sol lunaire qui font de lui un matériau idéal pour le traitement aux micro-ondes [35]. Les expériences faites par Taylor et al sur un échantillon de sol lunaire provenant de la mission *Apollo 17*, en utilisant un four à micro-onde ordinaire de 2.45 gigahertz, ont montré qu'en seulement quelques minutes, une phase liquide s'est formée aux bordures de chaque

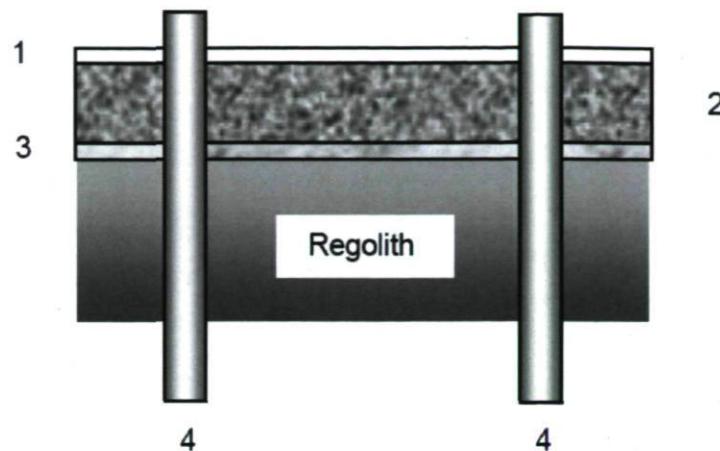


Figure 2.6 – Schéma illustrant la technique proposée par Wilson et al : revêtement d'hydrogène pulvérisé par plasma (1) déposé sur une couche faite de mélange d'époxy et de régolite lunaire (2), la couche (3) est du régolite comprimé, les piliers (4) soutiennent la structure du miroir [35].

grain (voir Figure 2.7 et Figure 2.8). En refroidissant, cette phase liquide donne lieu à un matériau solide et vitreux qui colle les grains pour former une masse compacte. Découlant de ce principe, le groupe a proposé l'idée d'une machine qui peut être utilisée pour paver des surfaces appréciables du sol lunaire (voir Figure 2.9).

2.4 Les météorites

On utilise le terme météoroïde pour désigner tout objet solide se déplaçant dans le système solaire et dont les diamètres sont inférieurs à ceux d'une petite planète. Les micrométéoroïdes sont de minuscules météoroïdes, avec des diamètres inférieurs à 1 mm. Les météoroïdes et micrométéoroïdes peuvent devenir problématiques quand ils survivent au passage à travers l'atmosphère et sont à même de heurter le sol, ils sont alors appelés météorites. Dans cette section, les conséquences que peuvent avoir ces météorites sur le miroir liquide lunaire seront analysées et une solution pour minimiser leur effet sera proposée.

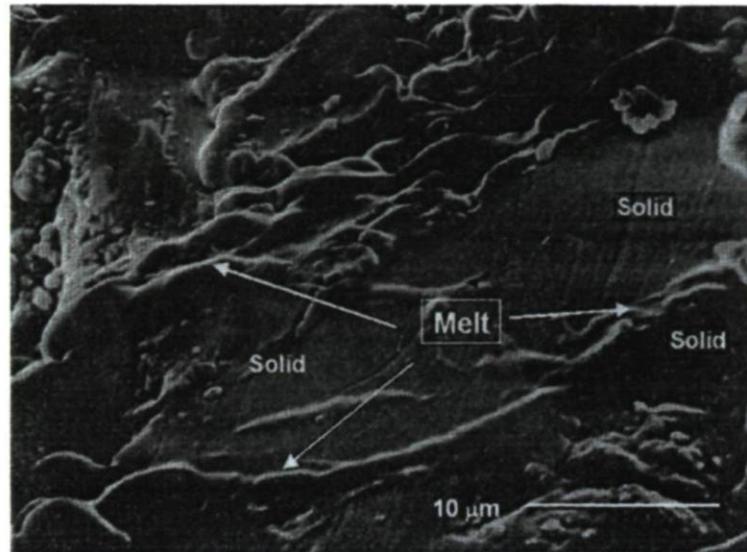


Figure 2.7 – Image au microscope électronique à balayage d'un échantillon du sol lunaire après traitement avec une radiation micro-ondes de 2.45 GHz. Notez la présence, le long des interfaces entre les grains, d'une phase liquide qui s'est solidifiée [36].

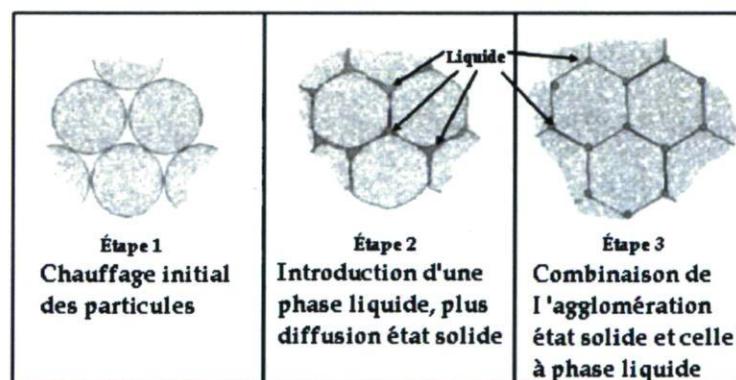


Figure 2.8 – Diagramme représentant les étapes du procédé d'agglomération par micro-ondes [36].

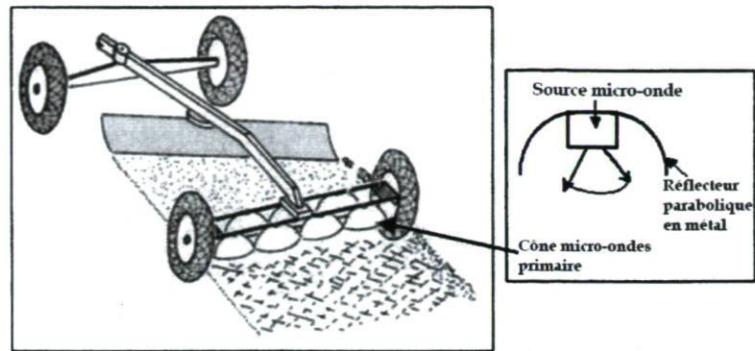


Figure 2.9 – Véhicule avec deux ensembles de magnétrons qui peuvent être ajustés à diverses fréquences et puissances pour agglomérer efficacement le sol lunaire [36].

2.4.1 Vitesses des météoroïdes et taux d'impact

L'espace interplanétaire est rempli de météoroïdes avec des masses de plus de 10^{-12} g avec une concentration moyenne de $2 \times 10^{-3} \text{ km}^{-3}$ à 1 UA [37]. À l'inverse de la terre dont l'atmosphère fait office de bouclier efficace contre la plupart de ces météoroïdes, la Lune, avec son atmosphère ténue est vulnérable à ces objets. Ainsi, des mesures directes des impacts de météoroïdes ont été obtenues par la mission *Lunar Orbiter* qui suggèrent un taux de 0.16 perforations/ m^2 par jour [38] et une vitesse allant de 13 à 18 km/s [39].

La mesure du flux de météoroïdes fait à la surface de la Lune a montré qu'une contribution significative à ce flux vient des petites particules (diamètre $< 1 \mu\text{m}$) voyageant du soleil en direction de la Lune alors qu'une moindre contribution provient des grosses particules (diamètre $> 1 \mu\text{m}$) arrivant de la direction de déplacement de la terre sur son orbite autour du soleil [40]. Subséquemment, le côté de la Lune qui fait face à cette direction sera exposé à de plus gros et plus nocifs météoroïdes [38]. Des observations ainsi que des mesures ont été effectuées pour estimer le flux de météorites s'écrasant sur la surface de la Lune (voir le graphe de la figure 2.10). Elles montrent que les petites particules s'écrasent sur le sol lunaire avec une plus grande fréquence que les grosses particules. À partir de ce graphe nous avons calculé la fréquence à laquelle un miroir d'un diamètre donné est touché par une météorite de dimensions pouvant occasionnées des dégâts non négligeables (voir tableau 2.4).

2.4.2 Les risques liés aux météoroïdes

Dans le projet de l'observatoire permanent sur la Lune, il est prévu de déployer un miroir liquide d'au moins 20 mètre de diamètre sur le sol lunaire. Dans ce cas, il faut s'attendre à ce

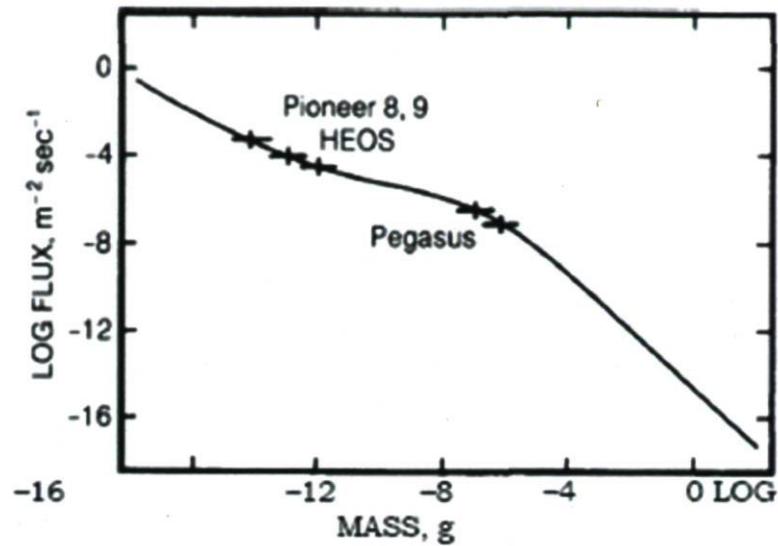


Figure 2.10 – Le flux de micrométéoroïdes de masse $\sim 10^{-17}$ à $10^2 g$ à 1 U.A., selon : les estimations obtenues des analyses effectuées sur la roche lunaire, les mesures directes in situ par les différents engins spatiaux (Pioneer, HEOS et Pegasus) ainsi que divers observations depuis la terre [38][41]

que le miroir soit atteint une à deux fois par jour par un météoroïde de masse de 10^{-6} g. Ce dernier est capable de provoquer un cratère de $500 \mu m$ dans un revêtement dur (voir Figure 2.11). La probabilité qu'un tel météoroïde puisse atteindre un astronaute sur la surface lunaire est très faible, environ une chance sur 10^6 à 10^8 pour un an d'exposition cumulé. Le risque le plus important est, par conséquent, encouru par les grandes structures stratégiques, les habitats, les installations de soutien de base et les instruments de recherche, qui sont prévus pour rester de longues années sur le sol lunaire [17].

Une relation empirique a été dérivée à partir des mesures en laboratoire, donnant le diamètre (D_c) du cratère obtenu après l'impact en fonction du diamètre (D_p) du projectile et de sa vitesse (V) :

$$D_c = D_p(0,38(V[Km/s] + 0,2)) \quad (2.1)$$

Dépendamment de l'épaisseur de la cible (T) et du diamètre du projectile incident (D_p), on obtient différents scénarios possibles après la collision. Voir schéma de la Figure 2.12 (D_h représente le diamètre du trou).

- Dans le cas d'une cible très massive, on obtient après l'impacte un cratère standard avec un diamètre (D_c) et une profondeur P .
- Dans le cas d'une cible d'épaisseur finie, le projectile arrivera à traverser la cible donnant lieu à un trou d'un diamètre D_h :

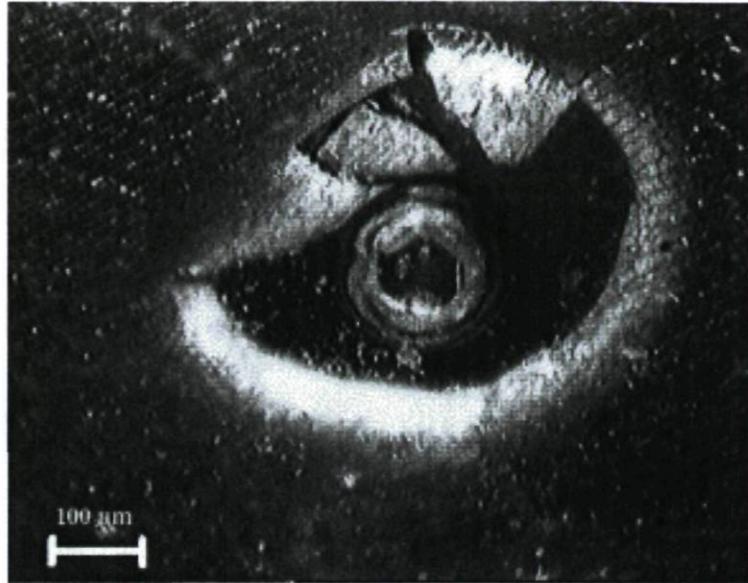


Figure 2.11 – Micro cratère laissé par l’impact d’un météoroïde sur le revêtement isolant multicouche du panneau solaire du télescope spatial Hubble. Le diamètre externe du cratère est de $500\ \mu\text{m}$.

Pénétration marginale $D_h < D_p$

Pénétration totale $D_h > D_p$ et D_c

- Dans le cas d’une cible de très faible épaisseur tel que $D_p/T > 50$, $D_h = D_p$, le diamètre du trou devient indépendant de la vitesse d’impact.

2.4.2.1 Les risques pour le miroir

Les météorites sont un risque certain pour le miroir que ce soit pendant la phase de métallisation ou durant ses opérations de travail normales.

2.4.2.1.1 Durant la phase de métallisation

L’impacte d’un météorite sur le miroir peut conduire à la contamination de la surface du liquide. Les effets de la contamination dépendront de la nature des impuretés restées à la surface après l’impacte. Cela est lié à la nature des matériaux qui compose le météorite, principalement de la présence ou non d’éléments hydrophobes. En général, la contamination de la surface du liquide peut affecter la qualité du revêtement métallique produit en altérant la densité de nucléation.

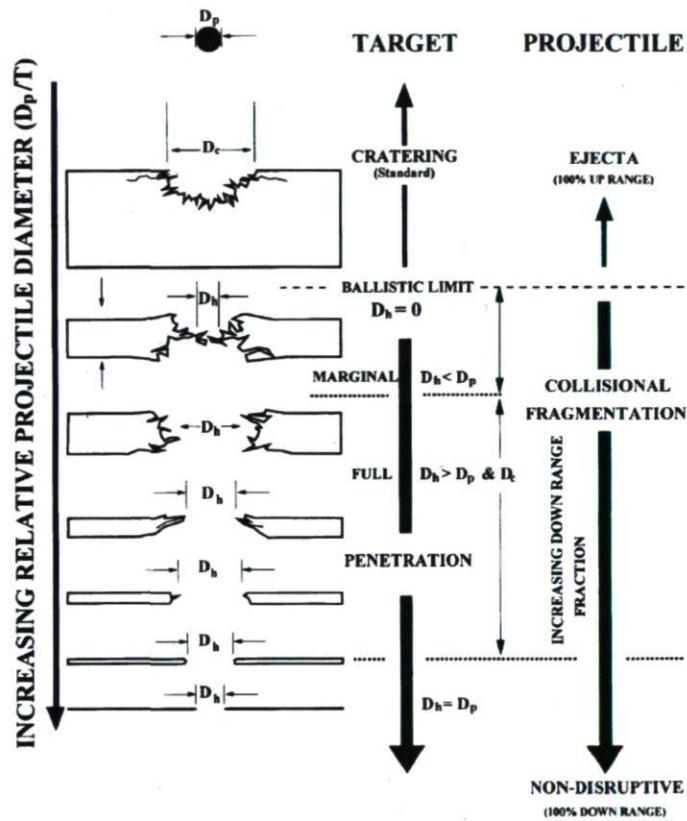


Figure 2.12 – Schéma illustrant les différents résultats possibles après la collision dépendamment de l'épaisseur de la cible et du diamètre du projectile [43].

D'autre part, l'impact d'un météorite peut dégager une quantité de chaleur qui peut faire augmenter la température du liquide localement. Cependant, nos calculs montrent une élévation de température de $\sim 50-70$ K pour un météorite de 10^{-6} g ce qui sera négligeable sur le liquide ionique.

2.4.2.1.2 Pendant l'activité normale du miroir

Pendant le fonctionnement normal du miroir, un météorite qui atteindra ce dernier pourra occasionner une perforation du film métallique réfléchissant diminuant ainsi localement la qualité de la surface du film. De plus, l'impact peut générer des vibrations qui se propageront à travers tout le miroir causant des fissurations plus ou moins importantes dépendamment de l'importance de ces vibrations. Une autre possibilité à envisager est que le météorite puisse perforer la contenant du miroir amenant le liquide à se déverser sur le sol lunaire. Dans ce cas, les tensions de surface du liquide ionique peuvent par capillarité maintenir le liquide dans le contenant si le diamètre du trou est suffisamment faible.

2.4.3 Solution

On peut réduire considérablement la fréquence des météorites atteignant le miroir en disposant autour de ce dernier un panneau cylindrique de hauteur adéquate et d'une épaisseur de quelques millimètres (voir Figure 2.13). En effet, une épaisseur de 2 à 3 mm d'un alliage dur est une protection relativement efficace contre les dommages causés par des micrométéorites ayant des masses dans les milligrammes [17]. Si on choisit pour le panneau de protection une hauteur égale au diamètre du miroir, la fréquence d'impact sera divisée par huit. On peut voir en comparant les Tableaux 2.4 et 2.5 que la présence du panneau multiplie la durée entre deux impacts par huit. À titre indicatif, dans le cas où le matériau utilisé est l'aluminium, un panneau de 1 mm d'épaisseur nécessiterait d'utiliser 3,4 tonnes de ce métal pour protéger un miroir de 20 m de diamètre.

Les risques que font peser les météorites sur le miroir sont réels. Mais il est encore difficile d'évaluer avec précision ces risques, vu le niveau de connaissances actuelles sur l'environnement lunaire particulièrement dans la région polaire où on envisage d'installer le miroir.

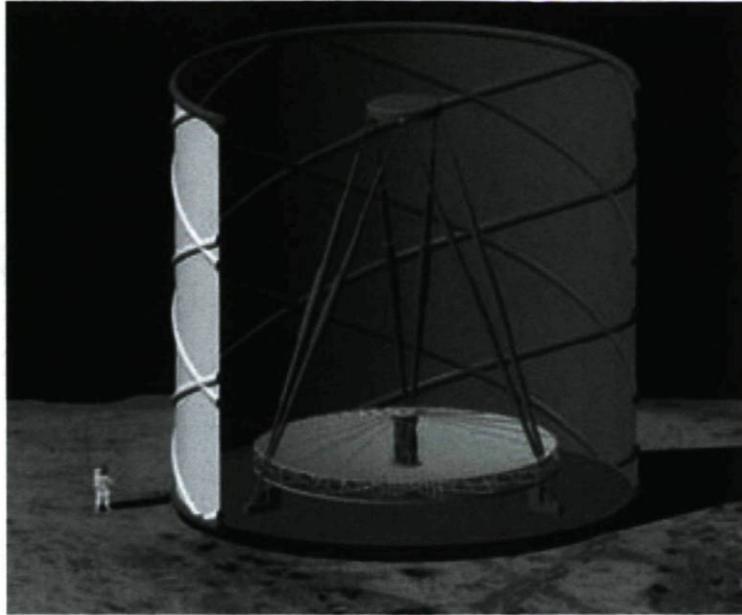


Figure 2.13 – Schéma représentant un miroir avec une protection par un panneau cylindrique [29].

2.5 Les radiations ionisantes

2.5.1 Les types de rayons ionisants

L'espace entourant la Lune contient plusieurs types de radiations ionisantes (voir Tableau 2.6). Ces dernières proviennent principalement de deux sources :

- le soleil ;
- notre galaxie.

Les radiations ionisantes sont principalement constituées d'électrons, de protons et de quelques noyaux lourds [17].

2.5.1.1 Les radiations ionisantes issues du soleil

Le soleil émet deux types de rayonnement ionisant vers la Lune. Le premier type est constitué par les grands flux de particules de vents solaires à faible énergie. Ces derniers ont une énergie tellement faible qu'ils ne peuvent interagir qu'avec la couche la plus externe de la

surface. Toutefois, l'interaction des particules de vent solaire peut être plus profonde, comme quand des flux intenses sont émis lors d'éruption solaire. Dans ce cas, les particules entrent en collision avec les objets sur la surface lunaire et s'arrêtent, par perte d'énergie d'ionisation, après quelques centimètres d'épaisseur traversés. Le deuxième type de rayonnement ionisant est constitué des noyaux lourds du rayonnement cosmique solaire. Ce type de rayonnement peut causer des dommages sérieux aux surfaces qui subissent ces radiations [44][45].

Des émissions de particules solaires de grandes ampleurs peuvent se produire chaque décennie, entraînant des risques d'irradiation très sérieux pour les humains et les équipements présents sur la surface de la Lune. Notons toutefois que puisqu'on projette d'installer le miroir dans la région polaire et que les rayons solaires ont une direction oblique très prononcée sur cette région, il est possible que l'effet soit négligeable sur le miroir, notamment si ce dernier est installé dans un cratère.

2.5.1.2 Les radiations ionisantes issues de notre galaxie

Des rayonnements galactiques de grande énergie, appelés rayons cosmiques galactiques (*RCG*) viennent de notre galaxie. Toutefois, le flux de ces rayons est faible comparé au flux des particules de vent solaire. De plus, le champ magnétique porté par le vent solaire lors de son expansion depuis le soleil, fait en sorte que les particules du *RCG* perdent leur énergie lors de leur pénétration dans le système solaire. Nonobstant, les dommages causés par ces radiations sont si intenses qu'on peut voir, dans les échantillons récupérés lors des missions d'explorations de la Lune, une grande densité de traces occasionnées par les trajectoires des particules lors de leur interaction avec la matière lunaire [44] [45]. Notons enfin que les particules du *RCG* peuvent aussi causer des problèmes dans les composants électroniques sensibles [46].

2.5.2 Effet sur le miroir

Les rayonnements ionisants présents dans l'environnement lunaire peuvent interagir avec tout objet se trouvant sur le sol lunaire. L'effet, dépendamment du type du rayonnement en question, peut aller de la couche la plus externe de la surface de l'objet jusqu'à une profondeur de 10 cm et plus. Dans le cas du miroir liquide, les rayons ionisants peuvent interagir avec le film métallique et le liquide ionique se trouvant en dessous. Si le miroir est installé dans un cratère au pôle, il sera plus exposé aux *RCG*. Ces derniers peuvent altérer la qualité optique du film métallique. Par contre, leur effet sur les liquides ioniques n'est pas connu. C'est pourquoi des expériences doivent être entreprises pour vérifier si le liquide reste stable et ne se dissocie

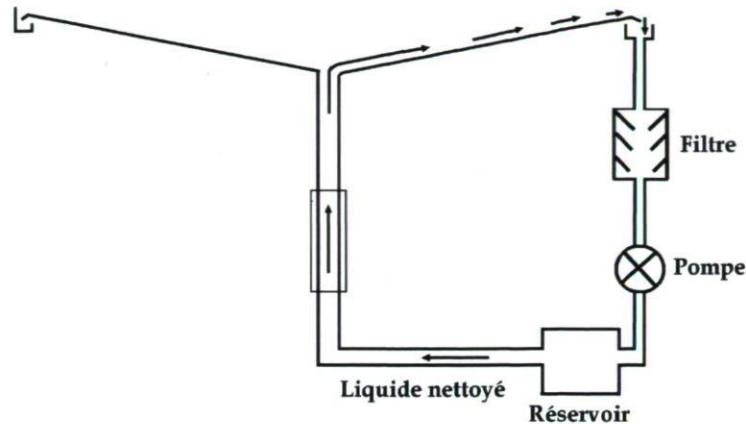


Figure 2.14 – Schéma montrant le miroir et les éléments servant au nettoyage du liquide.

pas pendant une exposition prolongée à ces rayonnements. Notons toutefois que des analyses par spectroscopie de photoélectron à rayon X (*X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)*) ont été menées sur le même liquide ionique que j'utilise dans mes expériences à savoir *ECOENG 212* avec une source AlK_{α} d'énergie $h\nu = 1486.6 eV$. Le liquide restait très stable durant l'exposition à ce rayonnement [47] [48] [49].

2.6 Procédure de nettoyage du miroir

Lors du fonctionnement du miroir, il se peut qu'on ait besoin de remplacer le film métallique qui forme le réflecteur et cela pour les raisons suivantes :

- la qualité de surface du film réfléchissant a été altérée par la présence excessive de poussière ;
- ses caractéristiques physicochimiques modifiées sous les effets des radiations ionisantes ;
- ou pour d'autres raisons.

Dans ce cas, la première étape consistera à défaire l'ancien film et nettoyer le miroir complètement, avant de lancer une nouvelle opération de métallisation pour former un nouveau réflecteur. À cette fin, je propose un procédé de nettoyage très simple qui ne requiert pas l'utilisation de mécanismes compliqués.

Le principe de la méthode est d'employer une partie de notre liquide ionique pour nettoyer le miroir. Ce dernier, dépendamment de son régime de fonctionnement, tourne avec deux vitesses de rotations. Lors du régime normal de fonctionnement, le miroir tourne à une vitesse ω_1 . Lorsqu'on passe au régime de nettoyage, la vitesse du miroir est augmentée

progressivement jusqu'à atteindre une vitesse supérieure ω_2 . En même temps que la vitesse augmente, du liquide ionique propre est injecté, à partir du réservoir, par un trou au milieu du miroir. La combinaison de ces deux actions provoquera le craquement et l'émiettement du film et le déplacement de ses morceaux du centre vers la périphérie du miroir pour aboutir finalement dans la gouttière qui entoure ce dernier (voir le schéma de la Figure 2.14). L'écoulement constant du liquide ionique propre du réservoir balayera la surface entière du miroir aussi bien que la gouttière qui est conçue et installée (inclinée) de manière à collecter tout ce qui provient du miroir et l'acheminer vers le filtre. À la sortie du filtre, le liquide propre est entraîné via la pompe vers le réservoir. Ce cycle est répété jusqu'à ce que la surface soit complètement propre. À ce moment-là, le pompage du liquide est interrompu et le miroir retourne à la vitesse d'opération normale ω_1 . Quand la vitesse est suffisamment stable, une quantité adéquate de liquide propre est injectée pour former la couche liquide du miroir puis l'opération de métallisation est lancée.

La procédure décrite plus haut se répétera à chaque fois qu'il est nécessaire de nettoyer le miroir. Le mécanisme de nettoyage ne devra pas nécessiter plus d'entretien que ce qui est requis pour le miroir lui-même. La fréquence de remplacement du filtre quant à elle dépendra de la fréquence du nettoyage et de la technologie utilisée pour le filtrage.

2.7 Conclusion

La Lune procure beaucoup d'avantages comme site pour installer un télescope à miroir liquide infrarouge. Toutefois, certaines composantes de l'environnement lunaire comme la poussière, les météorites et les rayonnements ionisants peuvent potentiellement nuire au projet.

Des solutions ont été proposées pour minimiser l'impact de la poussière sur le miroir et moindrement celle des météorites. Cependant, l'efficacité de ces solutions reste à évaluer, particulièrement pour le cas d'un télescope de grande dimension comme il est projeté de déployer sur le sol lunaire.

Le degré de nuisance des rayonnements ionisants sur le liquide ionique ne sont pas connues. Cependant, si le miroir est placé, comme projeté, dans un cratère au pôle, il sera à l'abri des radiations ionisantes issues du soleil. Pour celles issues de notre galaxie, un blindage de quelques g/cm^2 est généralement suffisant pour éliminer la plupart de ces noyaux lourds hautement ionisants [17]. Il faudrait, toutefois, étudier la possibilité d'installer un toit de protection sur le télescope, si jamais ces rayons sont problématiques.

Tableau 2.4 – Diamètre du cratère et période d'impact en fonction de la masse de la particule (météorite) et du diamètre du miroir. Le flux a été déterminé à partir du graphique de la Figure 2.10. Le diamètre de la particule a été calculé à partir d'un article de Vanzani et al [42]. Le diamètre du cratère a été déduit de l'équation 2.1 sur la base d'une vitesse de la météorite de $15Km/s$.

Masse de la Particule	$10^{-6} g$	$10^{-4} g$	$10^{-2} g$
Flux	$10^{-7} m^{-2} s^{-1}$	$10^{-9} m^{-2} s^{-1}$	$10^{-12} m^{-2} s^{-1}$
Diamètre de la particule	$90 \mu m$	$414 \mu m$	$1922 \mu m$
Diamètre du cratère	$526 \mu m$	$2443 \mu m$	$11340 \mu m$
	Diamètre du miroir	Diamètre du miroir	Diamètre du miroir
	Période d'impact	Période d'impact	Période d'impact
1 m	147,3 jours	1 m	40,37 ans
20 m	8,840 heures	20 m	36,83 jours
100 m	21,22 minutes	100 m	35,37 heures
200 m	5,305 minutes	200 m	8,841 heures
		1 m	40 370 ans
		20 m	100,9 ans
		100 m	4,037 ans
		200 m	1,009 an

Tableau 2.5 – Similaire au Tableau 2.4 mais avec un panneau de protection tel qu'illustré en Figure 2.13.

Masse de la Particule	$10^{-6} g$	$10^{-4} g$	$10^{-2} g$
Flux	$10^{-7} m^{-2} s^{-1}$	$10^{-9} m^{-2} s^{-1}$	$10^{-12} m^{-2} s^{-1}$
Diamètre de la particule	90 μm	414 μm	1922 μm
Diamètre du cratère	526 μm	2443 μm	11340 μm
	Diamètre du miroir	Diamètre du miroir	Diamètre du miroir
	Période d'impact	Période d'impact	Période d'impact
	1 m	1 m	1 m
	20 m	20 m	20 m
	100 m	100 m	100 m
	200 m	200 m	200 m
	3,228 ans	322,9 ans	322960 ans
	2,946 jours	294,64 jours	807,2 ans
	2,829 heures	11,79 jours	32,29 ans
	42,44 minutes	2,947 jours	8,072 ans

Tableau 2.6 – Sommaire des trois principaux types de rayonnement dans l'environnement lunaire [17].

Type	Vent solaire	Rayons cosmiques solaires	Rayons cosmiques galactiques
Énergies des noyaux	$\sim 0,3 - 3 \text{ KeV}/u$	$\sim 1 > 100 \text{ MeV}/u$	$\sim 0,1 > 10 \text{ GeV}/u$
Énergies des électrons	$\sim 1 - 100 \text{ eV}$	$< 0,1 \text{ à } 1 \text{ MeV}$	$\sim 0,1 \text{ à } > 10 \text{ GeV}/u$
Flux ($\text{protons}/\text{cm}^2 \text{sec}$)	$\sim 3 \times 10^8$	$0 - 10^6$	$2 - 4$
rapports de particules			
<i>electron/proton</i>	~ 1	~ 1	$\sim 0,02$
<i>proton/alpha</i>	~ 22	~ 60	~ 7
$L(3 \leq Z \leq 5)/\alpha$	<i>n.d.</i>	$< 0,0001$	$\sim 0,015$
$M(6 \leq Z \leq 9)/\alpha$	$\sim 0,03$	$\sim 0,03$	$\sim 0,06$
$LH(10 \leq Z \leq 14)/\alpha$	$\sim 0,005$	$\sim 0,009$	$\sim 0,014$
$MH(15 \leq Z \leq 19)/\alpha$	$\sim 0,0005$	$\sim 0,0006$	$\sim 0,002$
$VH(20 \leq Z \leq 29)/\alpha$	$\sim 0,0012$	$\sim 0,0014$	$\sim 0,004$
$VVH(30 \leq Z)/\alpha$	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	$\sim 3 \times 10^{-6}$
profondeurs de pénétration lunaires			
protons et alphas	$< \text{micromètres}$	centimètres	mètres
noyaux lourds	$< \text{micromètres}$	millimètres	centimètres

Chapitre 3

Condensation, nucléation et croissance des films minces obtenus par le procédé d'évaporation thermique sous vide.

3.1 Évaporation thermique sous vide avec source résistive

3.1.1 Principe de la méthode

L'évaporation thermique sous vide est une technique très utilisée pour réaliser les miroirs des télescopes. Elle consiste à chauffer un métal sous vide jusqu'à ce que la pression de vapeur de ce dernier atteigne une valeur adéquate (une pression de vapeur de 10^{-2} Torr est une valeur typique pour obtenir des vitesses de dépositions utiles [12]). La vapeur du métal obtenue forme alors un film mince en se condensant sur la surface du substrat qu'on désire métalliser. La température nécessaire pour l'évaporation est fournie par la source d'évaporation. Celle-ci a aussi pour rôle le maintien de la charge du métal à des températures suffisamment hautes pour obtenir la pression de vapeur désirée [9]. La chaleur d'évaporation est obtenue dans ce cas par effet Joule par le passage d'un fort courant à travers la source. Les travaux de E.Honig [50] (voir tableau 3.1) donnent la température qu'il faut atteindre pour obtenir la pression de vapeur voulue. À noter que le dernier élément du tableau est couramment utilisé dans la fabrication de sources.

Tableau 3.1 – Pression de vapeur en fonction de la température pour quelques métaux communs[50]

symbole	métal	température en (K) pour atteindre pression de vapeur			
		10^{-8} Torr	10^{-6} Torr	10^{-4} Torr	10^{-2} Torr
Al	Aluminium	958	1085	1245	1490
Ag	Argent	847	958	1105	1300
Au	Or	1080	1220	1405	1670
Ti	Titane	1335	1500	1715	2010
W	Tungstène	2390	2680	3030	3500

3.1.2 Qualité du vide

Les atomes qui s'échappent de la vapeur du métal devraient parcourir une distance X avant d'arriver au substrat. Ils subissent au cours de leur trajet un certain nombre de collisions avec les molécules du gaz résiduel de la chambre à vide. Ces collisions auront pour effet de modifier la vitesse et la direction des atomes du métal. Plus le nombre de collisions est grand, plus faible est la probabilité d'avoir un film homogène sur le substrat. Le pourcentage de particules du métal, Ψ , qui arrive au substrat sans subir de collisions est donné par [8] :

$$\Psi = 100 \exp\left(-\frac{X(cm)P(Torr)}{5 \times 10^{-3}}\right) \quad (3.1)$$

Afin que ce pourcentage soit grand, pour une distance raisonnable entre le substrat et la source, il faut que la pression dans la chambre à vide soit faible. Pour une distance entre la source et le substrat de 25 cm, 95% des atomes arriveront sans subir de collisions avec le substrat, si la pression dans la chambre à vide est de 10^{-5} Torr. Mais ce critère n'est pas suffisant. En effet, la théorie cinétique des gaz nous apprend que pour un vide aussi bon que 8×10^{-7} Torr, la surface subit un bombardement des molécules du gaz résiduel avec un taux de 10^{14} - 10^{15} molécules $cm^{-2} s^{-1}$. Ce taux suffit pour couvrir la surface par une monocouche en 1s [51].

Le gaz résiduel dans la chambre à vide contient les éléments qui proviennent de l'atmosphère comme le N_2 , O_2 , vapeur d'eau etc. ; il contient aussi des composants résultants du dégazage des surfaces du système à vide [12], ainsi que des hydrocarbures issus du reflux d'huile de la pompe à diffusion [52]. La contamination du film par les molécules du gaz résiduel dans la chambre à vide pendant le dépôt aura donc des effets importants sur la qualité des films produits. Ainsi, des différences de structures importantes ont été observées sur la

surface d'un film d'étain ayant un taux de contamination en oxygène de 9% [53]. Suivant la nature du gaz résiduel présent dans la chambre à vide lors du dépôt, des effets sur la structure des films produits ont été observés [54][55][56].

En conclusion, pour s'assurer de minimiser la contamination du film lors du dépôt, un vide au minimum aussi bon que 10^{-7} Torr est requis [12].

3.1.3 Le phénomène d'évaporation

Les premières tentatives pour interpréter le phénomène d'évaporation sont attribuées à Hertz et Knudsen dont les travaux ont abouti à la formulation de l'équation Hertz-Knudsen. Langmuir a par la suite démontré que cette équation était valide pour le cas de l'évaporation à partir d'une surface solide [9]. Cette équation stipule que le taux d'atomes par unité de surface Φ qui passent de la phase condensée à la phase gazeuse est donné par [12] :

$$\Phi = \alpha (2\pi m k_B T)^{-\frac{1}{2}} (p^* - p) \quad (3.2)$$

où,

α est le coefficient d'évaporation qui prend des valeurs entre 0 et 1 [57],

m est la masse molaire de l'élément évaporé,

k_B est la constante de Boltzmann,

p^* est la pression de vapeur de l'élément à la température T et

p est la pression dans la chambre à vide.

Le taux en masse évaporée par unité de surface est donnée par :

$$\Gamma = \alpha \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{1}{2}} (p^* - p) \quad (3.3)$$

Pour les métaux à une pression de vapeur de 10^{-2} Torr, ce taux est de l'ordre de 10^{-4} g cm^{-2} s^{-1} [58].

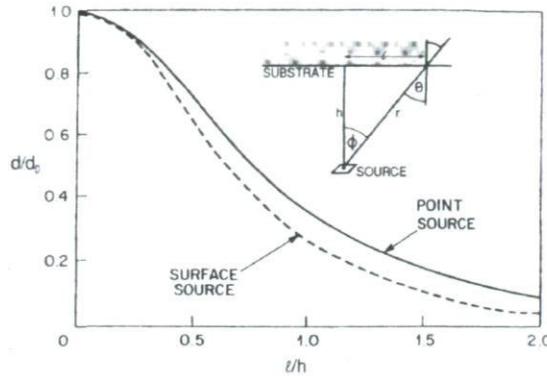


Figure 3.1 – Uniformité de l'épaisseur du film pour le cas d'une source surfacique ou ponctuelle[57]

3.1.4 Problème de l'uniformité d'épaisseur

L'émission des atomes ne se fait pas uniformément dans toutes les directions, mais suit la loi du cosinus de Knudsen qui veut que le taux le plus élevé d'évaporation se fasse à la normale à la surface [9]. Le film résultant de la condensation de ces atomes sur un substrat plan se trouvant à une distance r d'un élément de surface dA (voir Fig.3.1), aura une distribution de masse par unité de surface de la forme [12] :

$$\frac{dm}{dA} = \frac{m}{\pi r^2} \cos \phi \cos \theta \quad (3.4)$$

Si la source est ponctuelle, la distribution aura la forme :

$$\frac{dm}{dA} = \frac{m}{\pi r^2} \cos \theta \quad (3.5)$$

La croissance du film se fait préférentiellement dans la direction du flux de vapeur [59] et donc en fonction de l'angle d'incidence de la vapeur avec la surface. Ainsi, l'uniformité du film dépend de facteurs géométriques comme la position de la source par rapport au substrat, la forme de la surface du substrat et la distribution angulaire du flux de vapeur issu de la source [60]. D'autre part, l'influence de la forme de la source sur l'uniformité de l'épaisseur a été étudiée [61].

Différentes solutions ont été proposées pour maximiser l'uniformité de l'épaisseur. Des méthodes qui consistent à faire tourner le substrat autour d'un axe [59], ou sur deux axes [62],

ont été rapportées. Une rotation du substrat autour de la source selon le modèle planétaire (le substrat posé à une certaine distance à la verticale de la source, tourne autour d'un axe qui passe par son centre en même temps qu'il décrit un cercle autour d'un axe qui passe par le centre de la source) a donné une variation de l'épaisseur de moins de $\pm 0.5\%$ [63][64]. Une autre méthode consiste à mettre le substrat en rotation autour d'un axe passant par son centre et celui de la source, un masque ayant une forme appropriée est placé entre les deux et décrit lui aussi un mouvement de rotation autour d'un axe parallèle au premier axe mais décalé d'une certaine distance. Avec ce dispositif une différence d'épaisseur de 0.1% sur un diamètre de substrat de 20 cm a été atteinte [65].

Assurer l'uniformité de l'épaisseur est important car l'indice de réfraction du film mince dépend de son épaisseur [11]. La variation d'épaisseur tolérée pour les films réfléchissants dans les miroirs des télescopes astronomiques est de 5% sur toute la surface du miroir [66][67].

3.1.5 Les sources d'évaporation

Un large éventail de sources résistives est disponible. Celles-ci peuvent être faites de feuilles de tantale, de tungstène ou de molybdène en des formes variées [68]. Il existe aussi des sources en filament de tungstène. Elles sont très utilisées pour évaporer des éléments comme le *Al*, *Cu*, *Au* ect...[69]. Toutefois le métal en fusion dans la source peut diminuer sa résistance électrique ; c'est pourquoi des sources avec un dépôt protecteur de Al_2O_3 sont proposées [9].

Mis à part les sources en filament de tungstène, la plupart des sources ont été conçues pour évaporer les métaux vers le haut. Cependant il existe des sources en boite en tantale développées spécialement pour évaporer le SiO [8]. Ce type de sources existe aussi dans des configurations qui permettent une évaporation vers le bas. J'ai utilisé ces dernières avec succès pour évaporer l'argent, encouragé par le fait que l'argent en fusion ne mouille pas le tantale [68]. À ma connaissance personne n'a utilisé ce type de sources pour évaporer un métal.

Enfin, il est à noter que les matériaux constituant la source peuvent causer la contamination du film. Dans une étude, O. S. Heavens rapporte jusqu'à 10% de tantale sur un film d'argent produit en utilisant une source d'évaporation en tantale [70].

3.2 Condensation, nucléation et croissance des films minces

3.2.1 Phénomène de condensation

La préparation de films minces par évaporation se fait par un transfert du métal de la phase vapeur vers la phase condensée. Ce changement n'est possible que si la pression partielle du métal, en phase vapeur à cette température, est égale ou supérieure à sa pression de vapeur dans la phase condensée [9]. Toutefois, ceci n'est vrai que si la condensation a lieu sur un substrat fait des mêmes atomes que ceux qui forment la vapeur, ou qu'elle se produit sur une portion du film déjà formé. Ceci n'est donc pas vrai lors des premiers moments de la formation d'un film fait d'un matériau différent de celui du substrat. Dans ce cas, une phase préliminaire doit être considérée qui est la phase adsorbée. Pendant cette phase, les atomes de la vapeur sont adsorbés sur la surface, mais n'ont pas encore eu le temps de se combiner avec les autres atomes pour former le film.

3.2.2 Interaction de l'atome du métal avec la surface du substrat

La première étape dans le phénomène de condensation est donc l'interaction de l'atome de la vapeur avec la surface du substrat. Lorsque l'atome arrive suffisamment proche de la surface à une distance $\sim r_p$ (voir Fig.3.2), les forces d'attractions de type *Van der Waals* vont le maintenir dans un puit de potentiel E_p . Cette liaison est dite physisorption ; c'est une liaison faible et l'atome a toujours la possibilité de diffuser sur la surface, voir même ré-évaporer s'il acquiert suffisamment d'énergie (agitation thermique par exemple). Dépendamment de la nature de l'atome et la surface [51], et sous réserve qu'il a suffisamment d'énergie pour surmonter s'il y a lieu l'énergie d'activation E_a , l'atome peut se lier par une liaison chimique covalente ou ionique en échangeant un ou plusieurs électrons avec la surface [71]. Ce processus est dit chimisorption ; l'atome est maintenu alors dans un puit d'énergie plus profond E_c . Sa liaison avec la surface devient forte et sa distance à elle devient plus faible. Il perd certains degrés de liberté de mouvement [51] et peut s'adsorber de façon permanente sur la surface. Enfin un troisième cas de figure peut arriver dans l'interaction de l'atome avec la surface, c'est le cas de la réflexion de ce dernier après l'impact sur la surface [9] ; cependant ce cas reste moins fréquent que les deux premiers [72].

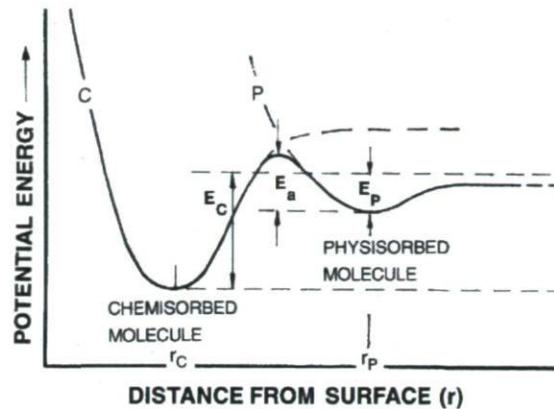


Figure 3.2 – Variation de l'énergie potentielle d'un atome en interaction avec une surface[57]

3.2.3 L'état permanent d'adsorption

Si l'atome ne trouve pas un site permanent il va ré-évaporer de la surface. La durée moyenne sur la surface pour un atome adsorbé avant sa ré-évaporation est donné par :

$$\tau = \frac{1}{\gamma} \exp\left(\frac{\Delta G_{des}}{K_B T}\right) \quad (3.6)$$

où,

γ est la fréquence à laquelle l'atome adsorbé essaie de désorber de la surface ; c'est simplement la fréquence de vibration de l'atome adsorbé $\sim 10^{13} \text{ Hz}$ [73],

ΔG_{des} est l'énergie d'activation de la désorption. Cette énergie dépend de la nature de l'atome adsorbé et de la surface ; à titre indicatif elle est de 147 kcal/mole pour un atome d'oxygène adsorbé sur une surface en tungstène, et de 74 kcal/mole pour un atome d'hydrogène adsorbé sur la même surface [74].

Lorsque les atomes de vapeur adsorbés atteignent une certaine densité de population sur le substrat, un état permanent est obtenu en l'absence de nucléation, dans lequel le flux d'atomes ré-évaporés de la surface égale celui des atomes incidents. La densité de recouvrement de dépôt est donnée par :

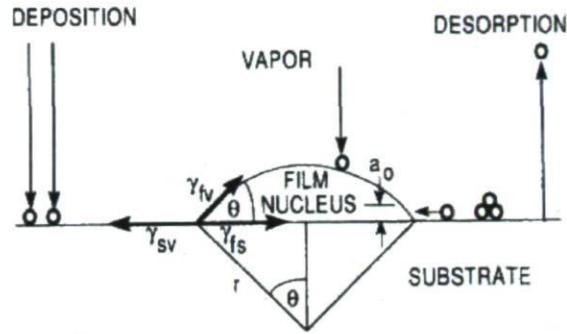


Figure 3.3 – Formation d'un agrégat sur un substrat[57]

$$\delta = \frac{R}{\gamma} \exp\left(\frac{\Delta G_{des}}{K_B T}\right) \quad (3.7)$$

où,

R est la vitesse de déposition en atomes $cm^{-2}S^{-1}$,

δ est la densité de surface du dépôt en $atome \cdot cm^{-2}$.

Cet état ne peut être maintenu que si le flux de déposition reste constant. À l'arrêt de la déposition $R \rightarrow 0$ on a $\delta \rightarrow 0$, et donc pas de condensation permanente sur le substrat.

3.2.4 Théorie de nucléation

Les atomes incidents arrivant à la surface ont une certaine mobilité sur celle-ci. Lorsque la vitesse de dépôt est suffisamment grande, la probabilité qu'ils entrent en interaction les uns avec les autres n'est plus négligeable. Il en résultera la formation d'agrégats qui sont plus stables sur la surface que les atomes seuls [9]. Néanmoins, le très grand ratio de surface de ces agrégats par rapport à leur volume tend à augmenter leur énergie de surface et donc diminuer leur stabilité, allant jusqu'à leur dissociation. Selon la théorie de nucléation, *il existe une taille critique que l'agrégat doit atteindre, afin de dépasser la résistance à la nucléation associée à l'énergie de surface* [75].

3.2.5 Conditions critiques pour la nucléation

Pour obtenir ces conditions, nous allons examiner le cas d'un agrégat de rayon r formé sur la surface du substrat (voir Fig.3.3). Celui-ci aura un volume a_3r^3 , une interface de surface a_1r^2 avec la vapeur et une de a_2r^2 avec le substrat. Avec la croissance de l'agrégat, l'interface entre le substrat et la vapeur va diminuer puisqu'il sera recouvert par le film. Alors que l'interface entre le film et la vapeur, le film et le substrat et le volume de l'agrégat vont augmenter. Le changement d'énergie libre résultant de la création de cet agrégat est donc de :

$$\Delta G = a_3r^3\Delta G_V + a_1r^2\gamma_{fV} + a_2r^2\gamma_{fS} - a_2r^2\gamma_{SV} \quad (3.8)$$

où,

a_1, a_2 et a_3 sont des constantes qui dépendent de la forme géométrique de l'agrégat,

r est le rayon de l'agrégat,

γ_{fV} , γ_{fS} et γ_{SV} sont les tensions inter-faciales entre le film et la vapeur, le film et le substrat et le substrat et la vapeur respectivement (voir Fig.3.3),

ΔG_V est l'énergie libre de condensation donnée par [57] :

$$\Delta G_V = -\frac{K_B T}{V} \ln \frac{R}{R^*} \quad (3.9)$$

où,

V est le volume atomique de l'élément évaporé,

R^* est la vitesse d'évaporation de l'élément, taux avec le quel les atomes quittent la phase condensée vers la vapeur.

Pour avoir $\Delta G_V < 0$ (pour une transformation spontanée) il faut que $R > R^*$. Donc une première condition pour la nucléation serait une sursaturation de la vapeur [57]. Ainsi, il est rapporté qu'une sursaturation de 10^6 serait adéquate pour avoir un taux de nucléation appréciable, ceci dans le cas d'un dépôt d'argent sur une surface de verre [76].

Le rayon critique r^* qui donne un agrégat stable est celui qui vérifie :

$$\frac{d}{dr} \Delta G = 0 \quad (3.10)$$

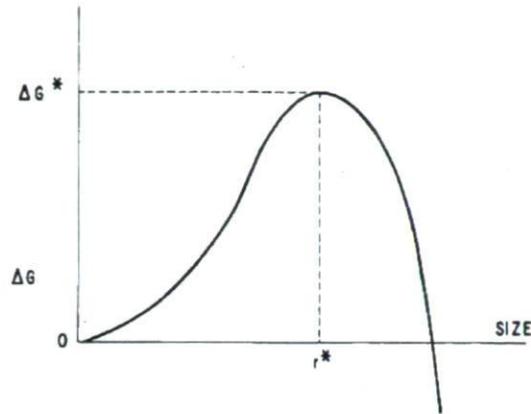


Figure 3.4 – Relation entre l'énergie libre de formation d'un agrégat et sa taille[9]

Soit pour :

$$r^* = -\frac{2(a_1\gamma_{fV} + a_2\gamma_{fS} - a_2\gamma_{SV})}{3a_3\Delta G_V}, \quad (3.11)$$

correspondant à une énergie libre de :

$$\Delta G^* = \frac{4(a_1\gamma_{fV} + a_2\gamma_{fS} - a_2\gamma_{SV})^3}{27a_3^2\Delta G_V} \quad (3.12)$$

3.2.6 La notion de barrière à la nucléation

La Fig.3.4 illustre le comportement du système agrégat/substrat. Lorsque $r < r^*$, l'évolution spontanée du système « celle qui va dans le sens de la diminution de l'énergie libre » tend à diminuer la taille de l'agrégat et donc sa désagrégation en atomes. Par contre, si l'agrégat arrive à atteindre la taille critique r^* , tout apport d'atome supplémentaire va diminuer l'énergie du système, lui assurant plus de stabilité. ΔG^* apparaît donc comme la barrière à la nucléation à franchir pour arriver à des agrégats stables sur le substrat. Elle a une forte influence sur la densité de population N^* d'agrégats stable sur la surface. Cette densité, dite aussi densité de nucléation, est donnée par :

$$N^* = \delta \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{K_B T}\right) \quad (3.13)$$

On a tout intérêt à ce que ΔG^* et r^* soient faibles, car dans ce cas on aura une grande densité d'agrégats (de petite taille) stables sur la surface. Plusieurs facteurs influent sur ΔG^* et r^* , il sera important de les connaître afin d'influencer la nucléation (voir section 3.2.8).

3.2.7 Influence de la barrière à la nucléation et de la diffusion sur la structure du film

La conséquence de l'existence d'une barrière de nucléation est que le film lors des premières étapes de sa formation sera constitué d'îlots [72]. La taille et le nombre de ces îlots est directement influencé par la barrière à la nucléation ΔG^* . En effet, si la barrière ΔG^* est faible, les îlots formés seront de faible taille, mais de densité de population élevée (voir équation 3.13). Leur grand nombre fera qu'il vont se joindre rapidement en grandissant « par l'apport d'atomes de la vapeur », pour former un film continu à une faible épaisseur. La granularité du film dans ce cas sera faible. Dans le cas où la barrière de nucléation ΔG^* est élevée, le film à ses débuts sera formé d'îlots de grandes tailles, mais avec une densité de population faible. Ces îlots grandiront en incorporant les atomes de la vapeur, mais vu leur faible nombre sur la surface du substrat, il ne se joindront qu'après que le film aura atteint une grande épaisseur. Pendant ce temps les îlots auront grandi autant latéralement que verticalement [77], si bien que le film résultant aura une forte granularité [72].

La diffusion de l'atome sur la surface a aussi des conséquences sur la structure du film, car si la barrière à la diffusion est grande, les agrégats se formeront exclusivement des atomes de la vapeur qui tombent directement sur leur surfaces, ce qui aurait comme conséquence leur croissance autant en hauteur qu'en largeur. Une croissance des agrégats largement par l'apport des atomes diffusés sur la surface aurait probablement favorisé une croissance des agrégats dans une direction parallèle à la surface du substrat et non normale [9], avec comme conséquence l'obtention d'un film de faible granularité .

3.2.8 Les facteurs influençant ΔG^* et r^*

3.2.8.1 Influence de la liaison entre l'atome et la surface sur la nucléation

L'habileté de l'atome à former des liaisons avec la surface favorise grandement sa stabilité sur celle-ci. Dans ce cas, les atomes n'ont pas besoin de s'assembler en grand nombre pour contrecarrer l'énergie de surface et former un agrégat stable. La présence de liaisons entre l'atome et la surface diminue donc la barrière de nucléation ΔG^* et le rayon critique r^* de

l'agrégat. Ainsi, un film d'aluminium continu a été obtenu à une très faible épaisseur de 9 Å sur un substrat en verre [77], indiquant une grande densité de nucléation et donc un ΔG^* faible sur ce substrat. À l'inverse, sur ce même substrat, un film d'argent n'est continu qu'à une épaisseur de 50 Å, cela montre que c'est la formation d'un oxyde entre l'aluminium et le verre qui est la cause de la baisse de ΔG^* . Les métaux qui sont réactifs avec l'oxygène donnent des films qui ont une forte adhésion avec le verre [78]. De même, la présence d'une couche d'oxyde sur le substrat aide la nucléation d'un film d'or sur celui-ci [79]. D'autre part, il est bien connu que les métaux ont une adhésion de deux à dix fois plus élevée sur une surface de polymère, ayant des groupes fonctionnels contenant de l'oxygène, que sur les surfaces où ces groupes polaires sont absents [80].

Il existe des méthodes de traitement des surfaces pour augmenter la réactivité de la surface et partant l'adhésion. Ainsi, des traitements au plasma sont utilisés pour augmenter l'adhésion souvent faible entre les polymères non polaires et les métaux [81]. Ce procédé a été utilisé avec un plasma contenant de l'oxygène pour générer des groupes fonctionnels polaires sur la surface d'un polymère de cristal liquide. Ce qui a eu comme effet l'augmentation de l'adhésion et la mouillabilité du polymère [82].

3.2.8.2 Influence de la nature de l'élément évaporé

Des équations (3.11 et 3.12), on voit que la barrière de nucléation ΔG^* et le rayon critique r^* sont inversement proportionnels à l'énergie de condensation ΔG_V . Cette dernière varie dans le même sens que la température de fusion. On peut donc affirmer que ΔG^* et r^* sont faibles pour les éléments qui ont une température de fusion élevée, comme par exemple W, Mo, Ta, Pt et Ni [72]. Ainsi, Levinstein [83] a montré que des éléments ayant une température de fusion supérieure à 2173 K donnent des films continus à de très faibles épaisseurs (signe que la densité de nucléation lors de la formation du film était élevée), alors que pour des éléments de température de fusion inférieure à 923 K, les films obtenus sont formés d'îlots larges (signe que la densité de nucléation lors de la formation du film était faible) et cette structure reste visible même à de fortes épaisseurs. Cependant cette règle de la température de fusion n'est vraie que pour le cas où la liaison entre l'élément évaporé et la surface est faible [68].

3.2.8.3 Influence de la diffusion sur la surface sur la nucléation

La diffusion des atomes adsorbés sur la surface a un effet important lors de la formation et la croissance du film [84]. Malgré le fait que la taille critique pour avoir un agrégat stable

Tableau 3.2 – Énergies de surface en mJ/m^2 pour quelques éléments communs

	élément	énergies de surface (mJ/m^2)
Métaux [72]	Ag	1140
	Au	1450
	Al	1550
Non métaux [72]	verre	250-360
	polymères apolaires	<100
	polymères polaires	<300
Liquides [57]	solution organiques ou aqueuses	<100

ne dépend pas de la diffusion du métal évaporé sur la surface, le taux de formation d'agrégats stables dépend de l'habileté de l'atome à diffuser et entrer en collision avec d'autres atomes [72]. Si la barrière de diffusion est élevée, l'atome ne pourra pas parcourir suffisamment de distance sur la surface pour entrer en collision avec un autre atome avant de re-évaporer. Dans ce cas, les agrégats se formeront et croîtront uniquement à partir des atomes de la vapeur qui tomberont directement sur leurs surfaces. Le taux de formation d'agrégats sera donc très faible, car la diffusion apporte 10^2 à 10^3 fois plus d'atomes à la formation d'agrégats que l'évaporation directe [73].

3.2.8.4 Influence des énergies de surfaces du film et du substrat

L'énergie de surface du film déposé γ_{fV} agit dans le sens d'augmenter ΔG^* et r^* , alors que celle du substrat γ_{SV} va dans celui de les diminuer (voir les équations 3.11 et 3.12). Le tableau 3.2 nous donne quelques valeurs d'énergie de surface d'élément solide et liquide communs. Les métaux ont des énergies de surface élevées. Ils auront tendance à former des agrégats de grande taille, si l'évaporation a lieu sur un substrat de faible énergie de surface, comme les polymères non polaires par exemple ou les liquides. Par contre, si le substrat a une énergie de surface élevée, la barrière à la nucléation pourra être réduite sensiblement. Ainsi lors de l'évaporation d'un métal sur un substrat métallique souvent il n'y a pas de barrière à la nucléation [72].

3.2.8.5 Influence de la température du substrat et la vitesse de dépôt sur la nucléation

Les premières expériences de Wood, pour condenser un flux de vapeur de cadmium sur une surface de verre, ont montré qu'aucun dépôt visible n'est obtenu si la température du verre n'est pas abaissée à 183 K [68]. Langmuir a confirmé par la suite l'existence d'une température critique à ne pas dépasser pour que la condensation puisse avoir lieu. Ceci s'explique par le fait qu'il y a une dépendance entre les conditions à la nucléation (ΔG^* et r^*) et la température.

En effet, pour une vitesse de dépôt constante R , on a [72] :

$$\left(\frac{\partial r^*}{\partial T}\right)_R > 0 \quad (3.14)$$

et :

$$\left(\frac{\partial \Delta G^*}{\partial T}\right)_R > 0 \quad (3.15)$$

De ces deux inégalités, on voit que l'augmentation de la température du substrat aura comme effet d'augmenter ΔG^* et r^* et donc rendre la condensation plus difficile.

L'influence de la vitesse de dépôt sur ΔG^* et r^* , se fait à travers ΔG_V [9] (voir équation 3.9). Pour une température constante du substrat on a [57] :

$$\left(\frac{\partial r^*}{\partial R}\right)_T < 0 \quad (3.16)$$

et :

$$\left(\frac{\partial \Delta G^*}{\partial R}\right)_T < 0 \quad (3.17)$$

Donc augmenter la vitesse de dépôt va diminuer ΔG^* et r^* . Ceci est tout à fait conforme à ce qui a été observé dans la pratique. Par exemple, des films de zinc et de cadmium ne peuvent pas être formés à de basses vitesses d'évaporation alors qu'ils se forment tout à fait aisément si la vitesse d'évaporation est grande [83].

3.3 Évaporation de l'argent sur une surface liquide

3.3.1 Comparaison avec le dépôt sur des surfaces solides

Un certain nombre de caractéristiques diffèrent entre les surfaces liquides et solides. En se basant sur ce qui est connu de l'interaction des atomes des métaux avec les surfaces solides, lors de l'évaporation et la condensation de ceux-ci, les remarques suivantes m'ont paru pertinentes :

1- Lors de l'interaction de l'atome avec la surface solide, on a vu qu'après l'impact, l'atome pouvait : s'adsorber un certain temps sur la surface avant de re-évaporer, s'adsorber d'une façon permanente ou se réfléchir de la surface. Pour le cas de la surface liquide, on peut ajouter un cas de figure supplémentaire : celui où l'énergie de l'impact pourrait être fournie à la molécule de surface pour s'évaporer. Les énergies en jeu pour un tel cas sont tout à fait raisonnables, puisque une énergie de ~ 0.5 eV (~ 44 k J/mol) [85] est suffisante pour libérer une molécule d'eau et l'emmener à la phase vapeur (l'eau a une énergie d'évaporation des plus élevée parmi les liquides). Par comparaison, l'énergie apportée par un atome de métal évaporé, un atome d'or par exemple, est de ~ 3 eV [12].

Une évidence à ce cas de figure, m'est apportée par la contamination que j'ai constaté dans la chambre à vide après l'évaporation sur un liquide et qui est absente lors d'évaporation sur des surfaces solides (voir Figure 4.1).

2- Une autre spécificité pour les surfaces liquides, est que la barrière à la diffusion à l'intérieur de la phase liquide est beaucoup plus faible que celle dans les solides [86], ce qui me fait envisager la possibilité pour l'atome de diffuser après l'impact, à l'intérieur de la phase du liquide.

3- Dans le cas du liquide, les molécules quittent la surface pour aller dans le volume où ils sont le plus en équilibre. Ce phénomène de diffusion permanent entre la surface et les couches adjacentes fait que les atomes de la surface ne séjournent sur celle-ci que durant un temps t . Le coefficient de diffusion D à la température ambiante pour la plupart des liquides est de 10^{-5} cm²/s [75]. Ce coefficient est lié à la distance x parcourue et au temps t par l'équation d'Einstein [75] :

$$D = \frac{x^2}{2t} \quad (3.18)$$

pour une distance parcourue de 100 Å, ce temps est de 10^{-6} s, qui correspond à la durée de séjour maximale d'une molécule à la surface. En conclusion, l'auto-diffusion dans le liquide est une contrainte de plus pour la nucléation.

Tout cela, ajouté au fait que l'énergie de surface des métaux est beaucoup plus grande que celle des liquides, m'amène à conclure que, dans le cas du dépôt d'un métal sur un liquide, on est dans un régime de barrière de nucléation élevée. Le film métallique sera formé à partir d'agrégats de grande taille présents en petit nombre sur la surface liquide. Cette croissance en îlots persistera à des épaisseurs beaucoup plus grandes que dans le cas des dépôts classiques sur les surfaces solides.

3.3.2 Utilisation d'une couche intermédiaire métallique pour améliorer la qualité du dépôt

En évaporant un métal comme l'argent sur un liquide, on se place d'emblée dans le cas d'une barrière de nucléation élevée. Le métal qui a une grande énergie de surface, va donc être déposé sur un substrat liquide qui a une faible énergie de surface. On peut abaisser la barrière de nucléation en évaporant en première étape un film qui va former une couche intermédiaire entre le métal et le liquide. Ce procédé est très utilisé dans la métallisation des polymères, où un film d'un métal de transition réactif, comme le titane ou le chrome, est utilisé pour augmenter l'adhésion à l'interface entre le métal et le polymère [80]. Le principe repose sur le fait que ΔG^* est plus faible dans le cas du titane et du chrome, car la température de fusion de ces deux éléments est nettement plus élevée que celles de l'argent. D'autre part, d'un point de vue d'adhésion à la surface, ΔG^* serait aussi plus faible dans le cas du titane et du chrome ; car l'argent réagit sélectivement avec les groupes fonctionnels sur la surface, donnant une préférence pour les groupes polaires [80] et ignorant les groupes apolaires, alors que le titane, lui, commence par réagir avec les groupes fonctionnels polaires. Une fois que tous les groupes ont été consommés, il réagit avec le carbone de la chaîne alkyl pour former un carbure de titane [87]. Le chrome semble avoir le même comportement [88]. Sur un même substrat l'adhésion du titane et du chrome serait donc plus forte et plus dense que celle de l'argent. Un autre avantage à utiliser ce procédé est que le film de titane (ou chrome) qui sera évaporé en premier sur le liquide, deviendra continu à de faibles épaisseurs et empêchera que l'argent, qui sera évaporé par dessus, ne diffuse dans la phase du liquide. De plus, l'énergie de surface du film de titane (ou chrome) formé est élevée. Évaporer l'argent par dessus ce film nous met dans un cas où l'énergie du substrat est plus élevée que celle du métal évaporé. La barrière à la nucléation sera donc inexistante. On se place alors dans un cas nettement plus favorable que si l'argent, avait été évaporé directement sur le liquide.

3.4 Les liquides ioniques

Un miroir liquide dans un environnement lunaire nécessite un liquide qui a une très faible pression de vapeur ainsi qu'une faible température de fusion idéalement 100 K ou moins [6]. Une classe de liquide présente des propriétés qui peuvent respecter ces critères. Il s'agit des liquides ioniques. Ces derniers ont une pression de vapeur négligeable [89] ; ce qui fait qu'ils peuvent être utilisés sous vide. De plus, on peut trouver dans cette classe des liquides qui ont une température de fusion aussi basse que 183 K [90].

Les liquides ioniques sont constitués entièrement d'ions [91]. On utilise souvent pour les décrire le terme de *sels avec température de fusion inférieure à 100°C* [92], qui rappelle que ces sels ont été découverts lors de recherches effectuées à partir des années 60, dans le but d'abaisser la température des batteries thermique à base d'eutectique LiCl/KCl [93]. En général un liquide ionique est formé d'un cation organique et d'un anion inorganique [94]. En variant la nature des anions et cations on obtient un liquide ionique différent et, avec des mélanges binaires et tertiaires de ces liquides, on a 10^{18} liquides ioniques possibles [95].

Il est bien connu que les caractéristiques des liquides ioniques peuvent être modifiés d'une façon significative par le choix de l'anion et du cation [96] [97]. En conséquence, ces solvants peuvent être conçus avec un ensemble particulier de propriétés [98]. En général le changement de l'anion affecte les propriétés chimiques du liquide ionique, alors que le changement du cation a un effet notable sur ces propriétés physiques comme la température de fusion, la densité ou la viscosité [99]. Par exemple, dans le cas du cation $[1 - \text{alkyl} - 3 - \text{methylimidazolium}]^+$, le liquide ionique sera hydrophile si l'anion est BF_4^- , NO_3^- ou ClO_4^- et sera hydrophobe dans le cas où l'anion est PF_6^- , AsF_6^- ou $[C_4F_6SO_3]^-$ [100]. Par contre, pour un anion donné, la viscosité augmente et la densité diminue avec l'augmentation de la longueur de la chaîne alkyl [101] ; de même qu'il y a une forte dépendance entre la longueur de la chaîne et la température de fusion [102].

Néanmoins, des précautions doivent être prises avec ces liquides, car ils sont hygroscopiques, (ils absorbent l'humidité ambiante), ce qui a pour effet de changer les propriétés du liquide, entre autres la viscosité ou la température de fusion [90]. Cependant des méthodes de traitement sous vide peuvent être utilisées pour purifier le liquide de l'humidité [103].

3.5 Conclusion

La revue de la littérature que j'ai parcourue sur le sujet du dépôt de couches minces par l'évaporation sous vide ne concerne que les surfaces solides. Ceci est dû à l'absence d'une documentation substantielle sur la déposition de film par évaporation sous vide sur les substrats liquides. Néanmoins, certaines similitudes entre les observations rapportées par les auteurs et celles que j'ai faites lors de mes expériences préliminaires me permettent de croire que les études menées sur les dépôts de films minces sur les substrats solides peuvent être une base théorique précieuse pour mon travail sur le dépôt de films minces sur substrats liquides.

Lors de l'évaporation sous vide, le film commence à se former lorsque les atomes de la vapeur entrent en interaction avec le substrat et forment des agrégats stables sur ce dernier. Le nombre et la taille de ces agrégats, au début de la formation du film, dépendent de la nature de l'élément évaporé et celle du substrat, des énergies de surface du film et du substrat, de la température du substrat et de la vitesse d'évaporation. Toutefois, les agrégats vont s'agrandir tout le long de la croissance du film. Par conséquent, pour minimiser la granularité de ce dernier il faut maximiser la densité de nucléation. Ainsi, le film sera formé au départ à partir d'agrégats de petite taille présents en très grand nombre sur la surface.

Dans le cas du dépôt de film métallique sur un substrat liquide, la densité de nucléation est particulièrement faible. Une technique de dépôt, qui consiste à déposer une couche de titane (ou de chrome) sur le liquide avant d'évaporer le métal, pourrait augmenter celle-ci. Cela sera vu avec plus de détails aux Chapitres 5 et 6.

Le choix du liquide pour le projet du télescope à miroir liquide lunaire doit satisfaire aux conditions de l'environnement lunaire. Par conséquent, il doit avoir une très basse température de fusion et une très basse pression de vapeur. En ce sens les caractéristiques physiques et chimiques des liquides ioniques indiquent que ces liquides sont un choix pertinent pour le projet du miroir liquide lunaire. En effet, ces derniers ont une pression de vapeur négligeable et pour certain d'entre eux une température de fusion aussi basse que 183 K.

Chapitre 4

Partie expérimentale

4.1 Introduction

L'évaporation d'un métal sous vide est une technique connue depuis plus d'un siècle [57]. Elle est couramment utilisée pour métalliser les surfaces en verre des miroirs primaires des télescopes. Par contre ce procédé n'a jamais été utilisé, avant mes travaux actuels, pour métalliser la surface d'un liquide.

Mon premier défi, en commençant ce projet de recherche, était de trouver le liquide adéquat que je pouvais maintenir sous vide poussé en vue de sa métallisation. Ce défi était de taille car la plupart des liquides usuels ne sont pas utilisables sous vide à cause de leurs pressions de vapeur élevées. Les seuls liquides qui m'étaient accessibles et qui avaient des pressions de vapeur faibles étaient les fluides des pompes à diffusion. Ces dernières sont utilisées pour abaisser la pression dans la chambre à vide du système d'évaporation jusqu'à atteindre les très faibles pressions nécessaires à l'évaporation du métal. Souvent, on intercale un piège d'azote liquide entre la pompe à diffusion et la chambre à vide. Ceci pour s'assurer que les vapeurs d'huile, issues de la pompe, ne montent pas à la chambre et compromettent la qualité du vide. Cela illustre bien la singularité de la situation au départ, car mettre un liquide dans une chambre à vide, même s'il s'agit d'un fluide pour pompe à diffusion, va à l'encontre de ce qui se fait habituellement dans ce genre d'équipements.

Je devais faire face aussi à d'autres problèmes une fois la métallisation terminée. En effet, certains des appareils de caractérisation disponibles à l'université, comme l'XPS (*x ray photoelectron spectroscopy*) et les microscopes électroniques à balayage et transmission, nécessitent que les échantillons à observer soient maintenus sous vide pendant la manipulation. Je ne pouvais donc pas utiliser ces appareils, pour caractériser les échantillons que j'obtenais

lors de mes premières expériences exploratoires, à cause du risque élevé de contamination pour ces appareils.

Dans le reste de ce chapitre, je donnerai un aperçu sur les liquides et les équipements que j'ai utilisés dans mes expériences de métallisation ainsi que sur la préparation et le déroulement de celles-ci. J'ai aussi ajouté une section sur le comportement des liquides lors de la mise sous vide. Cette dernière résulte des observations que j'ai fait lors de mes expériences et décrit un phénomène que je crois observable uniquement dans le cas des liquides.

4.2 Liquides utilisés

Dans la phase exploratoire de mon travail, la panoplie de liquides utilisables pour mes expériences était très réduite. Le seul critère qu'un liquide devait satisfaire pour être retenu était qu'il disposait d'une basse pression de vapeur. De ce fait, le seul choix raisonnable pour commencer mes expériences exploratoires était d'utiliser les huiles pour pompes à diffusion. C'est pour cette raison que mes expériences de métallisation ont débuté par cinq liquides de cette catégorie. Ces derniers sont tous listés dans le tableau 4.2 avec leur viscosité et pression de vapeur respectives.

Ensuite et en voyant que la métallisation de ces liquides avait échoué, j'ai dû essayer des polymères liquides d'éthylène glycol et de propylène glycol. Les longues chaînes de ces polymères leur confèrent des pressions de vapeur plus faible que les autres liquides usuels sans toutefois être aussi faible que celles des fluides de pompes à diffusion. Par contre ces polymères, à l'inverse des fluides des pompes à diffusion qui étaient tous hydrophobe, avaient, selon le polymère, un caractère hydrophile, hydrophobe ou amphiphile (le polymère, dans ce cas, possède à la fois un groupe hydrophile et un groupe hydrophobe); ce qui me permettait d'étudier l'influence de ce caractère sur le résultat de la métallisation. Le tableau 4.1 donne la liste des liquides polymères utilisés lors de cette phase ainsi que leur viscosité et pression de vapeur.

Dans mon travail de recherche par la suite, j'ai utilisé uniquement les liquides ioniques. Ces derniers ont des caractéristiques physiques et chimiques qui font d'eux les meilleurs candidats pour le projet du miroir liquide lunaire. En particulier, ils ont une pression de vapeur négligeable qui fait qu'ils peuvent être utilisés sous vide. Ils peuvent être, selon le liquide, hydrophile ou hydrophobe et certains d'entre eux ont une très basse température de fusion. Le seul obstacle qui m'empêchait de les utiliser antérieurement, c'était leur prix élevés qui ne me permettait pas d'acquérir une quantité suffisante pour les nombreuses expériences exploratoires que je projetais de faire. Ce problème a été résolu lorsque j'ai trouvé une entreprise,



Figure 4.1 – Aggravation de la contamination du système à vide de la salle blanche à mesure que les travaux de recherche se poursuivaient. L'ordre chronologique va de (a) vers (c).

Solvent Innovation GMBH, qui est arrivée à fabriquer certains liquides ioniques en quantité industrielle et par suite à les commercialiser à des prix abordables.

Mes expériences de métallisation des liquides ioniques ont portées uniquement sur le 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Ethylsulfate ou Ecoeng™212. Ce liquide a une pression de vapeur négligeable, une viscosité de 97 cSt et une température de fusion < 208 K.

4.3 Équipement expérimental

J'ai débuté mes expériences exploratoires avec le système à vide de la salle blanche à l'université. J'ai arrêté de l'utiliser lorsque j'ai réalisé que mes expériences de métallisation de liquides commençaient à le contaminer sérieusement (voir Figure 4.1), alors que le système était par ailleurs utilisé par plusieurs autres chercheurs pour des dépôts de couches minces sur substrats solides. Il m'a fallu, pour poursuivre mes travaux de recherche, récupérer, remettre en service et améliorer, avec l'aide précieuse des techniciens de l'université Laval, un premier système à vide. Après plusieurs expérience de dépôt et voyant que les performances du premier système à vide étaient limitées, j'ai dû travailler pour modifier et mettre en service un deuxième système à vide qui m'a permis d'atteindre des pressions de service plus basses que ce qui m'était accessible avec les deux systèmes à vide précédents.

4.3.1 Premier système à vide

Après avoir arrêté d'utiliser le système à vide de la salle blanche, j'ai récupéré un ancien système à vide au département de physique que j'ai remis en service. Avec ce dernier, j'arrivais à obtenir une pression de 2×10^{-5} Torr après plusieurs heures de pompage. Comme il

était dédié uniquement à mon travail, je pouvais entreprendre mes expériences de métallisation de liquide sans trop m'inquiéter de la contamination.

Les liquides que j'ai utilisés avec le premier système à vide étaient les fluides de pompes à diffusion et les liquides polymères. Lors de ces expériences, j'ai réussi à déposer un film d'aluminium réfléchissant sur un liquide polymère. Avec ce résultat, j'ai franchi une étape importante dans mon travail en démontrant qu'il était possible de métalliser un liquide.

En utilisant le premier système à vide, j'ai constaté que la pression dans la chambre à vide augmentait lors de l'évaporation surtout lorsque j'utilisais les sources en boîtes de tantale (voir section 4.4). L'élévation de pression était due au dégazage des surfaces à l'intérieur de la chambre à vide qui chauffaient sous l'effet du rayonnement de la source d'évaporation. À cela il faut ajouter le dégazage du métal et du liquide utilisé comme substrat qui contribuent aussi à ce phénomène. L'élévation de pression, lors des dépôts de films minces par le procédé d'évaporation sous vide, est normale. Dans mon cas, elle est aggravée d'une part par l'utilisation de liquides dont la pression de vapeur n'est pas négligeable, et d'autre part par l'utilisation d'un système à vide dont les performances sont limitées, principalement à cause de la faible capacité de pompage de la pompe à diffusion. Pour régler le problème de performance de ce système à vide, j'ai récupéré et amélioré un autre système pour le remplacer.

4.3.2 Deuxième système à vide

Le cœur du deuxième système à vide (voir Figure 4.2) est un module récupéré formé d'une pompe à diffusion, d'une *gate valve* qui fait office d'une high vacuum valve, d'un piège à azote et de deux valves pour la sélection lors de la phase de pompage mécanique. Notez que la pompe à diffusion du module récupéré est de capacité plus grande que celle du premier système à vide.

Le module a été complètement démonté et nettoyé pour s'assurer de l'absence de tout contaminant pouvant nuire à la qualité du vide. De plus une base en acier inoxydable a été fabriquée pour recevoir les différents accessoires nécessaires pour nos expériences : électrodes, couvre échantillon, *feedthrough* pour la sonde de mesure de température etc. (voir le schéma de la base à la Figure 4.3 et la base après sa réalisation à la Figure 4.4).

Le nouveau système à vide dispose de trois électrodes. Cette nouveauté, que j'ai ajoutée par rapport à l'ancien système, me permettait de placer deux sources en même temps. De la sorte, il m'est possible d'évaporer deux matériaux différents dans un même cycle de pompage. Ainsi, je n'avais pas à ouvrir le système, comme je faisais dans le premier système à vide qui ne disposait que de deux électrodes, pour changer de source lors du dépôt de films

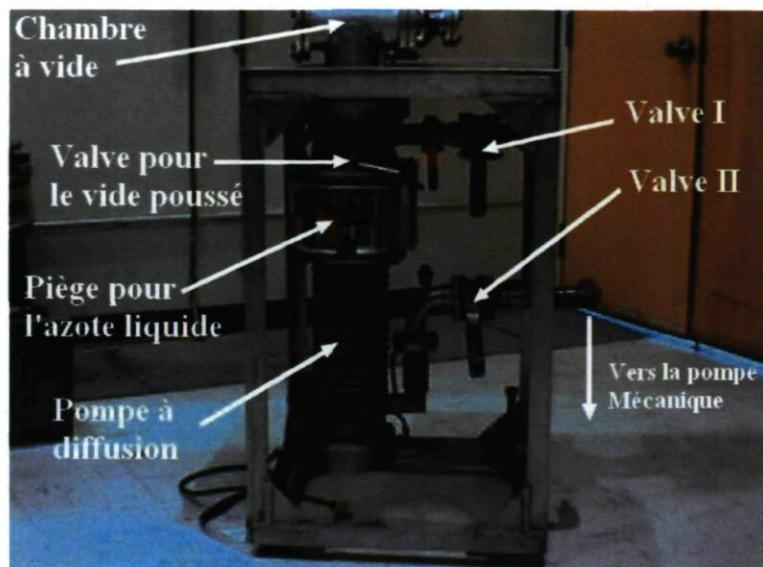


Figure 4.2 – Module principal du deuxième système à vide. Il est montré ici tel qu'il était lors de sa récupération. Des modifications ont été par la suite apportées à la chambre à vide du module pour pouvoir l'utiliser dans les expériences de métallisations.

en deux couches (voir par exemple la section 5.3.3.4). Cela réduit les problèmes de contamination par la vapeur d'eau et les gaz atmosphériques. La Figure 4.5 montre la chambre à vide du nouveau système qui est formée par la base en acier inoxydable couverte par la cloche en verre.

4.3.2.1 Instrumentation du deuxième système à vide

L'instrumentation du nouveau système à vide a été acquise grâce à la subvention de l'agence spatiale canadienne, elle comprend plusieurs éléments.

En premier lieu, un équipement pour la mesure de la pression à l'intérieur de la chambre à vide formé d'un moniteur et une jauge d'ionisation. Il couvre une plage de mesure allant de 1×10^{-3} Torr à 1.5×10^{-10} Torr. La figure 4.6 montre le moniteur et la jauge installés sur le nouveau système.

En second lieu viennent deux indicateurs avec chacun une jauge Pirani. L'ensemble mesure des pressions allant de 1×10^{-3} Torr à 2 Torr et sert à surveiller la pression au niveau de l'entrée de la pompe mécanique et de la sortie de la pompe à diffusion pour s'assurer que ces pressions restent dans la plage de sécurité lors du fonctionnement du système à vide. La figure 4.7 montre une des deux jauges Pirani installée sur le nouveau système, les deux

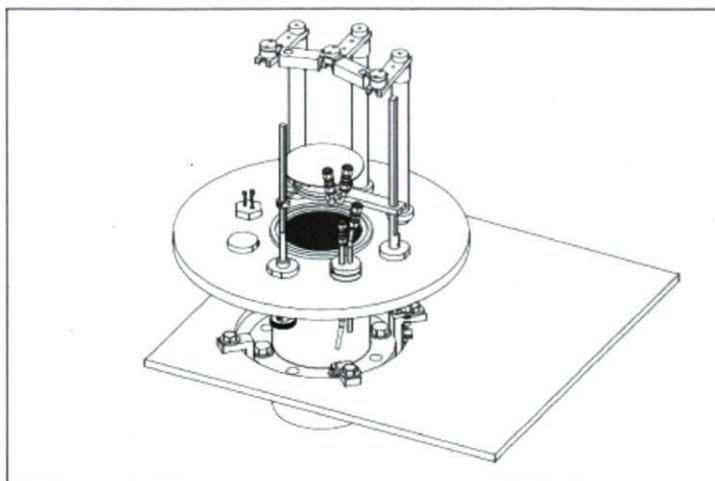


Figure 4.3 – Schéma technique montrant la base de la cloche avec les accessoires.

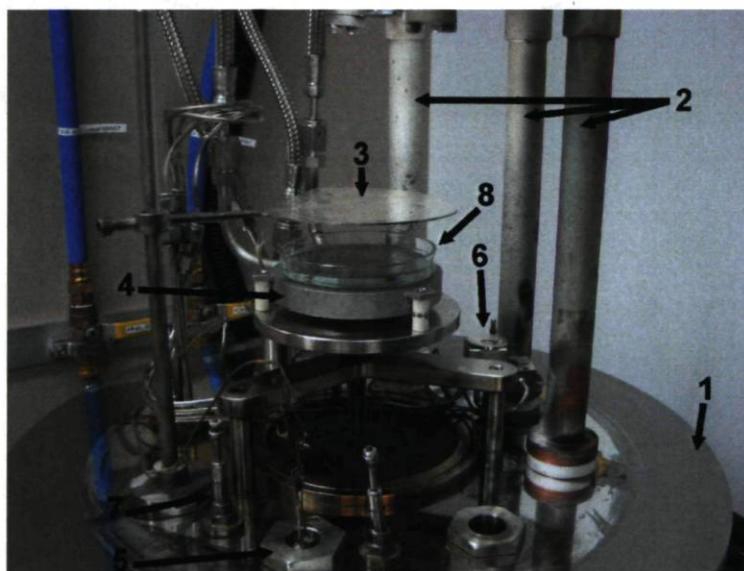


Figure 4.4 – La base de la cloche avec les accessoires après sa réalisation : (1) base de la cloche ; (2) électrodes ; (3) couvre-échantillon ; (4) porte-échantillon ; (5) feedthrough pour la sonde de température ; (6) capteur de mesure de l'épaisseur (quartz), placé généralement à une distance de 21.25 cm de la source d'évaporation ; (7) feedthrough pour l'élément chauffant ; (8) pétri avec liquide.



Figure 4.5 – Installation de la cloche en verre sur la base en acier inoxydable pour former la chambre à vide du deuxième système.

indicateurs Pirani sont montrés à la figure 4.8.

En troisième lieu nous avons l'équipement pour la mesure de l'épaisseur du film déposé et la vitesse d'évaporation. Cet équipement est composé d'un moniteur INFICON XTM/2 avec tous les accessoires nécessaires. Il permet de contrôler deux paramètres importants lors de dépôts de couches minces, la quantité de matière évaporée par unité de temps ou vitesse d'évaporation et l'épaisseur du film déposé. La figure 4.9 montre le moniteur INFICON XTM/2 avec ses accessoires avant le montage sur le système à vide.

En quatrième lieu vient l'équipement pour la mesure de la température. Il est composé d'un thermocouple type K et un thermomètre modèle HH503 K/J. Cet équipement sert à surveiller la température du liquide lors des expériences de dépôt. Cela donne la possibilité de contrôler un autre paramètre important lors du dépôt des couches minces qui est la température du substrat. L'équipement me permet aussi de vérifier que le liquide ne chauffe pas à une température excessive lors de sa métallisation et risquer ainsi de se dissocier (voir section de la membrane). La figure 4.10 montre le thermomètre avec son thermocouple.

4.3.2.2 Essai du deuxième système à vide

Lors des essais préliminaires du nouveau système à vide, j'ai obtenu un vide de 9.9×10^{-8} Torr après 8 heures de pompage. Ce résultat montre une nette amélioration par rapport au

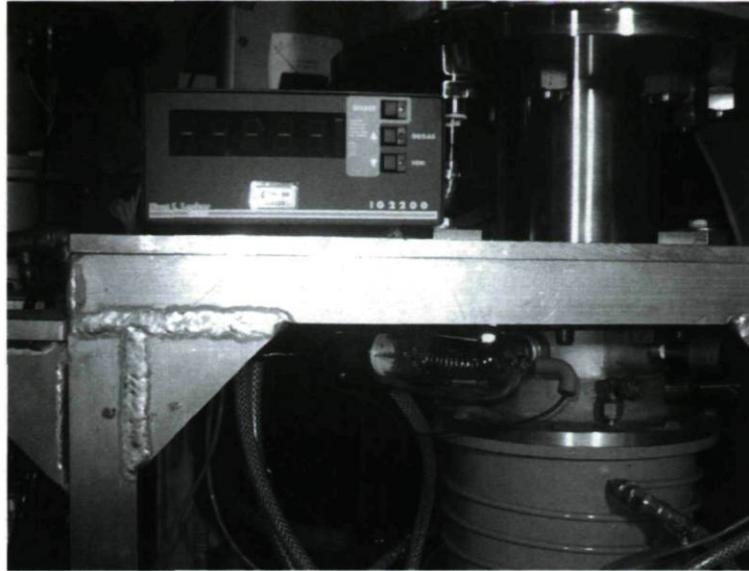


Figure 4.6 – Moniteur KJL2200 et la jauge d'ionisation G75K.

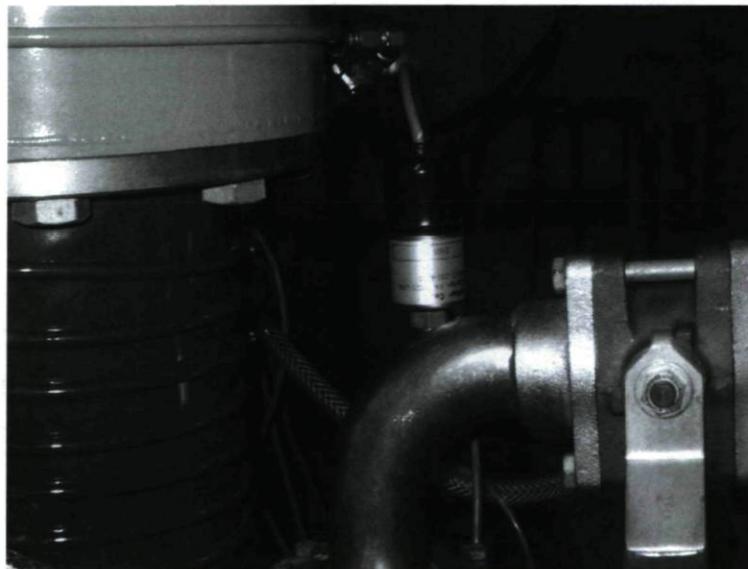


Figure 4.7 – Jauge PIRANI modèle KJL912001.

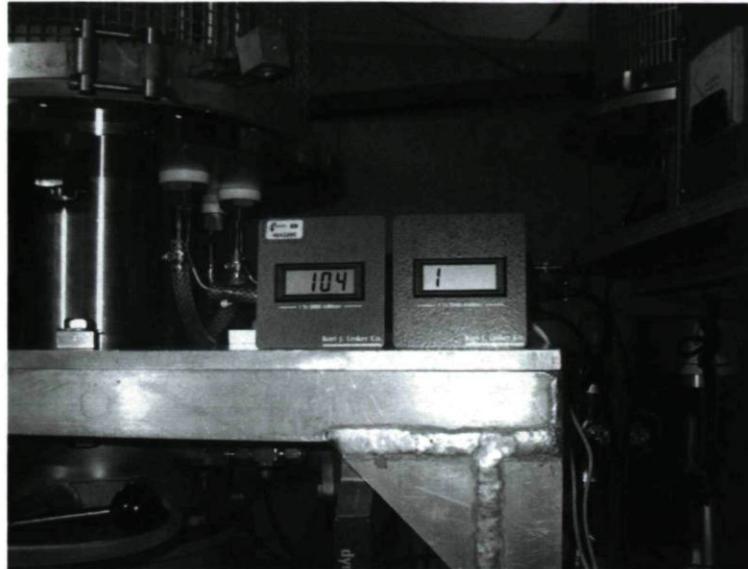


Figure 4.8 – Deux indicateurs modèle KJL-2000D.

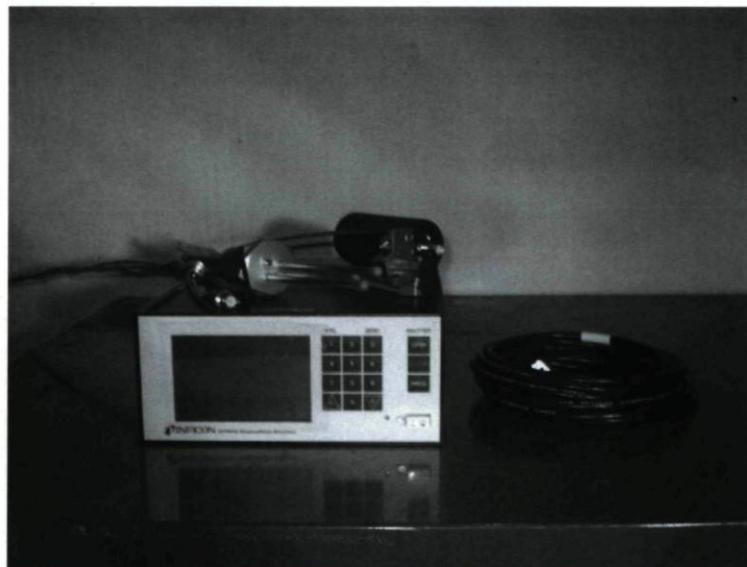


Figure 4.9 – Équipement de mesure de l'épaisseur du film.



Figure 4.10 – Thermomètre HH503 K/J avec le thermocouple type K.



Figure 4.11 – Les différentes sources filaires utilisées dans les expériences de métallisation :
(a) source filaire modifiée ou type B, (b) source filaire Type A, (c) source filaire Type F.

1×10^{-5} Torr que j'obtenais avec l'ancien système malgré une durée de pompage plus longue.

Pour entretenir les performances de ce système, je l'ai utilisé uniquement pour des expériences de dépôt sur le liquide ionique. Ce dernier, avec sa pression de vapeur négligeable, risquait moins de contaminer le système à vide. Notons que les expériences de métallisation des liquides ioniques, menées dans le nouveau système à vide, se faisaient à une pression de vide proche de 2×10^{-7} Torr.

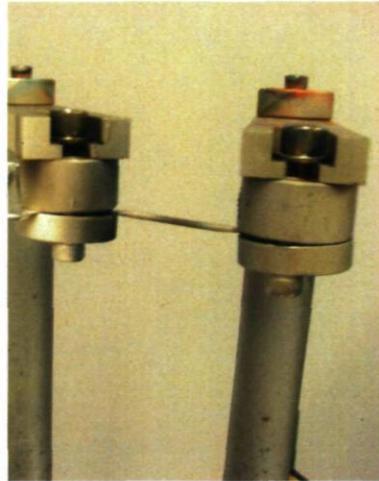


Figure 4.12 – Source d'évaporation pour le chrome ou source type D, ici installée entre deux électrodes. La source est constituée d'une tige de tungstène plaquée de chrome.

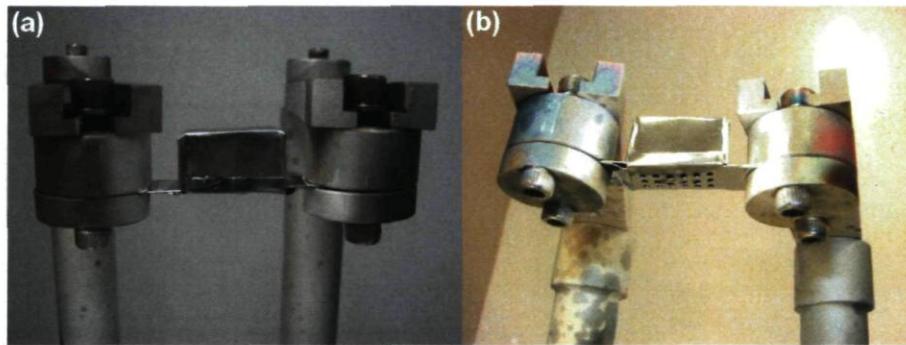


Figure 4.13 – Bateaux en molybdène avec couvercle ou source type E, porté par les deux électrodes : (a) vue de face, (b) vue en perspective.

4.4 Les sources d'évaporation

J'ai utilisé sept sources d'évaporation différentes lors de mes expériences de métallisation. On peut les classer en deux catégories :

4.4.1 Les sources de la première catégorie

Dans la première catégorie, la vapeur du métal quitte la source et parcourt un chemin direct vers le substrat. De la sorte, il n'y a aucun obstacle ou écran entre ce dernier et le matériau à évaporer. On peut inclure dans cette catégorie les sources filaires en tungstène et

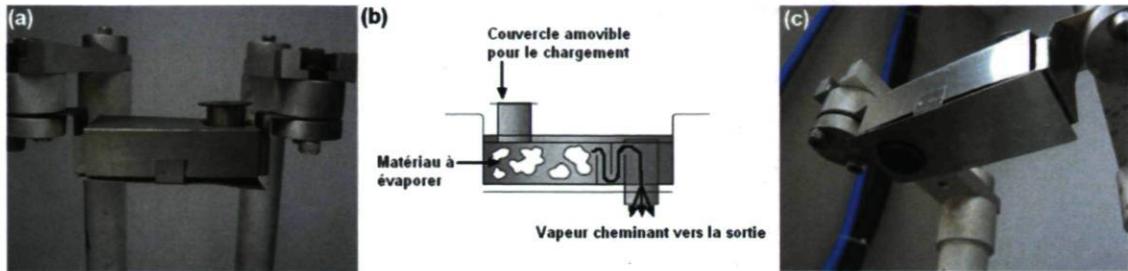


Figure 4.14 – Source en boîte en tantale ou source type C : (a) vue de face ; (b) schéma de la source, modifié à partir d'un schéma trouvé dans le catalogue de Kurt J Lesker company ; (c) vue en perspective, le trou de sortie de la vapeur a un diamètre de 12,7 mm.

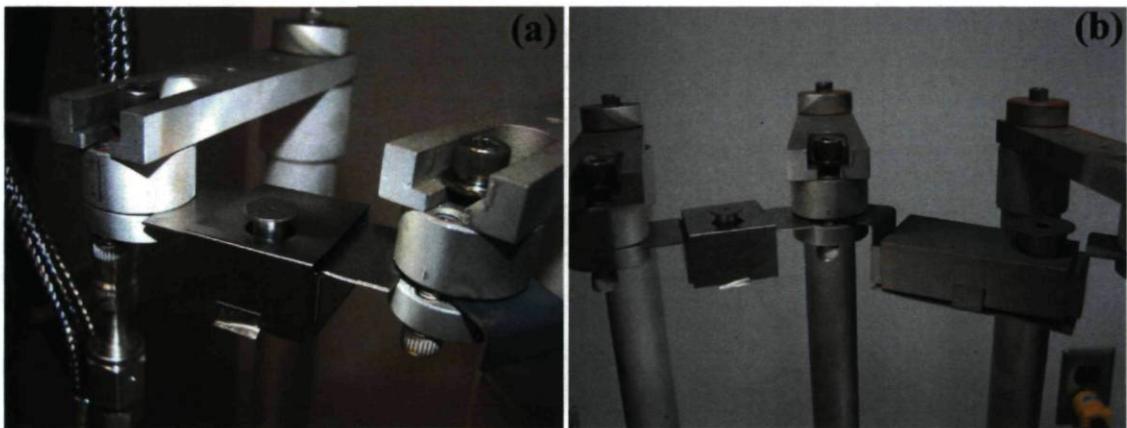


Figure 4.15 – La source en boîte en tantale petit format ou source type C petit format est une variante de la source type C : (a) vue en perspective de la source type C petit format ; (b) comparaison entre la source type C (à droite sur la photo) et la source type C petit format (à gauche sur la photo).

les sources en tige de chrome (voir figure 4.11 et 4.12) de même que les bateaux en molybdène avec couvercle. Ces dernières sont originaires destinées pour l'évaporation vers le haut. Pour les utiliser dans mes expériences, je les ai installées de manière inversée, le couvercle vers le bas comme montré dans la figure 4.13. Les trous dans le couvercle de la source ont alors une double fonction. Ils permettent à la vapeur du métal, d'une part de quitter la source pour aller se condenser sur le substrat, de l'autre ils maintiennent le métal en fusion, grâce à ses tensions de surfaces, à l'intérieur de la source d'évaporation.

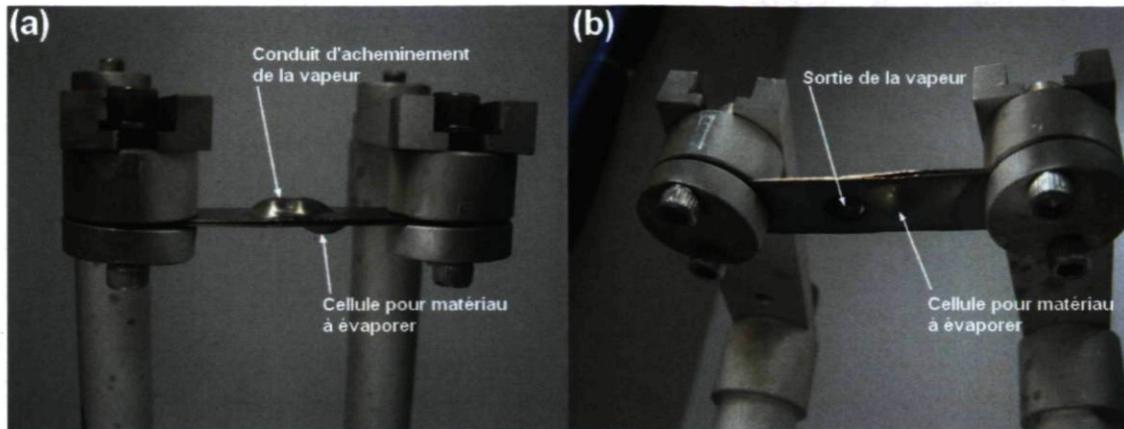


Figure 4.16 – Source en tantale fabriquée à l’atelier de l’université Laval pour l’évaporation de matériel organique : (a) vue de face, (b) vue en perspective.

4.4.2 Les sources de la deuxième catégorie

Dans la deuxième catégorie, le matériau à évaporer (l'évaporant) ne voit pas le substrat. Les atomes de la vapeur doivent parcourir un chemin indirect pour arriver à la sortie (voir le schéma de la figure 4.14 b). Cela se fait par la réflexion de ces atomes sur les parois de la source qui sont portées à une température supérieure à la température de fusion de l'évaporant. Dans ce groupe, on trouve les sources en boîte de tantale (voir figure 4.14 et 4.15) ainsi qu'une source en tantale fabriquée à l'atelier de l'université et montrée dans la figure 4.16.

Le deuxième groupe peut donner des films de meilleure qualité de surface ; car dans ce cas, la vapeur parvient à la sortie de la source après s'être réfléchi sur les parois. Elle est ainsi débarrassée des gros paquets de matière en fusion qui, si ils arrivaient au substrat, peuvent augmenter la granularité du film produit. Ce dernier phénomène, dit aussi crachat, est connu lors de l'évaporation de l'oxyde de silicium SiO_2 . Pour ma part, j'ai constaté un phénomène similaire à ce dernier lors de l'évaporation de matériaux organiques (voir la section 6.5.2.2 sur l'évaporation du PEN par une source type E). Celui-ci se manifeste par la formation sur le couvre échantillon de gouttelettes très fines semblables à des grains de sable. Cela arrive lorsque la source de la figure 4.13 est utilisée mais pas en utilisant une source de la deuxième catégorie. Dans le cas par contre des métaux objets de ma recherche, ces derniers s'évaporent sous forme d'atome [12] et donc il n'y a pas de différence significative de ce point de vue si l'une ou l'autre catégorie de source est utilisée.

4.5 Préparation et déroulement des expériences de dépôt

4.5.1 Nettoyage du système à vide

Avant chaque expérience, la chambre à vide du système d'évaporation est soigneusement nettoyée pour enlever les contaminants. Toutes les surfaces à l'intérieur de la chambre sont essuyées avec des chiffons Kimwipes® doux imbibés d'acétone. Les KimWipes® sont des serviettes en papier utilisées couramment dans les laboratoires. Elles ont l'avantage d'être fortement absorbantes, essuyant facilement liquides et poussières tout en étant doux ; ce qui évite d'érafler les surfaces. Ces serviettes sont des plus robustes et ne s'effilochent pas, ainsi aucun débris n'est laissé sur la surface à nettoyer.

Lors du nettoyage, j'évite d'appliquer un mouvement de va et vient au Kimwipes®. Cette façon de faire disperse les contaminants et la poussière sur les surfaces. Je tiens plutôt le chiffon de manière à ce qu'une partie seulement de ce dernier soit en contact avec la portion de surface à nettoyer. J'effectue alors un seul passage avec le chiffon puis je le plie de façon à ce que les contaminants et la poussière qu'il a amassés soient maintenus à l'intérieur du papier. La partie extérieure du chiffon étant propre, j'utilise cette dernière pour nettoyer la portion de surface adjacente à celle que je viens de terminer. Je refais ces opérations, en changeant de chiffon lorsque nécessaire, jusqu'à ce que toutes les surfaces à l'intérieur de la chambre soient nettoyées.

4.5.2 Nettoyage des verreries

Les verreries utilisées dans mes expériences sont nettoyées de façon à éviter au maximum la présence de contaminants pouvant altérer les résultats des dépôts. Ces contaminants peuvent être organiques, inorganiques, traces de métaux ou de poussière. Pour les éliminer, je laisse l'élément à nettoyer tremper plusieurs heures dans une solution à 10 % d'acide nitrique réalisée par le mélange, avec les proportions adéquates, d'eau NANOpure® (18 M Ω /cm) avec de l'acide nitrique. L'élément est ensuite rincé plusieurs fois à l'eau NANOpure® avant d'être mis dans le PLASMA-PREEN®. Ce dernier est un four micro-onde à l'intérieur duquel est disposée une petite enceinte en verre. Cette dernière est connectée à une pompe à vide et fait office d'une chambre à vide. L'élément à nettoyer est placé dans l'enceinte. L'air à l'intérieur de celle-ci est pompé, puis de l'argon y est injecté. L'énergie micro onde produite par le four génère un plasma qui pulvérise les impuretés présentes sur la surface de l'élément. Ces derniers sont alors drainés par la pompe à vide laissant l'élément sec et exempt de contaminants.

4.5.3 Déroutement de l'expérience

Le liquide à métalliser est versé dans un pétri nettoyé selon la procédure de nettoyage des verreries décrite plus haut. Il est ensuite placé à une certaine distance en dessous de la source d'évaporation. La chambre est alors fermée et le système est démarré et laissé travailler jusqu'à atteindre la pression d'évaporation ($\sim 10^{-5}$ Torr dans le cas du système de la salle blanche et le premier système, $\sim 10^{-7}$ dans le cas du deuxième système). Pendant ce temps il faut toujours veiller à ce que le piège d'azote liquide reste plein. À cette fin, il m'arrivait de remplir le piège plusieurs fois au cours d'une expérience. Lorsque la pression d'évaporation a été atteinte, l'alimentation électrique de la source d'évaporation est mise en marche. Le courant électrique traversant la source est augmenté lentement. Généralement je fais en sorte qu'un délai de plus de 10 minutes soit écoulé avant que la source d'évaporation atteigne la température adéquate pour évaporer le métal. Tout en augmentant le courant, je surveille le moniteur qui donne la vitesse d'évaporation. Lorsque la vitesse adéquate est atteinte, la plaque qui couvre l'échantillon, le couvre-échantillon, est écartée et la métallisation du liquide commence. J'ajuste le courant tout le long de la métallisation, en réglant manuellement la varistance de l'alimentation, pour essayer de maintenir une vitesse d'évaporation constante. Lorsque l'épaisseur indiquée par le moniteur atteint celle désirée, la plaque est remise en place pour couvrir le pétri et arrêter la métallisation du liquide. L'intensité du courant est alors diminuée rapidement avant que l'alimentation électrique ne soit éteinte. Le système à vide est ensuite laissé travailler pendant au moins 10 minutes pour permettre que l'échantillon refroidisse. Après quoi la *high vacuum valve* est fermée pour isoler la chambre à vide du reste du système, puis de l'azote ultra propre est injecté à partir d'une bonbonne de gaz dans la chambre pour remettre celle-ci à la pression atmosphérique. La chambre est ensuite ouverte et l'échantillon est amené au laboratoire de caractérisation pour l'analyser. L'utilisation de l'azote ultra propre et non l'air ambiant pour remettre la chambre à la pression atmosphérique est dictée par le souci de minimiser la contamination du système à vide par l'humidité présente dans l'air.

4.6 Comportement du liquide lors de la mise sous vide

La première étape d'une expérience de métallisation sous vide est celle de la mise sous vide mécanique du système. Pendant cette étape, seule la pompe mécanique est utilisée pour ramener la pression à l'intérieure de la chambre à vide de ~ 760 Torr (pression atmosphérique) à la pression 20 mTorr, pression qui permet le démarrage de la pompe à diffusion pour atteindre le vide poussé nécessaire à la métallisation. Au début de l'étape, le liquide est stable. Lorsque la pression dans la chambre diminue pour atteindre quelques Torr, des bulles com-

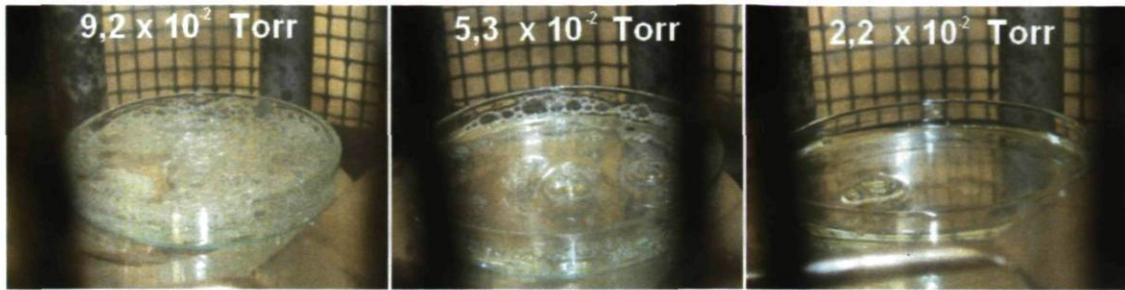


Figure 4.17 – Évolution du dégazage du liquide LP3 à mesure que la pression diminue dans la chambre à vide.

mencent à se former dans le liquide puis rejoignent la surface. Là, elles coalisent pour former de grosses bulles qui finissent par éclater libérant le gaz qu'elles contenaient dans la chambre et provoquant ainsi une élévation de pression. Ce phénomène d'ébullition est dû au dégazage du liquide qui contient des impuretés à l'état gazeux. Ces dernières s'échappent du liquide quand la pression dans la chambre diminue pour devenir inférieure à leur pression de vapeur.

L'intensité du phénomène et sa durée dépendent du liquide utilisé. Ainsi pour les liquides de viscosité faible comme la FT705, le phénomène était rare et son intensité faible ; quelques bulles seulement ont été observées, lorsque le phénomène a lieu, qui disparaissaient rapidement. Pour l'huile silicone de viscosité 500 cSt et 1000 cSt, le phénomène était modéré et cessait complètement lorsque la pression atteint 6.8×10^{-2} Torr. Dans le cas des liquides très visqueux comme la SANTOVAC 5® qui a une viscosité de 3000 cSt, l'ébullition reste importante même à une pression de 2.2×10^{-2} Torr et dans une expérience de dépôt, quelques bulles subsistaient encore sur la surface du liquide à la pression de 3.1×10^{-6} Torr, pression à laquelle allait démarrer la métallisation. Pour accélérer le dégazage des liquides visqueux, j'ai eu recours à un élément chauffant que je plaçais sous le pétri contenant le liquide (voir Figure 4.18). Le chauffage fait baisser sensiblement la viscosité du liquide et par conséquent la durée du dégazage.

Le phénomène d'ébullition cependant est plus violent dans le cas des liquides polymères à base de polyéthylène et polypropylène glycol (voir Figure 4.17). Ainsi dans le cas du liquide LP3, il y a formation de quelques bulles lorsque la pression atteint 2.3 Torr. Le phénomène devient très violent et couvre toute la surface du liquide à la pression de 1.4×10^{-1} Torr, avant de diminuer sensiblement à la pression de 5.3×10^{-2} Torr. Lorsque la pression atteint 2.2×10^{-2} Torr, il ne reste sur la surface du liquide que deux grosses bulles seulement, puis le liquide devient clair et stable tout le long de la mise sous vide.

Notons toutefois que je n'ai jamais observé le phénomène d'ébullition dans le cas des liquides ioniques.



Figure 4.18 – Élément chauffant en forme de beigne installé sur trois supports en céramique pour assurer son isolation thermique. L'ensemble est placé à l'intérieur de la chambre à vide. Les fils qui ramènent le courant électrique depuis une alimentation à l'extérieur de la chambre sont connectés à deux orifices d'amenées (feedthrough) placés sur la base métallique de la cloche.

4.7 Dégazage par chauffage sous vide

Lors de l'évaporation du métal, le rayonnement de la source élève la température du liquide de même que celle des surfaces à l'intérieur du système à vide. Cela provoque le dégazage du liquide et des surfaces à l'intérieur du système et il en résulte l'élévation de la pression dans la chambre à vide. Un dégazage efficace de ces éléments lors de la phase de pompage est donc requis pour minimiser l'élévation de pression lors de la métallisation.

À cette fin et dans le cas des surfaces métalliques, j'ai utilisé des bandes chauffantes que j'ai installées sur les parois métalliques externes du système à vide. Les bandes vont chauffer ces parois et par conduction thermique feront augmenter la température des surfaces métalliques à l'intérieur du système à vide. Il en résulte alors l'accélération de la désorption des molécules de gaz et de vapeur d'eau piégées sur ces surfaces.

Pour dégazer efficacement le liquide, le pétri contenant ce dernier est placé sur un élément chauffant installé à l'intérieur de la chambre à vide. L'élément chauffant (voir figure 4.18) sert à chauffer le liquide lors de la mise sous vide. Le chauffage est utilisé ici pour faire baisser significativement la viscosité du liquide. À titre d'exemple, la SANTOVAC 5® voit sa viscosité passer de 1000 cSt à 12 cSt lorsque sa température monte de 298 K à 373 K. Cette baisse de la viscosité associée au vide permet de débarrasser le liquide beaucoup plus efficacement de ses impuretés.

La méthode de dégazage a été utilisée avec la plupart des liquides. En particulier, dans

le cas des liquides polymères, elle se déroulait en deux étapes. Lors de la première étape, le liquide est maintenu sous vide avec le pompage mécanique jusqu'à ce qu'il se stabilise, c'est-à-dire lorsqu'aucune bulle n'est présente sur la surface. À la seconde étape, le chauffage est amorcé. La pression à l'intérieur de la chambre entreprend alors de croître jusqu'à atteindre un maximum avant de commencer à redescendre. Le chauffage quant à lui est maintenu au moins pour plusieurs heures afin de s'assurer du dégazage du liquide. Dans certaines expériences, il peut être maintenu jusqu'à ce que la pression de métallisation soit atteinte (10^{-5} Torr ou moins selon le système à vide utilisé). Ensuite, le chauffage est arrêté pour permettre au liquide de refroidir et pour ensuite procéder à sa métallisation.

4.8 Conclusion

Le premier défi que je devais relever dans mon travail de recherche était de trouver le liquide adéquat. En raison de leur pression de vapeur faible, les fluides de pompes à diffusion furent les premiers liquides utilisés. Par la suite, mon investigation fut étendue aux liquides polymères et aux liquides ioniques.

Lors de la mise sous vide, le liquide entre en ébullition. L'intensité de celle-ci dépend du liquide utilisé. Ainsi, elle est forte dans le cas des polymères et modérée dans le cas des fluides de pompes à diffusion. Par contre elle n'a jamais été observée avec le liquide ionique. Comme la durée de l'ébullition augmente avec la viscosité, le chauffage sous vide permet de la diminuer en accélérant le dégazage du liquide.

Il est important que les expériences de métallisation soient précédées d'un nettoyage rigoureux du système à vide et des pétris de verre servants à contenir le liquide. Cela est nécessaire pour prévenir toute contamination pouvant altérer les résultats et nuire à la qualité des films produits.

Les expériences de métallisation ainsi que les résultats obtenus avec les différents liquides testés seront vues en détail dans les deux chapitres suivants.

Tableau 4.1 – Liquides utilisés lors de mes premières expériences de métallisation.

Nom commercial	Nom chimique	Viscosité (cSt) à 298 K	Pression de vapeur (Torr) à 298 K
Huile silicone 500 cst	poly(diméthylsiloxane)	500	1×10^{-6}
Huile silicone 1000 cst	poly(diméthylsiloxane)	1000	1×10^{-6}
D705	tétraméthyltétraphenyl trisiloxane	65	2×10^{-8}
FT705	1,3,5-Tétraméthyl-1,1,3,5,5-pentényl trisiloxane	175	3×10^{-10}
SANTOVAC 5®	Polyphényl Ether	3000	4×10^{-10}

Tableau 4.2 – Liquides polymères utilisés dans mes expériences de métallisation sous vide.
Selon le catalogue du fournisseur, leur pression de vapeur est inférieure à 1×10^{-2} Torr

Abréviation	Nom chimique	Viscosité (cSt) à 298 K
LP1	Poly(ethylene glycol-ren-polypropylene glycol)	650
LP2	Poly(ethylene glycol-ren-polypropylene glycol) monobutyl ether	3600
LP3	Poly(propylene glycol)-block-Poly(ethylene glycol)-block-Poly(propylene glycol)	480
LP4	Poly(ethylene glycol)-block-Poly(polypropylene glycol)-block-Poly(ethylene glycol)	175
LP5	Poly(polypropylene glycol)	150
LP6	Poly(polypropylene glycol)	300
LP7	Poly(polypropylene glycol)	650
LP8	Poly(ethylene glycol)	60

Chapitre 5

Dépôt de métal sur les liquides moléculaires

5.1 Introduction

Les liquides moléculaires sont une classe de liquides usuels largement utilisés dans différents secteurs de la recherche et de l'industrie. Parmi les nombreux liquides disponibles appartenant à cette classe, mon choix s'est arrêté, pour les raisons qui seront évoquées dans ce chapitre, aux fluides des pompes à diffusion et aux polymères liquides de polyéthylène glycol et polypropylène glycol. Le présent chapitre a pour thème les expériences de dépôts de métaux sur ces liquides.

5.2 Dépôt de métal sur les fluides de pompes à diffusion

5.2.1 Introduction

Les expériences de métallisation des fluides de pompe à diffusion ont été les premières expériences de mon travail de recherche. La raison principale qui m'a amené à commencer mes recherches avec ces fluides est que la pression de vapeur de ces derniers est faible comparée à 10^{-5} Torr (mm Hg), pression à laquelle la métallisation avait lieu (Voir tableau 4.1).

Le métal utilisé lors de cette étape est uniquement l'aluminium. Le choix de celui-ci pour la métallisation provient du fait qu'il est très utilisé dans les dépôts des couches minces pour la réalisation de miroirs. Également, l'évaporation sous vide de l'aluminium est simple à mettre en œuvre ; ce dernier peut être déposé facilement avec une source filaire en tungstène (voir Figure 4.11 (b) et (c)).

Les expériences de métallisation ont été menées dans le système à vide de la salle blanche puis continuées avec le premier système à vide. Ces deux systèmes me permettaient d'effectuer des dépôts à une pression proche de 10^{-5} Torr. Vers la fin de mon travail de recherche et pour vérifier certaines données, quelques expériences ont été effectuées dans le deuxième système à vide. Celui-ci peut descendre à une pression proche de 10^{-7} Torr.

Dans la plupart de ces expériences de métallisation, la source d'évaporation était placée à une distance de 14.6 cm du substrat. Les autres conditions de dépôt comme la vitesse d'évaporation et la pression dans la chambre à vide sont données lors de la description de ces expériences.

À partir de là, et dans le reste du document, j'utiliserai le terme quantité de métal évaporée au lieu d'épaisseur du film pour désigner la valeur donnée par l'équipement qui mesure l'épaisseur du film déposé (l'équipement est décrit dans la section 4.3.2.1). Cela est dicté par le fait qu'une partie du métal, comme on le verra dans les expériences de dépôt qui seront exposées dans ce document, diffuse à travers la surface. L'équipement de mesure de l'épaisseur mesure la quantité de métal cumulée sur la surface de la pastille de quartz du capteur pour estimer l'épaisseur du film produit. La nature différente de la surface du liquide et celle de la pastille du quartz (surface solide) ne permet pas de prendre en considération le phénomène de diffusion dans le calcul de l'épaisseur. Au final, l'épaisseur donnée par le moniteur du quartz est différente de l'épaisseur du film déposé sur le liquide.

5.2.2 Influence du liquide utilisé sur le résultat de la métallisation

Dans cette phase, j'ai utilisé cinq liquides différents. Ils sont tous hydrophobe. Les viscosités et les pressions de vapeur de ces liquides sont données dans le tableau 4.1.

Dans un premier temps, j'ai déposé, avec une source filaire de tungstène (voir Figure 4.11 (b)), une quantité d'aluminium de 55 nm d'épaisseur sur l'huile silicone 500 cSt, l'huile silicone 1000 cSt et la D705 simultanément. La vitesse d'évaporation moyenne au cours de la métallisation était $\sim 8 \text{ \AA/s}$; alors que la pression à l'intérieur de la chambre à vide, au début de l'évaporation, se situait à $\sim 3 \times 10^{-5}$ Torr.

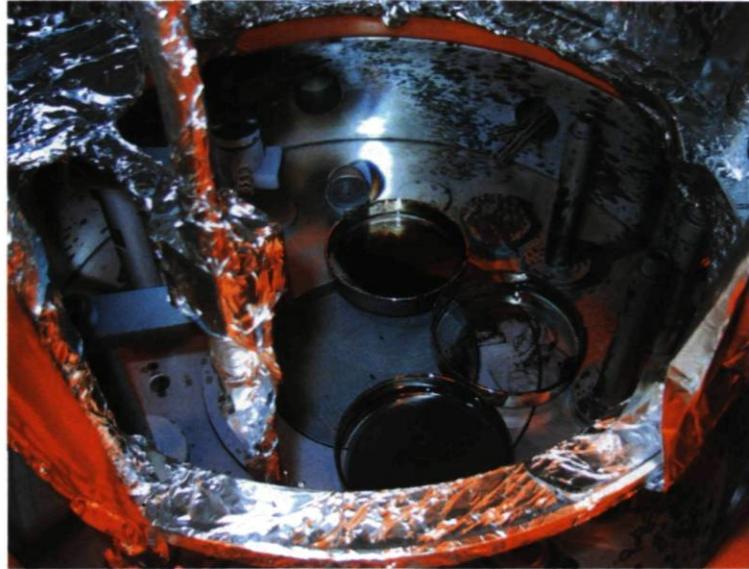


Figure 5.1 – Résultat de l'évaporation de l'aluminium sur trois fluides différents : du haut vers le bas respectivement, D705, huile silicone 1000 cSt et huile silicone 500 cSt.

Le résultat de l'expérience est montré dans la figure 5.1. Sur les trois liquides utilisés, c'est uniquement sur l'huile silicone de viscosité 500 cSt que j'ai obtenu un dépôt épais. Ce dernier qui n'était pas réfléchissant, couvrait toute la surface du liquide. Le film, par ailleurs, avait une couleur gris clair et une surface couverte de plissures visibles à l'œil nu. Cependant, le dépôt ne restait pas sur la surface du liquide ; il coulait au fond du contenant quelques heures après la déposition (voir Figure 5.3). Ce résultat avec l'huile silicone 500 cSt a été reproduit dans une autre expérience menée dans les mêmes conditions (voir Figure 5.3).

Sur le deuxième liquide, la D705, l'interaction de l'aluminium avec la surface a donné lieu à la formation d'une pellicule très fine semi-transparente et de couleur marron clair. Sur le troisième fluide, l'huile silicone de 1000 cSt, la métallisation a donné lieu à la formation de filaments noirâtres visibles sur la surface du liquide. Ce dernier résultat a été obtenu aussi lors de l'évaporation de l'aluminium avec la source filaire sur la Santovac 5 (voir Figure 5.4). Dans ce dernier cas, une quantité de 58 nm d'aluminium a été déposée, en utilisant la même source que précédemment, avec une vitesse d'évaporation comprise entre 2 Å/s et 5.7 Å/s. La pression à l'intérieur de la chambre à vide au début de la métallisation se situait à 2×10^{-5} Torr.

Le résultat de dépôt de l'aluminium sur la Santovac 5 contraste avec celui sur la FT705 (voir figure 5.5) où la même quantité d'aluminium a été évaporée avec une vitesse assez proche variant entre 3 Å/s et 7 Å/s. La pression dans la chambre à vide au début de la métallisation était de $\sim 5 \times 10^{-5}$ Torr. À la fin de l'expérience, une mince pellicule assez semblable



Figure 5.2 – Résultat de l'évaporation de l'aluminium sur huile silicone 500 cSt. On voit que le film obtenu n'est pas réfléchissant et, de plus, il est couvert de plissures observables à l'œil nu.



Figure 5.3 – Film d'aluminium déposé sur huile silicone 500 cSt : (a) photo prise après quelques minutes de la fin de l'évaporation ; (b) photo prise 20 heures après la fin de l'évaporation, on voit qu'une bonne partie de la surface du film est couverte de liquide.



Figure 5.4 – Résultat de l'évaporation de l'aluminium sur la Santovac 5.

à celle obtenu lors de l'évaporation de l'aluminium sur la D705 couvrait toute la surface du liquide. La courbe de réflectivité du dépôt est donnée dans la figure 5.7. La réflectivité est globalement inférieure à 15%. Ce résultat est typique de ce qu'a été obtenu avec tous les fluides de pompe à diffusion testés. Par ailleurs, et contrairement aux films d'aluminium déposés sur l'huile silicone 500 cSt qui coulaient au fond du contenant quelques heures seulement après la fin de la métallisation, le film d'aluminium déposé sur la FT705 est resté stable sur la surface.

Le front d'onde de l'échantillon obtenu par la mesure au Zygo® est montré à la figure 5.6. Pour la mesure, l'instrument utilise un laser avec une longueur d'onde de 632.8 nm. L'écart crête à crête PV, ou *peak-to-valley*, sur l'ensemble de la surface de l'échantillon est de 2,545 λ . La qualité de surface du film ne rejoint donc pas les critères d'une surface optique. Toutefois, sur certains morceaux de 1 cm de diamètre, le PV atteint 0.087 λ et le RMS = 0.027 λ . Cependant, la qualité de surface de l'échantillon reste meilleure que les dépôts réalisés sur l'huile silicone 500 cSt. Ces derniers ont une surface couverte de plissures avec un écart PV de l'ordre du millimètre (voir figures 5.2 et 5.3).

5.2.3 Influence de la vitesse d'évaporation sur le résultat de la métallisation

Pour voir l'effet de la vitesse d'évaporation, j'ai réalisé deux expériences de dépôt. Dans les deux cas j'ai évaporé de l'aluminium sur huile silicone 500 cSt en utilisant la source filaire



Figure 5.5 – Aluminium déposé par évaporation sous vide sur la FT705 (huile pour pompe à diffusion). Résultat : une mince pellicule couvre toute la surface du liquide.

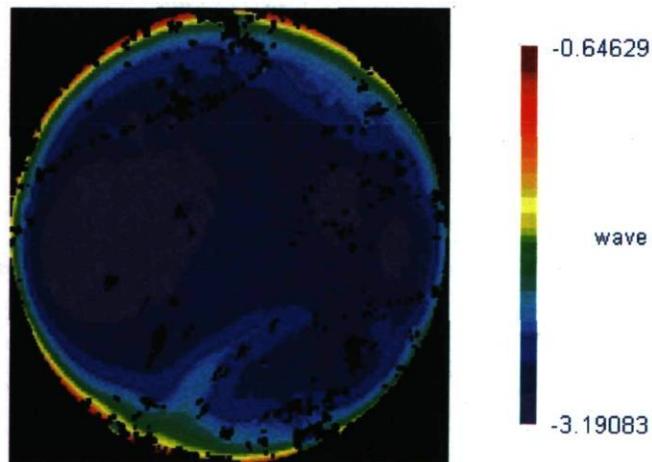


Figure 5.6 – Front d'onde mesuré au Zygo® de l'échantillon de la figure 5.5.

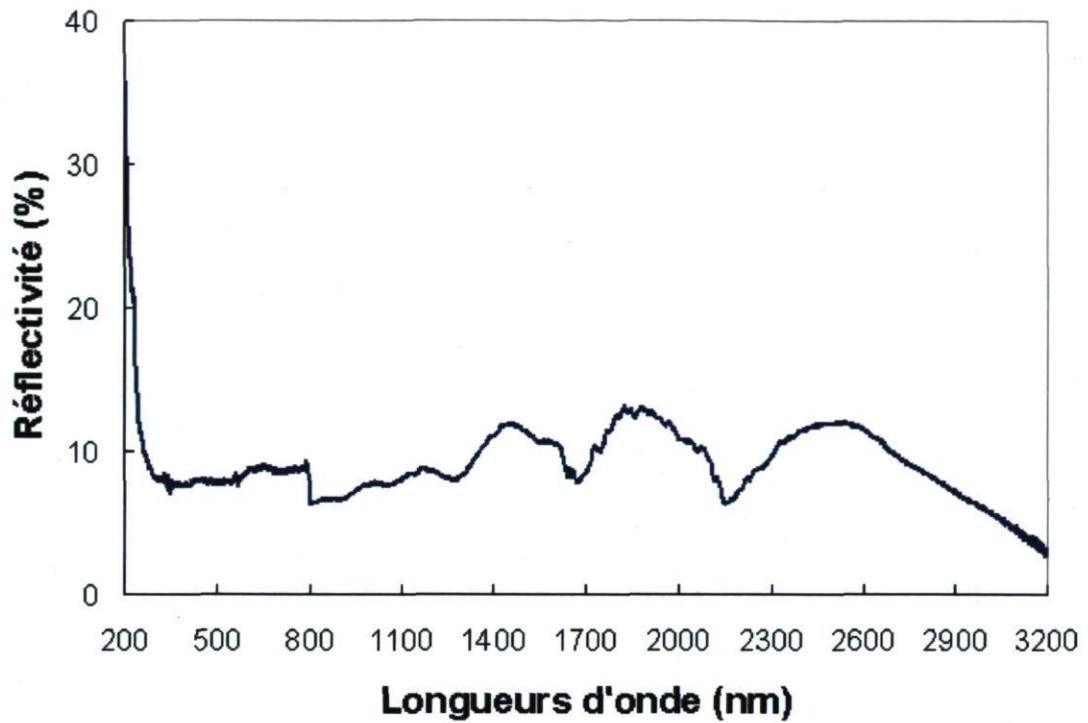


Figure 5.7 – Courbe de réflectivité de l'échantillon de la figure 5.5. La réflectivité est généralement inférieure à 15%.

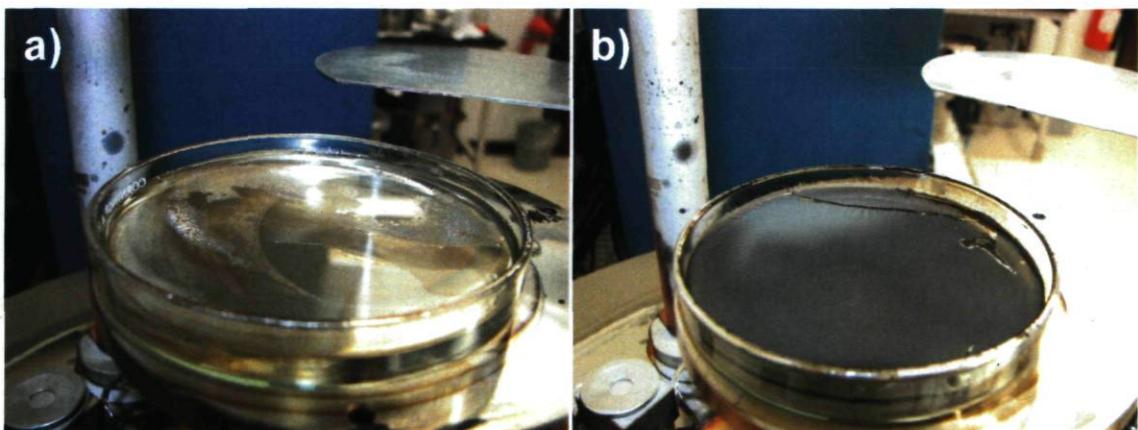


Figure 5.8 – Résultat de l'évaporation de l'aluminium sur l'huile silicone 500 cSt : a) avec une faible vitesse d'évaporation ; b) avec une grande vitesse d'évaporation.



Figure 5.9 – Résultat de l'évaporation de l'aluminium sur l'huile silicone avec une faible vitesse d'évaporation. L'interaction de l'aluminium avec la surface a donné lieu à la formation d'une mince couche gélatineuse semi-transparente.

type F (voir Figure 4.11 (c)). La pression dans la chambre à vide à la fin de l'évaporation, pour les deux expériences, était proche de 10^{-5} Torr.

Dans le cas du résultat de La Figure 5.8 (a) la vitesse d'évaporation était faible et varie de 1.6 à 4.8 Å/s. La quantité totale de métal déposée était de 83 nm. Pour le cas du résultat de la figure 5.8 (b), la vitesse d'évaporation était plus élevée. Elle variait de 6 à 12 Å/s. La quantité de métal déposée quant à elle était de 76 nm.

De l'examen de la figure 5.8, il ressort que l'évaporation avec une vitesse élevée a donné lieu à la formation d'un film opaque qui couvre toute la surface du liquide. Alors que celle à une vitesse plus faible a donné lieu à la formation d'une mince couche semi-transparente qui ne couvre que de petites portions de la surface du liquide, malgré que la quantité de métal évaporée était plus grande.

La corrélation entre le taux d'évaporation et la morphologie du dépôt résultant s'est vérifié dans plusieurs autres expériences. En général, un taux d'évaporation élevé supérieur en moyenne à 8 Å/s donne des films qui ressemblent à celui illustré en Figure 5.2 ; alors qu'un taux plus faible inférieur à 5 Å/s en moyenne donne un résultat souvent similaire à celui illustré en Figure 5.9.

5.2.4 Influence de la quantité de métal déposée sur le résultat de la métallisation

Il est évident qu'il faut déposer une quantité minimale de métal pour avoir un dépôt visible sur la surface du liquide. Par contre augmenter la quantité déposée à elle seule ne garantit pas la formation d'un dépôt. En effet, j'ai effectué des expériences d'évaporation de l'aluminium avec la source filaire simultanément sur l'huile silicone 500 cSt et l'huile silicone 1000 cSt. J'ai répété l'expérience dans les mêmes conditions. La vitesse d'évaporation était à chaque fois de 8 Å/s. Le seul paramètre que j'ai varié était l'épaisseur de métal déposé. Dans la première expérience j'ai déposé 50 nm d'aluminium et dans la seconde le double, soit 100 nm. Le dépôt réalisé sur l'huile silicone 500 cSt était, dans les deux expériences, sensiblement identique au résultat de la figure 5.2. Dans le cas de l'huile silicone de 1000 cSt, même en doublant l'épaisseur de métal déposée, je n'ai pas réussi à obtenir un dépôt opaque. La quantité de métal déposée ne semble pas être la variable la plus importante pour le succès du dépôt. En effet, dans certaines expériences j'ai obtenu un dépôt sur l'huile silicone de 500 cSt en évaporant 50 nm d'aluminium. Alors que dans un autre cas 400 nm n'ont pas donné de dépôt visible sur le liquide. Les autres paramètres de dépôt, comme la vitesse et la distance entre la source et la surface du liquide, avaient été changées entre ces deux expériences et semblent donc déterminant pour le résultat de la métallisation.

5.2.5 Dépôt d'aluminium sur des échantillons préalablement métallisés

J'avais évaporé, dans une expérience précédente, 50 nm d'aluminium en utilisant la source filaire sur l'huile silicone 500 cSt et D705. La vitesse d'évaporation était de 8 Å/s en moyenne. Le résultat de l'expérience de métallisation des deux liquides était similaire à ceux illustrés dans les figures 5.2 et 5.5 respectivement. Dans la seconde étape, j'ai refait l'expérience de dépôt dans les mêmes conditions, en utilisant ces deux échantillons comme substrat. La vitesse d'évaporation, lors de cette deuxième métallisation, était plus faible et se situait à 2 Å/s. Le résultat de la manipulation est donné à la figure 5.10. On voit que les dépôts présents sur les deux liquides avant la deuxième métallisation ont été sérieusement altérés.

5.2.6 Conclusion

L'évaporation de l'aluminium sur un groupe de liquides hydrophobes n'a pas donné lieu à la formation d'un film réfléchissant. Les expériences de dépôt sur ces liquides semblent indiquer l'existence d'une corrélation entre la viscosité du liquide et la morphologie du film

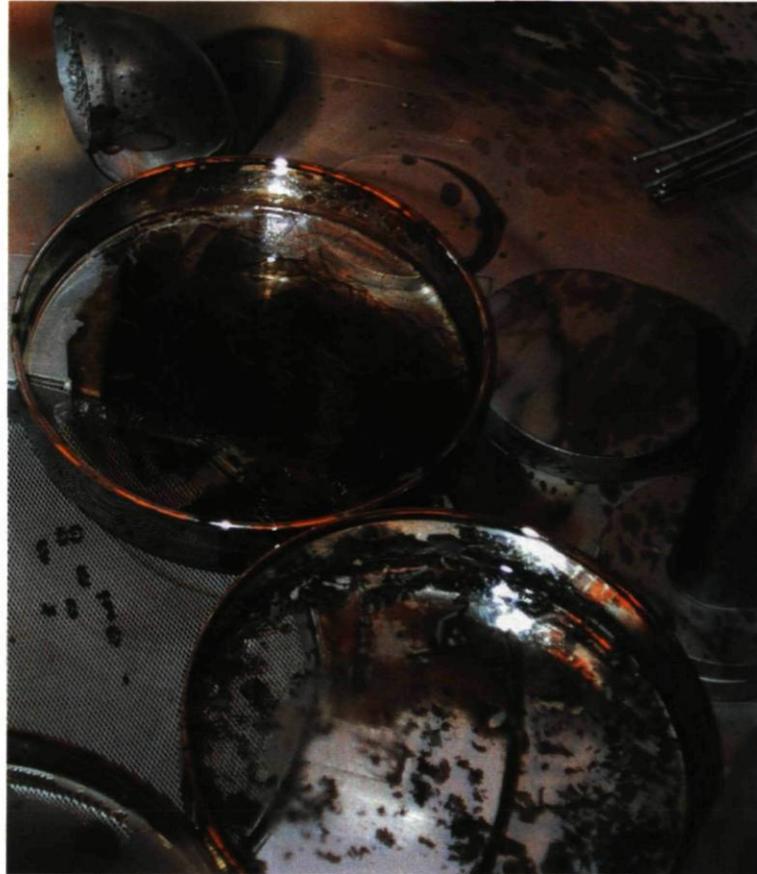


Figure 5.10 – Résultat de l'évaporation de l'aluminium sur un dépôt préalable d'aluminium sur huile D705 en haut et huile silicone 500 cSt en bas.

produit. Ainsi, pour les liquides de viscosité très faible comparée à 500 cSt, l'interaction de la vapeur de l'aluminium avec la surface de ces derniers a donné lieu à la formation d'une pellicule très fine de belle qualité de surface, semi transparente et colorée. Pour les liquides de viscosité proche de 500 cSt, la métallisation a donné lieu à la formation d'un dépôt épais, opaque et de mauvaise qualité de surface. Ce dernier ne restait pas à la surface, il coulait au fond du contenant quelque heures après la métallisation. Dans le cas des liquides de viscosité 1000 cSt et plus, les films produits étaient de mauvaise qualité de surface et ils ne couvraient pas toute la surface du liquide.

Concernant la vitesse d'évaporation, le contraste important entre le résultat de dépôt lorsque celle-ci était faible en comparaison à celui où elle était élevée, suggère la présence d'une compétition, lors de la métallisation du liquide, entre la condensation des atomes du métal sur la surface versus leur diffusion dans le liquide ou encore leur ré-évaporation.

La quantité de métal évaporée ne semble pas être la variable la plus importante pour le succès du dépôt. Si les conditions favorables à la formation d'un dépôt à l'interface ne sont pas réunies : distance entre la source et le liquide, pression dans la chambre à vide et vitesse d'évaporation ; poursuivre l'opération en évaporant plus de métal ne change rien à l'issue de la métallisation.

Les expériences de métallisation des liquides hydrophobes ont été arrêtées lorsque j'ai réussi à déposer un film réfléchissant en aluminium sur un liquide polymère. La suite de ce chapitre sera donc consacrée aux expériences de métallisation effectuées sur ces liquides.

5.3 Dépôt de métal sur les liquides polymères

5.3.1 Introduction

Après l'échec de la métallisation des fluides des pompes à diffusions, je me suis intéressé aux polymères liquides à base de poly éthylène glycol et poly propylène glycol. Ces derniers étaient utilisés par les chimistes de notre groupe de recherche, groupe des miroirs liquides, dans leurs travaux pour parfaire la technique des *mellfs* (*Metal Liquid-Like Films*). Celle-ci consiste à déposer, par procédés chimiques, une couche réfléchissante à base de colloïde d'argent à la surface du liquide. Il s'agit là d'un autre procédé développé par le groupe pour réaliser le réflecteur du miroir liquide.

Les expériences de métallisation des liquides polymères étaient menées dans le premier

système à vide. Ce dernier me permettait d'effectuer des dépôts à une pression proche de 10^{-5} Torr. Par la suite et afin de vérifier quelques données, j'ai effectué, vers la fin de mon travail de recherche, quelques expériences dans le deuxième système à vide qui lui peut descendre à une pression proche de 10^{-7} Torr. Les liquides utilisés, ainsi que leur pression de vapeur et leur viscosité, sont tous listés dans le tableau 4.2.

5.3.2 Dépôt d'aluminium sur les liquides polymères

Dans ma première expérience de métallisation des liquides polymères, j'ai déposé une quantité de 131.8 nm d'aluminium, avec une vitesse de 3 Å/s en moyenne, en utilisant la source filaire type A (montrée dans la figure 4.11 (b)) simultanément sur le liquide LP1 et LP2. Lors de l'évaporation, la pression dans la chambre à vide se situait à 2.9×10^{-5} Torr et la source d'évaporation était placée à une distance de 8.57 cm au-dessus des liquides. À l'ouverture de la chambre à vide, un dépôt métallique était visible sur le liquide LP1. Par contre, aucun film n'a pu se déposer sur le liquide LP2. La surface de ce dernier n'était pas stable ; il s'y formait des bulles qui rapidement s'éclataient dans un bouillonnement qui durait tout le long de l'opération de métallisation.

J'ai refait, par la suite, l'expérience dans les mêmes conditions mais en utilisant uniquement le liquide LP1 et en évaporant 55.1 nm de métal. Le résultat obtenu est illustré dans la figure 5.11. Un film métallique couvre toute la surface du liquide. La qualité de surface de ce dernier n'est pas bonne ; des plissures présentes sur toute la surface sont visibles à l'œil nu. Néanmoins, il y a présence de petites surfaces très réfléchissantes sur le film. Ceci contraste avec les résultats obtenus avec les fluides des pompes à diffusion où aucun film ne présentait de telles zones réfléchissantes.

J'ai poursuivi mes expériences de métallisation en essayant les liquides listés dans le tableau 4.2. J'ai obtenu un résultat assez proche avec le liquide LP3 (voir Figure 5.12). Les conditions de l'expérience ont été similaires à celle de la métallisation du liquide LP1. Sauf pour la pression dans la chambre qui était de 2.1×10^{-5} Torr et la quantité de métal évaporée qui était cette fois-ci de 54.6 nm. Le film obtenu ne couvrait pas toute la surface du liquide car ce dernier était instable lors de la métallisation. En effet, tout le long du dépôt, j'ai constaté, sur une partie de la surface du liquide, un phénomène de bouillonnement similaire à celui survenu lors de la métallisation du liquide LP2.

Sur la figure 5.13 est présentée la courbe de réflectivité d'un autre dépôt d'aluminium sur le liquide LP3. Ce dernier a été fait dans des conditions proches de celui évoqué précédemment. La vitesse d'évaporation moyenne lors de cette expérience était 4.5 Å/s et la quantité

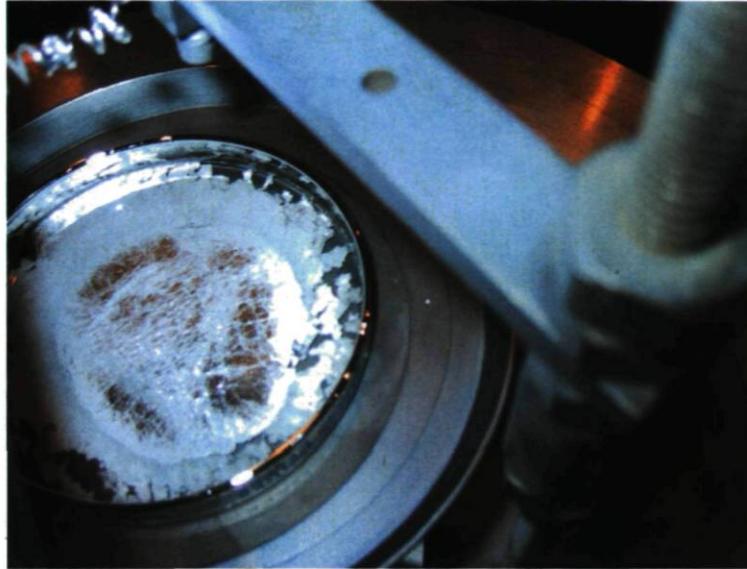


Figure 5.11 – Dépôt d'aluminium sur le liquide LP1. De petites zones réfléchissantes sont présentes dans la partie centrale du film.

totale de métal déposée était de 55.6 nm. On remarque sur la courbe une nette amélioration de la réflectivité en comparaison avec celles obtenues pour des films d'aluminium déposés sur les liquides des pompes à diffusion. Pour rappel, cette dernière ne dépassait pas 15%.

5.3.2.1 Formation de bulles lors du dépôt de l'aluminium sur les liquides polymères

La formation de bulles lors de l'évaporation de l'aluminium a été constatée sur la plupart des liquides polymères testés. Ces bulles se forment sur la surface du liquide sous le film d'aluminium et commencent à grossir pour éclater violemment en détruisant, à l'occasion, le dépôt réalisé. Souvent les films résultants après l'expérience sont plissés et ne couvrent pas toute la surface du liquide. Des fois, comme dans le cas d'une expérience où 94.7 nm d'aluminium ont été évaporé sur le liquide LP4, ils ne subsistaient vers la fin de l'expérience de dépôt que quelques petits morceaux d'un film réfléchissant. La vitesse moyenne d'évaporation lors de cette expérience était de 3 Å/s et la pression dans la chambre à vide était de 1.9×10^{-5} Torr. Dans une autre expérience de dépôt avec ce même liquide et dans des conditions similaires, 55.4 nm d'aluminium évaporé ont donné un film mieux réparti mais avec du liquide qui recouvrait sa surface.

Pour vérifier si le rayonnement de la source est la cause de ce phénomène, j'ai réalisé une expérience en utilisant une source d'évaporation sans l'avoir préalablement chargée d'aluminium. La source vide était placée à 8.57 cm au-dessus du liquide LP3, soit à la même distance

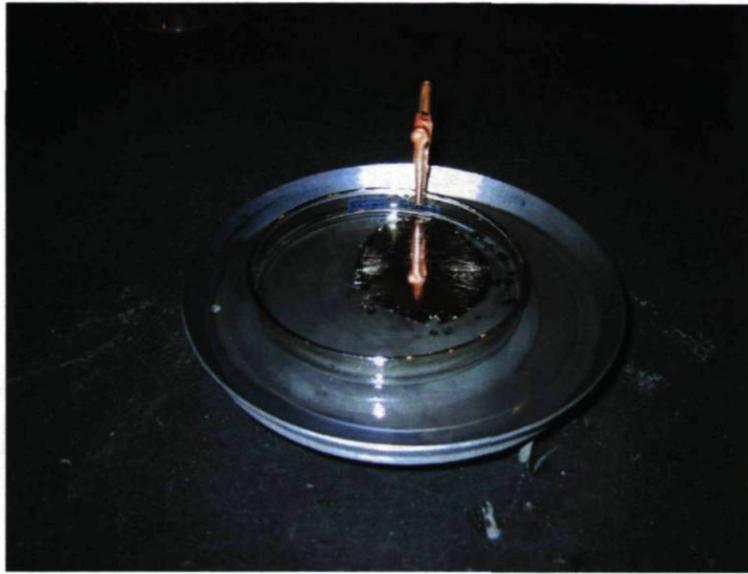


Figure 5.12 – Résultat de l'évaporation de l'aluminium avec la source filaire type A sur le liquide LP3.

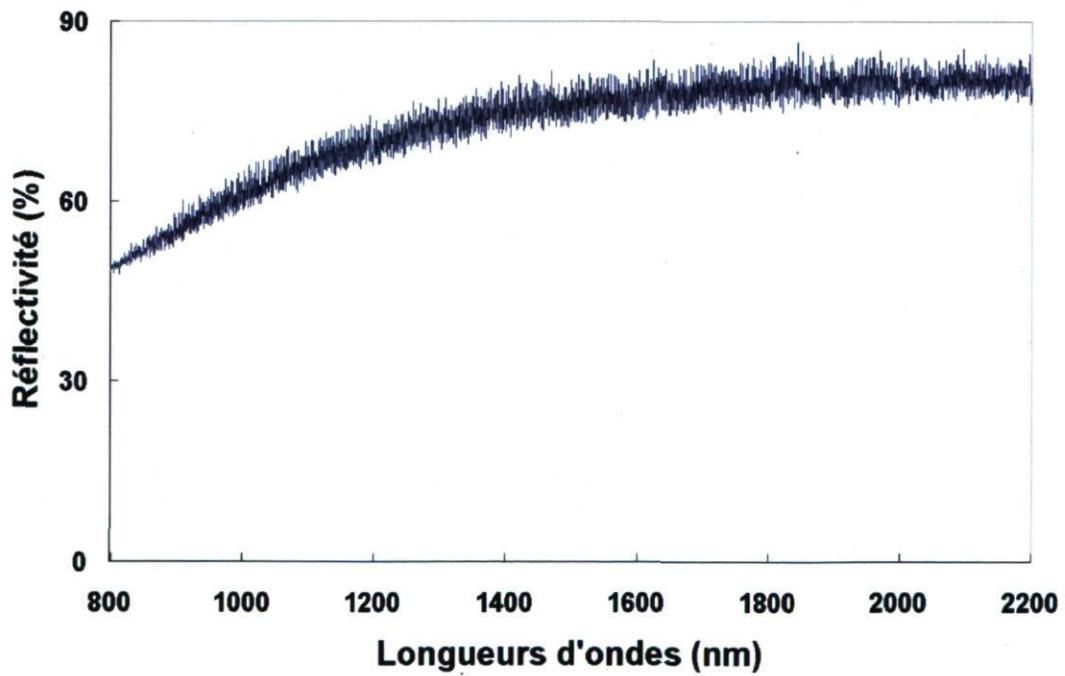


Figure 5.13 – Courbe de réflectivité d'un film d'aluminium déposé sur le liquide LP3.

que lors des expériences précédente. Lorsque la pression à l'intérieur de la chambre égalait 7.6×10^{-6} Torr, la source d'évaporation a commencé à être chauffée jusqu'à atteindre le même rayonnement que lors des expériences de dépôt précédentes. Le filament a été maintenu à cette température pendant 2 minutes et 20 secondes. J'ai constaté que le liquide est resté stable tout le long de la manipulation et je n'ai remarqué aucune formation de bulles. Cela m'a confirmé que c'est l'interaction entre les atomes de l'aluminium et le liquide qui est la cause du phénomène d'ébullition.

J'ai constaté aussi que l'ébullition du polymère liquide lors de la métallisation avec l'aluminium était d'autant plus importante que la vitesse d'évaporation était élevée. C'est pourquoi, pour remédier au problème, j'ai entrepris de faire des expériences d'évaporation en deux étapes. Lors de la première étape, le dépôt est fait à basse vitesse pour produire un film d'aluminium mieux répartie sur la surface du liquide. Ce film fera office de barrière entre les molécules présentes à la surface du liquide et les atomes qui seront évaporés en grande vitesse lors de la deuxième étape. Ainsi, en suivant cette procédure, j'avais évaporé dans une expérience 66 nm d'aluminium avec une vitesse basse ne dépassant pas 2 Å/s sur le liquide LP3. Après quoi, la vitesse a été augmentée à 3.4 Å/s pour continuer l'évaporation jusqu'à ce qu'une quantité totale de 72 nm d'aluminium soit déposée. J'ai constaté que la formation de bulles était beaucoup plus faible que lors des expériences précédentes et que le film réalisé couvrait toute la surface du liquide.

Dans une autre expérience d'évaporation en deux étapes conduite dans les mêmes conditions, 122.8 nm d'aluminium ont été évaporés avec une vitesse basse comprise entre 0.3 Å/s et 1.4 Å/s. Un film mince s'est déposé sur la surface et je n'ai constaté la formation d'aucune bulle. La vitesse a été augmentée à 4 Å/s pour la seconde étape d'évaporation et des bulles ont commencé à se former et ont fini par détruire le film. J'ai conclu que la méthode de dépôt en deux étapes n'était pas une solution efficace au problème de l'ébullition et donc je l'ai abandonné.

L'autre aspect concernant le phénomène d'ébullition que je voulais étudier était relatif à la nature du métal évaporé. C'est-à-dire, savoir si le phénomène est observable avec des métaux autres que l'aluminium. Pour cela j'ai entrepris de faire des expériences d'évaporation avec l'étain et l'argent.

5.3.3 Dépôt de l'étain sur le polymère liquide

L'ébullition constatée lors de l'évaporation de l'aluminium sur les polymères liquides m'a amené à essayer un autre métal. Ma première approche était d'en utiliser un qui a une température de fusion beaucoup plus basse que celle de l'aluminium, pour cela j'ai choisi

l'étain. Les expériences de dépôts avec ce métal ont toutes été effectuées sur le liquide LP3.

5.3.3.1 Dépôt de l'étain avec la source type A

Mes essais d'évaporer l'étain par la source filaire type A n'ont pas été couronnés de succès (voir un exemple de source type A à la figure 4.11 (b)). La raison était que l'étain en fusion, qui n'adhérait pas au filament de tungstène, s'échappait de la source d'évaporation et mettait ainsi fin à la métallisation.

Pour réaliser mes expériences de métallisation avec l'étain, j'ai dû utiliser pour la première fois une nouvelle source, la source type C. Cette dernière qui a la forme d'une boîte, voir figure 4.14, est faite de tantale. Elle est ordinairement utilisée pour évaporer le monoxyde de silicium.

5.3.3.2 Dépôt de l'étain avec la source type C

En utilisant la source type C, j'ai déposé une quantité de 54.1 nm d'étain, avec une vitesse d'évaporation de 4.6 Å/s, sur le liquide LP3. Lors de cette expérience, la source d'évaporation était installée à une distance de 15.24 cm au-dessus du liquide. Au début de la métallisation, la pression dans la chambre se situait à 2×10^{-5} Torr. Toutefois, celle-ci, sous l'effet du rayonnement de la source lors de l'évaporation, a grimpé jusqu'à atteindre 1.2×10^{-4} Torr à la fin de l'opération. Tout le long de l'évaporation de l'étain, je n'ai remarqué la formation d'aucune bulle sur la surface du liquide qui est demeuré parfaitement stable. À la fin de l'expérience, j'ai obtenu un film de belle qualité de surface et couvrant entièrement la surface du liquide (voir Figure 5.14).

La figure 5.15 montre le front d'onde obtenue pour l'échantillon. L'écart crête à crête PV, ou pic-to-valley, mesuré au Zygo® est de 2.323λ pour un RMS de 0.986λ . La valeur élevée du PV est due à la présence sur la surface du film de débris tombés de la source après l'évaporation. Les débris ont occasionné des défauts localisés dans quelques point seulement de la surface c'est pourquoi le RMS était relativement faible. Cependant, dans des régions de 6.8 mm de diamètre (le diamètre total de l'échantillon est 55 mm) éloignés de ces débris, j'ai mesuré un PV de 0.095λ pour un RMS de 0.030λ .

La courbe de réflectivité de l'échantillon est donnée à la figure 5.16. On constate que la réflectivité est faible ; elle ne dépasse pas les 50%. Ce qui est loin des besoins de l'application considérée.

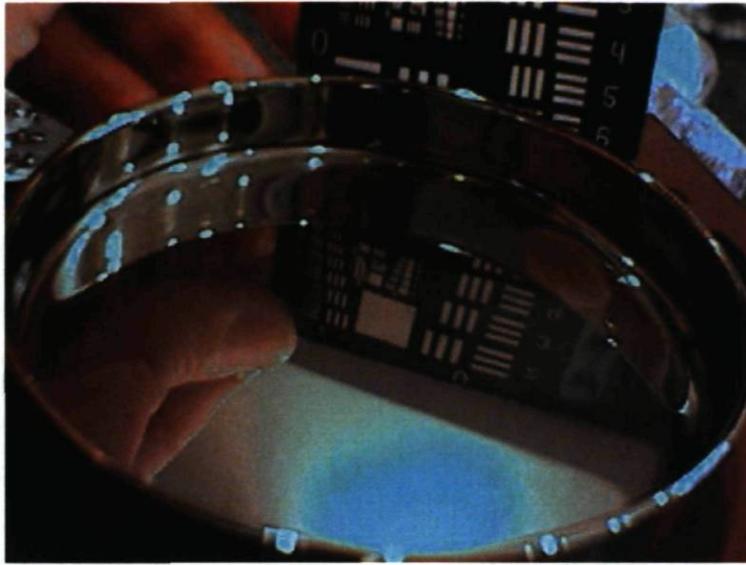


Figure 5.14 – Film d'étain déposé sur la surface du liquide LP3 par la source type C. Contrairement aux films d'aluminium, le film d'étain recouvre toute la surface du liquide.

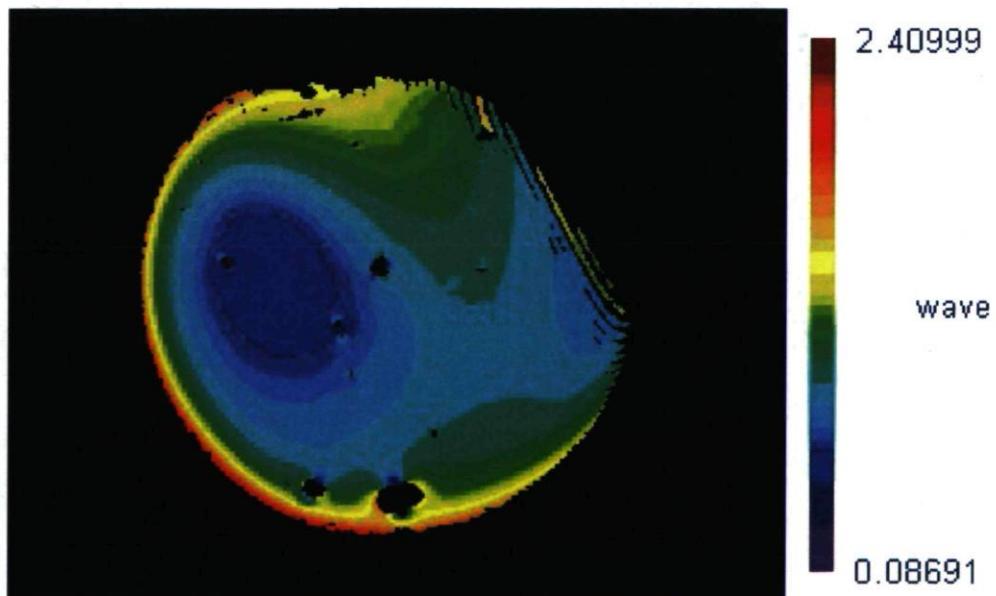


Figure 5.15 – Front d'onde obtenu pour l'échantillon de la figure 5.14.

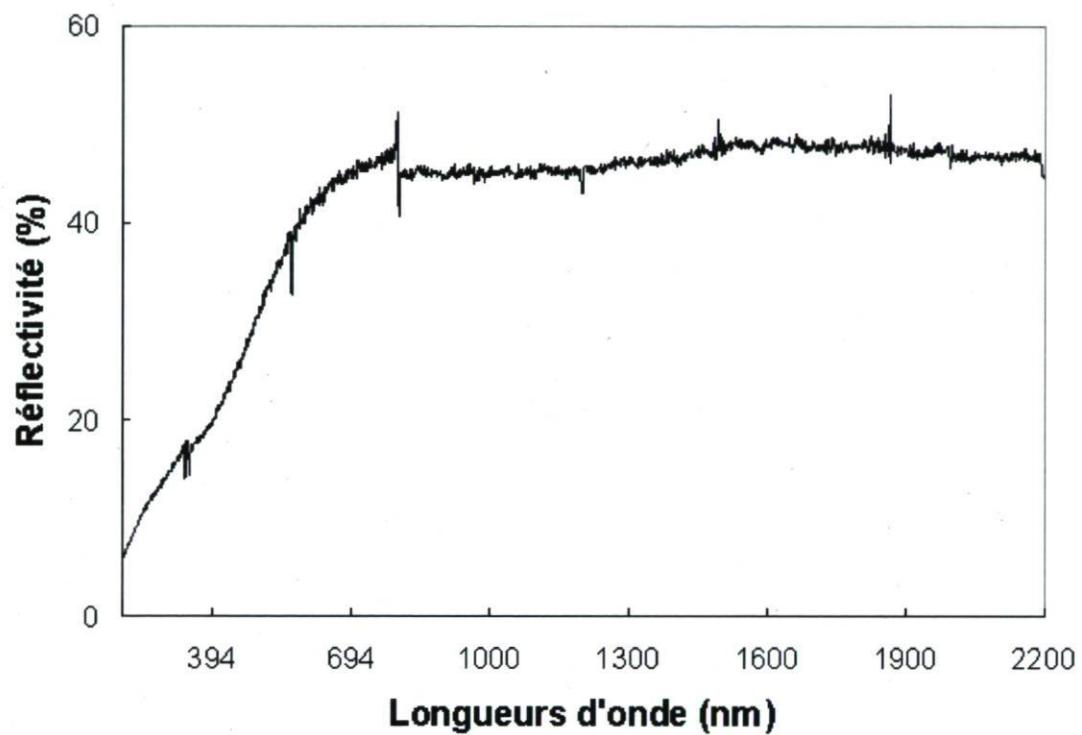


Figure 5.16 – Courbe de réflectivité du film d'étain déposé sur la surface du liquide LP3 par la source type C. La réflectivité est faible et ne dépasse pas 50%.

Le résultat obtenu avec la source type C n'a pas pu être reproduit. L'étain en fusion coulait de la source car cette dernière n'est pas étanche. D'autre part, le rayonnement de la source en boîte chauffait excessivement les surfaces à l'intérieure de la chambre à vide. De même, la température d'une des deux électrodes qui portent la source a dépassé les 343 K lors d'une expérience de dépôt, alors que la cloche en verre qui forme la chambre à vide a vu sa température grimper à plus de 309 K. Il s'en suivait de tout cela, une élévation de pression à l'intérieur de la chambre à vide consécutivement au dégazage des surfaces.

Pour régler le problème de l'échauffement des électrodes, ces dernières ont été remplacées par d'autres fabriquées à l'atelier de l'université et conçues de façon qu'elles puissent être refroidies à l'eau. L'efficacité de celles-ci a été testée, lors d'expériences de métallisation où elles furent utilisées avec refroidissement à l'eau ; leur température n'a pas dépassé les 289 K.

Pour minimiser l'effet du rayonnement de la source sur les surfaces de la chambre, j'ai eu l'idée de l'envelopper dans une boule métallique. Celle-ci était constituée d'une ossature faite de fils de laiton en forme de ballon de 15 cm de diamètre couverte de papier d'aluminium de 20 μm d'épaisseur. L'ensemble était fixé sur les électrodes de la source à l'aide de tubes isolants en céramique de 4 cm de long et de 5 mm de diamètre. Un trou de 2.54 cm de diamètre fut pratiqué sur le côté bas du ballon afin d'assurer une sortie à la vapeur issue de la source d'évaporation.

Lors de l'essai du dispositif, la source d'évaporation a été utilisée vide. Pour s'assurer que l'intensité du rayonnement de la source est proche de celle atteinte lors des expériences précédente, le variac de l'alimentation électrique qui alimente la source a été positionné sur la même graduation que lors de ces expériences. Pendant l'essai, la vitre de la cloche est restée froide, signe que le dispositif de protection fonctionne bien. Cependant, le papier d'aluminium qui forme le ballon de métal a commencé à fondre sous l'effet du rayonnement. Une partie du métal s'est même évaporée et s'est déposée en une couche mince sur les parois internes de la cloche rendant la vitre réfléchissante. Cela illustre bien l'effet du rayonnement de la source type C, lors de l'évaporation, sur les surfaces à l'intérieur de la chambre à vide.

La méthode de protection par le ballon métallique a prouvé son efficacité à diminuer l'effet du rayonnement. Il faudrait juste augmenter l'épaisseur de la paroi du ballon pour s'assurer qu'il puisse résister aux effets du rayonnement thermique de la source. L'idée a été reprise par la suite, comme on le verra plus loin dans la section 5.3.4.2 de ce chapitre, pour protéger le liquide contre l'effet du rayonnement thermique lors de l'utilisation de la source type C. Toutefois, le ballon a été remplacé par une plaque d'acier inoxydable de 2 mm d'épaisseur qui fut placé entre la source et le substrat.

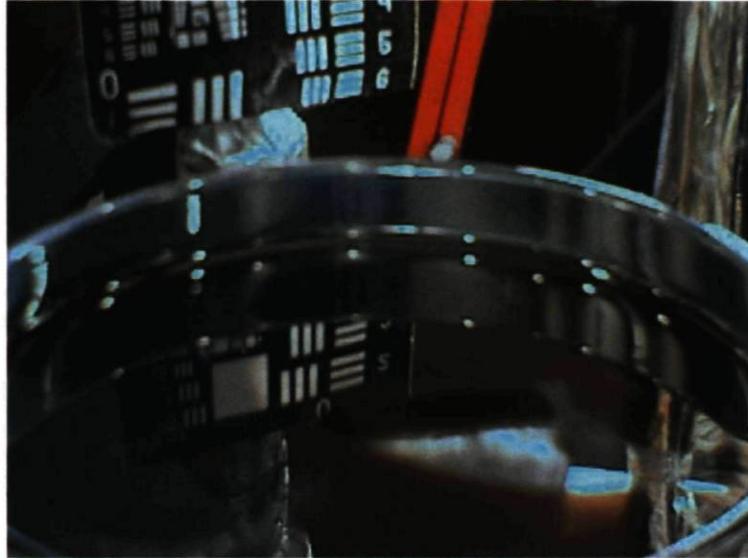


Figure 5.17 – Film d'étain déposé sur le liquide LP3 avec la source filaire type B.

Les expériences de dépôt de l'étain avec la source type C ont été abandonnées à cause des problèmes d'étanchéité de la source. Néanmoins, j'ai essayé d'évaporer l'aluminium avec cette source encouragé en cela par le premier résultat obtenu avec l'étain. Mais l'aluminium en fusion réagissait avec le tantale et finissait par dissoudre ce dernier et briser la source. Les expériences d'évaporation de l'aluminium avec la source type C ont donc eux aussi été abandonnées.

5.3.3.3 Dépôt de l'étain avec la source filaire modifiée ou type B

Mes premières expériences d'évaporation de l'étain ont été conduites en utilisant la source filaire type A. Celle-ci fut abandonnée car l'étain en fusion ne se fixait pas au filament de tungstène et s'échappait de la source pour finir en une boule de métal à l'intérieur du liquide. Pour éviter cela, j'ai modifié la source type A en la comprimant sur la longueur de façon à rapprocher les spires du filament pour que le métal en fusion puisse, grâce à ces tensions de surface, demeurer à l'intérieur de la source d'évaporation. La source modifiée ou type B obtenue est montrée en Figure 4.11 (a).

J'ai effectué quelques expériences d'évaporations en utilisant la source filaire type B. Pendant ces expériences, le liquide LP3 restait stable. Les films obtenus avaient une belle qualité de surface et s'épandaient sur toute la surface du liquide. Le résultat de l'une de ces expériences est montré dans la figure 5.17. Lors de celle-ci une quantité de 300 nm a été évaporée sur la surface du liquide. La vitesse de déposition était de 4 Å/s et la pression à

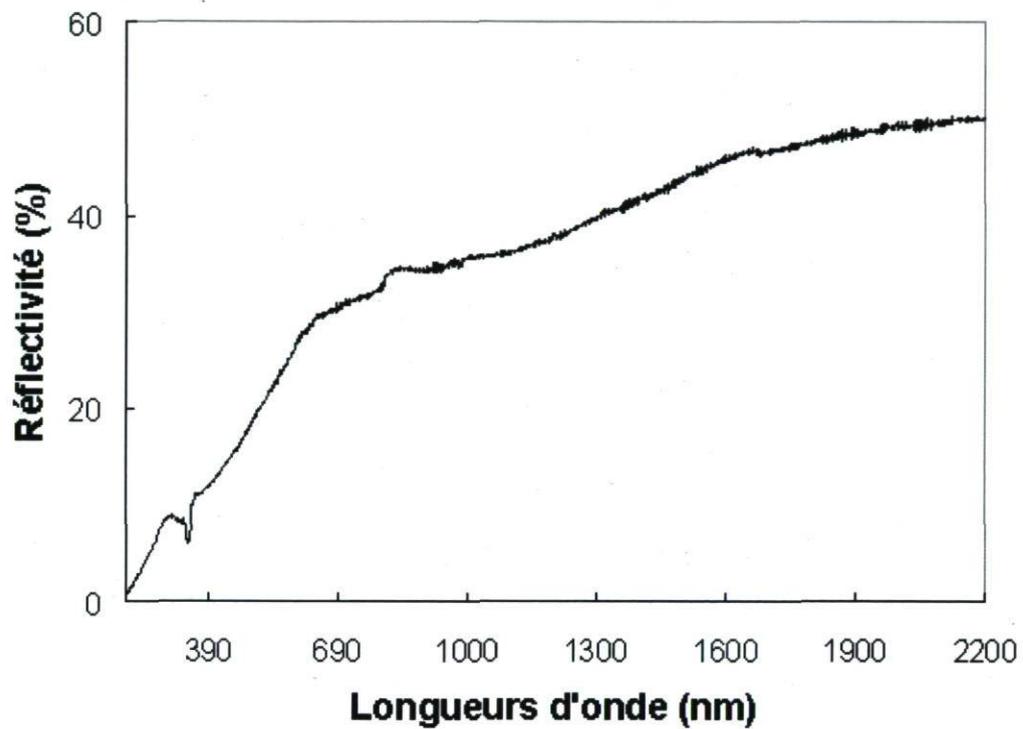


Figure 5.18 – Courbe de réflectivité du film d'étain déposé sur la surface du liquide LP3 par la source type B. La réflectivité n'est pas améliorée comparativement au cas de l'évaporation par la source type C.

l'intérieur de la chambre à vide se situait à 2×10^{-5} Torr. La distance source liquide quant à elle était de 8.57 cm. La courbe de réflectivité de l'échantillon est donnée en figure 5.18. On constate qu'il n'y a pas d'amélioration de la réflectivité en comparaison avec le dépôt obtenu en utilisant la source type C.

J'ai essayé d'évaporer l'aluminium avec la source type B, mais ces expériences n'ont pas donné de résultats. Le métal en fusion, qui est un très bon conducteur du courant électrique, s'étalait sur une bonne partie du filament et a fini par faire chuter la résistance de la source d'évaporation. Il s'ensuivait que la puissance électrique consommée par celle-ci diminuait considérablement provoquant une baisse importante de la température de la source et l'arrêt de l'évaporation. J'ai finalement conclu qu'il n'y avait aucun intérêt à utiliser la source type B pour évaporer l'aluminium.

5.3.3.4 Dépôt de l'aluminium sur une couche intermédiaire d'étain

Le phénomène d'ébullition n'avait pas eu lieu lors de l'évaporation de l'étain sur les liquides polymères. C'est pourquoi, j'ai essayé d'utiliser ce métal pour former une couche intermédiaire lors de l'évaporation de l'aluminium. La procédure, qui se fait en deux étapes, consiste à évaporer en premier lieu un film d'étain sur le liquide puis déposer sur celui-ci le film d'aluminium (voir schéma de la figure 5.19). L'étain aura comme rôle d'isoler les atomes d'aluminium des molécules présentes sur la surface du liquide. Notons toutefois que cette expérience s'est déroulée dans le premier système à vide. Celui-ci dispose uniquement de deux électrodes et donc je n'avais pas la possibilité d'évaporer l'étain et l'aluminium dans un même cycle de pompage. C'est pourquoi, après la phase de métallisation par l'étain, la chambre à vide a été ouverte pour remplacer la source d'évaporation de l'étain par une source Type A pour évaporer l'aluminium. L'inconvénient majeur dans cette façon de faire est que l'étain sera exposé aux gaz et aux contaminants de l'air ambiant avant que l'aluminium ne soit déposé par-dessus.

Lors d'une expérience d'évaporation selon cette procédure, une quantité de 132.2 nm d'étain a été évaporée sur le liquide en utilisant une source type B. La pression dans la chambre à vide au début de l'évaporation se situait à 1.9×10^{-5} Torr. La source d'évaporation était installée à une distance de 8.57 cm de la surface du liquide. La métallisation a été effectuée avec une vitesse d'évaporation moyenne de 4.5 Å/s. Une fois l'évaporation de l'étain terminée, le système a été ouvert pour remplacer la source d'évaporation de l'étain par celle pour l'évaporation de l'aluminium. Après cela, le système a été remis sous vide. Une fois que la pression adéquate dans la chambre à vide fut atteinte, une faible quantité de 24.7 nm d'aluminium a été évaporée, dans les mêmes conditions que celles de l'évaporation de l'étain, sur la couche intermédiaire réalisée précédemment. La vitesse d'évaporation lors de

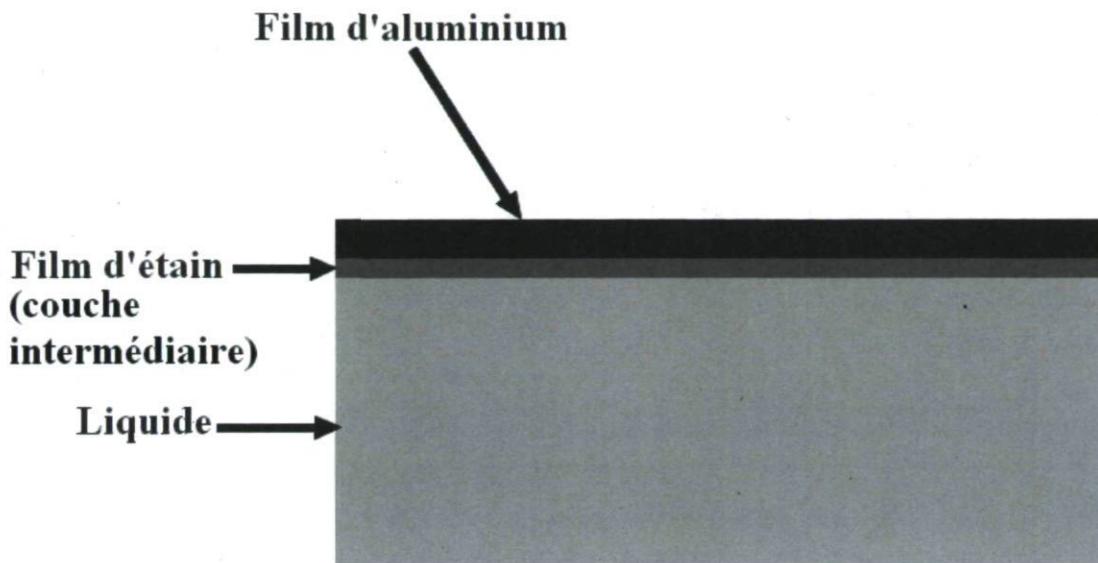


Figure 5.19 – Schéma montrant la procédure de dépôt d'aluminium sur liquide avec couche intermédiaire en étain.

la métallisation était maintenue à 2 Å/s. J'ai constaté pendant cette opération la formation de quelques bulles dans le liquide. J'ai conclu alors que la méthode n'était pas efficace à prévenir l'ébullition du liquide lors de l'évaporation de l'aluminium. D'autre part, le film produit selon ce procédé n'était pas réfléchissant, c'est pourquoi j'ai arrêté l'investigation dans cette voie.

5.3.4 Dépôt de l'argent sur le polymère liquide

5.3.4.1 Dépôt de l'argent avec la source filaire modifiée ou source type B

L'argent, comme l'étain, lorsqu'il est en fusion n'adhère pas au tungstène et ainsi ne peut s'accrocher au filament qui forme la source type A. Ce comportement similaire des deux métaux vis-à-vis du tungstène est la raison qui m'a amené à utiliser la source type B pour l'évaporation de l'argent. Les expériences de dépôt d'argent avec la source type B ont été effectuées uniquement sur le liquide LP3. Ce dernier, comme lors du dépôt de l'étain, restait stable tout le long de la métallisation.

La Figure 5.20 montre un dépôt obtenu par l'évaporation de 95.4 nm d'argent sur le liquide LP3 en utilisant la source type B. celle-ci a été installée à une distance de 7.62 cm

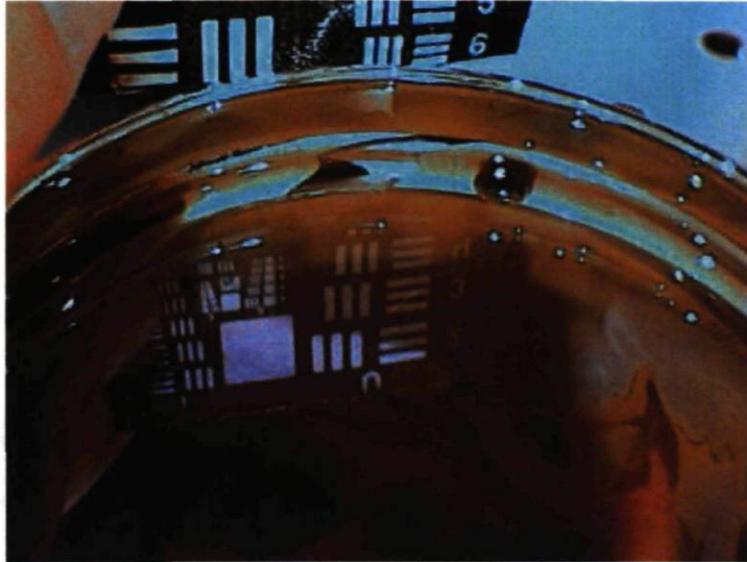


Figure 5.20 – Film d'argent déposé sur le liquide LP3 par la source type B.

de la surface du liquide qui a été dégazé en suivant la procédure décrite dans la section 4.7. La vitesse d'évaporation lors de la métallisation était de 4 \AA/s . Alors que la pression dans la chambre à vide, au début de la métallisation, se situait à 1.9×10^{-5} Torr. Le film produit ne couvre pas toute la surface du liquide malgré que ce dernier fût stable tout le long de la métallisation. Sa courbe de réflectivité est montrée dans la Figure 5.21. La réflectivité du film est faible et ne dépasse pas 9% pour les longueurs d'onde supérieures à 800 nm. Elle atteint un pic à 42% lorsque la longueur d'onde est proche de 430 nm puis diminue fortement pour atteindre 1% au voisinage de 328 nm. Cette forme en cloche est typique des courbes de réflectivité que j'ai obtenues pour les films d'argent déposés sur le liquide LP3.

Pour améliorer la qualité du film produit, j'ai refait d'autres expériences de dépôts d'argent avec la source type B sur le liquide LP3. La pression dans la chambre à vide lors de ces expériences était proche de 2×10^{-5} Torr. Les autres variables de l'expérience de métallisation comme la distance source liquide, la vitesse d'évaporation et la quantité de métal évaporée ont été modifiées. Ainsi et selon l'expérience, la distance se situait à 2.54 cm, 2.86 cm, 6.03 cm, 7.5 cm, 8.89 cm, et 12.06 cm ; la quantité de métal évaporé a été fixée à 95.4 nm, 100 nm, 154 nm, 177.2 nm et 207.1 nm et la vitesse d'évaporation a pris les valeurs de 3 \AA/s à 12 \AA/s . De plus, le liquide LP3 a été dégazé, en suivant la procédure habituelle, dans certaines de ces expériences et a été utilisé sans dégazage dans les autres. De même, le liquide a été chauffé lors de la métallisation dans certains cas et métallisé sans chauffage dans les autres cas.

Aucune de ces expériences n'a donné un film qui couvrait totalement la surface du liquide. La réflectivité aussi n'a pas été améliorée. Lorsque la métallisation se faisait sur un liquide

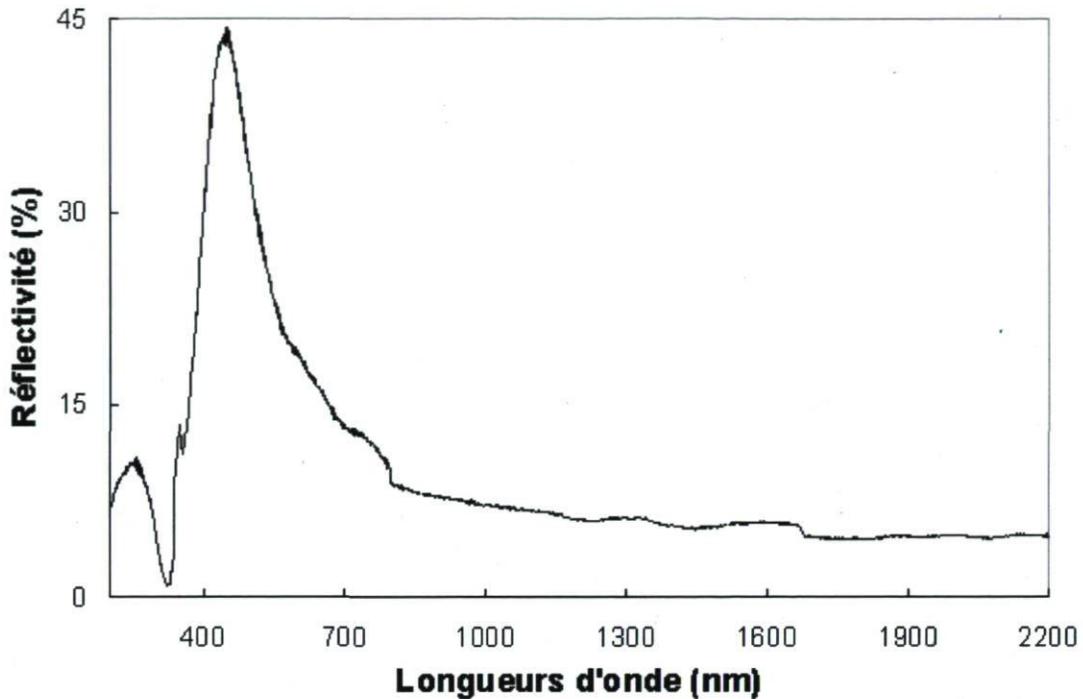


Figure 5.21 – Courbe de réflectivité de l'échantillon de la figure 5.20.

chauffé, un dépôt brillant se formait au centre de la surface du liquide et commençait à ce déplacer vers les bords du pètri. La vitesse de déplacement du dépôt augmentait lorsque j'augmentais la vitesse d'évaporation du métal. Souvent, les films résultants de l'expérience de métallisation sur les liquides chauds ne couvraient qu'une très petite surface près du bord du pètri.

Le déplacement du dépôt a été constaté aussi dans les expériences de métallisation sur le liquide LP3 non chauffé. Cela se produisait lorsque la vitesse d'évaporation du métal était augmentée au delà de 10 \AA/s . Dans certaines de ces expériences, le dépôt produit est détruit complètement laissant le liquide nu à la fin de la métallisation. Dans d'autres, le film produit avait une mauvaise qualité de surface et une très faible réflectivité.

À noter enfin, que je n'ai remarqué, lors des expériences précédentes, aucune différence notable sur le résultat de la métallisation selon que le liquide LP3 est dégazé ou non.

5.3.4.2 Dépôt de l'argent avec la source type C

Lors des expériences d'évaporation avec la source filaire type B, j'ai constaté que l'argent en fusion ne mouillait pas le métal de la source. Porté par les spires du filament de tungstène, la boule du métal en fusion prenait, sous les effets combinés de la tension de surface et de la gravité, la forme d'un grain de riz allongé sur sa longueur.

La tension de surface à la température de fusion pour quelques métaux communs est donnée au tableau 5.1. Comparée à celle de l'étain, sa valeur pour l'argent est 60% plus élevée. Par conséquent, l'effet de la tension de surface dans le cas de ce dernier métal est plus important. On peut donc s'attendre à ce qu'elle soit plus efficace à maintenir l'argent en fusion à l'intérieur de la source type C et à l'empêcher de couler de celle-ci. Pour rappel, celle-ci fut abandonnée après des essais non concluants avec l'étain : la source n'était pas suffisamment étanche lors de l'évaporation de ce métal. La situation pourrait être différente avec l'argent. À cause de sa tension de surface élevée, l'étanchéité de la source pourrait être meilleure dans le cas de ce métal. Les expériences de métallisation à l'argent que j'ai entrepris avec la source type C m'ont confirmé ce fait. Lors de ces expériences, la source est restée parfaitement étanche. L'étanchéité de la source résultait du fait que l'argent en fusion, sous l'effet de ses tensions de surface, formait une boule de métal sur le fond de la boîte de tantale. De la sorte, le métal ne coulait pas comme c'était le cas avec l'étain et restait à l'intérieur de la source.

Tout le long de la métallisation, le liquide restait stable. Contrairement au cas de la source type B, le dépôt réalisé par la source type C couvrait toute la surface du liquide. Toutefois, le rayonnement important de la source chauffait le liquide (voir section 5.3.3.2). Il s'ensuivait un phénomène similaire à celui vu lors de l'évaporation de l'argent avec la source type B sur le liquide polymère chauffé (voir section 5.3.4.1). Après plusieurs minutes d'évaporation, le dépôt commence à se déplacer laissant une partie de la surface du liquide nu et si la métallisation n'est pas arrêtée, le film est complètement détruit. Pour éviter la destruction totale du film, j'entreprenais de refroidir rapidement le liquide. À cette fin, j'arrêtais la métallisation et je remettais la chambre à vide à la pression ambiante à l'instant où, près des bords du pétri, commence à apparaître un ruban de liquide nu consécutif au déplacement du dépôt.

L'échantillon de la figure 5.22 a été obtenu de cette façon. On voit sur l'image une partie du liquide nu alors qu'à l'origine toute la surface était recouverte par le film. Lors de cette expérience, la source d'évaporation était placée à 9.21 cm du liquide. La pression au début de la métallisation se situait à 2×10^{-5} Torr. Sous l'effet du rayonnement de la source, les surfaces dans la chambre à vide ont commencé à dégazer et la pression a augmenté jusqu'à atteindre 2.6×10^{-4} Torr. La vitesse d'évaporation et la quantité de métal déposée n'ont pas été relevées. Le moniteur qui donne ces valeurs indiquait fréquemment erreur car le rayonnement

Tableau 5.1 – Tension de surface à la température de fusion pour quelques métaux communs [104]

métal	Tension de surface $10^{-3} Nm^{-1}$
Fer (Fe)	1830
Cuivre (Cu)	1310
Argent (Ag)	910
Aluminium (Al)	865
Zinc (Zn)	770
Étain (Sn)	570

intense de la source chauffait excessivement le quartz. Mais en prenant en considération la position du Variac de l'alimentation électrique de la source ainsi que la durée de l'évaporation, le film serait plus mince que celui de la figure 5.20.

La courbe de réflectivité du dépôt est montrée en figure 5.23. On voit la forme en cloche typique des courbes de réflectivité obtenu pour les dépôts d'argent sur le liquide polymère. En comparant avec la courbe de la figure 5.21, courbe de réflectivité du film obtenu en évaporant l'argent avec la source type B, on remarque une amélioration du pic dans le visible, qui est maintenant situé à 514 nm, de presque 29%. D'autre part, l'extinction due au plasmon d'argent au voisinage de 319 nm ne descend pas au-delà de 6.2%. Le coefficient d'extinction du film d'argent augmente avec l'épaisseur [11]; ce qui confirme que le film est plus mince que celui de la figure 5.20.

5.3.4.2.1 Convection dans le liquide lors de la métallisation Le déplacement du dépôt constaté lors de la métallisation est dû au mouvement de convection dans le liquide. La convection résulte de l'existence d'un gradient de température provoqué par la présence sur la surface du liquide du film d'argent. Comme ce dernier n'a pas une épaisseur uniforme, l'absorption du rayonnement issu de la source ne se fait pas de façon égale sur toute sa surface. Le liquide qui se trouve sous le côté mince du film est plus chaud, sa masse volumique est donc plus faible que celui qui se trouve du côté le plus épais du film. Le liquide chaud moins dense va se déplacer vers la surface, alors que le liquide froid se trouvant sous la partie épaisse du film aura tendance à se déplacer vers le fond du récipient. Un cycle se forme alors dans le liquide et ce dernier en se déplaçant entraîne le dépôt (voir figure 5.24). En résumé, le dépôt du film sur le liquide par la source type C provoque une suite d'événements qui va œuvrer pour éliminer le gradient de température résultant en détruisant le film qui l'a provoqué.

Pour régler le problème de déplacement de dépôt lors de la métallisation, j'ai placé une



Figure 5.22 – Film d'argent déposé par une source type C sur le liquide LP3. À l'origine, le film couvrait toute la surface du liquide. Après plusieurs minutes du début de l'évaporation, le film s'est déplacé laissant une partie de la surface du liquide nue. Les flèches montrent le sens du mouvement du dépôt à mesure que la métallisation se déroulait.

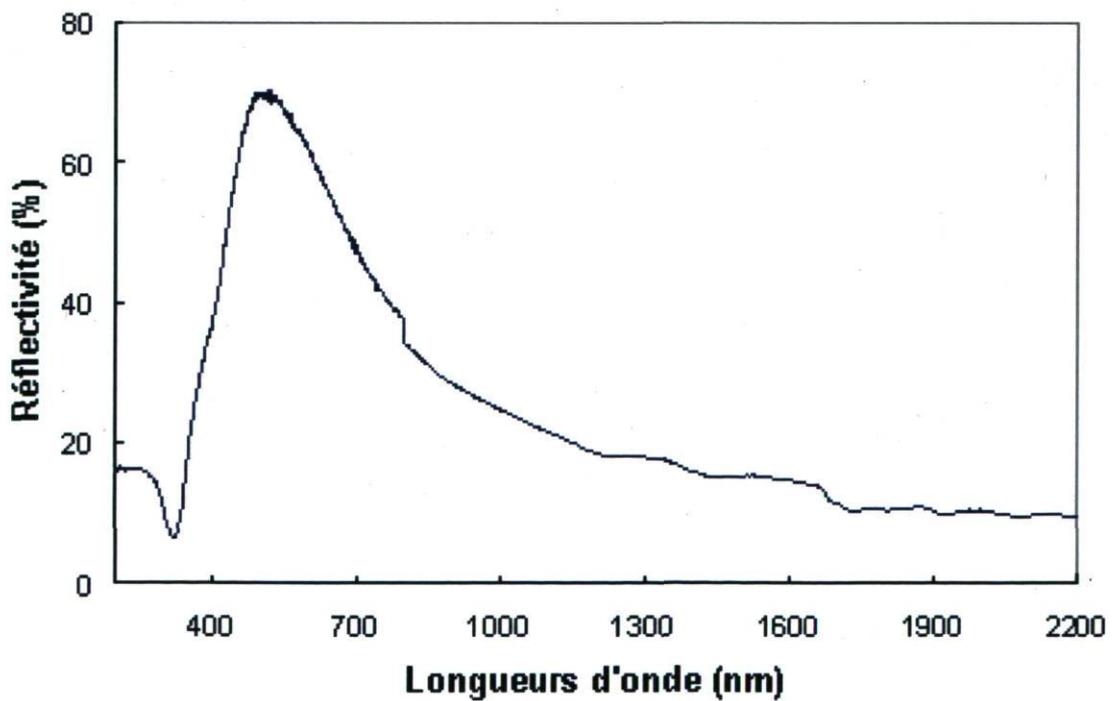


Figure 5.23 – Courbe de réflectivité de l'échantillon de la figure 5.22.

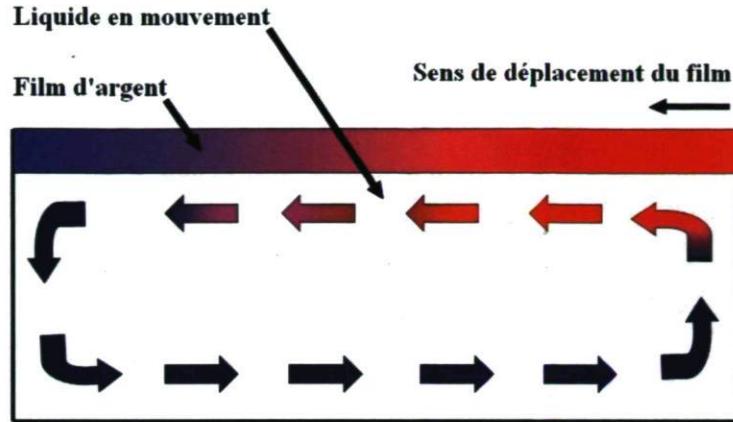


Figure 5.24 – Mouvement de convection dans le liquide lors de la métallisation.

plaque en acier inoxydable entre la source d'évaporation et le liquide (voir figure 5.25). La plaque, installée le plus près possible de la source, fait office d'écran qui protège le liquide contre le rayonnement de la source. Pour laisser passer la vapeur lors de la métallisation, la plaque, qui est percée d'un trou de 2.54 cm de diamètre, est ajustée de sorte que son trou correspond au trou de sortie de la source type C.

La figure 5.26 montre le résultat d'une expérience d'évaporation avec emploi de la plaque de protection. Il s'agit d'un film d'argent déposé avec une source type C sur le liquide LP3. La distance source liquide lors de l'expérience était la même que celle de l'expérience précédente, alors que la pression dans la chambre à vide au cours de la métallisation se situait à 5.9×10^{-5} Torr. Lors de l'évaporation, une tache est apparue au milieu de la surface du film. À mesure que l'expérience avançait, la tache grandissait et une déplétion commençait à apparaître donnant bientôt un trou. Le diamètre de ce dernier grandissait à mesure que l'expérience se poursuivait. Pour préserver le film, j'ai arrêté rapidement la métallisation et ventilée la chambre de métallisation. Le mécanisme d'apparition du trou est le même que celui décrit pour le déplacement du dépôt. Le gradient de température ici est causé par l'écran de protection. La présence dans la plaque de protection du trou pour le passage de la vapeur, aura occasionné un gradient de température entre la surface du liquide vue par la source à travers ce trou et le reste de la surface protégé par la plaque. Le mouvement de convection que s'en suivait a fini par créer un trou dans le film.

5.3.4.3 Dépôt de l'argent avec la source type E

L'utilisation de la source type C avait induit un problème d'échauffement provoqué par son rayonnement intense lors de l'évaporation. Pour régler ce problème, un moyen simple

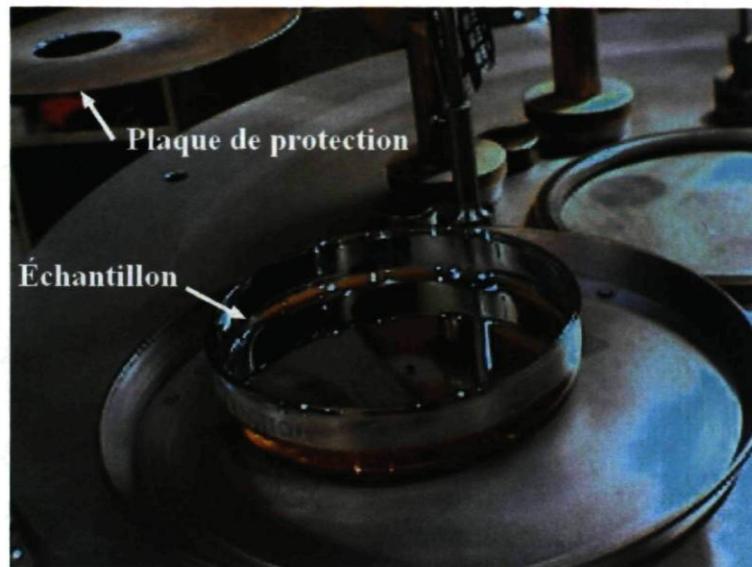


Figure 5.25 – Plaque de protection en acier inoxydable. La plaque est installée au-dessous de la source d'évaporation de sorte que le trou qu'on voit ici sur la plaque, correspond avec la sortie de la source type C.

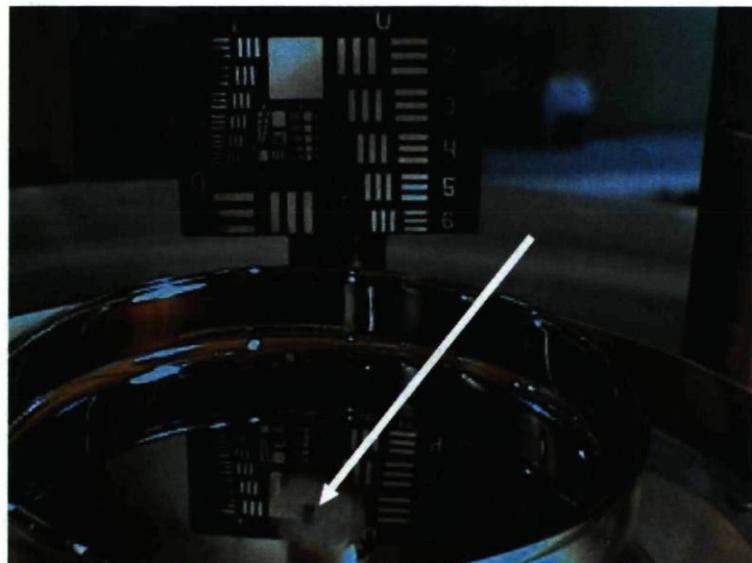


Figure 5.26 – Dépôt d'argent avec la source type C sur le liquide LP3. La flèche indique une déplétion sur le film survenu au cours de la métallisation.

serait de minimiser le rayonnement en remplaçant la source type C par une autre ayant une surface plus petite. En effet, si l'aire totale de la surface de la source est A et que cette dernière est portée à une température T lors de l'évaporation, la puissance totale du rayonnement qu'elle émet est donnée par l'équation de Stefan-Boltzmann [105] :

$$W = \epsilon_{(T)} \times \sigma \times A \times T^4 \quad (5.1)$$

Avec,

W puissance total émise,

$\epsilon_{(T)}$ émissivité totale du matériau (émissivité totale du molybdène [106] dans le cas de la source type E, celle du tantale [106] dans le cas de la source type C),

σ constante de Stefan-Boltzmann.

Comme la température T est imposée par le choix du métal à évaporer et que l'émissivité dépend du métal utilisé pour fabriquer la source, le seul choix pratique pour diminuer la puissance totale du rayonnement émis par la source reste de minimiser l'aire de la surface A . En d'autres termes, il faudrait utiliser des sources de dimensions plus petites. Ainsi, dans le cas où la source type E (voir figure 4.13 dans la section sources d'évaporation) est utilisée au lieu de la source type C, la surface totale sera diminuée de 83% ce qui correspondrait à une diminution de 84% de la puissance du rayonnement émis.

La source type E est un bateau en molybdène avec couvercle. Au même titre que les sources filaires A et B, elle fait partie des sources de la première catégorie. Elle est originai- rement destinée pour l'évaporation vers le haut, mais pour les besoins de mes expériences, elle est installé de manière inversée le couvercle vers le bas. Comme l'argent ne mouille pas aisément le molybdène[68], le métal en fusion sera alors maintenu à l'intérieur de la source d'évaporation grâce à ses tensions de surfaces.

Dans la figure 5.27 on voit le résultat de l'évaporation de l'argent avec la source type E sur le liquide LP3. L'expérience d'évaporation a été effectuée dans le deuxième système à vide vers la fin des travaux de recherche. La source d'évaporation était placée à une distance de 14.6 cm du liquide. La pression dans la chambre à vide au début de la métallisation se situait à 1.1×10^{-6} Torr. Lors de cette expérience, une quantité de métal de 95.7 nm a été déposée avec une vitesse moyenne de 3.5 Å/s. Tout le long de la métallisation, le liquide était resté stable. De plus, le film qui se formait sur la surface du liquide était parfaitement immobile, signe que le liquide n'était le siège d'aucun mouvement de convection notable ; ce qui contraste fortement avec le cas de la métallisation avec la source type C. Néanmoins, le

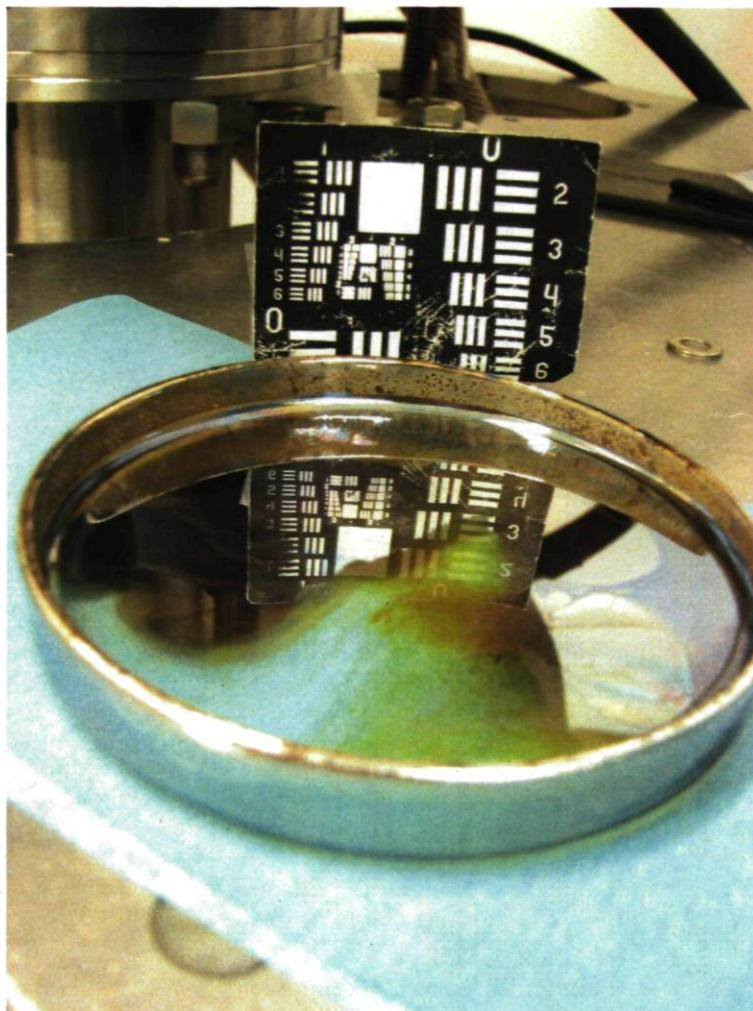


Figure 5.27 – Film d’argent déposé avec une source type E sur le liquide LP3.

film d’argent produit ne couvre pas toute la surface du liquide. De ce point de vue, le résultat est similaire à celui obtenu en évaporant l’argent avec la source type B qui est, comme la source type E, une source de la première catégorie.

La courbe de réflectivité de l’échantillon est donnée à la figure 5.28. On remarque une amélioration de la réflectivité pour les longueurs d’onde supérieures à 800 nm accompagnée d’une réduction dans le visible. L’extinction due au plasmon d’argent descend jusqu’à 1.32% au voisinage de 321 nm.

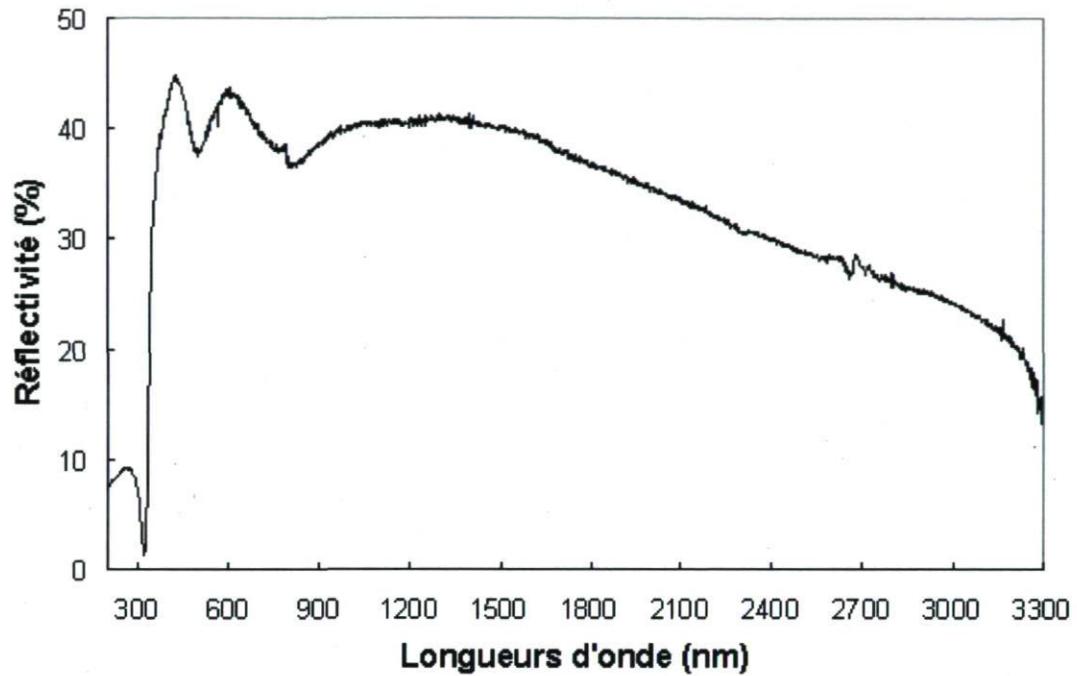


Figure 5.28 – Courbe de réflectivité de l'échantillon de la figure 5.27.

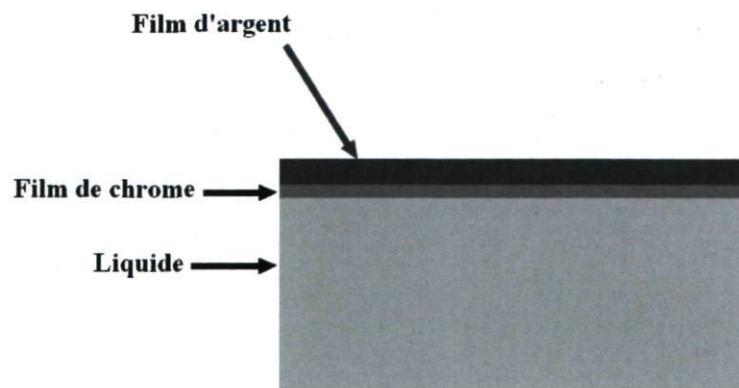


Figure 5.29 – Schéma montrant le dépôt d'argent sur le liquide avec une couche intermédiaire de chrome.

5.3.4.4 Dépôt de l'argent sur une couche intermédiaire de chrome

L'intérêt d'utiliser une couche intermédiaire de chrome a été expliqué en détails dans la section 3.3.2. La procédure d'évaporation, qui se fait en deux étapes, consiste à évaporer en premier lieu un film de chrome sur le liquide puis à évaporer sur celui-ci le film d'argent (voir schéma de la figure 5.29).

À l'inverse des métaux vus précédemment, le chrome sublime. C'est-à-dire que sa pression de vapeur atteint une valeur suffisante à une température plus faible que sa température de fusion. À titre indicatif, la pression de vapeur du chrome atteint 10^{-5} Torr à 1478 K [68], alors que sa température de fusion se situe à 2173 K [68]. Le fait que le chrome sublime implique qu'il s'évapore sans passer par la phase liquide. Cela a comme conséquence d'éliminer le problème d'étanchéité, comme celui rencontré avec l'étain, lorsqu'une source type C est utilisée pour l'évaporation. C'est cette considération d'ordre pratique qui m'a amené au départ à choisir la source type C pour évaporer le métal. Néanmoins, après les premiers essais, j'ai dû l'abandonner car elle devait être chauffée, lors de l'évaporation du chrome, à des températures plus élevées que dans le cas de l'argent. En effet, dans le cas de ce dernier métal, pour avoir une pression de vapeur de 10^{-5} Torr, il faut amener la source à une température de 1320 K [68]. Alors que dans le cas du chrome et pour la même pression de vapeur, une température plus élevée, soit 1478 K [68], doit être atteinte. Il s'en suivait que les problèmes d'échauffement rencontrés lors de l'évaporation de l'argent (voir section 5.3.4.2) et provoqués par le rayonnement de la source, devenaient plus importants encore avec le chrome.

Pour l'évaporation du chrome, j'ai dû alors me tourner vers une nouvelle source, la source type D (voir figure 4.12). Celle-ci est formée d'une tige de tungstène de 1.27 mm de diamètre enrobé d'une couche de chrome de 0.254 mm d'épaisseur [107] déposée par électrolyse [68].

5.3.4.4.1 Cas du premier système à vide

La figure 5.30 montre un échantillon obtenu en évaporant l'argent sur une couche intermédiaire de chrome selon la procédure en deux étapes décrite plus haut. L'expérience a été menée dans le premier système à vide. Lors de la première étape, le chrome est évaporé sur le liquide LP3 en utilisant la source type D. Celle-ci est installée à une distance de 7.62 cm au dessous du liquide. La pression dans la chambre à vide au début de l'évaporation se situait à 2.6×10^{-5} Torr. J'ai entamé l'évaporation en augmentant le courant de l'alimentation électrique qui chauffe la source du chrome. Aussitôt que la source a commencé à chauffer, le dégazage violent du chrome a fait grimper la pression si bien que le moniteur de la gauge d'ionisation, qui donne la pression dans la chambre à vide, affichait un message d'erreur sur son écran. Cela indiquait que la pression dans la chambre était supérieure à 10^{-3} Torr, pres-

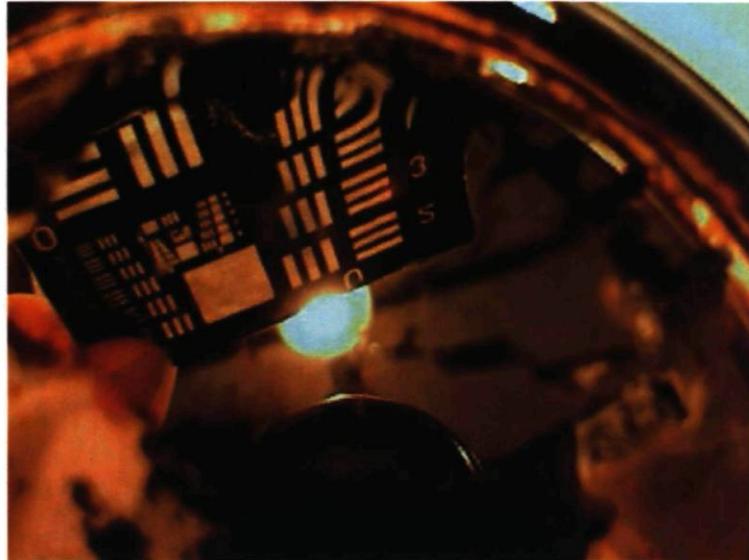


Figure 5.30 – Film d'argent déposé sur le liquide LP3 avec une couche intermédiaire de chrome. L'évaporation a eu lieu dans le premier système à vide.

sion maximale pouvant être lue par ce type de gauge. Au même moment, la pression sur la gauge Pirani, mesurée à l'entrée de la pompe à diffusion, qui ordinairement est inférieure à 30 mTorr, dépassait 10^{-2} Torr. J'ai alors arrêté l'alimentation électrique de la source d'évaporation pour permettre à la pression à l'intérieur de la chambre de redescendre jusqu'à 2.1×10^{-5} Torr. J'ai recommencé l'évaporation, mais cette fois en augmentant lentement le courant électrique de la source et en surveillant la pression pour éviter que celle-ci ne monte brusquement comme précédemment. J'ai continué d'augmenter lentement la température de la source de chrome jusqu'à ce que celui-ci ait commencé à s'évaporer avec une vitesse faible de 0.1 \AA/s . J'ai constaté alors que des bulles se formaient sur la surface du liquide, se rejoignaient et finissaient par éclater. J'ai poursuivi l'expérience en montant la vitesse d'évaporation à 1.9 \AA/s et j'ai déposé une quantité totale de chrome de 10.7 nm. À la fin de l'évaporation, j'ai obtenu un dépôt non uniforme et plissé. Par des fissures dans le film de chrome, du liquide commençait à remonter pour couvrir de petites portions de la surface du film. Pour entamer la deuxième étape, celle de l'évaporation de l'argent, il fallait ouvrir le système à vide pour remplacer la source type D par une source type C. Cette dernière a été installée à une distance de 9.21 cm au-dessous du liquide. Ensuite, le système a été fermé pour la mise sous vide. Après plus d'une dizaine d'heures de pompage la pression atteignit 2.8×10^{-5} Torr. Pendant ce temps le liquide continuait à remonter sur le film de chrome si bien qu'on pouvait constater qu'une mince couche de liquide couvrait l'ensemble de la surface du film. La présence de celle-ci est mise en évidence par la disparition des plissures constatées sur la surface du film de chrome qui apparaît maintenant parfaitement lisse. J'ai démarré alors l'évaporation de l'argent avec la source type C. Le film de chrome sous l'effet du rayonnement de la source commença à se déplacer laissant le liquide nu à certain endroits. J'ai continué l'opération jusqu'à ce qu'il eu

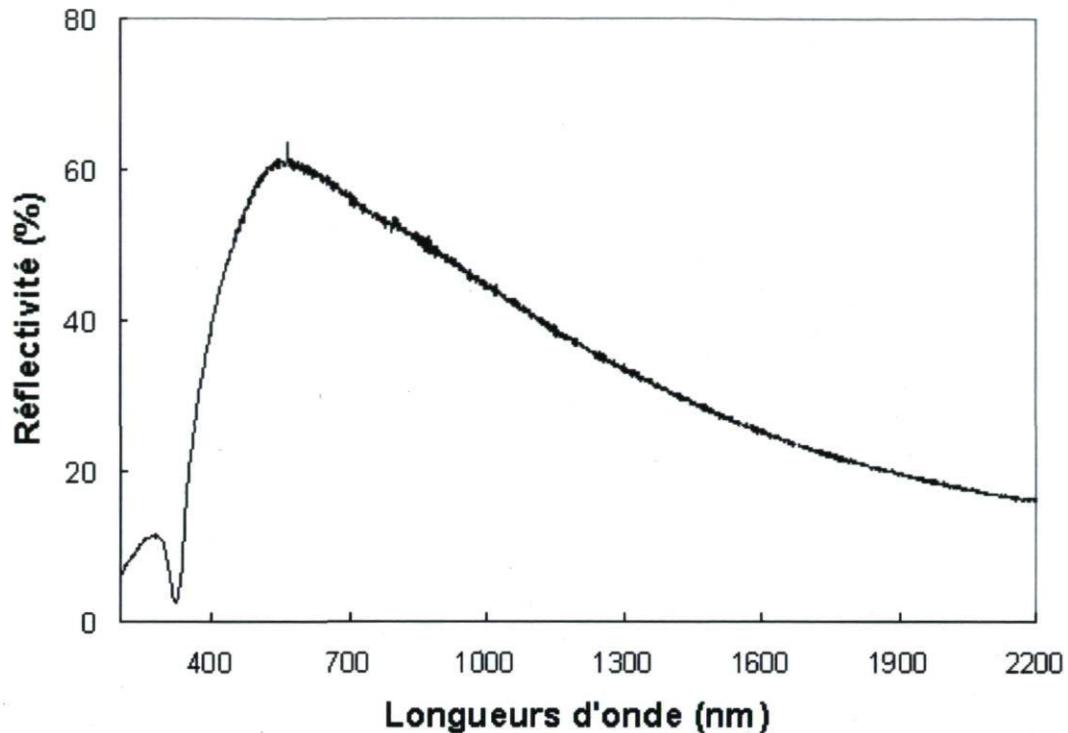


Figure 5.31 – Courbe de réflectivité de l'échantillon de la figure 5.30.

formation d'un dépôt d'argent réfléchissant. À ce moment, pour ne pas perdre totalement le film, j'ai arrêté l'évaporation et remis la chambre à vide rapidement à la pression ambiante.

La courbe de réflectivité de l'échantillon est donnée à la figure 5.31. On constate que l'utilisation de la couche intermédiaire n'a pas apporté une amélioration notable à la réflectivité. La raison vient probablement du fait d'avoir à ouvrir le système pour remplacer la source de chrome par celle de l'argent. En procédant de la sorte, l'évaporation de l'argent ne se faisait pas directement sur le film de chrome mais sur une couche de contaminants. Il s'en suivait alors une dégradation de la qualité du dépôt final. De plus, le délai très long entre le dépôt de chrome et celui de l'argent, occasionné par cette façon de faire, permettait au liquide, comme mentionné précédemment, de couvrir la surface du film de chrome. Au final, l'argent était très probablement déposé sur un liquide et non sur la couche intermédiaire de chrome.

5.3.4.4.2 Cas du deuxième système à vide

L'expérience de dépôt d'argent sur le liquide LP3 avec une couche intermédiaire de chrome a été reprise dans le deuxième système à vide vers la fin de mon travail de recherche.

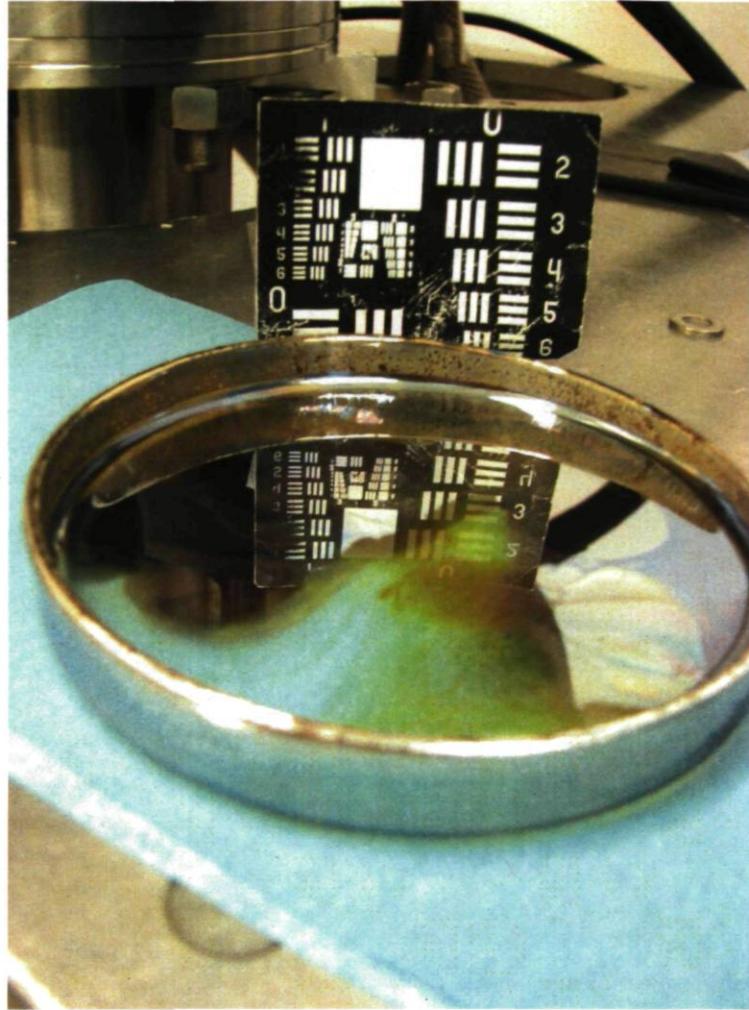


Figure 5.32 – Film d'argent déposé sur le liquide LP3 avec une couche intermédiaire de chrome. L'évaporation a eu lieu dans le deuxième système à vide.

Le deuxième système a l'avantage de disposer de trois électrodes (voir section 4.3.2). De la sorte, il est possible d'installer deux sources en même temps pour évaporer deux matériaux différents dans un même cycle de pompage. C'est-à-dire qu'il est possible de réaliser le dépôt à deux couches sans avoir à ouvrir le système pour changer la source d'évaporation comme c'était le cas avec le premier système à vide. Il en résulte deux conséquences importantes. La première conséquence est d'éviter de contaminer le dépôt de chrome par les gaz de l'atmosphère. La deuxième conséquence est de ramener le délai entre l'évaporation du chrome et celle de l'argent à quelques minutes, le temps nécessaire à la source d'argent pour atteindre la température d'évaporation. Le délai étant rendu court, la remontée de liquide, qui était problématique dans le cas du premier système à vide, n'aura donc aucun effet notable dans le cas du deuxième système.

La figure 5.32 montre le résultat de dépôt d'argent sur le liquide LP3 avec une couche intermédiaire de chrome effectué dans le deuxième système à vide. Le chrome a été évaporé par la source type D et l'argent par la source type E. La distance entre chaque source et le liquide était de 14.6 cm. La pression dans la chambre à vide au début de l'évaporation du chrome était de 2.8×10^{-6} Torr. L'opération de métallisation avec le chrome a débuté en augmentant le courant de l'alimentation électrique de la source. Aussitôt que celle-ci a commencé à chauffer, le dégazage du chrome a fait monter la pression jusqu'à 3.5×10^{-5} Torr. J'ai continué à faire grimper la température de la source jusqu'à ce que le métal commence à s'évaporer avec une faible vitesse d'évaporation de 0.2 \AA/s . La pression dans la chambre se situait alors à 2.2×10^{-6} Torr. J'ai continué à augmenter le courant de la source pour avoir une vitesse moyenne d'évaporation de 2.5 \AA/s . Avec cette vitesse, une quantité totale de métal de 10.5 nm fut déposée. La pression dans la chambre à vide, à la fin de l'évaporation du chrome, est descendue jusqu'à atteindre 3×10^{-7} Torr. Cette chute de la pression est due à la réaction du chrome avec les molécules d'oxygène présentes dans le gaz résiduel de la chambre à vide. La deuxième phase de l'expérience, celle de l'évaporation de l'argent, a démarré huit minutes après la fin de l'évaporation du chrome. Lors de l'opération, une quantité d'argent de 96.1 nm a été déposée avec une vitesse moyenne de 3.1 \AA/s . Le film produit ne couvre pas toute la surface du liquide. De ce point de vue, le résultat est similaire à celui obtenu en évaporant l'argent sur le liquide LP3 avec la source type B (voir le film de la figure 5.20) et avec la source type E (voir le film de la figure 5.27). Pour rappel, ces deux sources sont des sources de la première catégorie (voir section 4.4.1).

La figure 5.33 donne une comparaison entre la réflectivité du film d'argent déposé directement sur le liquide LP3 (échantillon de la figure 5.27) et celle du film d'argent déposé sur le liquide LP3 avec une couche intermédiaire de chrome (échantillon de la figure 5.32). Les conditions lors du dépôt étaient sensiblement proches pour ces deux expériences. On constate sur la courbe une augmentation de la réflectivité pour le film d'argent déposé sur la couche intermédiaire de chrome dans la bande des longueurs d'onde allant de 345 nm à 1141 nm. Par contre pour les longueurs d'onde supérieure à 1141 nm, c'est le film d'argent évaporé directement sur le liquide qui a la réflectivité la plus élevée.

La figure 5.34 montre des images prises par microscope électronique à balayage pour le film d'argent déposé directement sur le liquide LP3 (échantillon de la figure 5.27) et pour le film d'argent déposé sur le liquide LP3 avec une couche intermédiaire de chrome (échantillon de la figure 5.32). On constate que la granularité du film d'argent déposé directement sur le liquide est plus importante. La densité de nucléation était dans ce cas plus faible que pour le cas du film d'argent déposé avec la couche intermédiaire de chrome. Ce fait est confirmé dans la figure 5.35. Sur l'image de gauche, celle du film d'argent qui a été directement évaporé sur le liquide, on remarque une structure en îlots avec la présence entre ces derniers d'espaces vides. Par contre sur l'image de droite, celle du film d'argent déposé avec la couche intermé-

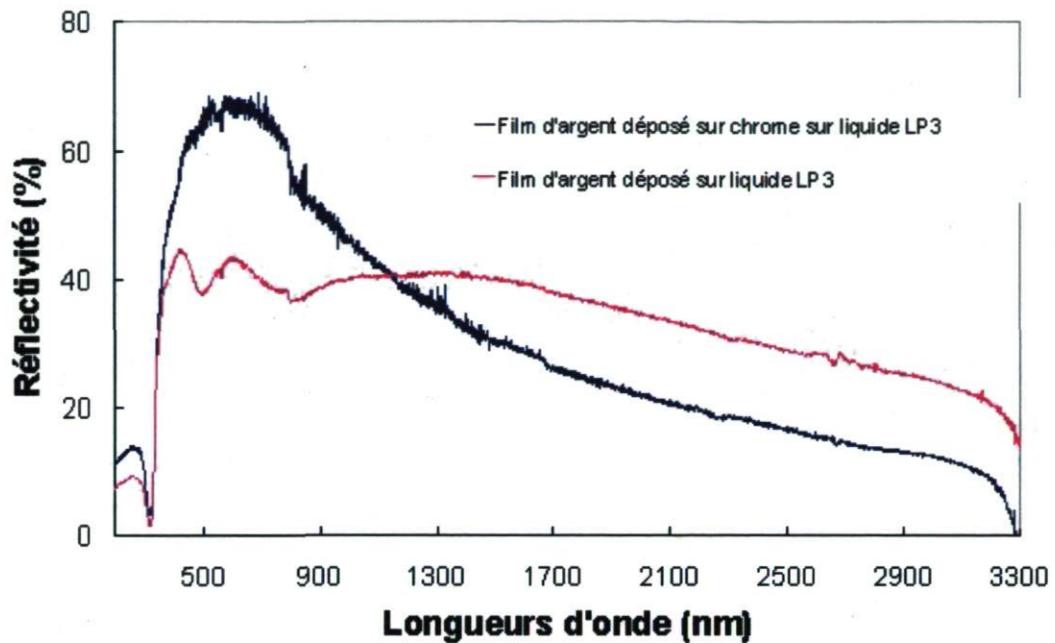


Figure 5.33 – Comparaison entre la réflectivité du film d'argent déposé sur le liquide LP3 et celle d'un film d'argent déposé sur le liquide LP3 avec une couche intermédiaire de chrome. Les deux expériences de dépôt ont été réalisées dans le deuxième système à vide.

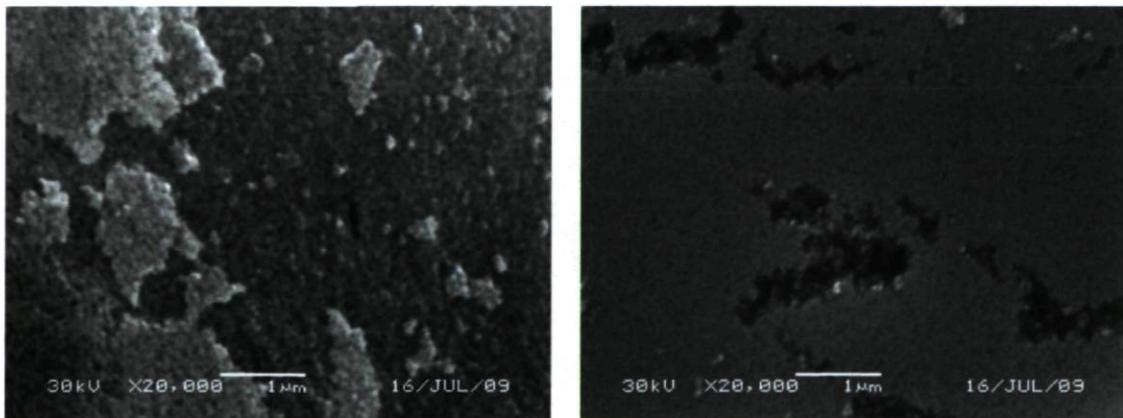


Figure 5.34 – Image prise au microscope électronique à balayage pour le film d'argent déposé sur le liquide LP3 (image de gauche) et celle pour le film d'argent déposé sur le liquide LP3 avec une couche intermédiaire de chrome (image de droite).

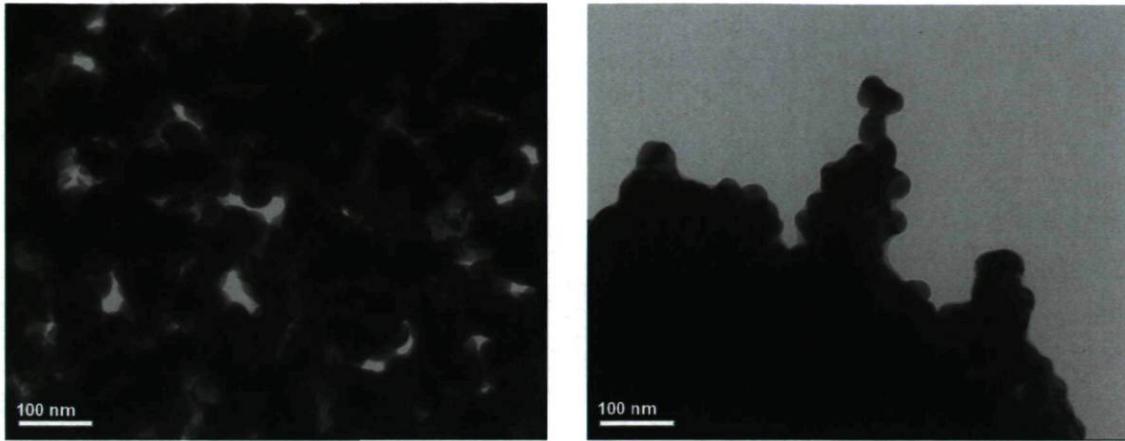


Figure 5.35 – Image prise au microscope électronique à transmission pour le film d’argent déposé sur le liquide LP3 (image de gauche) et celle pour le film d’argent déposé sur le liquide LP3 avec une couche intermédiaire de chrome (image de droite).

dière de chrome, la situation est différente. On voit sur celle-ci que le dépôt est complètement opaque et donc plus dense. D’ailleurs nous avons pris une image du bord extrême de l’échantillon, parce que partout ailleurs on obtenait un fond noir. La densité élevée du film d’argent déposé avec la couche intermédiaire de chrome (comparativement au film d’argent déposé directement sur le liquide) est un signe que la densité de nucléation était élevée lors de la métallisation.

En conclusion, la couche intermédiaire de chrome contribue effectivement à augmenter la densité de nucléation lors de l’évaporation du film d’argent.

5.3.4.5 Dépôt de l’argent, méthode du film à trois couches

Lors des expériences de dépôt que j’ai réalisé avec le chrome, j’ai constaté que le film obtenu ne restait pas à la surface. Aussitôt l’évaporation du chrome terminée, le liquide commençait à remonter sur le film et finissait par couvrir par une mince couche toute la surface du dépôt. Ce phénomène était très long, il fallait plusieurs heures pour que la surface du film de chrome soit entièrement couverte. Cependant, dans le cas des expériences de dépôt d’argent avec couche intermédiaire de chrome qui ont eu lieu dans le premier système à vide, il fallait, dès la fin de l’évaporation du chrome, ouvrir le système à vide, remplacer la source d’évaporation du chrome par celle de l’argent et remettre sous vide le système. Cela occasionnait un délai très long entre le dépôt du film de chrome et celui de l’argent. Pendant ce délai, le liquide avait largement le temps de couvrir toute la surface du film de chrome. Au final, l’argent risquait d’être évaporé sur le liquide et non sur la couche intermédiaire de chrome.

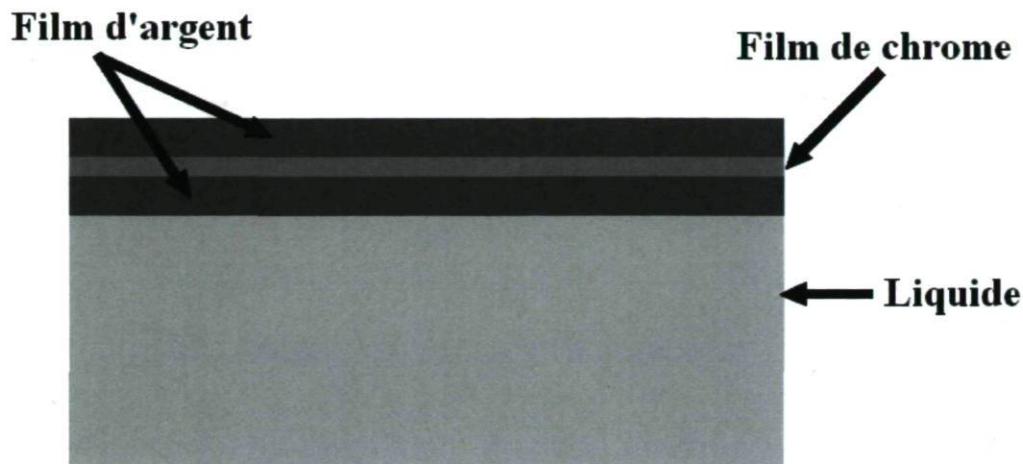


Figure 5.36 – Schéma décrivant la procédure de dépôt de film en trois couches sur un liquide.

Afin de résoudre ce problème, j'ai eu recours à un mince film d'argent que je déposais sur la surface du liquide avant le film de chrome. Un dépôt à trois couches est alors obtenu comme illustré à la figure 5.36. Le film d'argent déposé avant le film de chrome aurait un double rôle. En premier lieu, et comme les films d'argent restent très longtemps stables sur la surface du liquide après le dépôt, la présence du film d'argent évaporé avant le chrome va aider à stabiliser celui-ci à la surface et prévenir la remontée du liquide. En second lieu, le film d'argent va agir comme une barrière entre le liquide et le chrome et va ainsi empêcher la formation des bulles. Ces dernières se formaient et éclataient à la surface du liquide polymère, lors de l'évaporation du chrome sur ce dernier, dans un bouillonnement semblable à celui vu lors de l'évaporation de l'aluminium sur ce même liquide.

La figure 5.37 montre un échantillon obtenu selon cette procédure. La pression dans la chambre à vide au début de l'évaporation du premier film d'argent se situait à 2.1×10^{-5} Torr. L'argent a été évaporé par une source type C. Celle-ci était installée à une distance de 8.89 cm de la surface du liquide. La vitesse d'évaporation et la quantité d'argent déposées n'ont pu être relevées pour les mêmes raisons évoquées à la section 5.3.4.2. Le métal a donc été évaporé jusqu'à ce qu'un trou soit apparu sur le film d'argent. À ce moment l'évaporation a été arrêtée rapidement et la chambre a été mise à la pression ambiante pour prévenir la destruction du film. Comme l'expérience a été réalisée dans le premier système à vide, c'était aussi l'occasion de remplacer la source d'évaporation de l'argent, la source type C, par la source type D pour l'évaporation du chrome. Après l'installation de cette dernière, la distance qui la séparait de la surface du liquide est passée à 11 cm. L'augmentation de 2.11

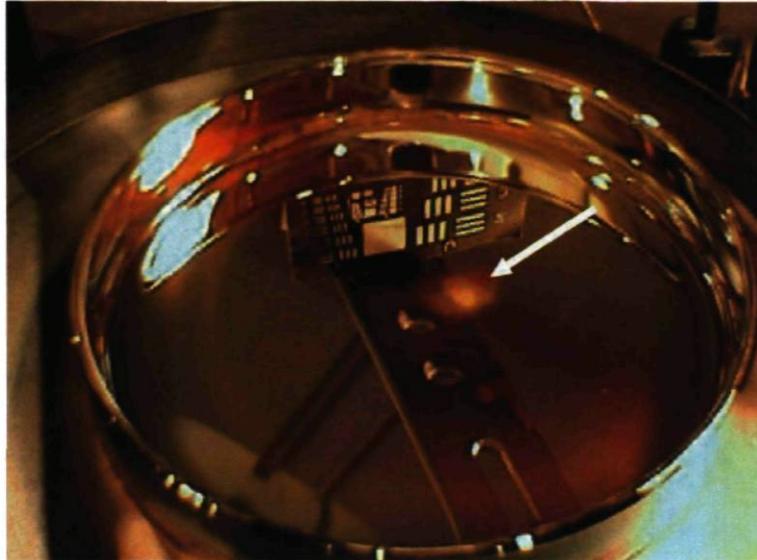


Figure 5.37 – Film à trois couches déposé sur le liquide LP3 (voir schéma de la figure 5.36). La flèche indique un trou dans le film formé lors de l'évaporation.

cm est due à la différence des dimensions entre la source Type C et la source type D. Après que le système fut remis sous vide et que la pression dans la chambre atteignit 2×10^{-5} Torr, une quantité de 2,6 nm de chrome fut évaporée avec une vitesse faible de 0.1 Å/s. Lors de l'évaporation, il y a eu formation de trois bulles sur la surface du liquide. Une fois l'évaporation du chrome terminée, et afin de déposer le deuxième film d'argent, le système a été ouvert une seconde fois pour remplacer la source d'évaporation du chrome par celle de l'argent. Celle-ci se trouvait installée à une distance de 8.89 cm du substrat. Après l'installation de la source, le système a été remis sous vide. La métallisation avec l'argent démarra lorsque la pression dans la chambre atteignit 2.1×10^{-5} Torr. Cependant, elle prit fin lorsqu'une tâche est apparue sur la surface du film d'argent et le système a été mis à la pression ambiante pour arrêter la destruction du dépôt.

Tout le long de l'expérience précédente, le film de chrome est resté stable sur la surface. Dans ce sens, le film d'argent déposé avant le chrome a démontré son efficacité à prévenir le remonté du liquide sur la surface du dépôt. Par contre son efficacité à prévenir la formation de bulles lors de l'évaporation du chrome semble limitée.

La courbe de réflectivité du dépôt à trois couches est donnée à la figure 5.38. On a toujours la forme en cloche caractéristique des courbes de réflectivité des films d'argent sur le liquide LP3. Sur cette même figure est présentée la courbe de réflectivité du film d'argent déposé sur une couche intermédiaire de chrome (échantillon de la figure 5.30). On constate une amélioration de la réflectivité, mais celle-ci reste insuffisante pour les besoins de notre application.

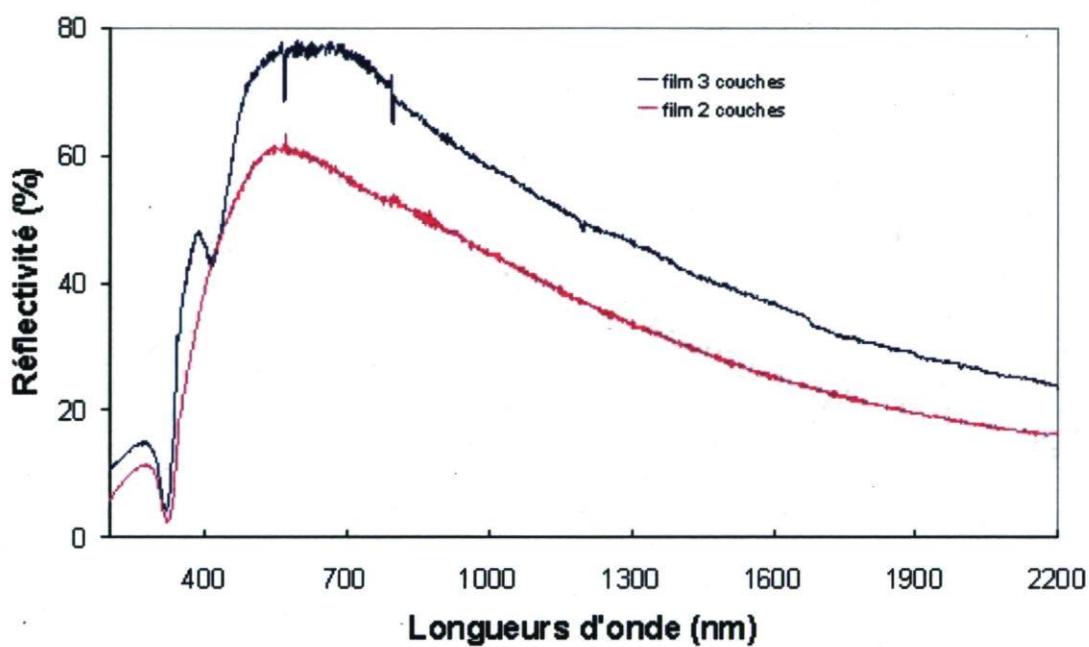


Figure 5.38 – Courbe de réflectivité du dépôt à trois couches (échantillon montré à la figure 5.37) comparée à celle du dépôt à deux couches (échantillon montré à la figure 5.30).

5.3.5 Importance du caractère hydrophile du liquide dans la réussite de la métallisation

Les expériences d'évaporation de métal effectuées sur les fluides de pompes à diffusion ont toutes échoué à produire des films réfléchissants. Ces derniers ont cependant été obtenus ultérieurement lors de la métallisation des liquides polymères. Ces liquides, contrairement aux fluides de pompes à diffusion qui sont tous hydrophobes, peuvent avoir, selon le polymère, des groupes fonctionnels polaires, apolaires ou les deux à la fois. Toutefois, c'est seulement sur les polymères ayant un caractère hydrophile que des dépôts réfléchissants ont été obtenus. Pour vérifier si ce caractère est requis pour la réussite de la métallisation, j'ai entrepris de faire des expériences d'évaporation d'argent simultanément sur des liquides hydrophiles et hydrophobe. Comme la métallisation se fait dans les mêmes conditions pour tous ces liquides, c'est uniquement les caractéristiques de ces derniers qui vont être déterminant pour l'issue de l'expérience.

La figure 5.39 montre le résultat obtenu lors de la première de ces expériences où de l'argent a été évaporé simultanément sur trois liquides différents. Dans cette expérience, deux récipients en verre de 2 cm de diamètre, pétris 1 et 2, ont été placés à l'intérieur d'un contenant en verre de 10 cm de diamètre, le pétri 3. Le tout était installé à une distance de 8.89 cm de la source d'évaporation. Le pétri 1 contient le liquide LP3 ou [Poly(propylène glycol)-block- Poly(éthylène glycol)-block- Poly(propylène glycol)]. C'est un liquide amphiphile formé de la chaîne hydrophile [poly(éthylène glycol)] et des deux chaînes hydrophobes [poly(propylène glycol)]. C'est aussi le liquide sur lequel j'ai pu déposer mon premier film métallique réfléchissant. Le pétri 2 quant à lui est rempli par un liquide hydrophobe, le liquide LP7 ou [Poly(propylène glycol)]. Alors que le pétri 3 contient de la Santovac 5, un fluide de pompe à diffusion.

Le choix d'utiliser deux petits pétris installés côte à côte et baignant dans le contenu d'un troisième pétri plus grand est fait pour minimiser l'effet, sur le résultat final de la métallisation, de la distribution angulaire du flux de vapeur issu de la source (voir section 3.1.4). Lors de la métallisation, l'argent a été évaporé en utilisant une source type C. La pression à l'intérieur de la chambre à vide au début de la métallisation se situait à 2.2×10^{-5} Torr. Lors de l'évaporation, j'ai constaté la formation de bulles dans la Santovac 5. Tout le long de la métallisation qui a duré ~ 15 minutes, la vitesse d'évaporation affichée sur le moniteur était nulle. Elle a atteint une seule fois 0,1 Å/s lorsque le Variac de l'alimentation a été mis, pendant 30 secondes, en position maximale. Malgré cela, j'ai constaté la formation d'un dépôt sur le liquide LP3 et la Santovac. J'ai alors arrêté l'évaporation et entamé la procédure pour ouvrir la chambre à vide. En sortant l'échantillon, j'ai constaté qu'un dépôt réfléchissant s'était formé sur le liquide LP3. Sur la Santovac 5, il y a eu formation d'un dépôt mince mais



Figure 5.39 – Dépôt d'un film d'argent simultanément sur trois liquides : (1) liquide polymère hydrophile, (2) liquide polymère hydrophobe, (3) Santovac 5. Un film réfléchissant a été obtenu uniquement sur le liquide hydrophile.

non réfléchissant. Par contre aucun dépôt n'était visible sur la surface du liquide LP7.

Dans la figure 5.40 est montré le résultat d'une autre expérience faite pour voir l'influence du caractère hydrophile du liquide sur la métallisation. Cette fois ci, quatre liquides ont été utilisés. Trois de ces liquides sont hydrophobes, il s'agit des fluides de pompes à diffusion déjà testé auparavant avec l'aluminium. Alors que le quatrième liquide est le liquide amphiphile LP3.

Tous les liquides ont été mis dans les pétris de 2 cm de diamètre. Pour minimiser la distribution angulaire du flux de vapeur issu de la source, les quatre pétris ont été placés comme montré dans la figure 5.40, image du haut. La métallisation a été réalisée avec l'argent en utilisant la source type E. Celle-ci était installée à une distance de 14.6 cm au-dessus des liquides. La pression à l'intérieur de la chambre se situait à 1.7×10^{-6} Torr au début de l'évaporation. Lors de la métallisation, une quantité d'argent de 245.7 nm a été déposée avec une vitesse moyenne de 15 Å/s. On constate là aussi que c'est uniquement sur le liquide LP3 qui contient le caractère hydrophile que la métallisation a donné un film réfléchissant. Alors que des films non réfléchissants et de mauvaises qualités de surfaces ont été déposés sur les autres liquides hydrophobes.

Une dernière expérience de métallisation a été faite pour confirmer l'importance du caractère hydrophile du liquide pour la réussite de la métallisation. Dans celle-ci, deux liquides polymères ont été utilisés. Il s'agit du liquide polymère hydrophile [poly(éthylène glycol)]

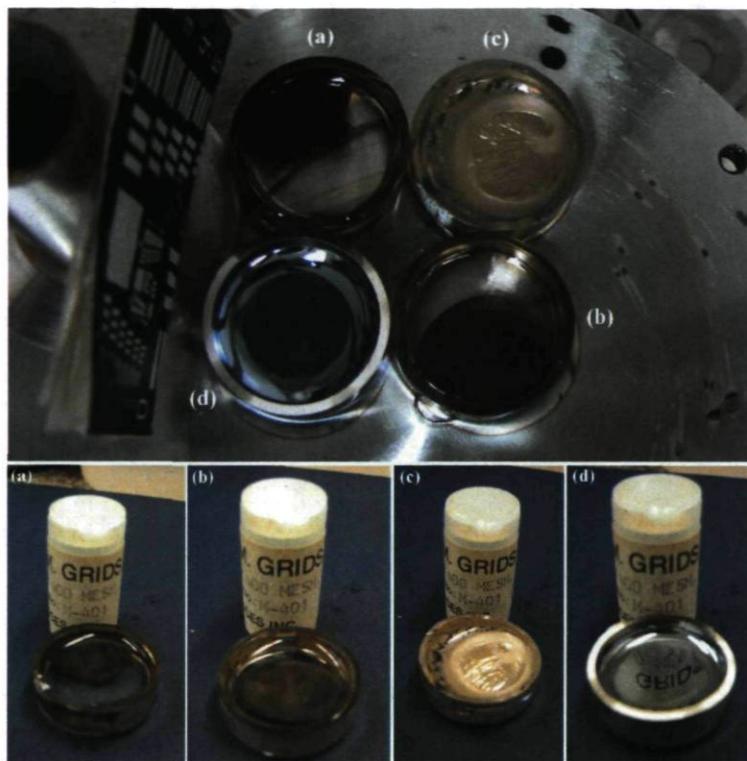


Figure 5.40 – Dépôt d'un film d'argent simultanément sur : (a) huile silicone 500 cSt, (b) huile silicone 1000 cSt, (c) FT705, (d) liquide LP3. On voit que c'est uniquement sur le liquide LP3 qu'on a obtenu un film réfléchissant.

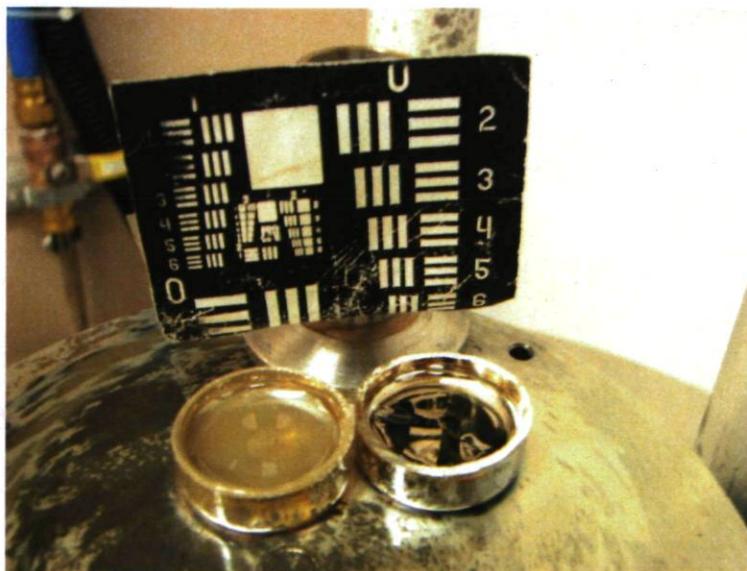


Figure 5.41 – Dépôt d'un film d'argent simultanément sur un liquide hydrophobe (à gauche) et un liquide hydrophile (à droite). Un dépôt réfléchissant s'est formé uniquement sur le liquide hydrophile .

et du liquide polymère hydrophobe [poly(propylène glycol)]. Les deux liquides ont été mis dans deux pétris de 2 cm de diamètre chacun. Les pétris ont été installés comme montré dans la figure 5.41.

La métallisation a été réalisée avec l'argent en utilisant la source type E. Celle-ci était installée à une distance de 14.6 cm au-dessus des liquides. Au début de l'évaporation, la pression à l'intérieur de la chambre se situait à 5.1×10^{-6} Torr. Lors de la métallisation, une quantité d'argent de 70.8 nm a été déposée avec une vitesse moyenne de 5 Å/s. Le résultat de l'expérience est montré à la figure 5.41. On constate encore une fois que c'est uniquement sur le liquide hydrophile qu'on a obtenu un dépôt réfléchissant.

5.3.6 Conclusion

Les expériences de dépôt de métaux sur les polymères à base de polyéthylène glycol et polypropylène glycol m'ont permis de franchir une étape importante dans mon travail de recherche. En effet, pour la première fois depuis le début de ce travail, j'ai réussi à produire des films réfléchissants en évaporant l'aluminium sur quelques uns de ces liquides. Cependant, ces films qui ne couvraient pas toute la surface du liquide, présentaient sur leur surfaces des plissures visible à l'œil nu.

L'interaction des atomes d'aluminium avec la surface du liquide polymère, lors de la métallisation, engendrait un phénomène d'ébullition qui finissait par altérer la qualité de surface du film produit. Ce phénomène, qui a été aussi rencontré avec le chrome lors de dépôt de film à deux et trois couches, n'a pas été aperçu avec des métaux peu réactifs comme l'étain et l'argent.

La métallisation a donné des films réfléchissants seulement avec les liquides hydrophiles. Par contre, tous les dépôts faits sur des liquides hydrophobes ont échoué à donner des films réfléchissants. La présence de groupes fonctionnels polaires semble donc importante pour réussir la métallisation. De plus, il n'est pas nécessaire d'évaporer le métal à une vitesse de 8 Å/s et plus pour avoir un dépôt opaque comme c'était le cas avec les fluides de pompe à diffusion vus précédemment. Dans le cas des polymères ayant des groupes fonctionnels polaires, la métallisation pouvait se faire à une vitesse d'évaporation de 4 Å/s et quelques fois même à 2 Å/s.

La source d'évaporation utilisée, lors de l'évaporation de l'argent sur le liquide polymère, semble influencer la morphologie du film produit. Ainsi, lorsqu'une source de première catégorie est utilisée, comme la source type E et type B, le film produit ne couvrait qu'une partie de la surface du liquide. Par contre, si une source de deuxième catégorie est utilisée, dans ce

cas la source type C, le dépôt produit couvrait toute la surface du liquide.

La densité de nucléation des films d'argent déposés sur le liquide augmentait lorsqu'une couche intermédiaire de chrome était utilisée. Les images prises par microscope électronique à balayage et à transmission montrent que, par rapport au film d'argent déposé directement sur le liquide, la granularité du film d'argent déposé sur une couche intermédiaire de chrome était plus faible et la densité de nucléation du film plus élevée.

La réflectivité et la qualité de surface obtenues pour les dépôts de métaux sur les liquides polymères hydrophiles montrent une amélioration notable par rapport aux dépôts précédents faits sur les fluides de pompes à diffusion. Néanmoins, ces deux paramètres ne répondent pas encore aux exigences d'un miroir pour l'observation astronomique.

Les expériences de dépôt sur les liquides polymères ont été arrêtées pour se concentrer uniquement sur une classe de liquides, dont les caractéristiques chimiques et physiques en font les candidats idéals pour le projet du miroir liquide lunaire. Cette classe de liquide est celle des liquides ioniques. Les expériences de métallisation et les résultats obtenus avec ces liquides seront vues en détail dans le chapitre suivant.

Chapitre 6

Dépôt de métal sur le liquide ionique

6.1 Introduction

Les liquides ioniques sont par définition des sels organiques dont la température de fusion est inférieure à 373 K. Une barrière de taille, celle qui consistait à trouver le liquide adéquat pour l'environnement lunaire, a été franchie lorsque j'ai réussi à déposer un film d'argent de bonne qualité de surface et de réflectivité sur un de ces liquides. Et pour cause, ceux-ci ont un ensemble de caractéristiques physiques et chimiques qui font d'eux de sérieux candidats pour le projet de télescope à miroir liquide lunaire (pour un aperçu sur les liquide ioniques, voir section 3.4). Parmi ces caractéristiques importantes, on peut citer les suivantes :

- ils sont liquides sur une large plage de température ;
- ils ont une très bonne stabilité thermique ;
- ils ont une pression de vapeur négligeable, ils sont donc utilisables dans le vide lunaire ;
- la température de fusion minimale de ces liquides est passée de 1073 K à 177 K durant ces dernières cinquante années [95]. Cependant, comme un travail de recherche intensive continue d'être fait dans ce domaine, il est réaliste d'espérer atteindre la température de travail du miroir liquide lunaire soit 130 K ;
- il est possible d'optimiser leurs caractéristiques physiques et chimiques pour rencontrer les exigences de l'application envisagée. Cela se fait en choisissant adéquatement l'anion et le cation du liquide ionique. Avec la palette d'anions et de cations disponibles, un choix énorme est possible pour concevoir le liquide approprié à notre application ;
- ils sont le sujet de beaucoup de recherches dans un grand nombre de domaines. Un savoir-faire important est donc en train de s'accumuler avec les années. De ce fait,

synthétiser un liquide ionique pour notre application, s'il n'existe pas déjà, est hautement probable.

Les expériences de métallisation que j'ai réalisées lors de cette étape ont été effectuées sur un seul liquide ionique. Il s'agit du 1-ETHYL-3-METHYLIMIDAZOLIUM ETHYL SULFATE ou ECOENG 212®. Ce dernier est un liquide ionique hydrophile acquis de chez Solvent Innovation GMBH. Il a une température de fusion inférieure à 175 K et une viscosité de 99 cSt à 293 K.

Le présent chapitre traite des expériences de dépôt de métal effectuées sur le liquide ionique. Celles-ci peuvent être réparties en trois groupes. Dans le premier groupe on peut placer les expériences de métallisation effectuées sur le liquide ionique. Dans le deuxième groupe figureront les expériences de dépôt sur liquide ionique avec la couche intermédiaire métallique. Le troisième groupe quant à lui contiendra les expériences de dépôt sur liquide ionique avec couche intermédiaire non métallique.

À noter que dans cette phase de mon travail de recherche, la métallisation proprement dite en vue de la réalisation du miroir a été faite avec l'argent. Les autres métaux que j'ai utilisés comme l'aluminium et le chrome ont servi uniquement pour réaliser la couche intermédiaire métallique.

6.2 Dépôt de l'argent sur le liquide ionique

Ma première tentative de dépôt d'un film d'argent sur le liquide ionique a été effectuée avec l'argent en utilisant une source type C (voir la source type C à la Figure 4.14). Lors de cette expérience, une quantité de métal de ~ 40 nm a été déposée sur le liquide ionique avec une vitesse d'évaporation de ~ 1.1 Å/s en moyenne. La distance entre la source d'évaporation et la surface du liquide était de 14.45 cm. La pression dans la chambre à vide au début de la métallisation se situait à 5×10^{-7} Torr. Elle a remonté ensuite pour atteindre 10^{-5} Torr à la fin de l'opération. Le liquide ionique était resté stable tout le long de l'évaporation contrastant de se point de vue fortement avec l'évaporation d'argent avec la source type C sur le liquide polymère. Pour rappel, dans ce dernier cas, sous l'effet du rayonnement de la source, un mouvement de convection prenait naissance dans le polymère liquide et commençait à détruire le dépôt (voir section 5.3.4.2.1). Le résultat de cette première expérience de métallisation du liquide ionique est montré dans la figure 6.1. Un film couvrant toute la surface du liquide et de bonne qualité de surface a été obtenu.

La figure 6.2 donne la courbe de réflectivité du dépôt. Cette dernière inclut la courbe de réflectivité du meilleur résultat obtenu en évaporant l'argent sur le liquide polymère avec



Figure 6.1 – Film d'argent déposé sur le liquide ionique avec une source type C. Le film était homogène et couvrait toute la surface du liquide. Les fissures apparentes sur la surface du film sont dues au déplacement du pétri au laboratoire de caractérisation pour la mesure de la réflectivité.

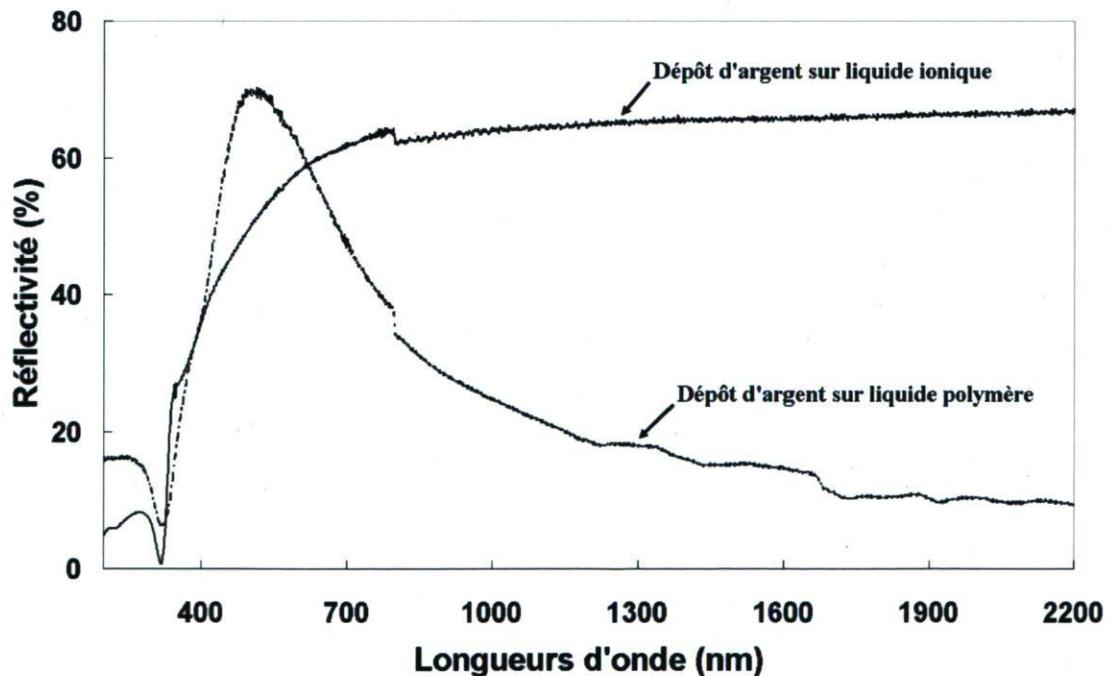


Figure 6.2 – Comparaison entre la courbe de réflectivité du dépôt d'argent sur liquide ionique (l'échantillon de la figure 6.1) avec la courbe de réflectivité du meilleur dépôt d'argent sur liquide polymère. Les deux dépôts ont été réalisés en utilisant la source type C.

une source type C. On constate l'amélioration de la réflectivité à partir des longueurs d'onde supérieures à 618 nm pour le cas du dépôt sur le liquide ionique. Sur cette même figure on remarque que l'extinction due au plasmon d'argent au voisinage de 319 nm ne descend pas au-delà de 6.2% pour le dépôt d'argent sur le liquide polymère ; alors qu'elle descend jusqu'à 0.75% pour le cas du dépôt d'argent sur le liquide ionique. L'épaisseur du film d'argent obtenu dans ce deuxième cas est probablement plus élevée. Il faut se rappeler cependant que vu le mouvement de convection dans le liquide polymère sous l'effet du rayonnement de la source (voir section 5.3.4.2.1), cette épaisseur est le maximum que j'ai pu obtenir pour un dépôt d'argent sur le liquide polymère en utilisant une source type C. Poursuivre l'évaporation plus longtemps aurait complètement détruit le film. En conclusion, il y a eu une amélioration de la qualité de dépôt obtenu en utilisant le liquide ionique à la place du liquide polymère.

6.2.1 Effet de la température du liquide sur la qualité du dépôt

Pour étudier l'influence de la température du liquide sur le résultat de la métallisation, j'ai entrepris de faire trois expériences de dépôt d'argent sur le liquide ionique. Les trois dépôts (a), (b) et (c) issues de ces trois expériences ont été réalisés dans des conditions similaires. À chaque fois, une quantité de 50 nm d'argent a été évaporée sur le liquide ionique à une vitesse moyenne de 1 Å/s en utilisant une source type C. Celle-ci était installée à une distance de 14.45 cm au-dessus de la surface du liquide. La pression dans la chambre à vide au début de la métallisation était inférieure à 6×10^{-7} Torr. Au cours de l'évaporation de l'argent, la pression est remontée jusqu'à atteindre un maximum de 4×10^{-6} Torr à la fin de l'opération. Le seul paramètre qui variait entre ces expériences était la température du liquide. Le tableau 6.1 donne la température du liquide avant et après la métallisation pour chaque dépôt. Dans le cas des dépôts (a) et (b), le liquide a été refroidi toute au long de la métallisation. Alors que dans le cas du dépôt (c), la métallisation du liquide avait lieu sans que ce dernier ne soit refroidi. De plus, le liquide avait été dégazé par chauffage avant la métallisation dans le cas des dépôts (b) et (c).

La chaleur nécessaire au dégazage a été obtenue en utilisant une lampe infrarouge de 250 watts de Philips posée près de la vitre de la chambre à vide (voir figure 6.5). Lors des essais de ce dispositif, j'ai pu obtenir une température de 359 K dans le liquide après 5 heures d'exposition. Malgré que les liquides ioniques aient une pression de vapeur très faible, un dégazage sous vide comme dans le cas des liquides moléculaire (voir section 4.7) pourrait les débarrasser des impuretés, spécialement de l'humidité dont ils sont particulièrement sensibles. Mais les expériences de métallisation sur liquide ionique chauffé, qui seront exposées à la section 6.4, montrent que le liquide ionique pouvait s'altérer si il est chauffé à des températures élevées. La présence de ce risque et le fait qu'aucune amélioration n'a été constatée sur le résultat de la métallisation, lorsque le liquide ionique est préalablement dégazé, m'ont

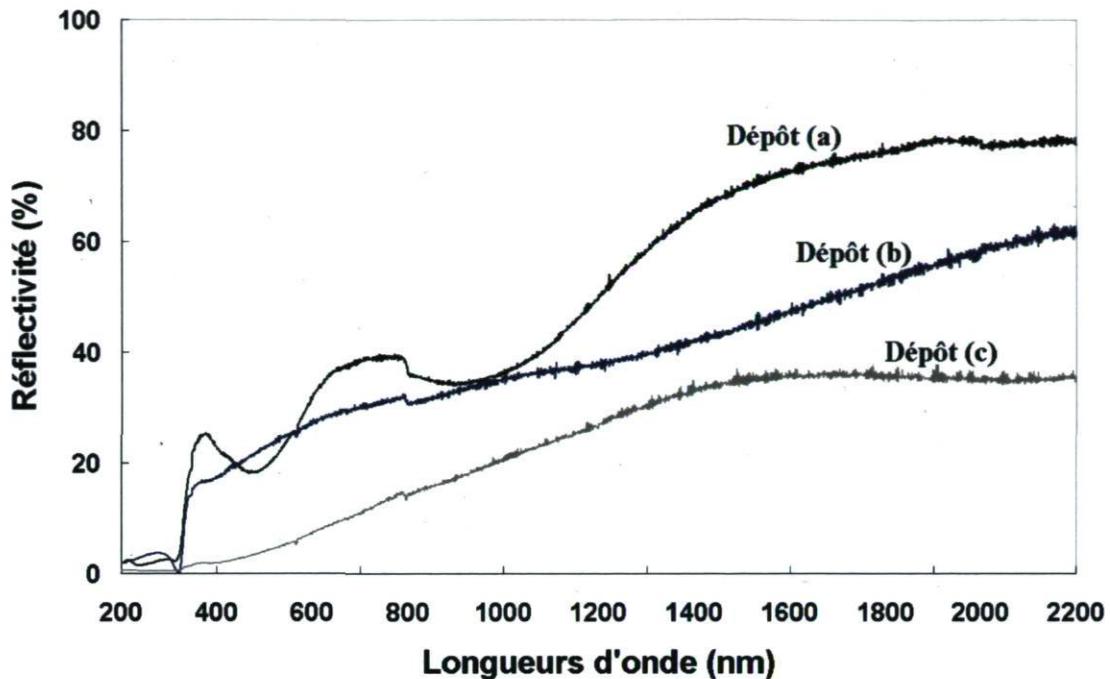


Figure 6.3 – Courbes de réflectivité des dépôts (a), (b) et (c). La réflectivité est d'autant plus élevée que la température du liquide était basse lors de l'évaporation de l'argent.

amené, après quelques essais, à abandonner le dégazage du liquide ionique.

Les dépôts (a), (b) et (c) résultant des trois expériences de métallisation sont montrés à la figure 6.4. On constate que la qualité de surface de ces dépôts est d'autant meilleure que la température du liquide lors de la métallisation était basse. La figure 6.3 donne les courbes de réflectivité obtenues pour les dépôts (a), (b) et (c). On constate là aussi que la réflectivité est d'autant élevée que la température du liquide était basse lors de l'évaporation de l'argent.

L'amélioration de la qualité du dépôt lorsque la température du substrat est diminuée vient du fait que la barrière à la nucléation et la taille du rayon critique de l'agrégat stable sont proportionnelles à la température du substrat (voir la section 3.2.8.5). Baisser la température du substrat a comme conséquence d'augmenter la densité de nucléation et de diminuer la granularité du film produit, ce qui se traduit pour le dépôt en une meilleure qualité de surface et une réflectivité plus élevée.

La corrélation entre la température du liquide et la taille du grain obtenu est montrée dans les résultats d'analyse par diffraction rayon X (XRD) exposés dans la section 6.2.3. En effet, les résultats montrent que la taille de grain la plus faible a été obtenue lorsque la température du liquide lors de la réalisation du dépôt était la plus basse.

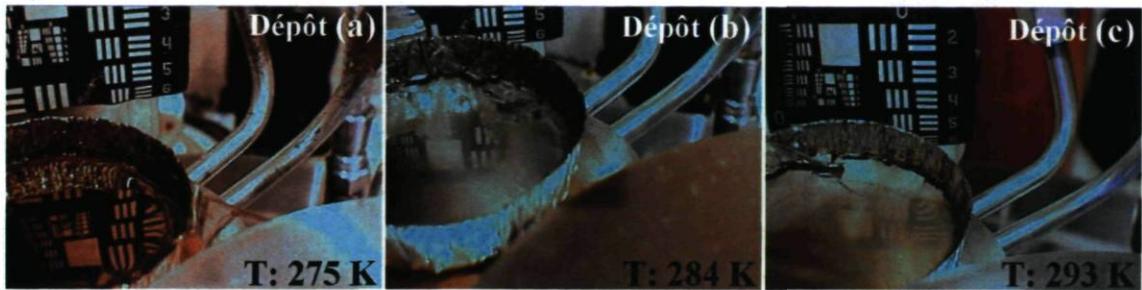


Figure 6.4 – Dépôts (a), (b) et (c) réalisés par l'évaporation de 50 nm d'argent sur le liquide ionique. La température du liquide au début de l'évaporation d'argent était : 275 K dans le cas du dépôt (a) ; 284 K dans le cas du dépôt (b) ; 293 K dans le cas du dépôt (c).

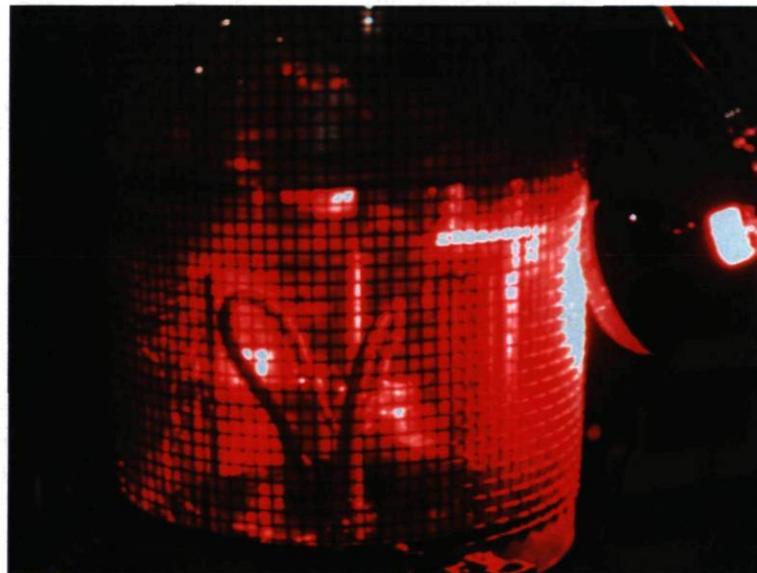


Figure 6.5 – Lampe IR chauffant la chambre à vide.

Tableau 6.1 – Température du liquide ionique avant et après la métallisation lors des expériences qui ont donné les échantillons (a), (b), (c), (d) et (e).

Dépôt	Température du liquide ionique (K)	
	début métallisation	fin métallisation
a	275	293
b	284	289
c	293	308
d	293	332
e	293	319

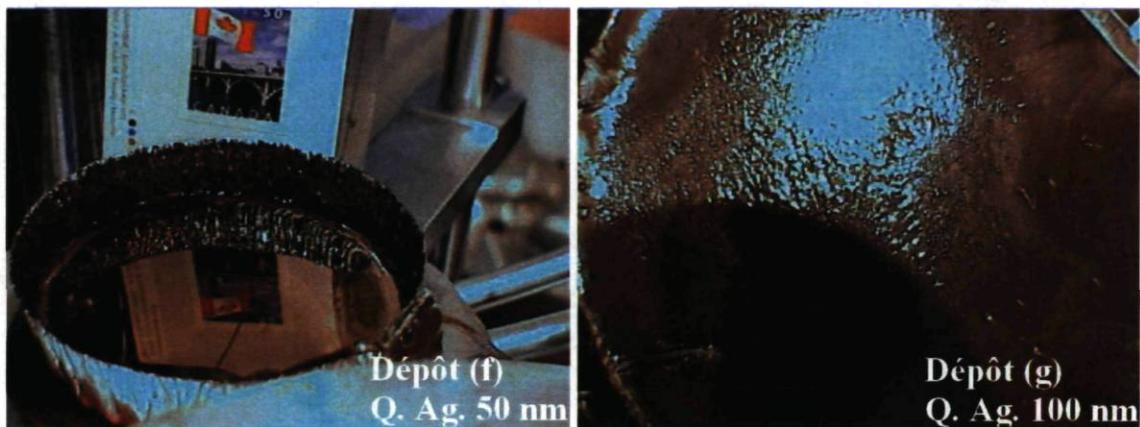


Figure 6.6 – Film d'argent déposé sur le liquide ionique. La quantité d'argent évaporée était 50 nm dans le cas du dépôt (f) et 100 nm dans le cas du dépôt (g). On voit que la qualité de surface a été sérieusement altérée lorsque la quantité d'argent évaporée a été doublée.

6.2.2 Effet de l'augmentation de la quantité d'argent évaporée sur la qualité du dépôt

Pour essayer d'augmenter la réflectivité des dépôts d'argent réalisées sur le liquide ionique, ma première approche était d'augmenter la quantité de métal évaporée afin de produire des films plus épais. Pour cela, j'ai réalisé deux expériences similaires à celle du dépôt (a) vue précédemment. Seulement dans une des deux expériences, la quantité d'argent déposée a été doublée. Le résultat est montré à la figure 6.6. On constate que l'expérience où la quantité d'argent évaporée était la plus élevée a donné un film non réfléchissant et de mauvaise qualité de surface (voir le dépôt (g) de la figure 6.6).

D'autre part, la température du liquide au début de la déposition du film (f) et le film (g) était 275 K et 277 K respectivement. Celle-ci a augmenté au cours de l'évaporation pour

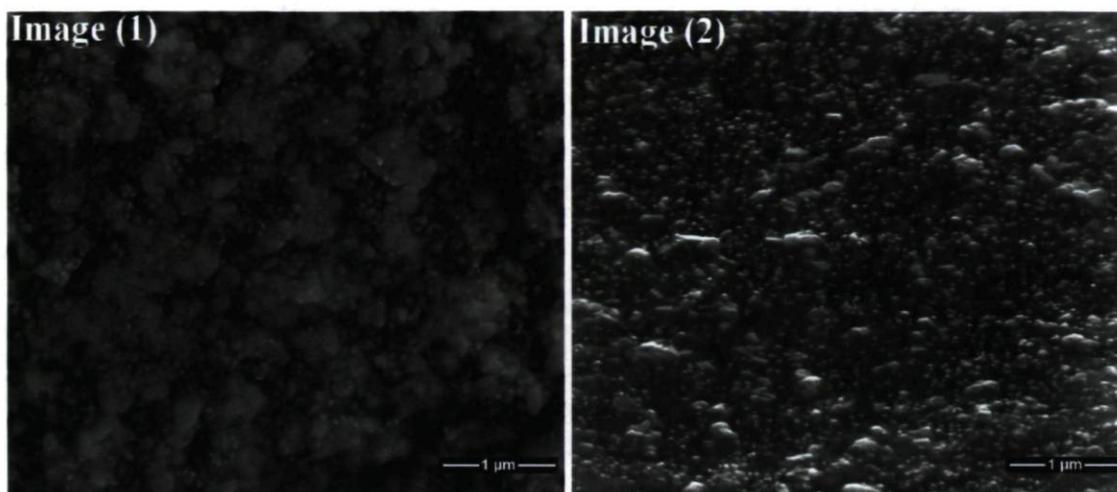


Figure 6.7 – Deux images prises par microscope électronique à balayage d'un film d'argent réalisé par l'évaporation d'une quantité d'argent de 322 nm sur le liquide ionique. La métallisation a été réalisée avec une source type E. La vitesse d'évaporation était tout le temps maintenue supérieure à 11.4 Å/s durant l'opération. Les images ont été prises selon deux angles différents. Dans le cas de Image (1) la normale à la surface du film est confondue avec l'axe de la caméra ; dans le cas de Image (2) la normale à la surface du film fait un angle de 60 deg avec l'axe de la caméra.

atteindre 293 K pour le dépôt (f) et 295 K pour le dépôt (g). L'écart de température entre les deux expériences n'a donc pas dépassé 2 K. par conséquent, la température du liquide n'est pas en cause dans l'altération de la qualité de surface. La cause est à chercher plutôt dans les énergies de surface mises en jeu lors de la déposition du film métallique sur le liquide ionique. En effet, l'énergie de surface du film est plus grande que celle du substrat liquide, de ce fait le dépôt aura tendance à s'agglomérer pendant sa croissance [108] : c'est le mode de croissance dit Volmer-Weber [51] ou croissance en îlot. Par conséquent, en évaporant plus de métal, la taille des agrégats formant le film va croître.

Ce fait est bien illustré sur la figure 6.7. Il s'agit d'une image au microscope électronique à balayage d'un échantillon prélevé du dépôt (i) de la figure 6.8. Ce dernier a été réalisé par l'évaporation d'une quantité d'argent de 322 nm en utilisant une source type E installée à une distance de 15 cm au-dessus de la surface du liquide (voir un exemple d'une source type E à la Figure 4.13). La vitesse d'évaporation était maintenue toujours supérieure à 11 Å/s et avait même atteint 11.5 nm/s pendant le dernier tiers de la métallisation. La pression dans la chambre à vide au début de l'évaporation se situait à 2×10^{-7} Torr. En comparant la figure 6.7 avec l'image du microscope électronique à transmission de la figure 6.12, on constate que la taille des agrégats est passée de quelques dizaines de nm à quelque centaine de nanomètre lorsque la quantité d'argent évaporée est passée de 32 nm à 322 nm.



Figure 6.8 – Film d'argent déposé sur le liquide ionique. La quantité d'argent évaporée était 35.6 nm dans le cas du dépôt (h) et 322 nm dans le cas du dépôt (i). La réflectivité a diminué de 30% lorsque la quantité d'argent évaporée est passée de 35.6 nm à 322 nm.

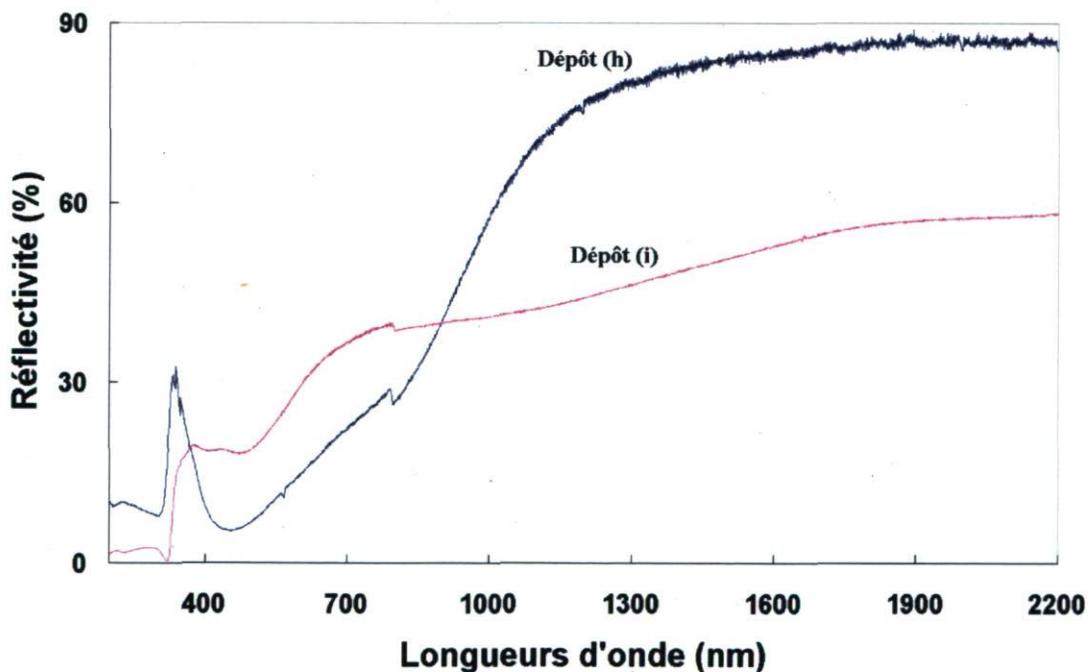


Figure 6.9 – Courbes de réflectivité des dépôts de la figure 6.8. On constate que la réflectivité a baissé lorsque la quantité d'argent évaporée a été augmentée passant de 35.6 nm dans le cas du dépôt(h) à 322 nm dans le cas du dépôt (i).

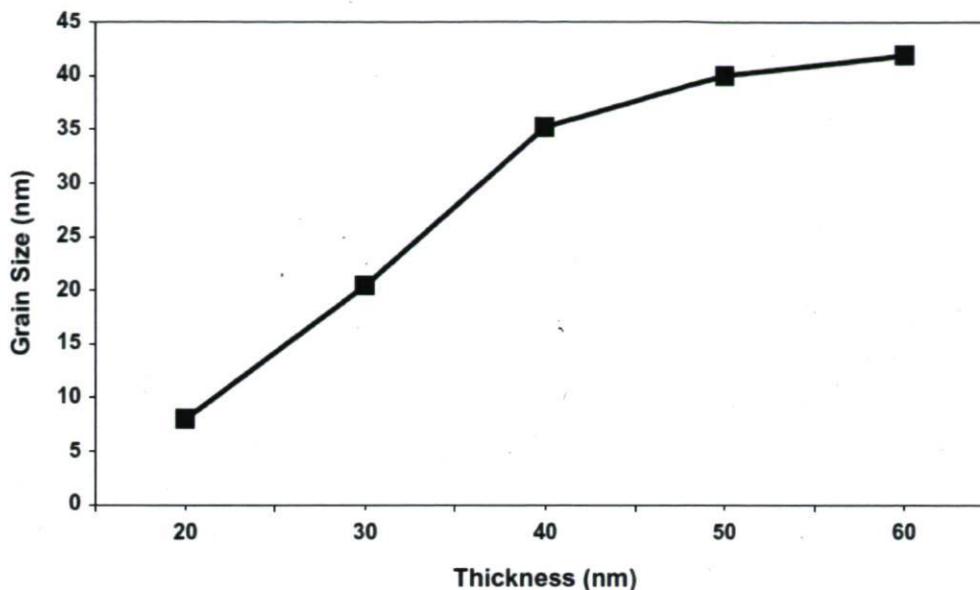


Figure 6.10 – Augmentation de la taille des grains en fonction de l'épaisseur du film. Ce dernier a été réalisé par l'évaporation thermique de l'argent sur une lame de verre [110].

L'augmentation de la granularité du film en fonction de la quantité de métal évaporée a été constatée aussi lors de la déposition de films minces sur substrat solide. Dans une étude, il a été montré que la taille des particules d'argent augmentait de 4.2 nm à 15.8 nm et la distribution granulométrique s'est élargie de 3.6 nm à 13.4 nm, lorsque la quantité d'argent évaporée a été multipliée par quatre [109]. De la même manière, on voit sur la figure 6.10 que la taille moyenne des grains d'un film d'argent déposé sur une lame de verre par évaporation thermique augmentait avec la croissance de l'épaisseur du film d'argent.

La dégradation de la qualité de surface, lorsque la quantité de métal évaporée est augmentée, est accompagnée par une diminution de la réflectivité. C'est ce qu'on constate en examinant la figure 6.9. Celle-ci présente la courbe de réflectivité du dépôt (i) comparé avec celle du dépôt (h). Ce dernier a été préparé dans des conditions assez proches de ceux de dépôt (i). Seulement la quantité d'argent évaporée dans le cas du dépôt (h) était 35.6 nm et la vitesse d'évaporation moyenne était 2.54 Å/s (voir les deux dépôts (h) et (i) à la figure 6.8). En comparant les deux courbes, on constate une diminution de la réflectivité de l'ordre de 30% lorsque la quantité d'argent évaporée est passée de 35.6 nm à 322 nm.

D'autre part, en comparant le dépôt (i) de la figure 6.8 avec le dépôt (g) de la figure 6.6, on constate que les qualités de surface et de réflectivité du dépôt (i) sont meilleures que celles du dépôt (g) alors que la quantité d'argent évaporée dans le cas du dépôt (i) était plus élevée de 222 nm. La raison en est que la vitesse d'évaporation du dépôt (i) était nettement plus

élevée durant l'évaporation. L'augmentation de la vitesse d'évaporation comme on l'a vu à la section 3.2.8.5 a comme conséquence d'augmenter la densité de nucléation. Par conséquent, la qualité du dépôt (i) était meilleure que celle du dépôt (g) malgré que ce dernier a été obtenu en évaporant une quantité d'argent plus faible.

6.2.3 Analyse par diffraction des rayons X des dépôts résultants de l'évaporation de l'argent sur le liquide ionique

Des analyses par diffraction rayon x (DRX) ont été réalisées sur des échantillons prélevés des dépôts (b) et (c) précédents (la description des expériences d'évaporation des deux dépôts est donnée à la section 6.2.1), ainsi que d'un troisième dépôt (d) réalisé dans des conditions similaires au dépôt (c).

Les données ont été recueillies sur un diffractomètre Siemens type D5000 en utilisant la raie $K\alpha$ du cuivre ($\lambda = 0,154184$ nm) à une puissance de 50 kV - 35 mA. La configuration utilisée pour la mesure DRX est celle de Bragg-Brentano standard. Les données ont été collectées de 20 deg -100 deg (2θ) par pas de 0.02 deg et un temps d'acquisition à chaque pas de 1.2 secondes. Le rayon X a traversé trois fentes fixes avant d'arriver au détecteur. Deux fentes de 1 mm se trouvaient avant et après l'échantillon à analyser et la troisième de 0.6 mm était installée avant le détecteur.

Le spectre d'analyse DRX est montré à la figure 6.11. La position et la finesse des pics indiquent que le dépôt est formé d'argent métallique cristallin. Par contre, la bosse qui apparaît entre 20 deg et 36 deg, indique la présence d'un matériau amorphe. Il s'agit probablement du liquide ionique. Ce dernier est resté collé à la portion du film métallique prélevé comme échantillon. Comme le liquide ionique ne s'évapore pas, il n'y avait pas de solution pouvant l'éliminer sans détruire ou altérer l'échantillon.

Par ailleurs, l'évaporation de l'argent sur le liquide ionique donne un dépôt qui a une structure en îlots. Celle-ci est révélée par l'image prise par le microscope électronique à transmission (TEM) d'un échantillon d'un dépôt d'argent sur le liquide ionique. Le dépôt a été obtenu par l'évaporation d'une quantité de ~ 32 nm d'argent à une vitesse moyenne de 0.88 \AA/s en utilisant une source type C. La pression dans la chambre à vide se situait à 5×10^{-7} Torr au début de l'évaporation et à 5.5×10^{-6} Torr à la fin de celle-ci. La distance entre la source et la surface du liquide était de 14.45 cm. L'image TEM est donnée à la figure 6.12. On constate que le dépôt obtenu est formé de l'agrégation de particules de forme colloïdale ayant des diamètres de quelques dizaines de nanomètres. Lors de l'analyse DRX, le faisceau balayait donc aussi bien les agrégats d'argent que le liquide ionique se trouvant

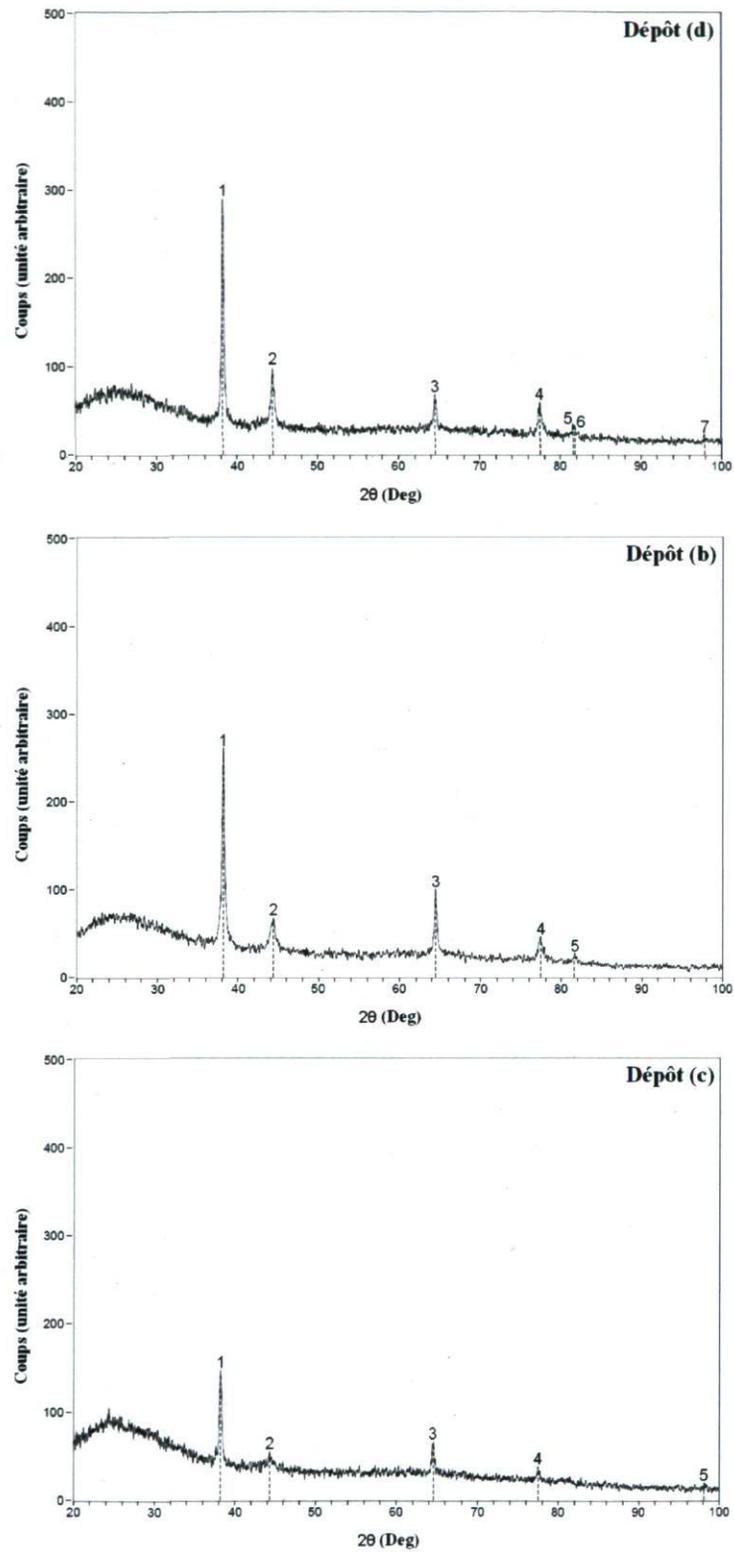


Figure 6.11 – Spectres de diffraction rayon X (DRX) pour les échantillons des dépôts (b), (c) et (d).

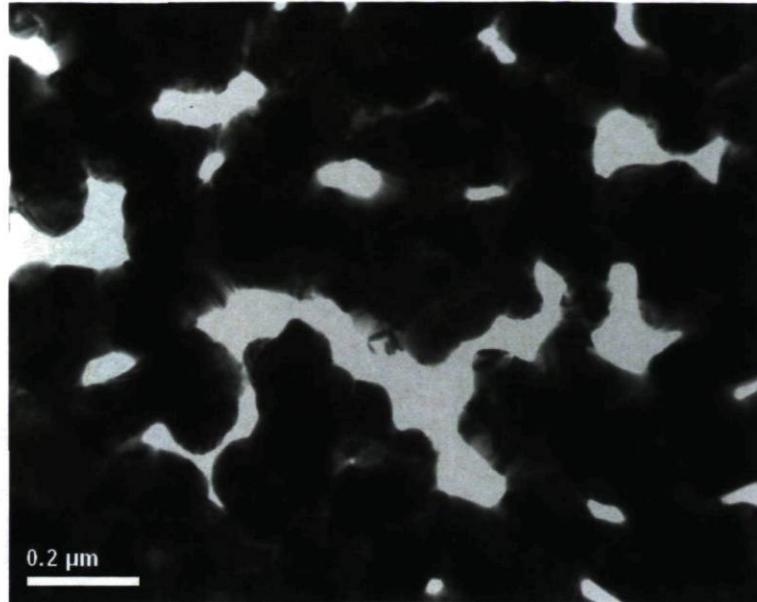


Figure 6.12 – Image prise par le microscope électronique à transmission TEM d'un dépôt d'argent sur liquide ionique.

entre eux d'où possiblement la forme amorphe récoltée sur le spectre DRX. On constate sur le spectre une différence d'intensité des pics. Ceci indique probablement que l'épaisseur du film d'argent dans les trois échantillons est différente [111]. Le métal serait donc plus abondant dans les échantillons (b) et (d) comparativement à l'échantillon (c). Cela est en accord avec les résultats d'analyse par spectroscopie de photoélectrons X ou *x ray photoelectron spectroscopy* (XPS) données dans le tableau 6.3, où l'abondance relative de l'argent dans l'échantillon (c) est très faible comparé à l'échantillon (b).

Par ailleurs, en utilisant les informations fournies par le spectre DRX on peut évaluer la taille du grain dans le film d'argent. Cette dernière est inversement proportionnelle à la largeur à la mi-hauteur du pic DRX. Elle peut être aisément calculée en utilisant la formule de Scherrer [112] indiquée dans l'équation (6.1).

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta_0} \quad (6.1)$$

Avec :

D est la taille du grain,

λ est la longueur d'onde de la radiation X utilisée,

β est la largeur à la mi-hauteur du pic DRX ou *full width at half maximum* (FWHM),

θ_0 est l'angle de Bragg qui correspond à la moitié de l'abscisse du pic sur le spectre DRX.

Pour tenir compte de l'élargissement instrumental de l'appareil, il faudrait utiliser une largeur à la mi-hauteur corrigée β_c et non directement la largeur à la mi-hauteur β du pic DRX. La largeur à la mi-hauteur corrigée β_c est donnée par l'équation (6.2).

$$\beta_c^2 = \beta^2 - \beta_s^2 \quad (6.2)$$

Avec :

β_c est la largeur à la mi-hauteur corrigée,

β est la largeur à la mi-hauteur du pic DRX,

β_s est la largeur instrumentale à la mi-hauteur.

Le tableau 6.2 donne la valeur moyenne de la taille des grains pour les dépôts (b), (c) et (d) calculée en utilisant la formule de l'équation (6.1). Lors de la réalisation des trois dépôts, le seul paramètre qui variait était la température du liquide. La taille des grains est donnée ici uniquement à titre de comparaison car la correction pour la largeur instrumentale n'a pas été faite. On constate que la taille la plus faible pour le grain correspond au dépôt obtenu avec une température du liquide la plus basse. Cela confirme que baisser la température du substrat a comme effet d'augmenter la densité de nucléation.

Tableau 6.2 – Estimé de la taille moyenne des grains pour les dépôts (b), (c) et (d).

Dépôt	2θ (deg)	FWHM (deg)	D (nm)
b	38.180	0.426	19.75
c	38.201	0.365	23,05
d	38.300	0.365	23.06

6.2.4 Analyse par spectroscopie à photoélectron X (XPS) des dépôts résultants de l'évaporation de l'argent sur le liquide ionique

Des analyses par spectroscopie à photoélectron X ou *x ray photoelectron spectroscopy* (XPS) ont été effectuées sur plusieurs échantillons issus d'expériences de métallisation du liquide ionique avec l'argent. Le spectromètre utilisé est un système Axis-Ultra de Kratos Analytical Ltd (UK) doté d'une source de rayons X monochromatiques (Al K α , 1486.6 eV). La mesure avait lieu dans une chambre d'analyses dont la pression peut descendre jusqu'à 3.75×10^{-10} Torr. L'échelle des énergies de liaison a été étalonnée sur les raies Au4f $_{7/2}$ ($E_B = 84.0$ eV), Ag3d $_{5/2}$ ($E_B = 368.2$ eV) et Cu2p $_{3/2}$ ($E_B = 932.6$ eV).

L'échantillon, qui est un petit morceau de 1 cm² prélevé du dépôt à analyser, est d'abord déposé sur une lame propre en silicium avant que celle-ci ne soit installée sur le porte échantillon. Lors du prélèvement, une mince couche de liquide ionique reste collée à l'échantillon. Lorsque ce dernier est posé sur le substrat de silicium, la couche de liquide se retrouve placée entre l'échantillon et le substrat de silicium. Sur l'équipement utilisé, l'angle d'analyse est choisi en positionnant adéquatement le porte échantillon car le détecteur du spectromètre est fixe. À cause de la présence de la couche de liquide entre l'échantillon et la lame de silicium, le porte échantillon doit demeurer toujours horizontal. Il s'ensuit que l'angle d'analyse est toujours normale à la surface. Avec cette configuration, l'analyse XPS ne concernera pas uniquement la surface mais va se faire jusqu'à une profondeur de 5 nm. Comme les dimensions latérales pour un faisceau monochromatique de rayons X (Al K- α , 1486.6eV) sont de 800 microns x 400 microns, le volume analysé sera donc de 800 microns x 400 microns x 5 nm.

Le tableau 6.3 montre le résultat d'analyse par XPS sur des échantillons issus des dépôts (b) et (c) (pour une description des expériences d'évaporation des dépôts (b) et (c) voir la section 6.2.1). Un troisième échantillon, échantillon (e), provient d'un dépôt d'argent sur liquide ionique réalisé dans les mêmes conditions que celles de l'expérience (c). Sauf que la vitesse moyenne d'évaporation au cours de la métallisation était de 4.49 Å/s.

Les concentrations apparentes en pourcentage atomique dans le tableau ont été calculées dans l'hypothèse où la composition est homogène dans le volume analysé, ce qui est rarement le cas, spécialement dans le cas d'échantillons issus de film minces. Mais il faut savoir que l'analyse XPS sera utilisée ici afin de récolter des informations de nature qualitative. Principalement pour déterminer la nature du dépôt résultant de l'évaporation de l'argent sur le liquide ionique.

Les concentrations ont été obtenues par des spectres de survol. Ces derniers sont enregistrés avec une résolution en énergie qui n'est pas optimale, puisqu'on privilégie la sensibilité.

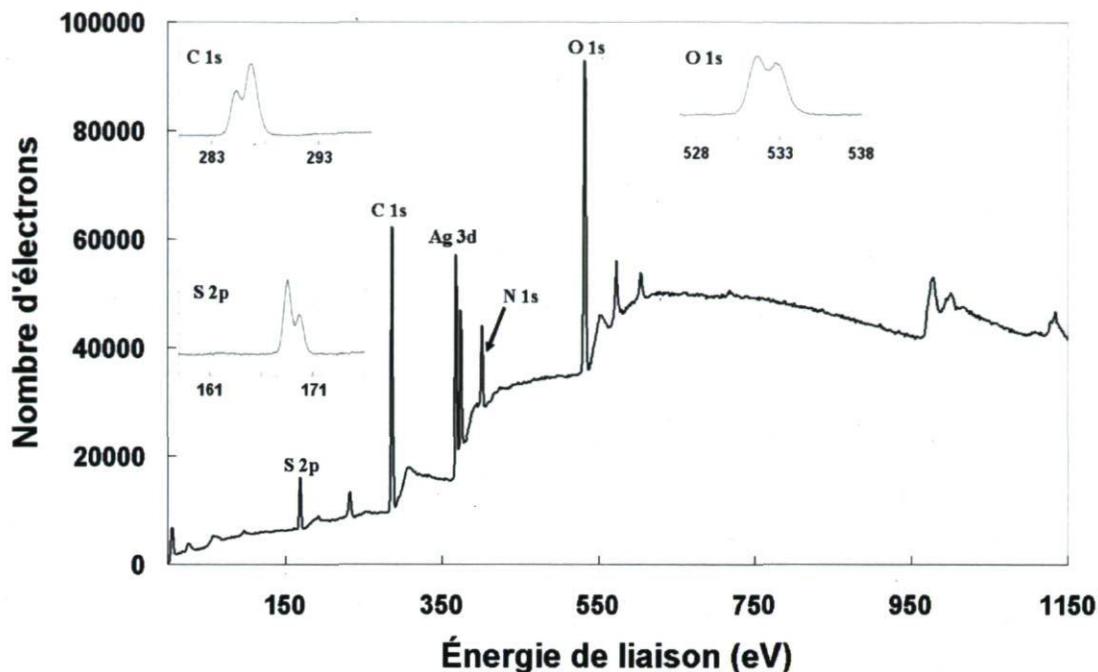


Figure 6.13 – Spectre XPS de survol obtenu pour l'échantillon (e). Les graphes à l'intérieure sont des spectres détaillés obtenus avec une précision de mesure plus élevée.

Ainsi, l'énergie de passage dans l'analyseur était de 160 eV, et le pas d'énergie de 1eV. La figure 6.13 montre un spectre XPS de survol pour l'échantillon (e). Ce spectre est typique de ce qui a été obtenu pour les trois dépôts.

Les spectres détaillés de $Ag3d_{5/2}$, O1s et C1s ont été enregistrés avec une énergie de passage de 10 eV et un pas d'énergie de 50 meV ; la résolution en énergie nominale de l'instrument était alors de 0.49 eV, telle que mesurée sur $Ag3d_{5/2}$. Les spectres détaillés S2p et N1s quant à eux ont été enregistrés avec une énergie de passage de 10 eV et un pas d'énergie de 50 meV ; la résolution en énergie nominale de l'instrument était alors de 0.60 eV.

Les spectres détaillés de C1s, O1s, S2p et N1s que nous avons obtenus ont été comparés avec ceux réalisés par d'autres chercheurs [49]. Ces derniers ont entrepris des analyses par XPS sur le même liquide que nous utilisons et qui a été acquis chez le même fournisseur. Le résultat de la comparaison montre que les spectres sont similaires. Par conséquent, les spectres de C1s, O1s, S2p et N1s sont ceux des atomes de carbone, d'oxygène, de soufre et du nitrogène qui forme le cation et l'anion du liquide ionique. Par contre, le silicium (Si) présent dans le résultat d'analyse pourrait provenir de la lame de silicium utilisée pour porter l'échantillon. Le fluor quant à lui est présent dans un seul échantillon. Il serait lui aussi du à une contamination.

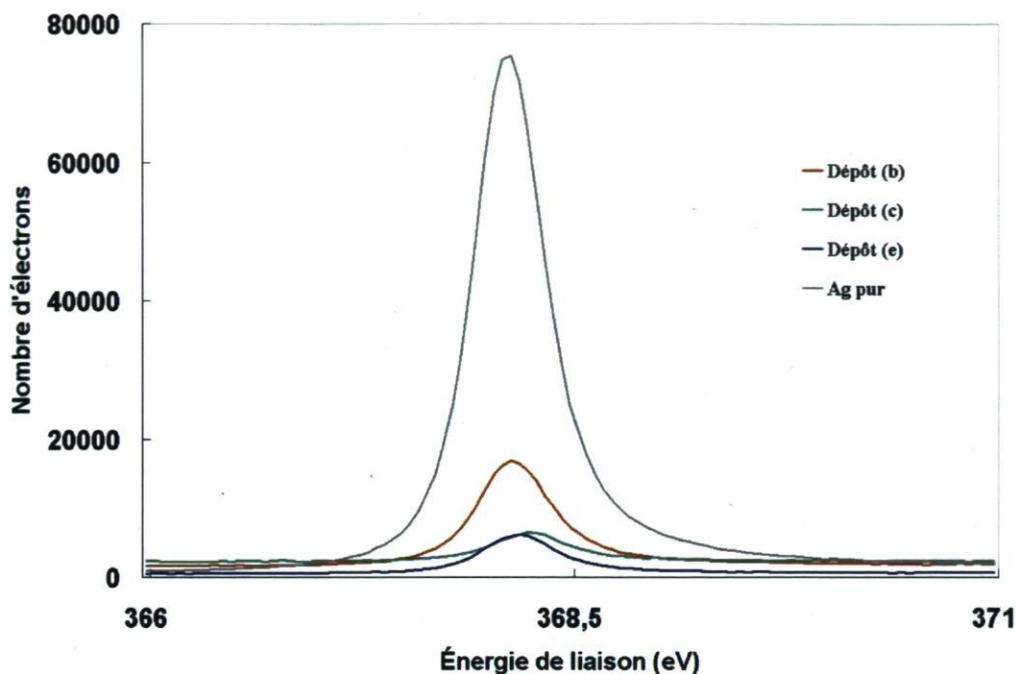


Figure 6.14 – Spectres détaillés $Ag3d_{5/2}$ pour les échantillons (b), (c) et (e) comparés à celui d'un échantillon d'argent pur (référence du laboratoire).

Nous avons également enregistré les pics $Ag3d_{5/2}$ pour un échantillon d'argent pur (référence du laboratoire) dans les mêmes conditions que pour les échantillons des trois dépôts. Le résultat est montré à la figure 6.14. Les spectres sont presque parfaitement superposables pour les trois échantillons et l'argent métallique de référence. Les valeurs des énergies de liaison sont identiques (aux incertitudes expérimentales près : 0,05 eV). On en déduit que l'argent est sous une seule forme chimique, soit l'état métallique. Ce résultat confirme celui obtenu par l'analyse DRX. De plus, l'absence d'autres espèces d'argent comme par exemple des complexes organométalliques, permet de conclure que l'évaporation de l'argent sur le liquide ionique est purement un dépôt physique en phase vapeur.

6.3 Dépôt de l'argent sur le liquide ionique avec couche intermédiaire métallique

Lors de l'évaporation du métal sur le liquide, une partie des atomes du métal peuvent traverser la surface du liquide et diffuser à l'intérieur de ce dernier. Pour vérifier ce fait j'ai réalisé une expérience de métallisation dans laquelle une quantité de 32 nm a été déposée sur

Tableau 6.3 – Résultats des analyses par XPS effectués sur trois échantillons de dépôts d'argent sur liquide ionique.

Éléments	Concentrations apparentes relatives en pourcentage atomique		
	Échantillon (e)	Échantillon (c)	Échantillon (b)
O	23.3	25.4	26.4
N	8.0	5.9	5.9
Ag	2.9	0.45	3.1
C	61.6	65.0	55.1
S	4.2	3.2	3.3
Si		0.9	2.9
F			3.2

15 ml de liquide ionique. Ensuite, une quantité de liquide de 7.5 ml a été prélevée et analysée par absorption atomique. Le résultat obtenu montre la présence de l'argent dans le volume du liquide à une concentration de 0.537 mg/l. Ce qui signifie qu'une partie de l'argent déposé diffuse effectivement dans le liquide lors de l'évaporation du métal.

La diffusion des atomes du métal à travers la surface du liquide peut contribuer à diminuer la densité de nucléation du dépôt, étant donné que celle-ci est liée au nombre d'atomes stables sur la surface du substrat. Il est donc important de la contrecarrer pour pouvoir produire des films de qualité. Ma première approche était d'évaporer sur la surface du liquide ionique, préalablement à l'argent, un métal qui aurait tendance à moins diffuser à travers la surface. Cette solution m'est venue suite aux observations que j'ai faites lors de mes expériences d'évaporation sur le liquide. En effet, lors de ces expériences, j'ai constaté qu'à l'inverse de l'argent, le film déposé paraissait croître plus rapidement en épaisseur dans le cas de l'aluminium et le chrome. J'ai attribué cette différence à la diffusion plus faible dans le cas de ces deux derniers métaux.

L'évaporation de l'argent sur le liquide avec une couche intermédiaire métallique avait déjà été utilisée dans le cas du liquide polymère vue dans le chapitre précédent. Elle est par ailleurs expliquée en détail dans la section 3.3.2. Les expériences d'évaporation de l'argent en utilisant la couche intermédiaire métallique ont été rassemblées en deux sections. L'une des deux sections sera consacrée à la couche intermédiaire en chrome tandis que l'autre traitera de la couche intermédiaire en aluminium.

6.3.1 Couche intermédiaire métallique, exemple du chrome

La procédure de dépôt de l'argent avec une couche intermédiaire en chrome est illustrée dans le schéma de la figure 5.29. Elle se fait en deux étapes. Lors de la première, le chrome est évaporé en premier sur le liquide. Ensuite à la deuxième étape, l'argent est déposé sur le film de chrome obtenu. Comme il y a eu des problèmes d'échauffement sérieux lors de l'évaporation du chrome par la source type C sur le liquide polymère, l'évaporation du chrome sur le liquide ionique a été faite uniquement par des sources type E ou type D (voir un exemple d'une source type D à la Figure 4.12). Dans le cas de la source type E, le chrome utilisé était sous forme de morceaux plats ayant une épaisseur de 1 mm et des tailles ne dépassant pas 5 mm. La métallisation du film de chrome par l'argent a été faite quant à elle en utilisant une source type E ou une source type C petit format (voir la source type C petit format à la Figure 4.15). Lors des expériences d'évaporation, les sources de chrome et d'argent ont été installées à chaque fois à une distance de ~ 14 cm au dessous de la surface du liquide. Par ailleurs, il faut noter que le liquide ionique est resté stable pendant les expériences de dépôt de chrome.

Une analyse par diffraction rayon X (DRX) a été effectuée sur un dépôt d'argent sur le liquide ionique avec couche intermédiaire de chrome. La déposition de la couche intermédiaire a débuté lorsque la pression dans la chambre à vide se situait à 1.8×10^{-7} Torr. Elle a été réalisée par l'évaporation d'une quantité de 5 nm de chrome à une vitesse moyenne de 1 Å/s en utilisant une source type D. Ensuite, une quantité de 50 nm d'argent a été évaporée sur le film de chrome à la vitesse moyenne de 0.98 Å/s en utilisant une source type E. La pression dans la chambre à vide lors de l'évaporation de l'argent était 2.4×10^{-6} Torr. La température du liquide au début de l'évaporation du chrome était de 293 K. Elle a augmenté au cours des opérations de dépôt pour atteindre 352 K à la fin de l'évaporation de l'argent. Les sources d'évaporation du chrome et de l'argent ont été installées à une distance de ~ 15 cm au-dessus de la surface du liquide. Le résultat de l'analyse DRX est montré à la figure 6.15. On remarque sur le spectre DRX les pics relatifs à la phase d'argent et à celle du chrome qui sont présents sous leur forme métallique. De plus, la finesse et l'emplacement des pics indiquent que les dépôts d'argent et du chrome sont cristallins.

Par ailleurs, la taille moyenne des grains du film d'argent calculée à partir de la formule de Scherrer donnée par l'équation (6.1) était 22.50 nm (la taille des grains est donnée ici uniquement à titre de comparaison avec les dépôts du tableau 6.2. La correction pour la largeur instrumentale n'a pas été faite. Voir l'explication sur la largeur instrumentale à la section 6.2.3). Celle-ci est proche de la valeur 23 nm qui est la taille moyenne des grains obtenue pour les dépôts (c) et (d) du tableau 6.2. Ces deux dépôts ont été réalisés dans des conditions proches du dépôt d'argent sur le liquide ionique avec la couche intermédiaire de chrome exposé ci-haut. Notons toutefois que la température du liquide à la fin de l'évaporation de l'argent dans ce dernier cas était plus élevée de 44 K par rapport à celle du dépôt (c) et 20

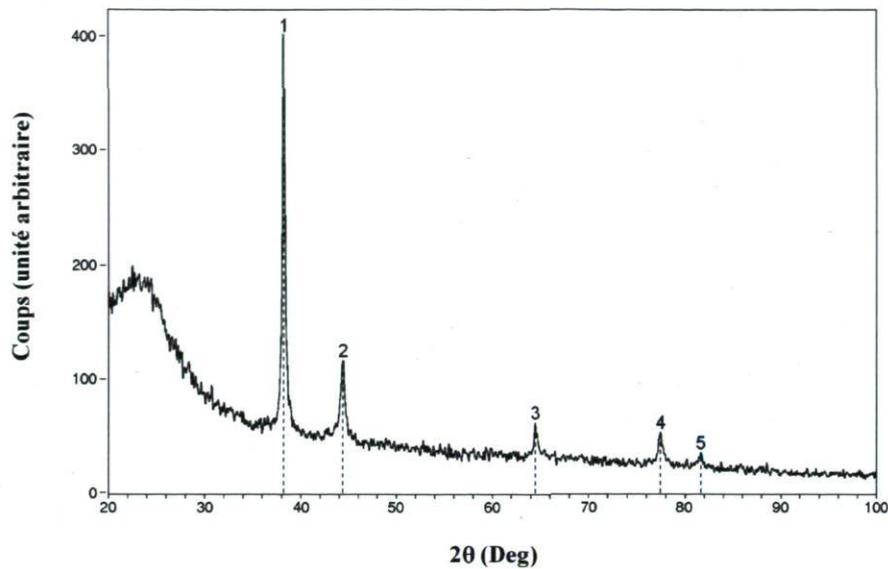


Figure 6.15 – Spectre DRX d'un dépôt d'argent sur le liquide ionique avec couche intermédiaire en chrome.

K par rapport au dépôt (d). Normalement, cet écart de température aurait dû occasionner une augmentation de la taille des grains. En effet, comme on l'a vu précédemment à la section 6.2.3, la taille des grains est passée de 19.75 nm à 23.05 nm lorsque l'écart de température était de 19 K (voir le cas du dépôt (b) et (c)). Il se peut donc que ce soit là l'effet de la couche de chrome. La présence de celle-ci a augmenté la densité de nucléation et a fait que la taille des grains était très faible au début de la métallisation, si bien que la taille des grains est restée inférieure à 23 nm à la fin de l'opération.

Les expériences d'évaporation de chrome pour former la couche intermédiaire seront exposées aux deux prochaines sections. La première section traite des expériences d'évaporation du chrome en utilisant la source type D. Alors que la deuxième section a pour objet les expériences d'évaporation du chrome faites par une source type E.

6.3.1.1 Dépôt du chrome avec la source type D

Lors des expériences d'évaporation du chrome par la source type D, la source commençait à être chauffée lorsque la pression à l'intérieure de la chambre à vide était inférieure à 6×10^{-7} Torr. Lorsque la source est suffisamment chaude, le chrome commence à dégazer et il arrivait que la pression remontait jusqu'à atteindre une valeur maximale de 2.4×10^{-4} Torr. Ensuite, lorsque le dégazage du chrome est terminé, la pression commence à redescendre. Une fois

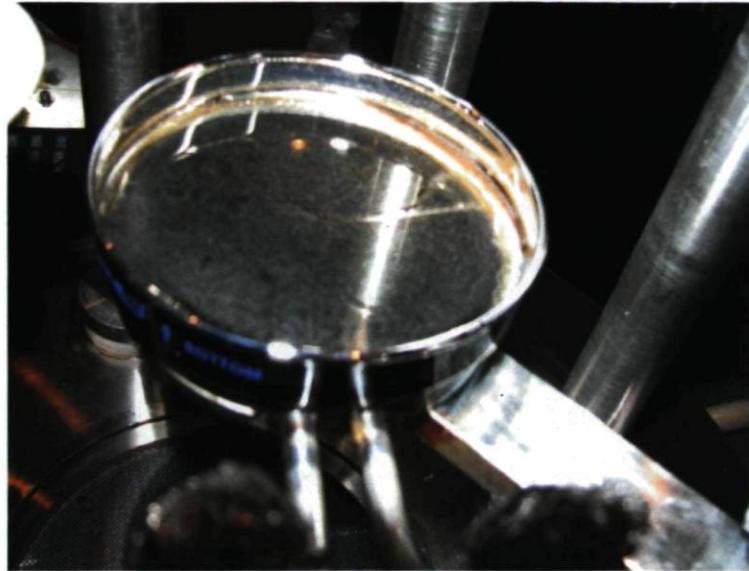


Figure 6.16 – Dépôt issue de l'évaporation par une source type C petit format d'une quantité de 41 nm d'argent sur un film de chrome. Ce dernier a été réalisé par la déposition par une source type D d'une quantité de 11 nm de chrome sur le liquide ionique. Des structures ont été dévoilées à l'instant où l'argent a commencé à s'évaporer sur la surface de la couche de chrome.

que celle-ci atteint une valeur proche de celle avant le dégazage du chrome, l'évaporation de ce dernier est entamée. Après la déposition du film de chrome, la métallisation du film avec l'argent démarrait lorsque la pression dans la chambre devenait inférieure à 4×10^{-6} Torr.

On a vu précédemment avec l'évaporation de l'argent sur le liquide ionique que le dépôt d'argent résultant perdait sa qualité de surface lorsque la quantité de métal évaporée dépassait un certain seuil. Ceci est vrai aussi pour le chrome. Sauf qu'avec ce dernier, le seuil est plus faible. En effet, des structures apparaissaient sur la surface du dépôt déjà lorsque la quantité de chrome évaporée était de 11 nm (voir figure 6.16). En général, les défauts de surface du film de chrome se révèlent dès le commencement de l'évaporation de l'argent. J'ai dû faire plusieurs expériences d'évaporation pour trouver la quantité de chrome idéal à évaporer. Il en est résulté de ces expériences que pour éviter la formation des défauts de surface, la quantité de chrome évaporée ne devait pas dépasser 5 nm.

Pour éviter d'altérer la qualité de surface du dépôt tout en déposant un film épais, j'ai entrepris de former un film par l'empilement de quatre couches de chrome alternées avec quatre couches d'argent selon le schéma de la figure 6.17. La couche de chrome a été obtenue par l'évaporation d'une quantité de 5 nm de ce métal à une vitesse moyenne de 1 \AA/s en utilisant une source type D. Alors que la couche d'argent a été réalisée par la déposition d'une quantité moyenne de 21.1 nm d'argent à une vitesse moyenne de 2.66 \AA/s . L'opération

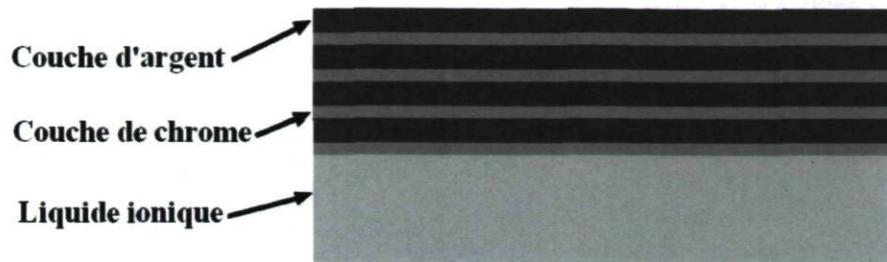


Figure 6.17 – Schéma du dépôt réalisé par l'empilement de quatre couches de chrome et d'argent alternées.

a été réalisée en utilisant une source type C petit format. La pression dans la chambre à vide au cours des différentes évaporations, n'a pas dépassé 1.8×10^{-6} Torr. La température du liquide au début de la déposition était de 293 K. Elle a augmenté tout au long de celle-ci pour se situer à 318 K vers la fin de l'opération. Dans la figure 6.18 est montré le dépôt obtenu. La qualité de surface de ce dernier n'est pas bonne. Des défauts visibles à l'œil nu couvrent toute sa surface et contribuent à faire baisser sa réflectivité. Celle-ci ne dépasse pas 69% pour toutes les longueurs d'onde de la plage de mesure (voir courbe de réflectivité à la figure 6.19). Malgré cela c'est le meilleur résultat, en termes de réflectivité, obtenu pour un dépôt d'argent avec une couche intermédiaire de chrome, lorsqu'une source type D est utilisée pour évaporer le chrome.

En conclusion, la source type D me permettait d'évaporer le chrome plus facilement et d'atteindre aisément des vitesses d'évaporation élevées. Toutefois, la qualité de surface des dépôts obtenus avec cette source était insuffisante. En conséquence, pour l'évaporation du chrome, j'ai dû finalement abandonner la source type D au profit de la source type E.

6.3.1.2 Dépôt du chrome avec la source type E

Les expériences d'évaporation du chrome sur le liquide ionique avec la source type E commençaient lorsque la pression dans la chambre à vide était plus basse que 5×10^{-7} Torr. Il s'ensuivait alors la phase dégazage du chrome lors de laquelle la pression augmentait, mais contrairement au cas de la source type D, celle-ci ne dépassait pas 5.3×10^{-6} Torr. Lors de ces expériences et pour éviter d'altérer la qualité de surface des dépôts, la quantité de chrome déposée sur le liquide ionique a été limitée à 5 nm. Par ailleurs, l'évaporation du chrome se faisait à une vitesse moyenne de 0.2 \AA/s . Quelques minutes après la fin du dépôt du film de chrome sur le liquide ionique, la métallisation de ce dernier avec l'argent était entamée. Pour toutes les expériences réalisées, la pression dans la chambre à vide au départ de la métallisation avec l'argent était toujours proche de 1.4×10^{-6} Torr. Au cours de l'opération,

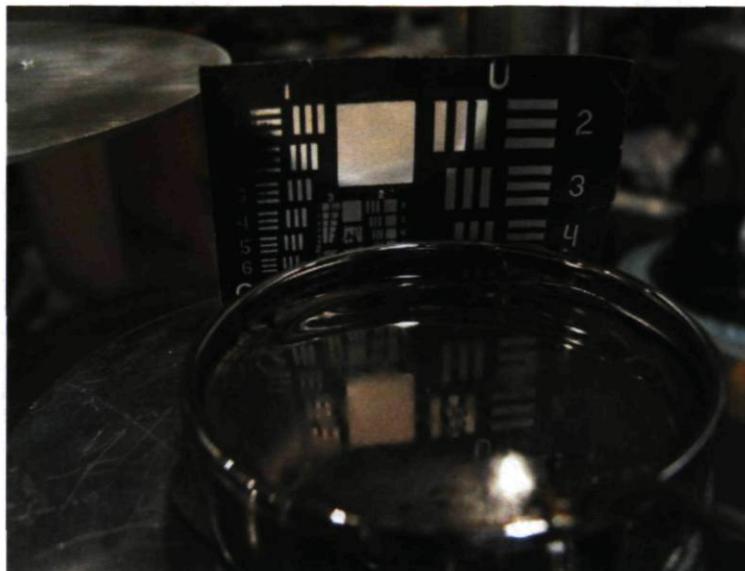


Figure 6.18 – Film métallique déposé sur le liquide ionique. Le film était fait de l'empilement de quatre couches de chrome alternées avec quatre couches d'argent (voir schéma de la figure 6.17).

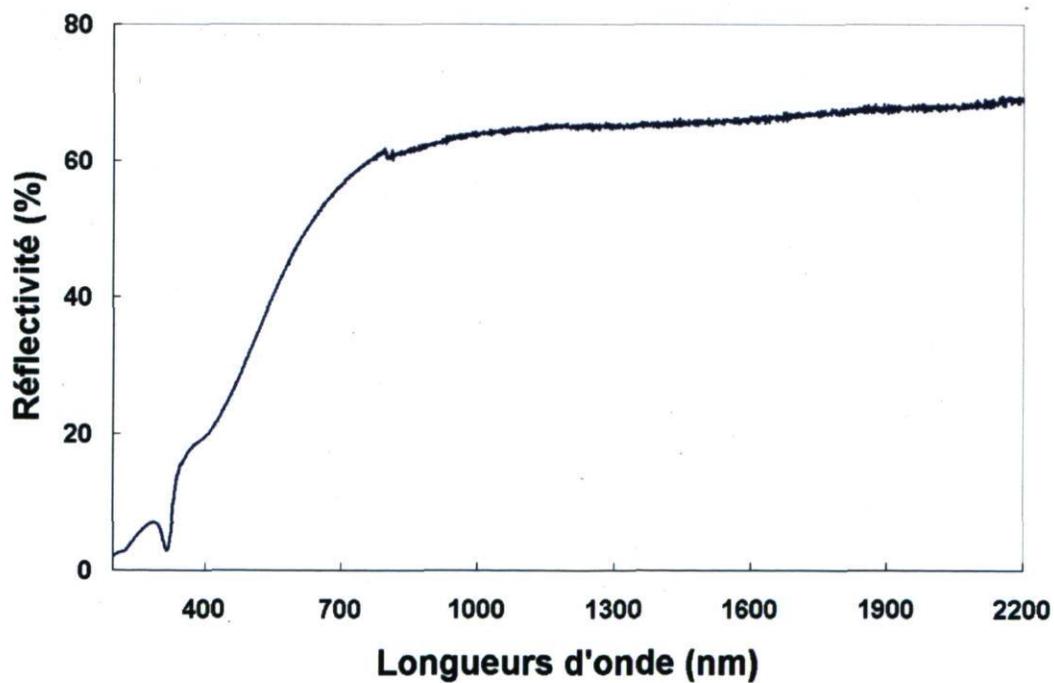


Figure 6.19 – Courbe de réflectivité du dépôt de la figure 6.18.

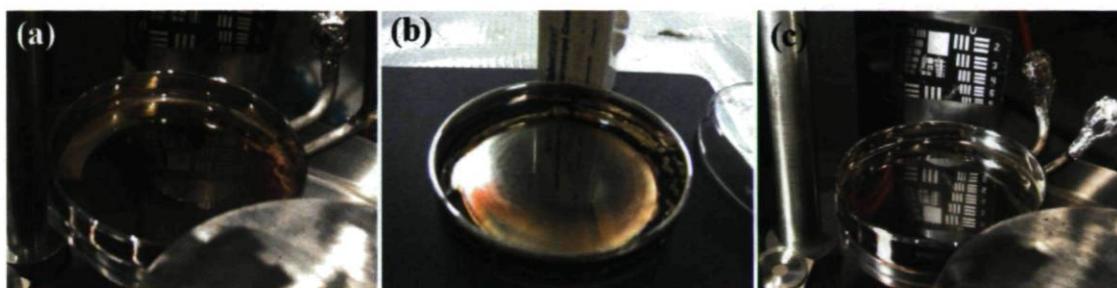


Figure 6.20 – Film d'argent déposé sur film de chrome réalisé par l'évaporation d'une quantité de 5nm de ce métal sur le liquide ionique. La quantité d'argent évaporée pour former le film d'argent a été : (a) 50.6 nm ; (b) 30.3 nm ; (c) 45 nm.

l'évaporation de l'argent a été assurée par une source type E. La figure 6.20 montre des images des meilleurs dépôts obtenus. La quantité d'argent déposée, la vitesse moyenne d'évaporation et la température du liquide avant et après la métallisation avec l'argent dans le cas de ces dépôts sont données au tableau 6.4.

Tableau 6.4 – Conditions qui prévalaient lors des expériences qui ont donné les dépôts (a), (b) et (c).

Dépôt	Quantité d'Ag déposée (nm)	Vitesse moyenne d'évaporation ($\text{\AA}/\text{s}$)	Température du liquide lors de la métallisation (K)	
			Début	Fin
a	50.6	2.68	308	311
b	30.3	3.16	311	318
c	3×15	2.22	324	338

Les images au microscope électronique à balayage d'échantillons prélevés des films (a) et (b) montrent une diminution de la granularité lorsque la quantité d'argent est passée de 50.6 nm à 30.2 nm (voir figure 6.21). Cette amélioration constatée sur la qualité de surface s'est traduite par une amélioration de la réflectivité comme on peut le voir en examinant les courbes de réflectivités des dépôts (a) et (b) dans la figure 6.23. Ce résultat confirme ce qui a déjà été obtenu lors de l'évaporation de l'argent directement sur le liquide ionique où on a constaté une amélioration de la qualité du dépôt lorsque la quantité d'argent évaporée était diminuée. Cependant, la meilleure réflectivité a été obtenue avec le dépôt (c). La différence entre ce dernier et les deux autres dépôts réside dans la façon avec laquelle la métallisation avec l'argent a été entreprise. En effet, dans ce dernier cas, l'argent avait été évaporé en trois étapes où à chaque fois une quantité moyenne de 15 nm a été déposée. À la fin de chaque étape, l'alimentation de la source d'évaporation a été coupée pour laisser le liquide refroidir jusqu'à atteindre une température de 303 K. Cela représentait une durée d'attente minimale

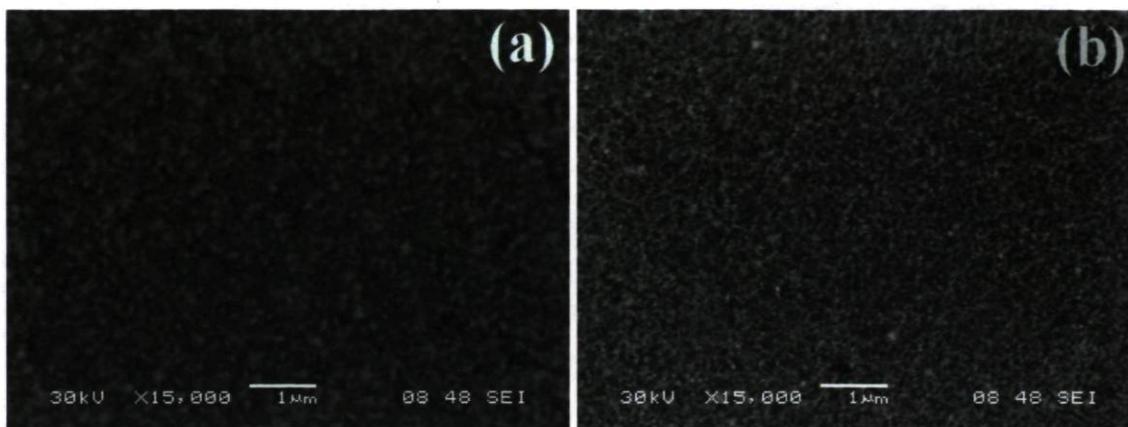


Figure 6.21 – Images au microscope électronique à balayage d'échantillons prélevés des dépôts (a) et (b). On constate que la granularité est plus importante dans le cas de l'échantillon (a) là où la quantité d'argent évaporée était plus élevée.

de 7 minutes entre la fin de l'évaporation d'une couche d'argent et le début de la suivante.

Les images prises par le microscope électronique à transmission TEM d'échantillons pris des dépôts (a), (b) et (c) sont montrées à la figure 6.24. On constate que l'échantillon (c) paraît être le plus homogène des trois. Les particules qui le forment paraissent de tailles plus petites. De même que le recouvrement de la surface par ces particules est mieux assuré. L'échantillon (b) vient au deuxième rang en termes d'homogénéité, de tailles des particules et recouvrement de surface. Alors que l'échantillon (a) est le moins bon des trois. La réflectivité de ces trois dépôts suit le même classement.

D'autre part, on constate une amélioration de la qualité de surface lorsque la source type E a remplacé la source type D pour l'évaporation du chrome. La figure 6.22 montre une image tridimensionnelle obtenue par la mesure au Zygo® d'une zone de $1,33 \text{ cm}^2$ du dépôt (b). L'écart crête à crête PV, ou *peak-to-valley*, n'est que de 0.0373 microns ce qui correspond à $\lambda/100$ pour une longueur d'onde de 4 microns. La surface a donc une excellente qualité optique. Ce résultat est le meilleur, au point de vue qualité optique, obtenu depuis le début de ce travail de recherche.

En conclusion, il y a eu amélioration des dépôts lorsque la source type D a été remplacée par une source type E pour l'évaporation du chrome. Néanmoins, l'évaporation du chrome par une source type E reste difficile. Il fallait chauffer la source à des températures très élevées pour avoir des vitesses d'évaporations utiles. Le rayonnement intense de la source qui en résultait, élevait les températures du liquide et des surfaces à l'intérieure de la chambre à vide. Pour que ces températures demeurent dans des limites raisonnables, la vitesse d'évaporation du métal était limitée à 0.2 \AA/s . Pour cette raison, j'ai cherché à utiliser un autre métal à la

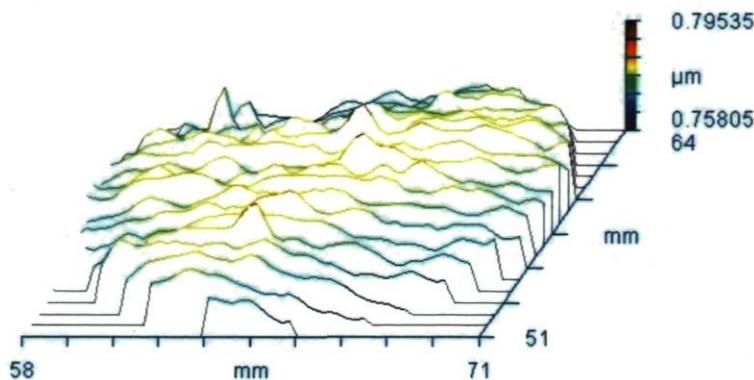


Figure 6.22 – Image tridimensionnelle obtenu par la mesure au Zygo® d'une zone de 1,33 cm² du dépôt (b).

place du chrome pour réaliser la couche intermédiaire. C'est l'objet de la prochaine section.

6.3.2 Couche intermédiaire métallique, exemple de l'aluminium

L'inconvénient majeur rencontré lorsqu'une couche intermédiaire de chrome est utilisée pour améliorer la qualité du dépôt est la température de fusion élevée de ce métal. Celle-ci faisait qu'il était difficile d'évaporer le chrome à des vitesses usuelles en utilisant une source résistive autre qu'une source type D. Or ce type de source ne me donnait pas des dépôts avec des qualités de surface acceptables. Pour former la couche intermédiaire entre le liquide ionique et le film d'argent, j'ai opté pour un métal plus facile à évaporer que le chrome ; l'aluminium. Malgré que la réactivité de ce dernier soit plus faible que celle du chrome, elle demeure néanmoins plus élevée que celle de l'argent.

Pour ma première tentative de déposer une couche intermédiaire en aluminium sur le liquide ionique, j'ai opté pour l'utilisation d'une source type E. Cependant, l'aluminium en fusion a réagi avec le métal de la source et a fini par la briser. Les expériences de dépôt ont été alors réalisées uniquement avec les sources filaires en tungstène ; soit la source type A ou type F (voir les sources type A et type F à la Figure 4.11). L'évaporation de l'aluminium démarrerait lorsque la pression dans la chambre à vide était plus basse que 7×10^{-7} Torr. Une fois que le film d'aluminium a été déposé sur le liquide ionique, l'argent est évaporé par-dessus en utilisant uniquement une source type E. La pression dans la chambre à vide était alors proche de 1.7×10^{-6} Torr. Les sources d'évaporation de l'aluminium et de l'argent ont été installées à chaque fois à 15 cm au-dessus de la surface du liquide ionique.

Les dépôts obtenus lors des expériences d'évaporation de l'argent sur le liquide ionique

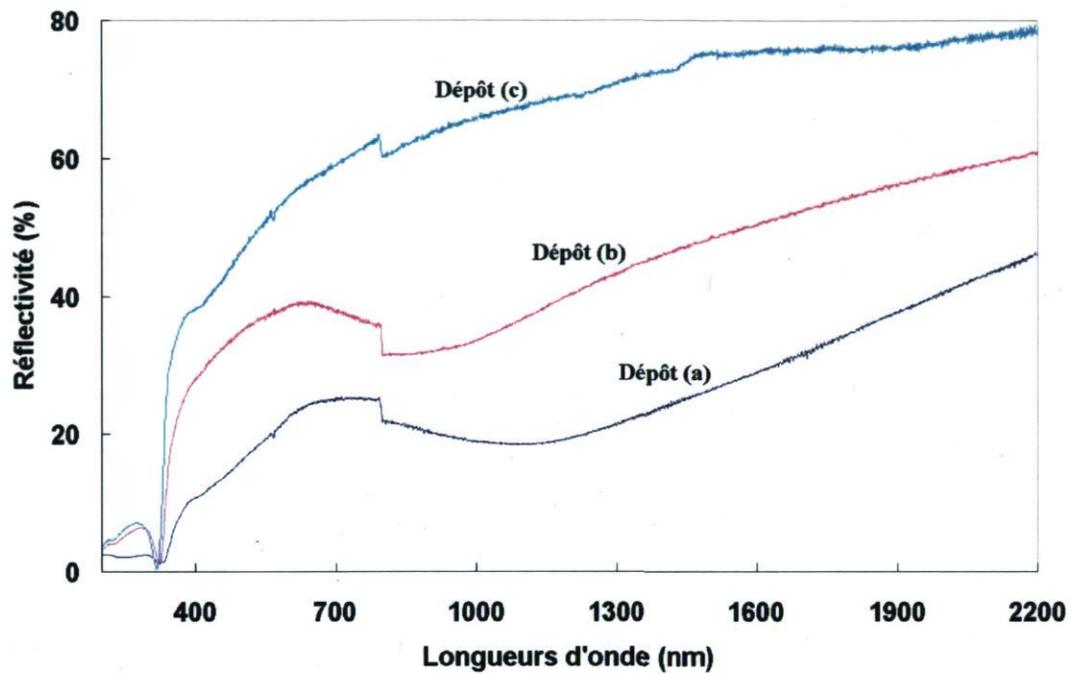


Figure 6.23 – Courbes de réflectivité des dépôts (a), (b) et (c) de la figure 6.20.

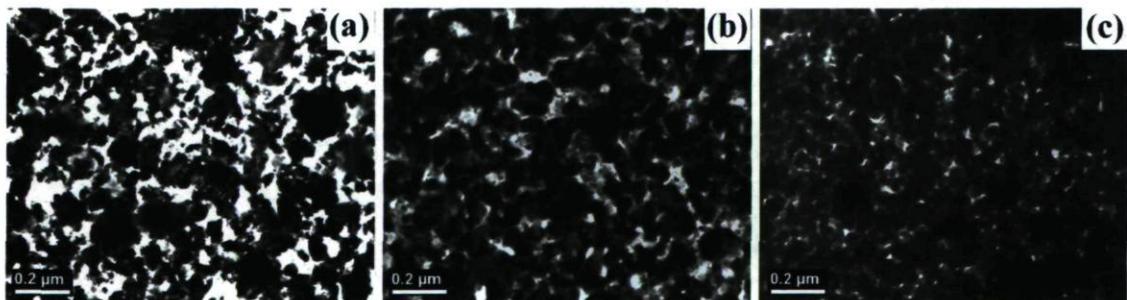


Figure 6.24 – Images prises par le microscope électronique à transmission TEM d'échantillons prélevés des dépôts (a), (b) et (c) de la figure 6.20.

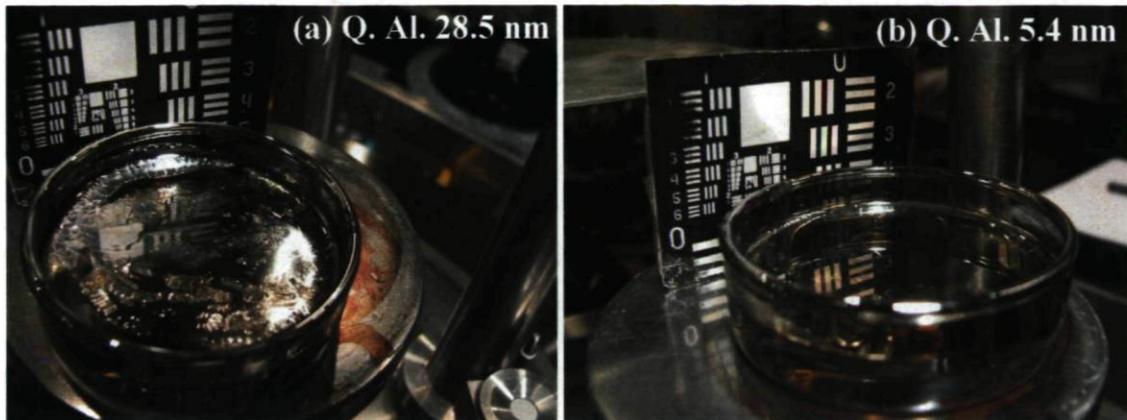


Figure 6.25 – Film d'argent déposé sur liquide ionique avec couche intermédiaire en aluminium. La couche intermédiaire a été déposée sur le liquide ionique en utilisant une source type A. La quantité d'aluminium évaporé pour réaliser la couche a été : (a) 28.5 nm ; (b) 5.4 nm.

avec une couche intermédiaire d'aluminium peuvent être, selon leur aspect, classés en deux groupes distincts. Dans le premier groupe, on trouve des films qui semblent solides. Toutefois ils ont des surfaces couvertes de défauts. L'importance de ces derniers est proportionnelle à la quantité d'aluminium évaporée. On peut voir deux dépôts appartenant à ce groupe dans la figure 6.25. Dans les deux cas, l'évaporation de l'aluminium a été assurée par une source type A. Les quantités d'aluminium et d'argent évaporées ainsi que les vitesses d'évaporation sont données au tableau 6.5. On constate en comparant les dépôts (a) et (b) que principalement les défauts de surface ont été atténués lorsque la quantité d'aluminium évaporé est passée de 28.5 nm à 5.4 nm. Ce résultat a été aussi vu précédemment lors des expériences d'évaporation sur le liquide ionique du chrome et de l'argent. La réflectivité du dépôt (b) est donnée à la figure 6.27. Elle atteint 82% pour certaines longueurs d'onde. C'est le meilleur résultat en termes de réflectivité pour un dépôt d'argent avec une couche intermédiaire en aluminium.

Dans le deuxième groupe des dépôts obtenus lors de l'évaporation de l'argent sur le liquide ionique avec une couche intermédiaire en aluminium, on trouve des films qui semblent minces et fragiles. Ils ont une excellente qualité de surface, mais leur réflectivité n'est pas aussi élevée que ce qui a été obtenu avec les films du premier groupe. Dans la figure 6.26 est montré un exemple de ce groupe. Malgré que le dépôt a été obtenu en utilisant une source type F pour évaporer l'aluminium, des résultats semblables ont été aussi obtenus avec la source type A. Il n'y donc pas de différence lorsque l'une ou l'autre des deux sources est utilisée pour évaporer l'aluminium.

Par ailleurs, la température du liquide au début et à la fin de la métallisation a varié, selon l'expérience, respectivement de 291 K à 305 K et de 299 K à 339 K. Ces températures ont



Figure 6.26 – Film d'argent déposé sur une couche intermédiaire d'aluminium. La couche intermédiaire a été déposée sur le liquide ionique en utilisant une source type F. La quantité d'aluminium évaporé était de 49.1 nm. Alors que celle de l'argent était de 35 nm. Ce dernier a été évaporé par une source type E.

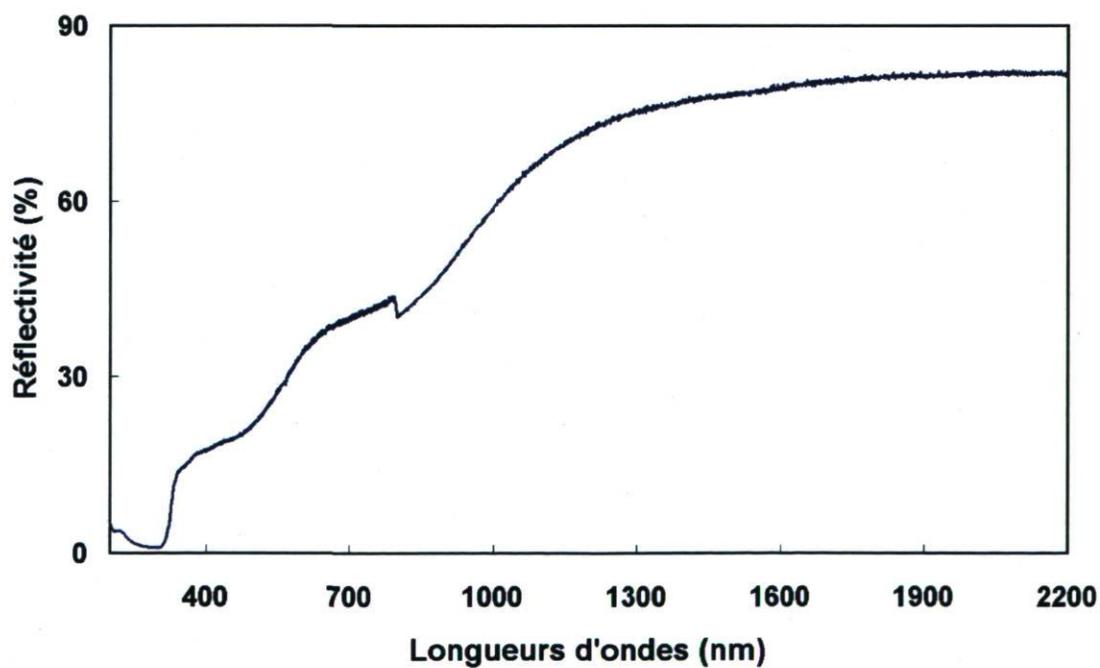


Figure 6.27 – Courbe de réflectivité du dépôt de la figure 6.25 (b).

Tableau 6.5 – Quantités d'aluminium et d'argent évaporées ainsi que les vitesses d'évaporation lors de la réalisation des dépôts (a) et (b).

Dépôt	Quantité évaporée (nm)		Vitesse d'évaporation (Å/s)	
	Al	Ag	Al	Ag
a	28.5	23.1	2.19	2.14
b	5.4	22.9	1.42	2.76

été rencontrées aussi bien lorsque le résultat obtenu appartenait au premier qu'au deuxième groupe. Donc la température du liquide ne peut expliquer la différence constatée entre les deux groupes de dépôts. L'explication de celle-ci réside peut-être dans les premiers moments de l'évaporation de l'aluminium. J'ai en effet constaté que la vitesse d'évaporation, dans ces moments, pouvait atteindre jusqu'à 4.4 Å/s dans le cas des expériences qui ont donné des dépôts du premier groupe, contre 2.77 Å/s pour celles qui ont donné les dépôts du deuxième groupe. J'ai conclu que probablement lors de la formation des dépôts du premier groupe la densité de nucléation des films d'aluminium était plus élevée parce que la vitesse d'évaporation était plus importante. L'aluminium donc se stabilise mieux à la surface, donnant des films solides et continus. Par contre, la qualité de surface des dépôts est mauvaise. Il est à noter que les sources filaires, dans mes expériences de dépôts, ont toujours donné des films d'aluminium de mauvaise qualité de surface. Par contre, dans le cas des films du deuxième groupe, la densité de nucléation est faible et la couche d'aluminium formée n'est pas solide. Elle n'arrive pas à contrecarrer la diffusion de l'argent d'une façon efficace. On est quasiment dans le cas d'une évaporation de l'argent directement sur la surface du liquide.

En conclusion, la couche intermédiaire d'aluminium ne semble pas améliorer la qualité du dépôt obtenu. Selon les conditions de l'évaporation de l'aluminium on obtient soit des films solides mais de mauvaise qualité de surface ou des films de très bonne qualité de surface mais fragiles. Dans tout les cas, la qualité de surface et la réflectivité reste en deçà de ce qui est requis pour notre projet.

6.4 Dépôt de l'argent sur le liquide ionique chauffé

Pour voir si le dépôt de métal sur un liquide ionique chauffé améliore la réflectivité, j'ai entrepris de faire des expériences de dépôt sur le liquide ionique alors que celui-ci est porté à des températures supérieures à 373 K. Pour atteindre ces températures élevées, le pétri contenant le liquide ionique est installé sur l'élément chauffant à l'intérieur de la chambre à vide (l'élément chauffant utilisé est montré à la figure 4.18). Les expériences de métallisation

sur liquide chauffé se déroulaient en deux étapes. Dans la première étape, le liquide ionique est maintenu à une température supérieure à 373 K pendant plusieurs heures et sous vide mécanique (seule la pompe mécanique est utilisée pendant cette phase). Puis dans la seconde étape, toujours en maintenant le chauffage du liquide, le système à vide est démarré pour atteindre un vide poussé. Lorsque la pression à l'intérieure de la chambre à vide est proche de 3×10^{-7} Torr, l'évaporation du métal sur le liquide peut commencer. Ce dernier étant toujours maintenu à une température supérieure à 373 K.

Ainsi, en suivant les étapes décrites plus haut, une quantité de 75.3 nm d'argent a été déposée à la vitesse de 3.7 Å/s sur un liquide ionique chauffé. La source d'évaporation utilisée était une source filaire type F. Elle se trouvait à une distance de 19.68 cm de la surface du liquide. Au début de la métallisation, la pression à l'intérieur de la chambre à vide et la température du liquide étaient respectivement 4.2×10^{-7} Torr et 430 K. La pression et la température du liquide augmentaient toutes les deux tout au long de l'évaporation pour atteindre respectivement, vers la fin de l'opération, 1.4×10^{-6} Torr et 440 K. Avant la métallisation, le liquide a été chauffé pendant 72 heures. Pendant cette période, la température du liquide a atteint une seule fois, et pendant moins de 7 heures, la valeur maximale de 474 K. La pression dans la chambre à vide à ce moment se situait autour de 1.0×10^{-5} Torr. La métallisation a donné un film très mince et semi transparent. La surface du dépôt était lisse, mais celui-ci n'était pas réfléchissant. Lorsque le pétri a été ressorti de la chambre à vide, le film qui était très fragile, s'est émietté sous l'effet du mouvement. Le dépôt sur la surface du liquide a pris alors l'aspect, comme on peut le constater sur la figure 6.28, d'une suspension colloïdale. Par la suite, l'expérience fut répétée. Mais cette fois-ci la température maximale du liquide n'a pas dépassé 368 K lors de la phase de chauffage. Celle-ci, d'une durée de 26 heures, avait précédé la métallisation qui a été effectuée sur un liquide porté à la température de 353 K. La température du liquide à la fin de la métallisation était 400 K. Une fois encore, le film obtenu était très mince, fragile et non réfléchissant.

J'ai vu deux raisons possibles à ce résultat. Soit que les propriétés chimiques du liquide ionique sont altérées sous l'effet du chauffage. Dans ce cas, des caractéristiques nécessaires à la réussite de la métallisation sont peut être perdues, comme par exemple le caractère hydrophile du liquide ; ou que la diffusion des atomes à travers la surface est favorisée par l'élévation de température. Dans ce cas, la majeure partie du métal évaporé se diffuse dans le volume du liquide ne laissant qu'une partie infime sur la surface. Le dépôt résultant alors sera trop mince et donc de mauvaise qualité.



Figure 6.28 – Dépôt d'argent de 75.3 nm sur liquide ionique porté à la température de 430 K.

6.4.1 Évaporation du liquide ionique lors du chauffage

Pour vérifier si c'est bien la diffusion des atomes à travers la surface qui a augmenté sous l'effet du chauffage, j'ai entrepris de faire une expérience de métallisation similaire à la précédente sauf que cette fois le chauffage sera coupé avant la métallisation. De la sorte, le liquide ionique pourra refroidir et la métallisation de ce dernier aura lieu lorsque sa température atteindra la température de la pièce (soit 298 K ou moins). C'est ainsi que le liquide ionique a été chauffé pendant une durée totale de 48 heures. Pendant la première partie qui a duré 23 heures, la température du liquide a atteint 387 K sous une pression de vide de 9.3×10^{-7} Torr. Un dépôt était apparent sur une très petite portion de la surface du liquide. Par la suite le dépôt n'était plus visible 5 heures plus tard lorsque la température du liquide avait atteint 434 K et la pression dans la chambre à vide était 1×10^{-6} Torr. Une seule fois pendant les 48 heures, la température du liquide avait dépassé les 473 K pendant 2 heures pour atteindre un maximum de 513 K. Lors de l'ouverture du système après la métallisation, le pètri qui contenait le liquide ionique était vide à l'exception d'une quantité infime de liquide au fond du récipient. Le liquide ionique qui s'était évaporé pendant l'expérience s'est condensé sur les surfaces à l'intérieur de la chambre à vide. Celles-ci étaient couvertes d'une épaisse couche de liquide y compris le cristal du quartz du moniteur qui mesure l'épaisseur du film et la vitesse d'évaporation. Apparemment, c'était là la cause du passage du moniteur en mode défaut à un moment de l'expérience.



Figure 6.29 – Dépôt d'une quantité d'argent de 75.9 nm sur une fine couche de liquide ionique (moins de 3 mm d'épaisseur). Le liquide a été chauffé avant la métallisation. Celle-ci avait eu lieu lorsque la température du liquide a baissé pour atteindre 291 K.

6.4.2 Métallisation du liquide ionique à la température de la pièce après une phase de chauffage préalable

Lors de l'expérience précédente, le liquide ionique avait été porté à des températures supérieures à 473 K. Donc pour m'assurer qu'il n'y avait pas de risque que le liquide ne s'évapore, j'ai entrepris de refaire l'expérience précédente mais cette fois-ci en maintenant la température du liquide tout le temps inférieure 398 K. De plus, j'ai utilisé une faible quantité de liquide de sorte que ce dernier s'est étalé sur le fond du pètri pour former une mince couche de moins de 3 mm d'épaisseur. La phase chauffage du liquide a durée 29 heures. Par la suite, le chauffage a été coupé et la température du liquide est descendue pour atteindre 291 K. La métallisation a démarré à ce moment là et une quantité d'argent de 75.9 nm a été déposée. Les conditions de l'évaporation ont été similaires à celles de l'expérience qui a donné l'échantillon de la figure 6.28. La température du liquide vers la fin de l'opération était de 318 K.

Le résultat de la métallisation est montré à la figure 6.29. Le dépôt obtenu présente indéniablement une amélioration par rapport au dépôt de la figure 6.28. Cependant, il a une mauvaise qualité de surface. Il ne couvre pas toute la surface du liquide et sa réflectivité, tel qu'on le voit à la figure 6.30, est faible. Elle ne dépasse pas 60% pour toutes les longueurs d'onde de la plage de mesure.

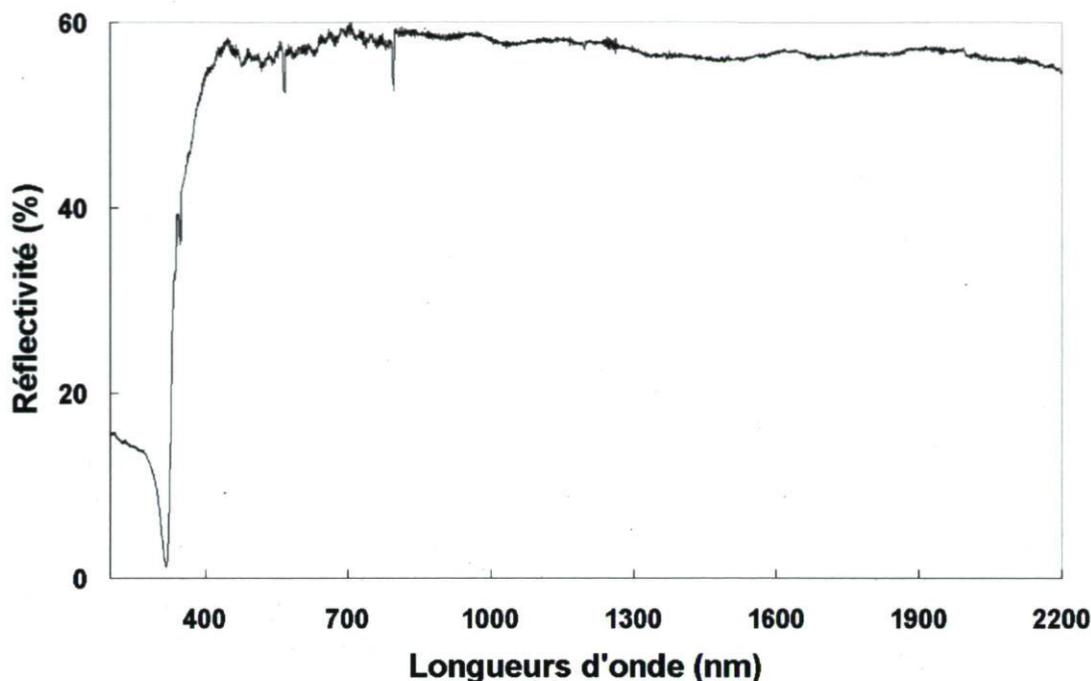


Figure 6.30 – Courbe de réflectivité du dépôt de la figure 6.29.

La figure 6.31 donne l'image par microscope électronique à transmission TEM du dépôt. Ce dernier n'apparaît pas homogène. On constate sur l'image TEM la présence de trois types de particules. Les plus nombreuses ont une forme arrondie et des dimensions ne dépassant pas 50 nm. En seconde position, en termes d'abondance, viennent des particules que j'ai remarquées pour la première fois sur une image TEM d'un de mes échantillons. ce sont des îlots de grandes tailles dépassant 200 nm et de forme aplatie. En dernier lieu viennent quelques rares îlots de forme arrondie et de taille ne dépassant pas 200 nm.

6.4.3 Phénomène de la membrane

Pour voir si le résultat de l'expérience précédente était reproductible, j'ai refait l'expérience dans les mêmes conditions. La quantité de liquide utilisée était faible comme précédemment, de sorte que celui-ci formait sur le fond du pétri une couche liquide mince de moins de 3mm d'épaisseur. Dans la première phase de l'expérience, la phase chauffage du liquide qui a duré 24 heures au total, la température de ce dernier avait atteint une valeur maximale de 410 K. Après 2 heures du début de la phase chauffage, une membrane s'est formée sur le liquide. Celle-ci était mise en évidence par la présence de plissures sur la surface du liquide (voir figure 6.32). La température du liquide à ce moment était de 407 K et la pression dans la

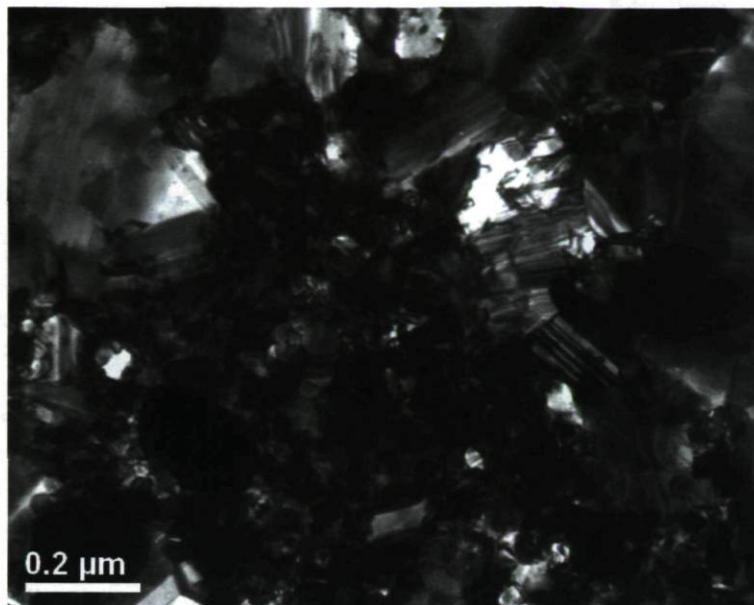


Figure 6.31 – Image prise par le microscope électronique à transmission TEM du dépôt de la figure 6.29.

chambre à vide se situait à 33 mTorr. Lorsque la pression a atteint 4×10^{-7} Torr, le chauffage a été coupé pour permettre au liquide de refroidir. Au moment du démarrage de la métallisation, la température de ce dernier avait atteint 289 K. Les plissures constatées auparavant sur le liquide sont restées toujours apparentes. Lors de la métallisation, une quantité de 16.2 nm d'argent a été déposée avec une vitesse de 1.7 Å/s. La température du liquide est remontée tout le long de l'évaporation de l'argent pour atteindre 294 K vers la fin de l'opération.

Le résultat obtenu après la métallisation est montré dans la figure 6.33 image de droite. L'image de gauche est celle d'un dépôt réalisé dans une autre expérience de métallisation faite dans les mêmes conditions que l'expérience précédente dans le but de voir si le résultat est reproductible. Dans les deux cas, on constate qu'un dépôt très réfléchissant s'est formé sur une partie de la surface du liquide où il y avait la membrane. La qualité de surface du film était très belle là où il n'y avait pas les plissures constatées lors de l'étape de chauffage. Les courbes de réflectivité des deux films sont données dans la figure 6.34. On voit que les réflectivités sont très proches pour les deux dépôts. Elles dépassent 87% pour les longueurs d'onde supérieures à 800 nm et atteignent pour certaines la valeur de 91%. On comparant avec le dépôt de la figure 6.29 on constate des similitudes. Principalement, le dépôt de la figure 6.29 ne couvre pas lui aussi toute la surface du liquide. Il est raisonnable de croire que là aussi une membrane s'était formée. La mauvaise réflectivité du dépôt de 6.29 serait due probablement à la quantité élevée d'argent évaporé (75.9 nm pour le dépôt de la figure 6.29 contre 16.2 nm pour les dépôts de la figure 6.33).

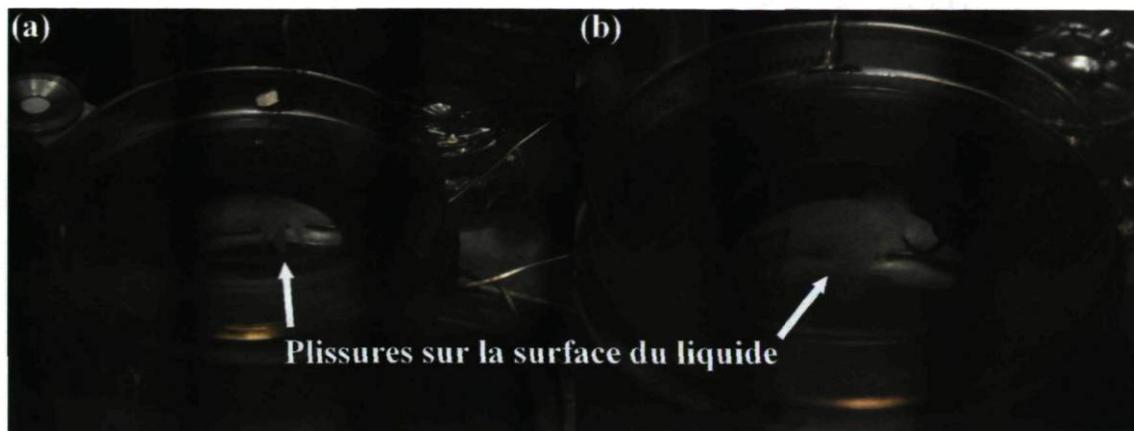


Figure 6.32 – Photos prises de l'extérieure de la chambre à vide lors de deux expériences différentes montrant qu'une membrane s'était formée sur le liquide ionique. La présence de la membrane est mise en évidence par les plissures apparentes sur la surface du liquide. Les conditions lors de la prise des photos étaient les suivantes : (a) la température du liquide 402 K, la pression dans la chambre à vide 50 mTorr ; (b) la température du liquide 407 K, la pression dans la chambre à vide 33 mTorr.

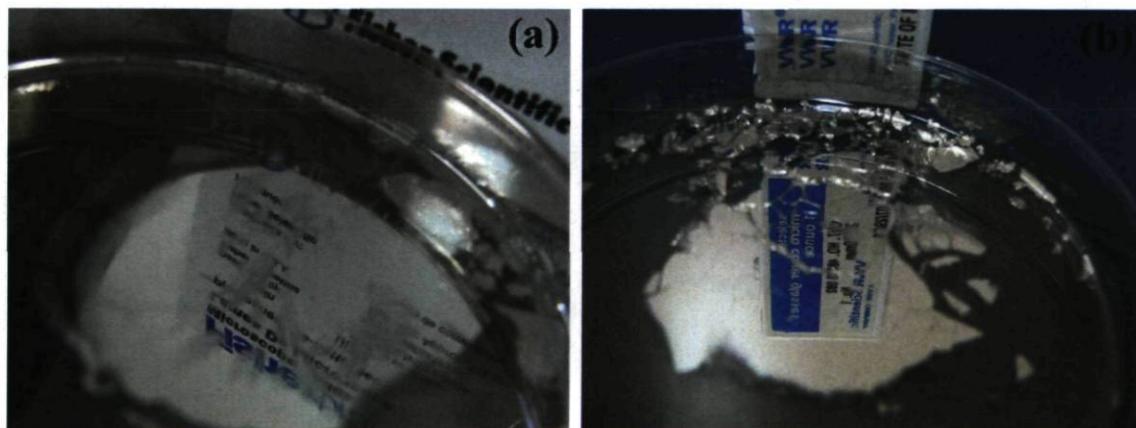


Figure 6.33 – Deux dépôts obtenus de l'évaporation d'une quantité de 16.2 nm d'argent sur la membrane.

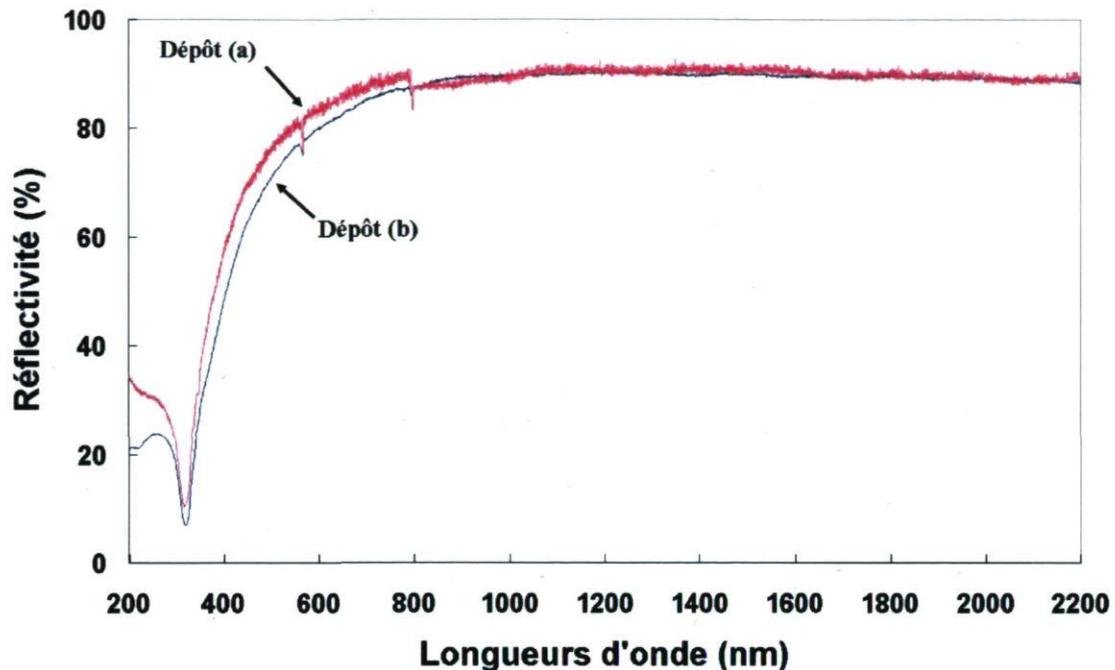


Figure 6.34 – Courbes de réflectivité des échantillons de la figure 6.33.

J'ai réalisé plusieurs autres expériences en variant certains paramètres pour essayer d'identifier lesquels étaient les plus déterminants pour la formation de la membrane et pour la réussite de sa métallisation. J'en ai tiré les conclusions suivantes :

- la membrane ne se formait pas si la quantité de liquide utilisée n'est pas suffisamment faible pour former une couche liquide mince. Probablement, le chauffage est plus efficace lorsqu'une faible quantité de liquide est utilisée ;

- la membrane est fragile, elle est détruite si la température du liquide dépasse 423 K ;

- la surface de la membrane augmente si le liquide est chauffé plus longtemps. Ainsi la surface a doublé lorsque la durée du chauffage est passée de 20 heures à 96 heures ;

- la qualité de la surface du dépôt, et sa réflectivité, commence à diminuer lorsque la quantité d'argent évaporée augmente au-delà d'une certaine valeur. Ainsi, la meilleure réflectivité a été obtenue pour les dépôts de la figure 6.33. Pendant la métallisation de ces derniers, une quantité d'argent ne dépassant pas 16.2 nm a été évaporée, alors que dans une expérience de métallisation faite dans les mêmes conditions et où la quantité d'argent utilisée était de 29.8 nm, donc presque le double, le dépôt était de qualité de surface et de réflectivité nettement moins bonne. Ce résultat a été déjà rencontré lors de l'évaporation de l'argent et du chrome sur le liquide ionique où

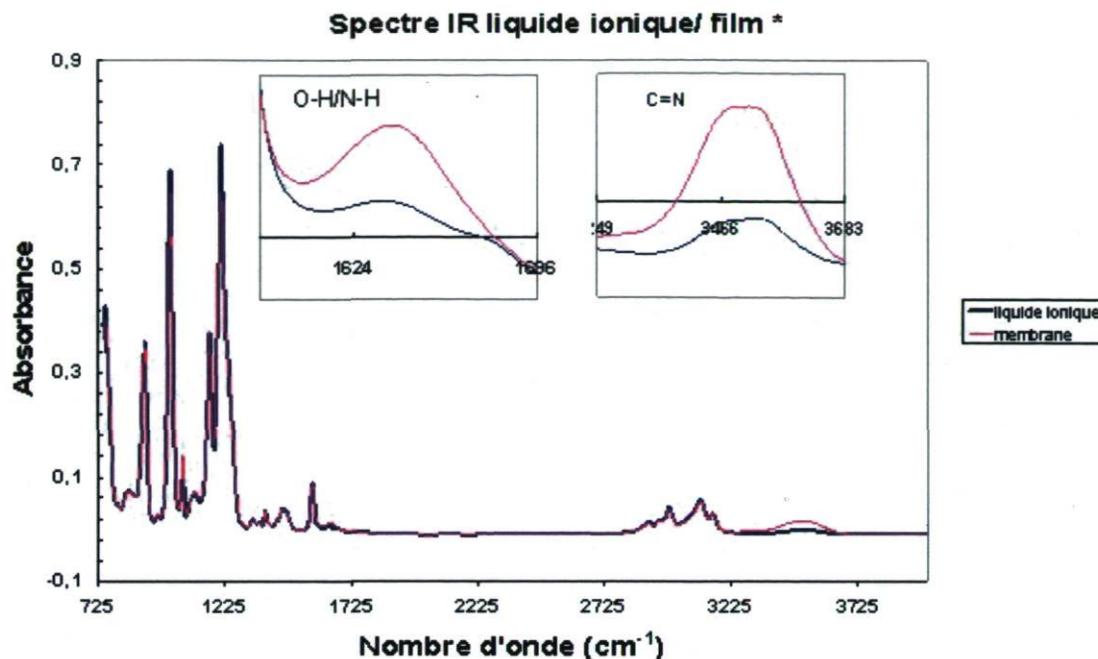


Figure 6.35 – Spectre de vibration d'un échantillon du liquide ionique Ecoeng 212 comparé avec celui obtenu d'un échantillon prélevé sur la membrane.

j'ai aussi constaté une perte de qualité des dépôts lorsque la quantité de métal évaporé dépassait un certain seuil ;

- la membrane n'a pas toujours des plissures apparentes. Par exemple, lors de l'expérience où la membrane a été collectée pour une analyse (voir section 6.4.4), la surface du liquide ionique était parfaitement lisse. Ce n'est que quand nous avons brassé la surface avec une pipette en verre que des fragments d'une membrane solide s'étaient accrochés à l'extrémité de la pipette. Donc, si on parvenait à former une membrane exempte de plissures, la qualité de surface du dépôt serait nettement amélioré ;

6.4.4 Dissociation du liquide ionique lors du chauffage

Pour essayer de comprendre ce qui se passe lors de la formation de la membrane, nous avons entrepris d'analyser celle-ci par spectroscopie infrarouge. Les spectres infrarouges ont été obtenus en réflexion totale atténuée (ATR). Ils ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre Nicolet Magna IR 850 muni d'un montage ATR Golden Gate MkII avec un cristal de diamant à une réflexion.

La figure 6.35 donne le résultat de la mesure ATR. Elle comporte le spectre infrarouge



Figure 6.36 – Réaction chimique décrivant la formation du 1-ethyl-3-méthylimidazolium éthyle sulfate à partir de deux produits initiaux le 1-méthylimidazole et du Sulfate de diéthyle.

obtenu pour un échantillon prélevé sur la membrane ainsi que celui d'un échantillon du liquide ionique Ecoeng 212® pris directement de la bouteille du fournisseur. La membrane avait été obtenue de la même manière que lors des expériences précédentes. Ainsi, une petite quantité de liquide a été utilisée de sorte d'avoir une fine couche de liquide sur le fond du pétri. La phase chauffage a duré 26 heures, pendant laquelle la température maximale du liquide avait atteint une seule fois la valeur de 417 K. Le chauffage avait eu lieu sous vide mécanique. La pression maximale dans la chambre à vide lors de cette phase était 40 mTorr. Durant toute la phase du chauffage, la surface du liquide ionique ne donnait aucun signe d'un quelconque dépôt. Aucune plissure n'y était apparente et la surface demeurait parfaitement lisse et transparente. À la fin de l'expérience le chauffage fut coupé. Le liquide ionique a été laissé refroidir sous vide. Il a été maintenu dans cette état dans la chambre à vide jusqu'au début de l'analyse. À ce moment précis, la chambre à vide a été mise à la pression atmosphérique par l'injection d'azote ultra propre. L'échantillon de la membrane avait été prélevé en utilisant une pipette propre en verre. La membrane n'était pas directement visible, c'est pourquoi il a fallu gratter sur la surface du liquide avec la pipette. Sur l'extrémité de celle-ci est apparu alors un petit morceau de membrane plié autour de la pointe. L'échantillon qui était transparent avait l'apparence d'un film plastique très fin.

On constate sur la figure 6.35 que les spectres ATR du liquide ionique et de la membrane se confondent, sauf en deux endroits. Ceux-ci correspondraient aux bandes de vibration de la liaison O-H/N-H et la double liaison C=N. Le fait que l'intensité de la bande C=N dans le spectre de la membrane est plus importante comparativement au spectre du liquide ionique, indiquerait que le liquide ionique a pu se dissocier sous l'effet de la température pour redonner les deux produits initiaux à partir desquelles il a été formé. En effet, le liquide ionique 1-Ethyl-3-méthylimidazolium éthyle sulfate est préparé à partir du 1-méthylimidazole et du sulfate de diéthyle selon la réaction donnée à la figure 6.36 (sens de la flèche vers la droite). La réaction se déroule dans un bain de glace pour maintenir la température du mélange inférieure à 313 K. Chauffer le liquide ionique aurait peut-être provoqué la réaction inverse pour redonner les constituants initiaux du liquide (voir figure 6.36 sens de la flèche vers la gauche). Ce qui pourrait expliquer l'intensité des bandes relatives au C=N qu'on a trouvée dans le spectre de la membrane et qui seraient dues à la présence du 1-méthylimidazole.

Toutefois, la présence des produits de départ ne permet pas d'expliquer la formation d'une membrane solide à la surface. En effet, Il est peu probable que le 1-méthylimidazole ou le sulfate de diéthyle polymérise seul pour former un film. D'autre part, la bande présente à 1650 cm^{-1} attribuable à l'élongation C=N peut également être due à la présence d'une fonction C=O. Il est donc possible qu'il y ait d'autres produits contaminants causant la formation de ce film. Il faudrait faire des analyses plus poussées pour connaître la nature précise de cette membrane, tel des analyses XPS.

L'évaporation de l'argent sur la membrane a donné la meilleure réflectivité pour un dépôt de métal sur un liquide. Ce résultat remarquable provient peut être de l'efficacité de la membrane à prévenir la diffusion du métal à travers la surface du liquide. Permettant ainsi que la déposition se fasse dans des conditions optimales. Les expériences de dépôt sur la membrane montrent bien qu'obtenir un dépôt de réflectivité élevée passe par une méthode efficace pour empêcher la diffusion de l'argent à travers la surface. Le procédé de la couche intermédiaire métallique fut une première tentative pour créer cet effet de membrane. Cependant, il était limité par les énergies de surface élevée des métaux. Ces dernières empêchaient qu'un film continu et de bonne qualité de surface puisse se former sur le liquide ionique. Par conséquent, augmenter l'efficacité de la couche intermédiaire passe par l'utilisation de matériaux de faible énergie de surface qui remplaceraient les métaux pour la formation de cette couche. Ce thème va être exposé en détail dans la section suivante.

6.5 Dépôt de l'argent sur le liquide ionique avec couche intermédiaire non métallique

Dans les expériences de dépôt d'argent sur le liquide ionique avec couche intermédiaire métallique, le métal (chrome ou aluminium) était utilisé dans le but d'obtenir un effet semblable à celui de la membrane. Mais comme les métaux utilisés ont des énergies de surface élevées, la formation de la couche intermédiaire métallique ne se faisait pas dans des conditions favorables à la nucléation. De plus, comme l'épaisseur de cette couche devait être faible pour prévenir une mauvaise qualité de surface (voir la section 6.3 sur l'évaporation d'un métal sur le liquide ionique avec couche intermédiaire métallique), celle-ci au final était formée d'agrégats avec des espaces dénudés entre eux d'où pouvait diffuser l'argent lors de la déposition (voir l'image TEM de la figure 6.37). En conclusion, la membrane métallique n'était pas très efficace à prévenir la diffusion de l'argent à travers la surface lors de la métallisation.

Pour améliorer l'effet de la couche intermédiaire et en m'inspirant des résultats notables de la membrane non métallique, j'ai adopté une nouvelle manière de procéder pour la réali-

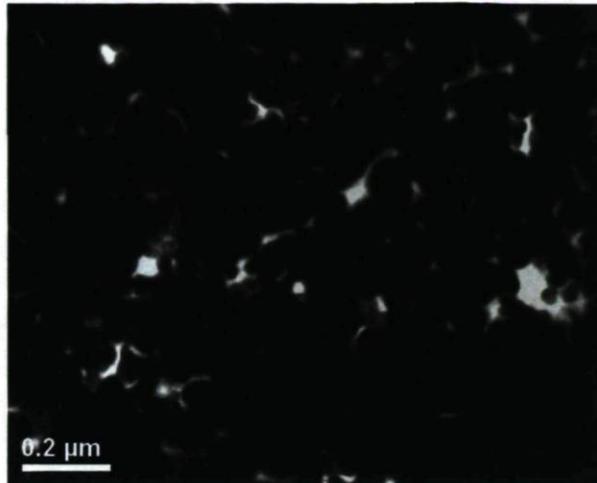


Figure 6.37 – Image prise par le microscope électronique à transmission TEM d'un dépôt réalisé par l'évaporation d'une quantité de 50.6 nm d'argent sur le liquide ionique avec une couche intermédiaire en chrome. La couche intermédiaire a été obtenue par l'évaporation d'une quantité de 5 nm de chrome. On constate sur l'image TEM la présence de plusieurs endroits dénudés qui peuvent être des canaux possibles pour la diffusion de l'argent.

sation du miroir. Celle-ci consiste à évaporer une couche intermédiaire non-métallique entre l'argent et le liquide ionique. En optant pour un matériau non-métallique, la couche intermédiaire aura une énergie de surface faible. Sa déposition sur le liquide ionique se fera donc dans des conditions beaucoup plus favorables à la nucléation que dans le cas de la couche intermédiaire métallique. On pourra plus facilement obtenir un film continu et de bonne qualité de surface qui fera alors office de barrière pour l'argent qui sera évaporé par-dessus. Pour trouver le matériau non-métallique idéal pour mon application, j'ai dû tester plusieurs composés. Les sections suivantes exposent mes tentatives pour former une membrane avec d'abord un matériau non métallique, le SiO. Ensuite, un polymère organique, le polyéthylène naphthalate (PEN). Enfin, un monomère organique, le pyrène.

6.5.1 Couche intermédiaire non-métallique, exemple du SiO

Le SiO est un matériau très utilisé dans l'industrie des semi-conducteurs. La déposition en couche mince sous vide de ce matériau est bien documentée. De même, il y a un très grand nombre d'articles scientifiques qui traitent de l'évaporation sous vide de différents métaux sur des substrats faits de ce matériau. Par ailleurs, l'évaporation du SiO sous vide peut être réalisée à l'aide d'une source type C. Celle-ci fut originalement développée pour évaporer ce matériau (voir section 4.4.2 qui traite des sources de la deuxième catégorie). Le SiO a été le premier matériau non métallique que j'ai utilisé pour réaliser une couche intermédiaire



Figure 6.38 – Film d'argent réalisé par l'évaporation de 30 nm d'argent sur un dépôt de SiO. Ce dernier a été réalisé par l'évaporation de 21 nm de SiO sur le liquide ionique.

entre le film d'argent et le liquide ionique. La seule difficulté que je voyais au départ était la température de fusion du SiO qui était supérieure à 1973 K et qui pouvait occasionner éventuellement l'élévation de la température du liquide lors de l'évaporation.

L'expérience d'évaporation de l'argent sur le liquide ionique avec une couche intermédiaire en SiO s'est déroulée en deux phases. Lors de la première phase, une quantité de SiO de ~ 21 nm a été déposée sur le liquide ionique en utilisant une source type C petit format. Cette dernière était installée à une distance de 20 cm au-dessus de la surface du liquide. L'évaporation a été faite à une vitesse moyenne de ~ 1.73 Å/s. La pression dans la chambre à vide au début de la métallisation était de 3.3×10^{-7} Torr. Lorsque la quantité de SiO évaporée avait atteint 26 Å, j'ai constaté la formation d'une membrane sur la surface du liquide. Celle-ci était mise en évidence par l'apparition de plissures sur le liquide qui avaient la forme de lignes fines qui partaient du centre et allaient vers la périphérie du pétri. Ces plissures sont restées toujours visibles à la fin du dépôt lorsque la quantité totale de SiO déposée avait atteint 21 nm.

La deuxième phase de l'expérience, la métallisation à l'argent, a démarré 4 minutes après la fin du dépôt du SiO. La pression au début de cette phase était de 2.3×10^{-7} Torr. Pendant l'opération, une quantité d'argent de 30 nm a été évaporée en utilisant une source type E. Celle-ci était installée à 20 cm au-dessus de la surface du liquide, soit la même distance que la source d'évaporation du SiO. L'évaporation de l'argent a été faite à une vitesse moyenne de 1.64 Å/s. La photo de l'échantillon prise après l'ouverture de la chambre à vide est montrée

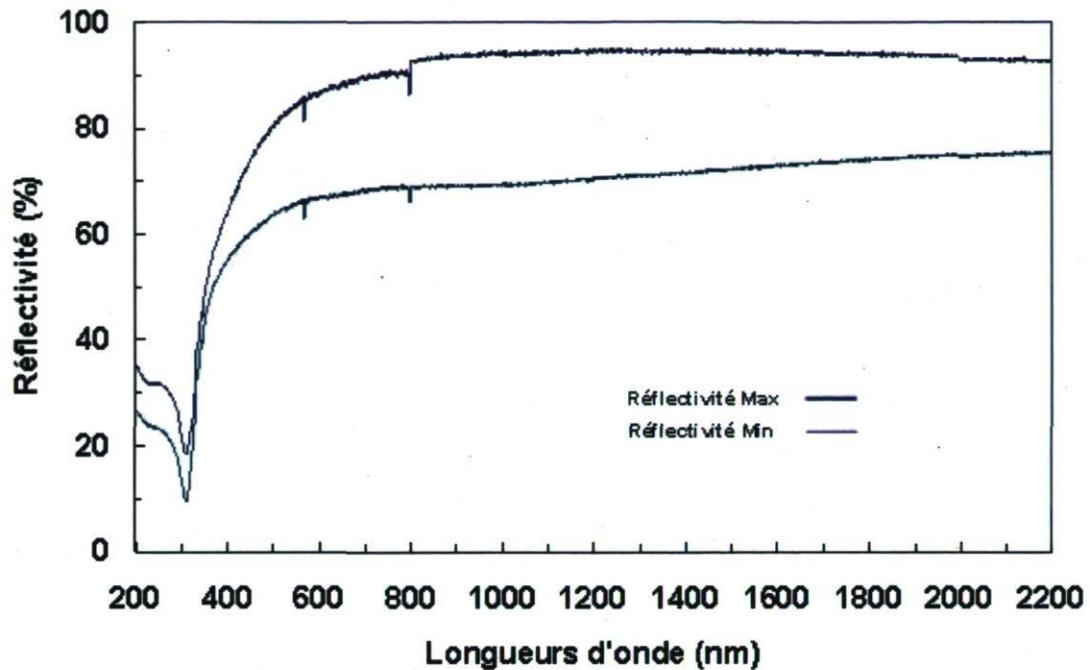


Figure 6.39 – Courbe de réflectivité du dépôt de la figure 6.38. La réflectivité Max et Min sont respectivement la réflectivité maximale et minimale mesurées sur la surface du dépôt.

en figure 6.38. On voit qu'un film réfléchissant a été déposé sur la surface du liquide. Sur la surface du dépôt, les plissures constatées au début de l'évaporation du SiO sont toujours visibles. La réflectivité du dépôt est donnée en figure 6.39. La courbe de réflectivité maximale donne la réflectivité mesurée à un endroit de la surface exempt de plissures. Comme on peut le voir, elle dépasse 94% pour certaines longueurs d'onde. La courbe de réflectivité minimale quant à elle est la réflectivité mesurée dans un endroit de la surface comportant des plissures. La réflectivité dans ce cas ne dépasse pas 76% pour l'ensemble des longueurs d'onde de la plage de mesure.

6.5.2 Couche intermédiaire non-métallique, exemple du polyéthylène naphthalate (PEN)

Les plissures constatées lors de l'évaporation du SiO consécutifs à la température de fusion élevée de ce dernier, m'ont amené à chercher un autre matériau non métallique qui devrait satisfaire aux trois critères suivants :

- le matériau peut être déposé sous forme de couches minces sous vide ;

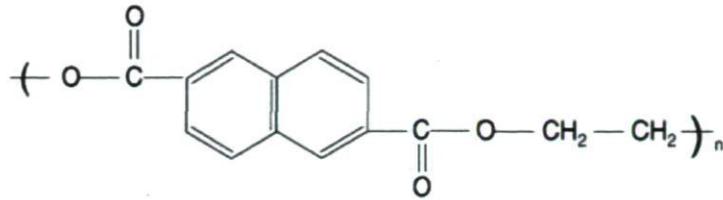


Figure 6.40 – Structure chimique d'un monomère du polyéthylène naphthalate PEN [114].

- le film résultant du dépôt peut être facilement métallisé sous vide avec l'argent ;
- le matériau à une température de fusion faible en comparaison avec celle du SiO.

Un matériau satisfait à ces trois critères : il s'agit du polyéthylène naphthalate (PEN). Ce polymère a une énergie de surface faible. Il se prête bien à la métallisation avec l'argent. De plus, il a une température de fusion basse de 534 K, ce qui est très faible comparé à la plupart des matériaux évaporés sous vide. De ce fait, une source résistive ordinaire au tantale ou en molybdène est suffisante pour évaporer ce matériau. Par ailleurs, la pression de vapeur du PEN est faible vu qu'il est constitué de longues chaînes de monomère (voir la structure chimique dans la figure 6.40). Par conséquent, la pression dans la chambre à vide doit être maintenue très basse ; ainsi on évitera de chauffer à des températures élevées pour évaporer le polymère. D'autre part, la pression de vapeur du PEN doit dépasser 10^{-3} Torr lorsque la température de ce dernier atteint la température de fusion. Dans le cas contraire le polymère passera par la phase liquide avant de s'évaporer [113]. Cela réclamera alors l'utilisation d'une source étanche pour l'évaporation de ce matériau.

On trouve dans la littérature la description d'expériences d'évaporation du PEN [114]. Ce dernier est utilisé pour réaliser des films minces organiques déposés sous vide. L'évaporation est effectuée par une source en bateau faite de molybdène. Ce type de source évapore le matériau vers le haut. Il n'est donc pas adapté pour mon application qui elle exige que le PEN soit évaporé vers le bas.

Il m'a fallu essayer plusieurs types de sources avant d'avoir un résultat satisfaisant. La Figure 4.16 montre la première source que j'ai utilisée. Il s'agit de la source type N fabriquée à l'atelier de l'université. J'ai conçu cette source de manière que l'évaporation se fasse vers le bas tout en assurant que celle-ci soit suffisamment étanche pour retenir le PEN en fusion. De plus, la source est formée de deux morceaux superposés qui se démontent facilement pour permettre son nettoyage après chaque évaporation.

La deuxième source que j'ai utilisée pour évaporer le PEN est la source type C. Celle-ci a déjà été utilisée avec succès pour évaporer l'argent et le SiO. Elle est réutilisable, mais comme elle ne peut être démontée, son nettoyage est plus difficile que la source type N. De

plus la source n'est pas étanche. Pour régler ce problème j'ai réalisé à froid une dépression sur le fond plat de la source. Le PEN en fusion est alors maintenu à l'intérieur de la dépression par la force de gravité.

La troisième source d'évaporation que j'ai testée est la source type E. Celle-ci a déjà servi pour évaporer l'argent. Elle est formée d'une boîte en tantale fermée par un couvercle fait du même matériau. La source est chargée de quelques morceaux de PEN puis montée de façon que le couvercle soit vers le bas. Les trous dans le couvercle ont une double fonction. D'une part, ils permettent à la vapeur de PEN, lors de la déposition, de s'échapper de la source pour aller se condenser sur le substrat. D'autre part, et comme ils sont suffisamment étroits, ils assurent que le PEN en fusion soit maintenu par ces tensions de surfaces à l'intérieur de la source. Par ailleurs, le coût abordable de ces sources permet qu'elles soient remplacées à chaque évaporation, ce qui permet d'éviter de les nettoyer.

Toutefois, il est à noter que l'utilisation des trois sources n'a pas été faite dans un ordre chronologique : c'est-à-dire faire tous les tests avec la première source pour passer ensuite à la deuxième et ainsi de suite. J'ai plutôt procédé par essai et erreur pour trouver la façon optimale d'évaporer le PEN. Il m'arrivait alors quelque fois de passer d'une source à l'autre pour revenir ensuite à la première. Par contre, pour pouvoir comparer les résultats obtenus, ces derniers ont été classés dans ce document en fonction de la source d'évaporation utilisée.

Notons enfin que lors des expériences d'évaporation d'argent avec la couche intermédiaire de PEN, les sources d'évaporation du PEN ont été installées à chaque fois à une distance de 20 cm au-dessus de la surface du liquide. Après la déposition du film de PEN, la métallisation de ce dernier a été réalisée avec l'argent. Le métal a été évaporé sur la surface du film de PEN en utilisant à chaque fois une source type E installée également à 20 cm au-dessus de la surface du liquide.

6.5.2.1 Conservation des caractéristiques du polymère après l'évaporation

La difficulté principale qu'on pourrait trouver avec l'évaporation du PEN provient de sa sensibilité à un chauffage excessif. En effet, le polymère pourrait se dissocier si la source est portée à une température trop élevée. Le PEN perdra alors ses caractéristiques chimiques. Ce qui ne manquera pas de compromettre la réussite de la métallisation avec l'argent. Il était donc important de vérifier que le PEN garde sa structure chimique après l'évaporation. Pour cela on a analysé par spectroscopie infrarouge un échantillon d'un film de PEN évaporé sur lame de verre. Le spectre qu'on a obtenu a été comparé au spectre infrarouge qu'on a acquis pour un échantillon de PEN sans traitement, c'est-à-dire un PEN analysé tel qu'il a été reçu de chez le fournisseur. Les spectres infrarouges ont été obtenus en réflexion totale

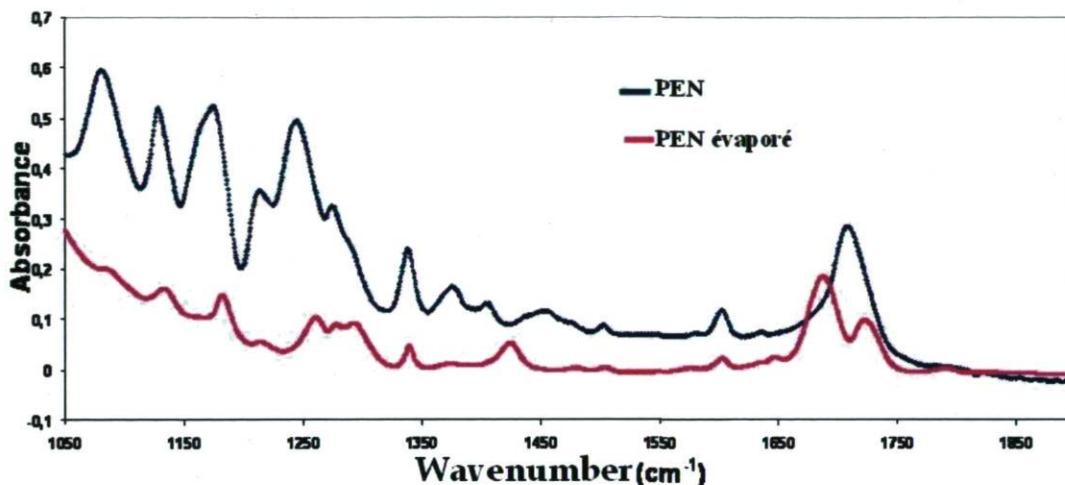


Figure 6.41 – Spectre infrarouge de PEN évaporé sur une lame de verre comparé avec du PEN non évaporé.

atténuée (ATR). Ils ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre Nicolet Magna IR 850 muni d'un montage ATR Golden Gate MkII avec un cristal de diamant à une réflexion. Le film de PEN a été obtenu par l'évaporation d'une quantité de 15.6 nm de ce matériau sur une lame de verre. La déposition a été effectuée par une source type N à une vitesse d'évaporation moyenne de 1.42 Å/s. La pression dans la chambre à vide au début de l'évaporation du PEN se situait à 4.2×10^{-7} Torr. Elle a augmenté durant l'évaporation pour atteindre un maximum de 6.5×10^{-5} Torr. Ensuite, vers la fin de l'opération, la pression a diminué pour atteindre 6.5×10^{-7} Torr. Durant la déposition du PEN, la température de la source d'évaporation avait atteint une seule fois, et cela pendant seulement quelques secondes, la température maximale de 453 K.

Les résultats de l'analyse par spectroscopie infrarouge du PEN et du film de PEN sont donnés à la figure 6.41. L'orientation de la chaîne du PEN lorsque ce dernier est sous la forme d'un film ultra mince est différente de celle du PEN massique [115]. Par conséquent, nous ne pouvions pas comparer directement leur spectre respectif. Nous avons plutôt cherché à voir si les principales bandes de vibration du PEN sont présentes dans les deux spectres. La figure 6.42 présente une comparaison de ces principales bandes de vibration qui apparaissent dans les deux spectres. On voit que les bandes de vibration les plus importantes se trouvent sur le PEN et sur le film de PEN déposé sur la lame de verre. On peut raisonnablement considérer que les mêmes groupes fonctionnels qui sont présents dans le PEN sont conservés dans le film de PEN. La structure et les principales caractéristiques chimiques du polymère sont donc conservées après l'évaporation sous vide.

PEN	PEN evap	Attribution des bandes
2958		
2920		
2851		
1707	1722	C=O
	1687	
1635	1646	vibration du cycle de naphtalène
1601	1602	
	1575	
1502	1504	
	1480	(CH2) trans
1453		(CH2) gauche
	1425	
1405	1405	vibration du cycle de naphtalène
1376	1376	(CH2)gauche
1338	1339	(CH2) trans
	1293	
1274	1277	
1244	1260	
1213	1214	
1174	1182	
1127	1133	vibration du cycle de naphtalène
1080	1085	(C-O) gauche
1040		
979		
962		
914		
877		
821		

Figure 6.42 – Comparaison des bandes de vibration du PEN et du film de PEN.

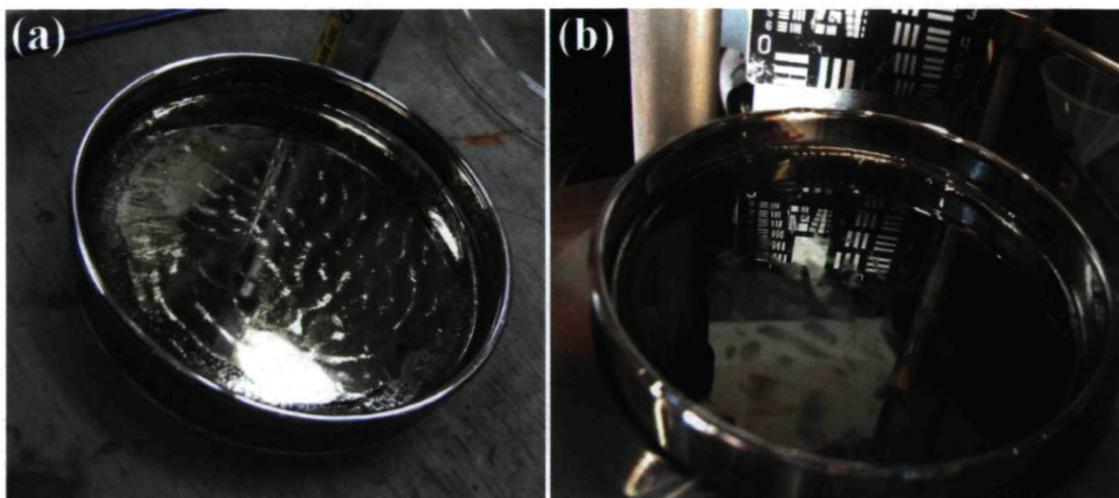


Figure 6.43 – Film d'argent déposé sur un film de PEN évaporé préalablement sur le liquide ionique avec une source type E.

6.5.2.2 Dépôt du PEN par une source type E

Les expériences d'évaporation du PEN avec la source type E débutent lorsque la pression à l'intérieur de la chambre à vide est proche de 4×10^{-7} Torr. La pression augmente tout au long de l'évaporation et il arrive qu'elle atteigne dans certains cas la valeur de 2.3×10^{-4} Torr. Quelques minutes à la fin de la déposition du film de PEN, la pression dans la chambre à vide redescend pour rejoindre 1×10^{-6} Torr. C'est à ce moment là que la métallisation du film de PEN avec l'argent est entamée.

Les expériences d'évaporation du PEN commencent par le chauffage de la source. La température de celle-ci est augmentée graduellement pour minimiser les risques d'altérer le polymère. Lorsqu'elle atteint 486 K, le PEN commence à fondre puis déborde à travers les trous de la source. Il reste ensuite suspendu à elle sous forme de petites gouttes transparentes. Il arrive quelque fois, lorsque la quantité de PEN mise initialement dans la source est importante, qu'une grosse goutte de PEN en fusion se forme et tombe de la source vidant partiellement cette dernière. A mesure que l'évaporation continue, le PEN liquide qui prend une couleur orange entre en ébullition. Celle-ci provoque le jet de fines gouttelettes de PEN en fusion qui finissaient sous la forme de particules semblables à du sable fin dispersées sur le couvre-échantillon. Toutefois, je n'ai pas remarqué, lors de la déposition du PEN sur le liquide ionique, la formation de ces grains sur la surface du liquide. Néanmoins, il y a de grande chance que la granularité du film de PEN en soit affectée. D'ailleurs, il se pourrait que ce soit la principale raison qui a fait que la métallisation des films de PEN déposés par source type E ait donné des résultats moins bons que ceux obtenus avec les film de PEN déposés par la source type N ou type C.

Dans la figure 6.43 on voit les meilleurs résultats obtenus de la métallisation avec l'argent d'un dépôt de PEN lorsque ce dernier a été évaporé par une source type E. Dans le cas du dépôt (a), la source a été chauffée pendant 19.10 minutes avant que l'évaporation du PEN ne débute. Une quantité totale de 44.1 nm de PEN a été alors déposée à une vitesse moyenne de 2.41 Å/s. La métallisation du film de PEN a été réalisée en évaporant l'argent à une vitesse moyenne de 2.95 Å/s. Lorsque la quantité d'argent a dépassé 30 nm, des structures ont commencé à apparaître sur la surface du film d'argent annonçant que la qualité du dépôt commençait à s'altérer. J'ai dû alors arrêter la métallisation pour ne pas perdre complètement la qualité du film. La quantité totale d'argent évaporée était alors de 53.1 nm. J'ai ensuite répété l'expérience mais cette fois pour évaporer une quantité d'argent plus faible. Lors de cette expérience, la source d'évaporation du PEN a été chauffée pendant 14.25 minutes. Pendant le chauffage, une partie du PEN est tombé de la source sur le couvre échantillon. La quantité restante m'a permis d'évaporer 8.1 nm de PEN à une vitesse moyenne faible de 0.6 Å/s. Ensuite, le film de PEN a été métallisé dans les mêmes conditions que celle du dépôt (a) sauf que la quantité d'argent évaporée cette fois était 30 nm au lieu de 53.1 nm. Le résultat obtenu est montré dans la figure 6.43 (b). On voit que les structures ont beaucoup diminués améliorant ainsi la qualité de la surface du dépôt (b).

L'apparition des structures lors de la métallisation, dans les deux expériences précédentes, résulte de l'évaporation du PEN sur le film d'argent. Celle-ci est causée par le transfert de chaleur de la source d'argent à celle de PEN à travers l'électrode commune (voir l'explication détaillé du problème de la deuxième évaporation du PEN à la section 6.5.2.5). Lorsque la quantité d'argent évaporée fut diminuée lors de la deuxième expérience, cela avait comme conséquence d'abrèger la durée de la métallisation dans le cas de l'échantillon (b). Il en a résulté que la source de PEN n'a pas pu chauffer suffisamment pour évaporer une quantité importante de polymère sur la surface du film d'argent. Au final, il y a eu moins de structures sur la surface dans le cas du dépôt (b).

En conclusion, la source type E n'est pas bien adaptée à la déposition du PEN. Le jet de gouttelettes de PEN en fusion lors de l'ébullition de ce dernier, compromet sérieusement la qualité du dépôt. De façon générale, toute source où la vapeur du matériau parcourt un chemin direct vers le substrat est à écarter.

6.5.2.3 Dépôt du PEN par une source type C

Lorsqu'on utilise une source type C pour évaporer le PEN, la vapeur du polymère passe par un chemin indirect en se reflétant sur les parois de la source avant d'arriver à la sortie. Il n'y a donc aucun risque que de la matière en fusion arrive jusqu'à la surface du liquide comme c'était le cas avec la source type E. Avant d'évaporer le PEN, le système à vide avait



Figure 6.44 – Différents résultats obtenus lors de l'évaporation de l'argent sur un film de PEN. Le film de PEN a été déposé sur le liquide ionique avec une source type C.

été laissé travailler jusqu'à ce que la pression à l'intérieur de la chambre à vide ait atteint une valeur autour de 4×10^{-7} Torr. Après le dépôt du film de PEN, la pression dans la chambre augmente. Elle peut dépasser dans certains cas 10^{-4} Torr. Dans tous les cas, la métallisation avec l'argent n'est entamée que lorsque la pression dans la chambre à vide redescend vers 10^{-6} Torr.

Dans la figure 6.44 (a) est montré le premier dépôt d'argent sur film de PEN déposé sur liquide ionique avec une source type C. L'évaporation du PEN a débuté après 12 minutes de chauffage de la source. Une quantité de polymère de 144.1 nm a été alors déposée à une vitesse moyenne de 14.41 Å/s. La pression à l'intérieur de la chambre à vide a augmenté pour atteindre un maximum de 4.7×10^{-5} Torr. Le film de PEN a ensuite été métallisé par le dépôt d'une quantité d'argent de 16.4 nm sur sa surface. Le résultat de l'expérience a donné un film de belle qualité de surface mais de faible réflectivité. Pour voir si le résultat n'est pas dû à un chauffage excessif du PEN lors de l'évaporation, j'ai refait l'expérience mais en m'assurant d'accroître la température plus lentement que dans le cas de l'expérience précédente. Ainsi la source fut chauffée pendant une durée de 15.30 minutes avant que le polymère ne commence à s'évaporer. De plus, comme la vitesse d'évaporation est proportionnelle à la température de la source, la vitesse moyenne d'évaporation a été ramenée à 3.39 Å/s pour s'assurer que la température de la source reste dans des limites raisonnables tout le long de l'évaporation. Ainsi, en prenant ces précautions, une quantité de PEN de 101.8 nm fut évaporée. La pression dans la chambre à vide au cours de l'évaporation du PEN est montée pour atteindre une valeur maximale de 1×10^{-4} Torr. La température maximale de la source au cours de la déposition

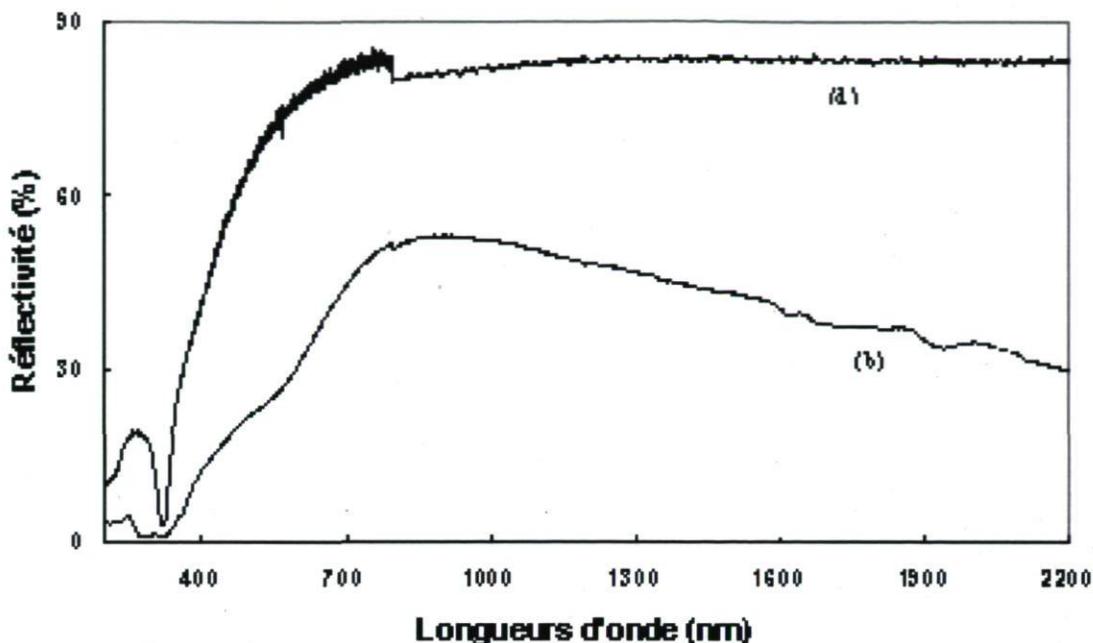


Figure 6.45 – Courbes de réflectivité des dépôts (b) et (d) de la figure 6.44.

du PEN était de 684 K. Ensuite, le film de PEN a été métallisé avec l'argent en évaporant une quantité de 17.7 nm à une vitesse moyenne de 1.72 Å/s. Le résultat obtenu est montré à la figure 6.44 (b). On constate une amélioration par rapport au dépôt (a). Cependant, le film est coloré et fragile et même si il y a une amélioration de la réflectivité celle-ci reste faible et ne dépasse pas 53% (voir figure 6.45 courbe (b)).

Après l'expérience (a) et (b), je suis venu à la conclusion que la réussite du dépôt d'argent sur le liquide ionique avec couche intermédiaire en PEN, dépend des conditions dans lesquelles le dépôt du PEN a été fait, et principalement la température de la source lors de l'évaporation du polymère. Donc pour m'assurer d'atteindre la température la plus basse possible pour évaporer le PEN, j'ai modifié la procédure d'évaporation du PEN. Au lieu d'augmenter la température de la source lentement jusqu'à avoir une vitesse d'évaporation > 1 Å/s, maintenant, la source de PEN est chauffée lentement, mais en suivant l'organigramme de la figure 6.46. En suivant la nouvelle procédure, j'ai refait l'expérience précédente. Il a fallu alors une durée de chauffage de 70 minutes avant que le PEN ne commence à s'évaporer. Ce qui est plus de quatre fois la durée de chauffage de l'expérience précédente. Une quantité de PEN de 53.1 nm a alors été évaporée à une vitesse moyenne de 3.32 Å/s. Tout au long du dépôt, la pression dans la chambre à vide a augmenté jusqu'à atteindre la valeur de 7.8×10^{-5} Torr. Ensuite, l'argent a été évaporé sur la surface du film de PEN à une vitesse moyenne de 2.22 Å/s. Lorsque la quantité d'argent déposée atteignit 20 nm, une partie de la surface du film d'argent s'est couverte d'un dépôt opaque. La partie restante qui avait la

forme d'un croissant était très réfléchissante et de belle qualité de surface. Mais lorsque j'ai ouvert la chambre, il ne subsistait plus qu'une infime partie réfléchissante sur le dépôt. Sur la figure 6.44 (c) on peut observer cette partie sur le bord gauche du pétri.

Sans le dépôt opaque, le film produit aurait été très réfléchissant et de très bonne qualité de surface. Cela montre que la déposition du PEN a réussi et cela malgré que ce dernier avait été évaporé à une vitesse d'évaporation relativement élevée de 3.32 Å/s. Cela s'explique par la longue durée de chauffage avant l'évaporation du PEN qui était de 70 minutes et qui montre que lorsque le chauffage se fait correctement, la vitesse d'évaporation pourrait être augmentée sans pour autant risquer d'altérer le polymère.

Le dépôt opaque a été causé par l'évaporation du polymère lors de la phase de dépôt de l'argent. Celle-ci est causée par le transfert de chaleur de la source d'argent à celle de PEN à travers l'électrode commune (voir l'explication détaillée du problème de la deuxième évaporation du PEN à la section 6.5.2.5). L'intensité de ce phénomène dépend beaucoup de la température de la source d'argent c'est pourquoi il n'est pas toujours perceptible. Dans le cas du dépôt (c), la température de la source a pu être élevée puisque l'argent a été évaporé à une vitesse moyenne de 2.22 Å/s. Mais lorsque cette vitesse est de 1.72 Å/s (cas du dépôt (b)), la chaleur transférée à la source de PEN n'a pas été suffisante pour provoquer une deuxième évaporation du PEN. C'est pourquoi le dépôt opaque n'a pas été perçu dans le cas de cet échantillon.

Le dépôt de la figure 6.44 (d) fut obtenu après la modification apportée au système (refroidissement de l'électrode commune pour empêcher la deuxième évaporation du PEN). Lors de cette expérience, la source de PEN a été chauffée en suivant la procédure décrite dans l'organigramme de la figure 6.46. L'augmentation de la température de la source a été faite d'une manière plus lente. Il a fallu chauffer la source de PEN pendant une durée de 191 minutes avant que le polymère ne commence à s'évaporer. Lors du dépôt du film de PEN, une quantité de 53.3 nm de ce polymère fut évaporée à une vitesse moyenne de 2.06 Å/s. Lors de l'évaporation du PEN, la pression dans la chambre à vide avait atteint un maximum de 1.2×10^{-3} Torr. La métallisation du film de PEN produit a été faite en évaporant 13.9 nm d'argent à une vitesse moyenne d'évaporation de 0.93 Å/s. Le dépôt obtenu est très réfléchissant. La surface qui est de très belle qualité est néanmoins parsemée de défauts localisés. La mesure de la qualité de surface du dépôt au Zygo® a donné le front d'onde montré à la figure 6.47. L'écart crête à crête PV, ou *peak-to-valley*, sur un morceau de la surface de $1,33 \text{ cm}^2$ est de 0.131λ . Alors que l'écart quadratique moyen RMS, ou *Root Mean Square*, sur cette même portion de surface est de 0.032λ . La qualité de surface du dépôt est moins bonne comparée à ce que j'ai déjà obtenu avec la couche intermédiaire de chrome déposée par la source type E. Par contre, sa réflectivité est plus élevée. La courbe de réflectivité est donnée à la figure 6.45 courbe (d). On voit que la réflectivité dépasse 86% pour certaines longueurs d'onde.

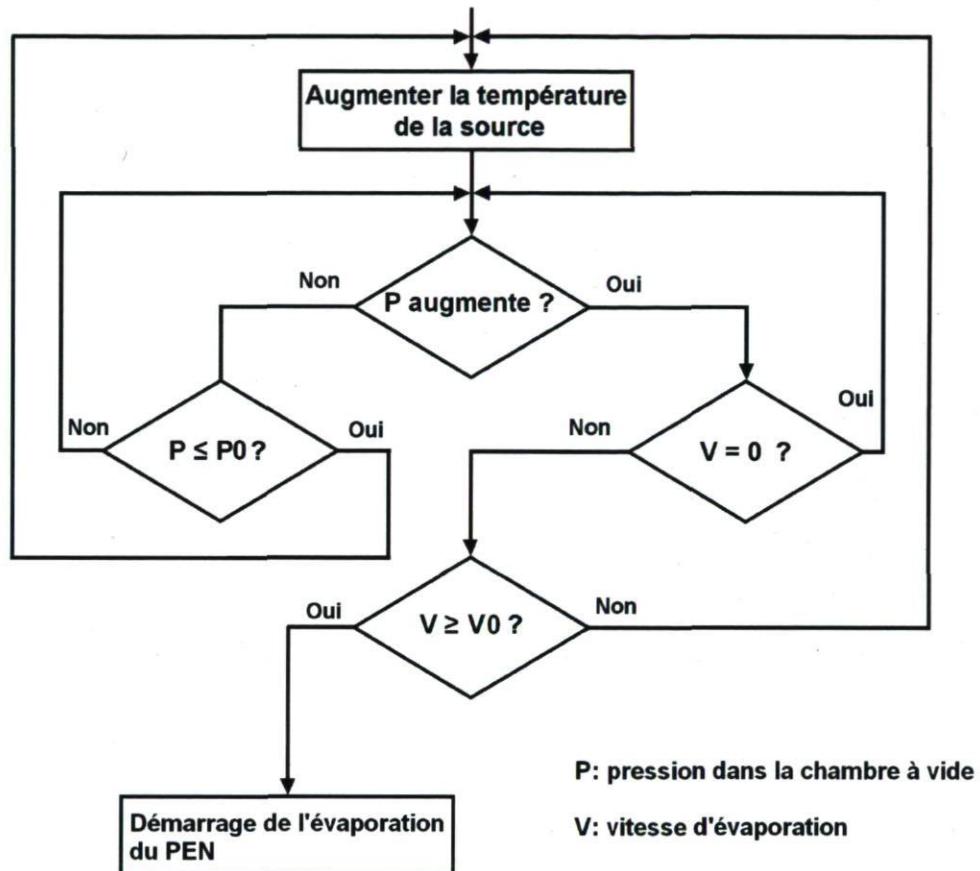


Figure 6.46 – Organigramme décrivant la procédure pour chauffer la source de PEN tout en évitant la surchauffe du polymère. Le principe est de n'augmenter la température de la source qu'une fois le dégazage du PEN achevé (lorsque $P \leq P_0$) ou que le PEN commence effectivement à s'évaporer (lorsque $V \neq 0$). V_0 est la vitesse d'évaporation du PEN souhaitée. P_0 peut être choisie égale à 10^{-6} Torr.

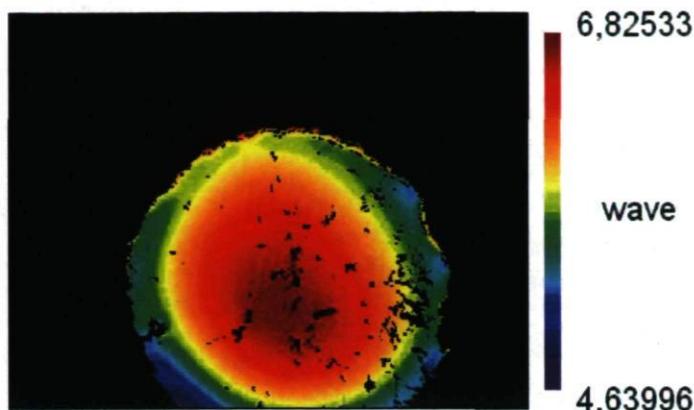


Figure 6.47 – Front d'onde mesuré au zygo® de la surface de l'échantillon de la figure 6.44 (d).

En conclusion, pour réussir à déposer un film de PEN de bonne qualité, il est impératif d'éviter de surchauffer la source d'évaporation du PEN afin de ne pas altérer le polymère. Cela peut se faire par un chauffage progressif de la source en suivant l'organigramme de la figure 6.46. D'autre part, il y a une corrélation entre la vitesse d'évaporation et la qualité du dépôt de PEN obtenu. Celle-ci se fait à travers la température de la source. En effet, plus la vitesse d'évaporation est élevée, plus la température de la source est élevée. C'est pourquoi, le meilleur résultat a été obtenu lorsque la vitesse d'évaporation du polymère était la plus faible, soit 2.06 \AA/s . Cela ne signifie pas que le PEN doit être évaporé à basse vitesse, mais plutôt qu'il faut faire attention à ne pas commencer à augmenter la vitesse d'évaporation trop tôt ou rapidement.

6.5.2.4 Dépôt du PEN par une source type N

Comme dans le cas des sources d'évaporation type E et type C, l'évaporation du PEN a été entamée lorsque la pression à l'intérieur de la chambre à vide a atteint une valeur autour de 4×10^{-7} Torr. Après le dépôt du film de PEN, la pression dans la chambre augmente. Elle peut atteindre dans certain cas 4×10^{-4} Torr. Dans tous les cas, la métallisation avec l'argent n'est entamée que lorsque la pression dans la chambre à vide redescend vers 10^{-6} Torr.

La première tentative d'évaporation du PEN avec la source type N est montrée dans la figure 6.48 (a). Pour minimiser le risque d'altérer le polymère, la température de la source a été augmentée lentement et progressivement. Ainsi, le polymère a commencé à s'évaporer après une durée de chauffage de 39 minutes. Une quantité de 41.5 nm de PEN a alors été évaporée sur le liquide ionique à une vitesse moyenne de 1.12 \AA/s . Lors de la déposition



Figure 6.48 – Différents résultats obtenus lors de l'évaporation de l'argent sur un film de PEN. Le film de PEN a été déposé sur le liquide ionique avec une source type N.



Figure 6.49 – Aspect des dépôts de la figure 6.48 après leur déplacement. Cela montre les deux type de film obtenus : le type solide, cas des dépôts (a) et (d) ; le type fragile, cas des dépôts (b) et (c).

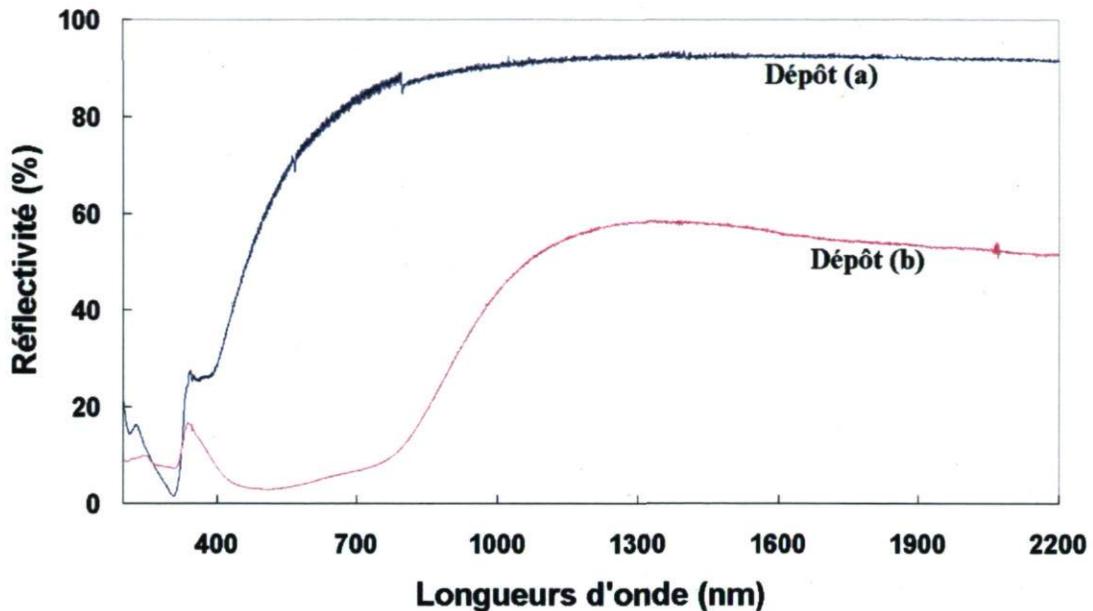


Figure 6.50 – Courbes de réflectivité des dépôts (a) et (b) de la figure 6.48.

du PEN, la pression maximale dans la chambre à vide a atteint la valeur de 1×10^{-4} Torr. Quelques minutes plus tard, lorsque la pression est redescendue pour atteindre 1.2×10^{-6} Torr, une quantité d'argent de 38.2 nm a été évaporée à une vitesse moyenne de 2.33 Å/s sur le dépôt de PEN. A la fin de la métallisation, une partie de la surface du film obtenu avait une très bonne qualité. Alors que sur l'autre partie, un dépôt opaque semblait s'être déposé. Ce dernier est dû à la deuxième évaporation du PEN. À ce stade de l'expérimentation avec le PEN, ce problème qui a été rencontré aussi avec les sources type C et type E, n'avait pas été encore identifié et donc la modification du système n'avait pas été encore faite (voir l'explication détaillé du problème de la deuxième évaporation du PEN à la section 6.5.2.5). La courbe de réflectivité du dépôt est donnée à la figure 6.50 courbe (a). Sur la partie du film de bonne qualité de surface, la réflectivité a dépassé 93%.

Une image par microscope électronique à transmission d'un échantillon du dépôt est donnée à la figure 6.51 (1). Ce dernier paraît plus homogène en comparaison avec l'échantillon prélevé du dépôt d'argent sur la membrane (voir l'image de la figure 6.51 (2)). Cependant, il existe une certaine similitude entre l'image (1) et (2). Principalement, la présence sur les deux images d'îlots de forme aplatie. Ces derniers sont plus nombreux et leurs tailles sont plus petites sur l'échantillon de l'image (1). Il se pourrait que l'abondance des particules aplaties soit la raison de la réflectivité élevée obtenu pour ce dépôt. On générale, ces particules ont été aperçues uniquement sur les dépôts d'argent sur la membrane et sur le PEN. Je n'ai pas

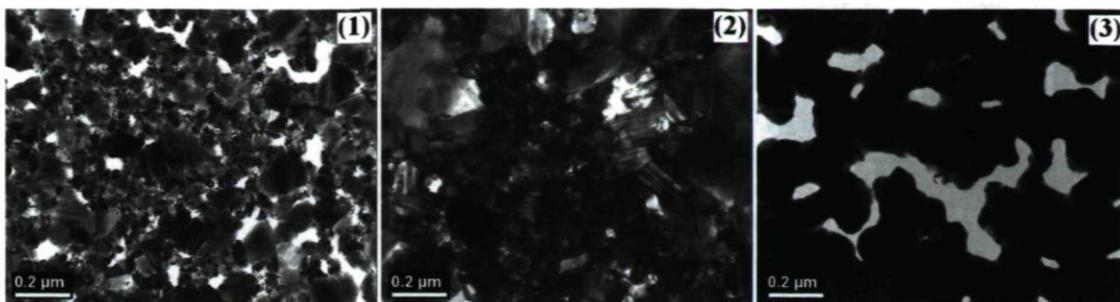


Figure 6.51 – Images prises par le microscope électronique à transmission TEM pour : (1) dépôt d'argent sur le film de PEN (dépôt de la figure 6.48 (a)); (2) dépôt d'argent sur la membrane ; (3) dépôt d'argent directement sur le liquide ionique.

relevé leur présence dans le cas du dépôt de l'argent sur la couche intermédiaire métallique ni lors de l'évaporation de l'argent directement sur le liquide ionique. Les images TEM dans ces deux cas ressemblaient plutôt à l'image de la figure 6.51 (3).

L'expérience précédente a été refaite dans les mêmes conditions. Seulement cette fois le PEN a été évaporé à une vitesse moyenne plus élevée (2.33 \AA/s au lieu de 1.12 \AA/s). La métallisation avec l'argent a été faite aussi dans les mêmes conditions. Sauf que le métal a été évaporé à une vitesse moyenne de 2.54 \AA/s . Le résultat de l'expérience est montré à la figure 6.49 (b). Le film obtenu était très mince et fragile. Il était aussi peu réfléchissant. Sa courbe de réflectivité est montrée à la figure 6.50 courbe (b). On constate que la réflectivité ne dépasse pas 59%.

Un résultat similaire a été obtenu lorsqu'une quantité de PEN de 28.9 nm a été évaporée sur le liquide ionique. La vitesse d'évaporation moyenne lors de cette opération était de 1.31 \AA/s . Ensuite, la métallisation du PEN avait été réalisée par l'évaporation d'une quantité d'argent de 24.9 nm à une vitesse moyenne de 1.91 \AA/s . Le résultat de l'expérience est montré à la figure 6.49 (c). L'aspect du film obtenu est assez proche de celui de l'expérience précédente. Le dépôt paraît très mince, il est fragile et peu réfléchissant.

Les dépôts (a), (b) et (c) montrent bien que c'est l'évaporation du PEN faite à basse vitesse qui a donné le meilleur résultat. C'est la conclusion qui a été obtenue aussi lors de l'évaporation du PEN avec la source type C (voir la conclusion de la section 6.5.2.3). Comme il a été déjà mentionné dans cette conclusion, c'est la sensibilité du PEN à un chauffage excessif qui est la raison de la corrélation qui existe entre la qualité du dépôt du film du PEN et la vitesse d'évaporation du polymère. Ce fait a été très bien vérifié dans l'expérience suivante, dans laquelle j'ai minimisé le plus possible le risque d'altérer le polymère lors de l'évaporation. Pour cela le chauffage de la source a été fait selon l'organigramme de la figure 6.46. Le PEN a commencé à s'évaporer après 62.41 minutes de chauffage. Une quantité de

polymère de 26.1 nm a été déposée sur le liquide ionique à une vitesse moyenne de 0.93 Å/s. Lors de l'évaporation, la pression dans la chambre à vide était montée jusqu'à 4.0×10^{-4} Torr. Quelques minutes plus tard, lorsque la pression était descendue à 3.1×10^{-6} Torr, le couvre échantillon a été écarté pour commencer à évaporer l'argent sur le film de PEN. Dès cet instant, des plissures sont apparues sur la surface transparente du liquide ionique mettant ainsi en évidence la membrane de PEN qui a été réalisée dans l'étape précédente. La membrane semblait continue et couvrait de manière uniforme toute la surface du liquide. La métallisation de la membrane a été réalisée par le dépôt d'une quantité de 22.9 nm d'argent. Le métal a été évaporé à une vitesse moyenne de 2.86 Å/s. Le résultat du dépôt est donné dans la figure 6.48 (d). Le dépôt obtenu avait une belle couleur blanc argent. Par contre, la qualité de surface du film était mauvaise. La surface avait un aspect rugueux. Celui-ci serait probablement dû à la déformation de la membrane sous l'effet de la chaleur du rayonnement de la source lors de la métallisation. En comparant ce résultat avec celui des autres expériences de dépôt et spécialement les conditions lors de l'évaporation de l'argent, il ressort que c'est probablement le fait que la membrane soit mince qui est la cause des déformations observées.

Malgré que la quantité de PEN et d'argent évaporée pour former le dépôt (d) fut la plus faible en comparaison aux autres dépôts (a), (b) et (c), le film obtenu était le plus robuste des quatre. Sur la figure 6.49 on voit l'aspect des échantillons après le déplacement pour la caractérisation. La surface des films se fissure sous l'effet des vibrations et des tilts occasionnés par le déplacement des échantillons. On constate que c'est le dépôt (d) qui a le mieux résisté à ce traitement. De façon générale, on voit que dans les films où le PEN a été évaporé à faible vitesse (échantillon a et d), le dépôt produit paraît solide. Il résiste mieux aux vibrations et lorsqu'il se brise, un nombre de morceaux limité est produit. Les morceaux résultants ont souvent de très grandes tailles. Dans le cas par contre des films où le PEN a été évaporé à une vitesse plus élevée (échantillon b et c), les films semblent très minces et fragiles. Ils résistent peu aux vibrations occasionnés par le transport qui les brise en d'innombrables petits morceaux.

6.5.2.5 Dépôt du PEN lors de la métallisation avec l'argent

Quelle que soit la source utilisée pour déposer le film de PEN, lors de la métallisation de ce dernier, il arrivait qu'un dépôt opaque se déposait sur le film d'argent produit. Ce dépôt est causé par l'évaporation du polymère lors de la phase de métallisation par l'argent. C'est ce que j'ai nommé : le problème de la deuxième évaporation du PEN.

Normalement lors de la métallisation par l'argent, l'alimentation électrique est coupée de la source de PEN pour éviter que ce dernier ne s'évapore par dessus la couche d'argent et ne compromette la qualité du film. Cependant, dans la configuration de notre système, la

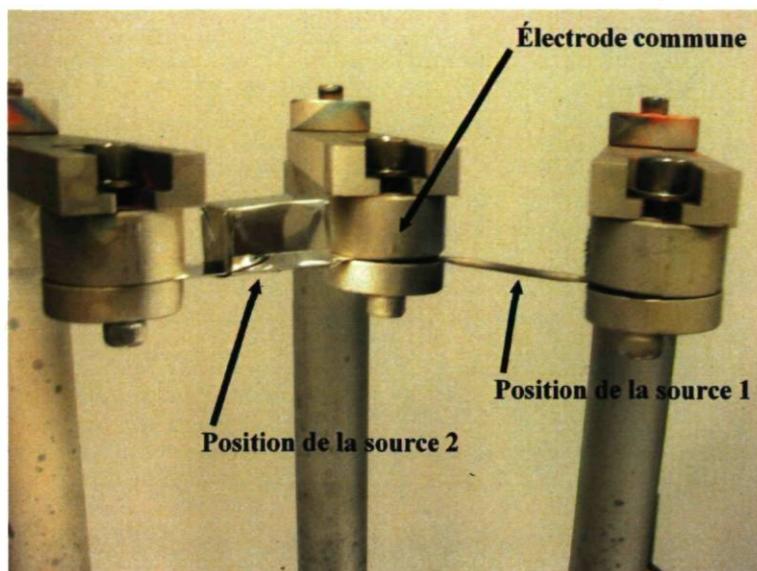


Figure 6.52 – Photo prise pour les trois électrodes du système à vide.

source d'évaporation de l'argent et celle du PEN ont une électrode commune (voir la figure 6.52). Lorsque la source d'argent est chauffée à la température d'évaporation de ce métal, l'électrode commune chauffe à son tour et transmet une certaine quantité de chaleur à la source de PEN. Comme la température d'évaporation du polymère est très faible, cet apport de chaleur est suffisant pour causer l'évaporation du polymère. Ce dernier se dépose alors sur le film d'argent sous la forme d'un dépôt opaque. L'intensité de ce phénomène dépend beaucoup de la température de la source d'argent. C'est pourquoi je ne l'ai pas noté dans les expériences où le PEN a été métallisé avec des vitesses d'évaporation inférieures à 2 Å/s.

Pour régler le problème de la deuxième évaporation du PEN, j'ai entrepris d'empêcher le transfert de chaleur entre la source d'évaporation de l'argent et celle du PEN par le refroidissement à l'eau de l'électrode commune. Toutefois, les résultats de certaines expériences que j'ai faites après la modification suggèrent que la solution ne serait peut être pas très efficace dans le cas où l'argent est évaporé à grande vitesse (dans ce cas la source d'argent est portée à des températures très élevées). Pour régler définitivement le problème, il va falloir éliminer l'électrode commune et prévoir deux électrodes pour chaque source.

6.5.2.6 Les éléments favorisant la réussite du dépôt du PEN

Les conditions qui doivent être réunies pour avoir un résultat optimal lors de la déposition du film de PEN, peuvent être déduites des expériences d'évaporation vues précédemment. En effet, à travers ces expériences, on constate qu'un choix judicieux du type de source à utiliser

pour évaporer le polymère est déterminant pour avoir un dépôt de PEN de qualité. Pour cette fin, la source d'évaporation doit être impérativement une source de deuxième catégorie (voir la section 4.4.2 qui traite des sources de la deuxième catégorie). Ainsi, aucune matière en fusion, éjectée lors de l'ébullition du PEN, ne pourra arriver jusqu'à la surface du liquide pour compromettre la qualité du film produit.

L'autre condition importante est que la température de la source d'évaporation du PEN soit maintenue la plus basse possible. Pour ce faire, celle-ci doit être chauffée lentement en suivant l'organigramme de la figure 6.46. De ce critère découle celui de la vitesse d'évaporation du PEN qui lui impose que la même attention doit être accordée au choix de la vitesse d'évaporation. Pour éviter tout problème celle-ci peut être maintenue faible. Par exemple, si une source type N est utilisée, une vitesse d'évaporation moyenne de 0.9 Å/s sera suffisante pour produire une membrane continue et couvrant de manière uniforme toute la surface du liquide.

Pour la détermination de la quantité de PEN idéale à évaporer, il faut se rappeler qu'une quantité de 26.1 nm avait produit une membrane trop mince. Celle-ci s'est déformée sous l'effet du rayonnement de la source lors de sa métallisation. Cela suggère qu'il est nécessaire que la quantité de PEN évaporée dépasse un minimum. Comme les meilleurs résultats pour toutes les sources ont été obtenus avec des quantités évaporées de PEN entre 41.5 nm et 53.3 nm, il serait donc souhaitable que la quantité de PEN évaporée soit dans cette fourchette.

Concernant la métallisation avec l'argent, les expériences faites durant tout le travail de recherche montrent que la qualité de surface du dépôt commence à s'altérer lorsque la quantité d'argent évaporée dépasse un certain seuil. Dans le cas de la métallisation du PEN, une quantité d'argent maximale déposée de 38.2 nm a donné un dépôt dont la réflectivité dépassait 93%. La vitesse d'évaporation moyenne était alors de 2.33 Å/s.

Toutes les expériences d'évaporation du PEN ont été entamées lorsque la pression à l'intérieur de la chambre à vide était au voisinage de 4×10^{-7} Torr. Au cours de l'évaporation du PEN, la pression augmentait de plusieurs décades. La valeur la plus élevée atteinte par la pression était 1.2×10^{-3} Torr, Cela au cours d'une expérience où une source type C a été utilisée pour l'évaporation du PEN. L'expérience avait donné le deuxième meilleur dépôt que j'ai réalisé au cours de mon travail de recherche. Le meilleur dépôt quant à lui a été obtenu lorsqu'une source type N a été utilisée pour réaliser la membrane de PEN. Lors de cette expérience, la pression maximale atteinte était de 1×10^{-4} Torr. Dans beaucoup d'autres expériences, qui ont données des résultats nettement moins bons, la pression n'avait pas dépassé 10^{-5} Torr. Cela montre bien que l'augmentation de pression au cours de l'évaporation du PEN n'a pas un effet notable sur le résultat final. Probablement que la pression au départ de la métallisation est plus importante.

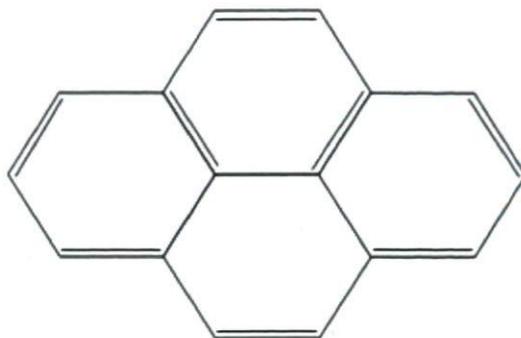


Figure 6.53 – Structure chimique du pyrène.

6.5.3 Couche intermédiaire non-métallique, exemple du pyrène

Les expériences d'évaporation du PEN vues précédemment montrent qu'il n'est pas facile d'évaporer un polymère. Sa pression de vapeur faible contraint à chauffer à des températures supérieures à la température de fusion pour que celui-ci commence à s'évaporer. En procédant de la sorte, le risque était élevé d'altérer les caractéristiques chimiques du matériau. Pour réaliser une membrane organique dans des conditions meilleures que celles avec le PEN, j'ai cherché à utiliser des matériaux organiques pouvant s'évaporer sous vide plus facilement que ce dernier. Pour cela je me suis tourné vers les petites molécules organiques qu'on pouvait évaporer sous vide. Après plusieurs recherches, j'ai trouvé un premier matériau que je pouvais essayer, il s'agit du pyrène. Ce dernier est un hydrocarbure aromatique polycyclique. Sa molécule est constituée d'un assemblage de quatre cycles benzène résultant en un large système aromatique plat (voir la structure chimique à la figure 6.53).

Des films organiques de pyrène sont réalisés par évaporation sous vide poussé (Ultra High Vacuum UHV) [116]. Le matériau a une température de fusion de 418 K et à l'inverse du PEN, il sublime. C'est-à-dire que sa pression de vapeur est suffisamment élevée pour que le matériau s'évapore à une température inférieure à sa température de fusion. Il en résulte que le pyrène s'évaporait sans passer par la phase liquide et donc qu'il ne nécessite pas l'utilisation d'une source d'évaporation étanche comme c'était le cas avec le PEN. Pour l'évaporation du pyrène j'ai donc utilisé une source type E. Celle-ci a été installée à une distance de 20 cm au-dessus de la surface du liquide. Lorsque la pression à l'intérieur de la chambre à vide était inférieure à 6×10^{-7} Torr, une quantité de 82.3 nm de pyrène a été déposée sur le liquide ionique à une vitesse moyenne de 3.7 Å/s. J'ai constaté que la vitesse était très stable lors de l'évaporation. Par ailleurs, la pression dans la chambre à vide n'a pas dépassé 6.2×10^{-6} Torr tout le long du dépôt. La métallisation du film de pyrène a été réalisée avec l'argent. Celui-ci a été évaporé sur la surface du film de pyrène en utilisant une source type E installée également à 20 cm au-dessus de la surface du liquide. Lors de la métallisation, une quantité d'argent de

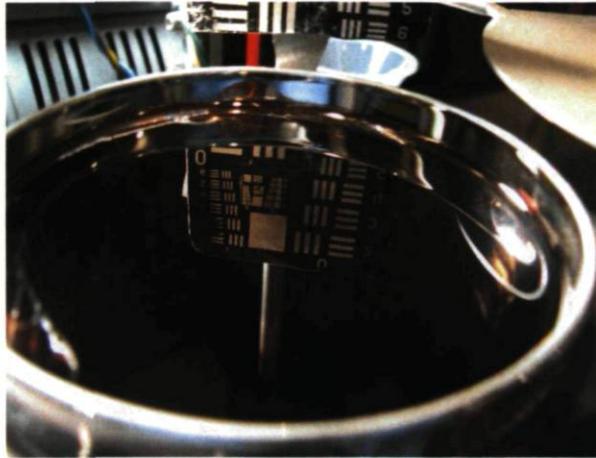


Figure 6.54 – Film de 47 nm d'argent évaporé sur un dépôt préalable de pyrène de 82 nm.

46.6 nm a été évaporée à une vitesse moyenne de 2.77 Å/s. Le résultat de l'évaporation est montré en figure 6.54. Le film a une très belle qualité de surface, mais il est fragile, coloré et paraît très mince. La courbe de réflectivité est donnée en figure 6.56. On constate que la réflectivité du dépôt est faible, elle ne dépasse pas 51%. Ce résultat est en accord avec les expériences que j'ai faites jusqu'à présent. En effet, je n'ai jamais réussi à déposer un film d'argent avec une réflectivité élevée sur une surface hydrophobe.

La mesure de la qualité de surface du dépôt avec le Zygo® a donné le front d'onde montré à la figure 6.55. L'écart crête à crête PV, ou *peak-to-valley*, sur une portion de la surface de $1,33 \text{ cm}^2$ est de 0.123λ . Alors que l'écart quadratique moyen RMS, ou *Root Mean Square*, sur cette même portion est de 0.022λ . Pour rappel, sur une surface de même dimension d'un dépôt d'argent avec couche intermédiaire de PEN, le PV était de 0.131λ et le RMS était de 0.032λ . La qualité de surface du dépôt paraît s'être relativement améliorée en remplaçant le PEN par le pyrène pour former la couche intermédiaire.

Même si le résultat final n'est pas bon point de vue réflectivité, l'expérience avec le pyrène montre dans quelle direction il faut chercher pour trouver le matériau organique idéal. En effet, contrairement au polymère testé avant, le dépôt du pyrène s'est déroulé dans de très bonnes conditions. L'expérience avec le pyrène montre bien qu'un matériau organique idéal serait fait de petites molécules organiques hydrophiles qui subliment sous vide.

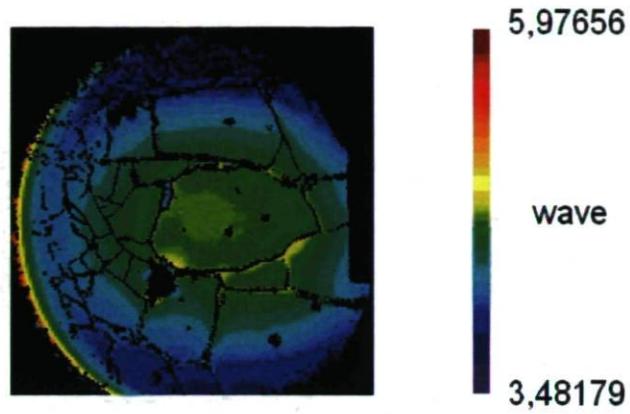


Figure 6.55 – Front d'onde mesuré au zygo® de la de surface de l'échantillon de la figure 6.54.

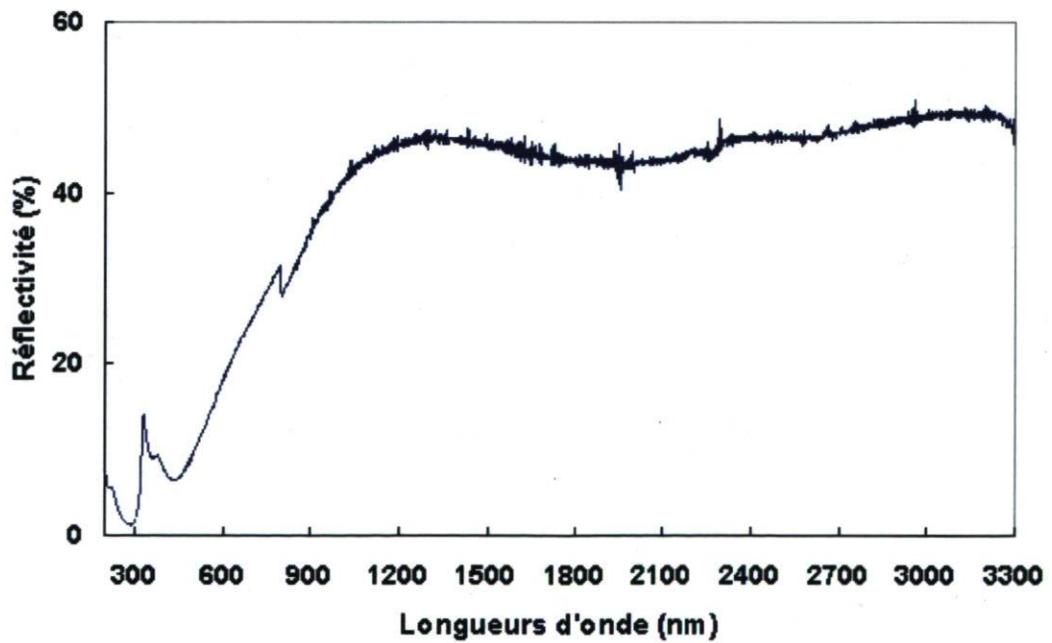


Figure 6.56 – Courbe de réflectivité de l'échantillon de la figure 6.54.

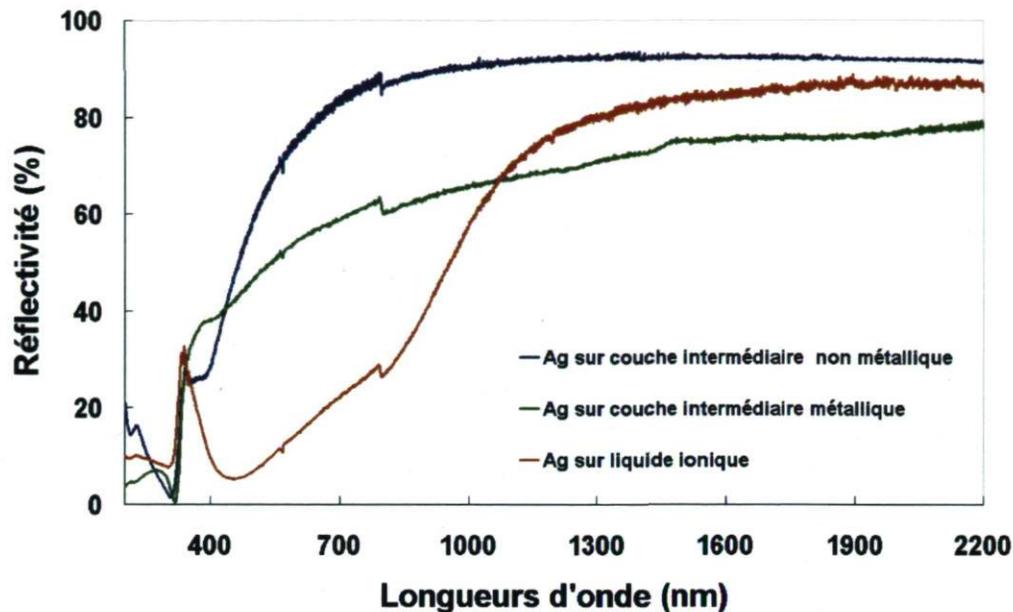


Figure 6.57 – Courbe de réflectivité pour le dépôt d'argent sur le liquide ionique comparé à celui du dépôt d'argent avec la couche intermédiaire métallique et non métallique.

6.6 Conclusion

De par leurs caractéristiques, les liquides ioniques sont un sérieux candidat pour le projet du miroir liquide lunaire. Par conséquent, avoir réussi à déposer un film d'argent de bonne qualité de surface et de réflectivité sur un liquide ionique a été une des étapes les plus importantes que j'ai franchie lors de mon travail de recherche.

Les expériences d'évaporation de l'argent sur le liquide ionique ont donné lieu à la formation d'un dépôt métallique sur la surface du liquide tel que révélé par l'analyse par diffraction rayon X (DRX) et par spectroscopie à photoélectron X (XPS). Par ailleurs, ces expériences ont également montré que l'augmentation de la vitesse d'évaporation avait pour effet d'augmenter la densité de nucléation. Ce même effet était obtenu lorsque la température du liquide était diminuée, et dans ce deuxième cas l'analyse par diffraction rayon X a révélé que la granularité du film d'argent était réduite. Par contre, augmenter la quantité de métal évaporée altère la qualité du dépôt. Cela a été vérifié pour l'argent, de même que pour l'aluminium et le chrome. Et dans le cas de ces deux derniers métaux, l'effet apparaissait à des quantités beaucoup plus faibles que dans le cas de l'argent.

Lors de l'évaporation de l'argent sur le liquide ionique, une partie du métal diffusait à travers la surface pour finir dans le volume. Pour contrer la diffusion de l'argent, j'ai entrepris de déposer une couche intermédiaire métallique entre celui-ci et le liquide ionique. La couche intermédiaire métallique était faite de chrome ou d'aluminium. Mais c'est la couche intermédiaire de chrome déposé avec la source type E qui a donné des dépôts de meilleures qualités de surface. Par contre, je n'ai pas constaté une amélioration tangible de la réflectivité lorsqu'une couche intermédiaire métallique est utilisée. On voit en effet dans les courbes de réflectivité de la figure 6.57, que le dépôt d'argent sur le liquide ionique a donné un film de réflectivité plus élevée pour les longueurs d'onde supérieures à 1000 nm que celui avec la couche intermédiaire de chrome. Le même constat a été fait dans le cas de la couche intermédiaire en aluminium (la courbe de réflectivité dans le cas de la couche intermédiaire en aluminium n'est pas représentée sur le graphe).

L'efficacité de la couche intermédiaire métallique à empêcher la diffusion de l'argent était limitée en raison de sa morphologie. En effet, le dépôt, tel que révélé par les images au microscope électronique à transmission, est formé d'agrégats. Cette structure en agrégats est imposée par les énergies de surface élevées des métaux utilisés pour former la membrane. Les espaces vides entre ces agrégats sont des canaux pour la diffusion de l'argent. Au final, c'est la présence de ces canaux qui diminuent l'efficacité de la membrane métallique.

Pour augmenter l'efficacité de la couche intermédiaire, j'ai utilisé des matériaux organiques dotés d'énergies de surface faibles pour former une membrane sur le liquide ionique. Les dépôts obtenus avec ce procédé avaient des réflectivités élevées. De plus, ils sont très robustes comparés aux films d'argent et ceux d'argent avec couches intermédiaire métallique ; signe que la densité de nucléation est plus grande dans le cas de la couche intermédiaire non métallique. L'évidence à cela était leur forte résistance aux vibrations. De même, un échantillon de film avec couche intermédiaire de PEN a été rincé à l'eau et il est resté intact alors que dans le cas des films d'argent, ou ceux d'argent avec couche intermédiaire métallique, l'échantillon est défait dès qu'il touche la surface de l'eau.

Les images par microscope à transmission (TEM) prises pour des échantillons de dépôt d'argent sur liquide ionique, de même que les dépôts d'argent avec couche intermédiaire métallique et non métallique, montrent que ces derniers sont formés d'îlots (voir figure 6.51). Ce qui est remarquable est que pour les films issus de l'évaporation de l'argent sur le PEN et sur la membrane, les images TEM montraient la présence de particules en formes d'îlots aplatis en nombre très important, surtout dans les films de réflectivité élevée. Alors que dans le cas des dépôts d'argent sur le liquide ionique, ou avec la couche intermédiaire métallique, ce sont les particules de formes colloïdales qui dominent.

La couche intermédiaire non métallique a donné la meilleure réflectivité. Néanmoins la

qualité de surface était inférieure à ce qui a été obtenu avec la couche intermédiaire de chrome déposée par une source type E. La limitation de la qualité de surface dans le cas de la couche intermédiaire non métallique provient des difficultés rencontrées en évaporant le polyéthylène naphthalate (PEN) avec la source résistive. Par contraste, l'évaporation du pyrène sous vide en utilisant une source résistive s'est déroulée dans des conditions meilleures que le PEN et a donné un dépôt d'une meilleure qualité de surface. La raison en est que le pyrène est un monomère organique qui sublime sous vide puis se polymérise sur la surface du substrat. Le fait qu'il est formé de petites molécules fait qu'il est plus facilement évaporable que le polymère. Toutefois, la métallisation du pyrène a échoué car ce dernier est hydrophobe. Mais l'expérience avec le pyrène nous montre que pour améliorer la qualité de surface de la couche intermédiaire non métallique, il faudrait utiliser un monomère organique hydrophile qui sublime sous vide afin de former la couche intermédiaire.

Chapitre 7

Discussion et conclusion

Le présent travail de recherche a permis de démontrer qu'il était possible d'obtenir un dépôt de bonne qualité de surface et de réflectivité par l'évaporation d'un métal sur un liquide par la technique d'évaporation thermique sous vide. De plus, les expériences de métallisation conduites sur différents liquides ont montré que le caractère hydrophile de ces derniers est une condition nécessaire pour obtenir un dépôt réfléchissant.

La réussite de la métallisation d'un liquide ionique a été une avancée importante dans le projet de recherche. Par ces caractéristiques exceptionnelles, entre autre une basse température de fusion et une pression de vapeur négligeable, ce liquide est le candidat idéal au projet du miroir liquide lunaire. Les expériences d'évaporation de l'argent sur le liquide ionique ont donné lieu à la formation d'un dépôt métallique sur la surface du liquide tel que révélé par l'analyse par diffraction rayon X (DRX) et par spectroscopie à photoélectron X (XPS). Dans ce dernier cas, l'absence d'autres espèces d'argent comme par exemple des complexes organométalliques, permet de conclure que l'évaporation de l'argent sur le liquide ionique peut être considérée comme un dépôt physique en phase vapeur du métal.

Par ailleurs, ces expériences ont également montré que l'augmentation de la vitesse d'évaporation avait pour effet d'augmenter la densité de nucléation. Ce même effet était obtenu lorsque la température du liquide était diminuée, et dans ce deuxième cas l'analyse par diffraction rayon X a révélé que la granularité du film d'argent était réduite. Par contre, augmenter la quantité de métal évaporée altère la qualité du dépôt. Cela a été vérifié pour l'argent de même que pour l'aluminium et le chrome. Et dans le cas de ces deux derniers métaux, l'effet apparaissait à des quantités beaucoup plus faibles que dans le cas de l'argent.

7.1 Effet de la diffusion sur le résultat de la déposition

Lors de mes expériences de dépôt, j'ai remarqué des comportements différents selon le liquide et le métal utilisés. Par exemple, sur les fluides hydrophobes des pompes à diffusion, il fallait évaporer l'aluminium à une vitesse de 8 Å/s et plus pour avoir un dépôt opaque sur la surface du liquide ; alors que dans le cas des liquides hydrophiles, le dépôt peut être obtenu à des vitesses d'évaporation plus faibles. Ainsi, dans le cas du liquide ionique hydrophile que j'ai utilisé, j'ai obtenu des dépôts d'argent à une vitesse d'évaporation de 1 Å/s. D'autre part, sur un même liquide hydrophile, l'épaisseur du film métallique paraissait croître plus vite lors de la métallisation lorsque le métal évaporé était du chrome ou de l'aluminium et moins dans le cas de l'argent.

J'ai attribué toutes ces différences à la présence de deux phénomènes qui avaient cours en même temps lors de la métallisation du liquide. D'une part la condensation des atomes de la vapeur sur la surface du liquide. D'autre part, la diffusion de certains de ces atomes à travers la surface du liquide pour finir dans le volume. L'un ou l'autre des deux phénomènes est favorisé par le choix du métal et le liquide utilisés. Ainsi, plus il y a de l'affinité entre le métal et la surface, plus les atomes se stabilisent mieux sur la surface et la diffusion se trouve diminuée. Dans le cas inverse, c'est la diffusion qui est favorisée. C'est pourquoi, sur un même liquide, le film d'argent paraît croître moins en épaisseur comparé au cas où des métaux plus réactifs, comme le chrome ou l'aluminium, sont utilisés.

Cette dépendance de la diffusion avec la nature du métal évaporé a été rapportée dans des travaux menés sur l'interaction du métal avec les SAMs (*Self Assembled Monolayers*). Ces derniers sont des surfaces organiques formées de monocouche de chaînes de thiol auto-assemblées sur des surfaces d'or. L'intérêt des SAMs est qu'on a la possibilité de fabriquer des surfaces dont on peut contrôler avec précision leurs propriétés chimiques en variant les groupes fonctionnels de la chaîne de thiol [117] [118] [119] [120]. Ceci permet d'étudier l'interaction du métal avec la surface dans des conditions mieux contrôlées [121]. Ces travaux ont conclu que la diffusion du métal à travers les SAMs dépendait de la réactivité du métal et la nature de la surface. Ainsi la diffusion est faible pour les métaux très réactifs comme le chrome et le titane sur toutes les surfaces considérées [87] [122]. Alors que dans le cas de l'aluminium, la diffusion est faible seulement si la surface est formée de groupes fonctionnels réactifs avec l'aluminium [123] [121] [124]. Pour l'argent, même s'il suit le même schéma que celui de l'aluminium, ce métal reste moins réactif que lui et dans certains cas d'évaporation d'argent sur SAMs (lorsque la surface est hydrophobe), la diffusion se poursuivait sans s'arrêter tout le long de l'évaporation [125].

C'est le phénomène de diffusion qui pourrait être la principale différence entre l'évapor-

tion d'un métal sur un substrat liquide ou sur un substrat solide. L'ampleur du phénomène est en effet nettement plus important dans le cas de la surface liquide, où la barrière à la diffusion est très faible. La diffusion abaisse la densité de nucléation puisque elle diminue le nombre d'atomes stables sur la surface du liquide. Elle contribue de ce fait à augmenter la granularité des films produits. La réduire pourrait aider à améliorer la qualité des dépôts.

7.2 Efficacité de la couche intermédiaire à contrecarrer la diffusion

Pour contrer la diffusion de l'argent, j'ai entrepris de déposer une couche intermédiaire métallique entre celui-ci et le liquide. La couche intermédiaire métallique était faite de chrome ou d'aluminium. La densité de nucléation des films d'argent déposés sur le liquide polymère augmentait lorsqu'une couche intermédiaire de chrome était utilisée. Cela a été révélé par les images prises par microscope électronique à balayage et à transmission qui montrent que, par rapport au film d'argent déposé directement sur le liquide, la granularité du film d'argent déposé sur une couche intermédiaire de chrome était plus faible. Le même constat a été fait dans le cas de l'évaporation de l'argent avec couche intermédiaire de chrome sur le liquide ionique. Dans ce dernier cas, c'est la mesure de la taille moyenne des grains obtenue par analyse DRX qui a montré l'effet de la couche de chrome. L'autre effet tangible de la couche intermédiaire métallique est l'augmentation de la robustesse des dépôts obtenus. Toutefois, celle-ci n'a pas été suivie d'une amélioration de la réflectivité. La limitation de l'efficacité de la couche intermédiaire métallique provenait des énergies de surface élevées des métaux. Le remplacement de ces derniers avec des matériaux organiques de faible énergie de surface a permis d'obtenir des dépôts avec des réflectivités élevées qui étaient plus robustes comparés aux films d'argent et ceux d'argent avec couches intermédiaire métallique ; signe que la densité de nucléation était plus élevée lors de leur formation.

Les images par microscope à transmission (TEM) prises pour des échantillons de dépôt d'argent sur liquide ionique, de même que les dépôts d'argent avec couche intermédiaire métallique et non métallique, montrent que ces derniers sont formés d'îlots. Ce qui est remarquable, est que pour les films issus de l'évaporation de l'argent sur le PEN et sur la membrane, les images TEM montraient la présence de particules en formes d'îlots aplatis en nombre très important, surtout dans les films de réflectivité élevée. Alors que dans le cas des dépôts d'argent sur le liquide ionique ou avec la couche intermédiaire métallique, ce sont les particules de formes colloïdales qui dominent.

Les dépôts d'argent sur liquide ionique avec la couche intermédiaire non métallique sont

les dépôts les plus réfléchissants obtenus jusqu'à maintenant. Néanmoins, leur qualité de surface reste inférieure aux dépôts d'argent sur liquide ionique avec la couche intermédiaire de chrome (cas où la couche de chrome est déposée par une source type E). Ces derniers étaient, en termes de qualité de surface, les meilleurs résultats obtenus. La limitation de la qualité de surface dans le cas de la couche intermédiaire non métallique provient des difficultés rencontrées en évaporant le polyéthylène naphthalate (PEN) avec la source résistive. Par contraste, l'évaporation du pyrène sous vide en utilisant ce même type de source s'est déroulée dans des conditions meilleures que le PEN et a donné un dépôt d'une meilleure qualité de surface. La raison en est que le pyrène est un monomère organique qui sublime sous vide puis se polymérise sur la surface du substrat. Le fait qu'il est formé de petites molécules fait qu'il est plus facilement évaporable que le polymère. Toutefois, la métallisation du pyrène a échoué car ce dernier est hydrophobe. Mais l'expérience avec le pyrène nous montre que pour améliorer la qualité de surface de la couche intermédiaire non métallique, il faudrait utiliser un monomère organique hydrophile qui sublime sous vide à fin de former la couche intermédiaire.

7.3 Durabilité des dépôts

La durabilité du dépôt est un aspect important à prendre en compte pour évaluer la performance d'un miroir astronomique. Dans le cas du présent projet de recherche, elle revêt une importance particulière étant donné que l'accès au miroir pour une éventuelle opération de maintenance est particulièrement difficile. Idéalement, le dépôt devrait durer le temps de l'utilisation du télescope. La durée dans ce cas devrait être de plusieurs années pour espérer rentabiliser un tel projet. Toutefois, il faut se rappeler que le miroir devrait faire face aux éléments de l'environnement lunaire comme les micrométéorites, la poussière et les radiations ionisantes qui peuvent nuire à la qualité du film réfléchissant. Pour cela une procédure de nettoyage à distance qui consiste entre autre à enlever le film pour lancer une nouvelle métallisation du liquide a été proposée à la section 2.6. Donc, le dépôt devrait durer au moins plus longtemps que la période séparant deux nettoyages successifs du miroir qu'on peut raisonnablement estimer à un an au plus.

Il y a deux aspects à prendre en considération pour juger de la durabilité du dépôt. Le premier est relatif à la durée pendant laquelle la perte de la réflectivité du film reste dans des proportions acceptables pour un miroir astronomique. La perte de la réflectivité est causée par la formation d'une couche de ternissure sur l'argent fraîchement déposé. Elle résulte de l'exposition du film à l'humidité et aux composés de soufre atmosphériques qui sont de loin les constituants atmosphériques les plus préjudiciables au film d'argent [67][126]. Comme aucune perte de réflectivité n'a été notée lorsque des films d'argent ont été stockés sous environnement azote [127], on peut raisonnablement avancer que pour le cas d'un miroir

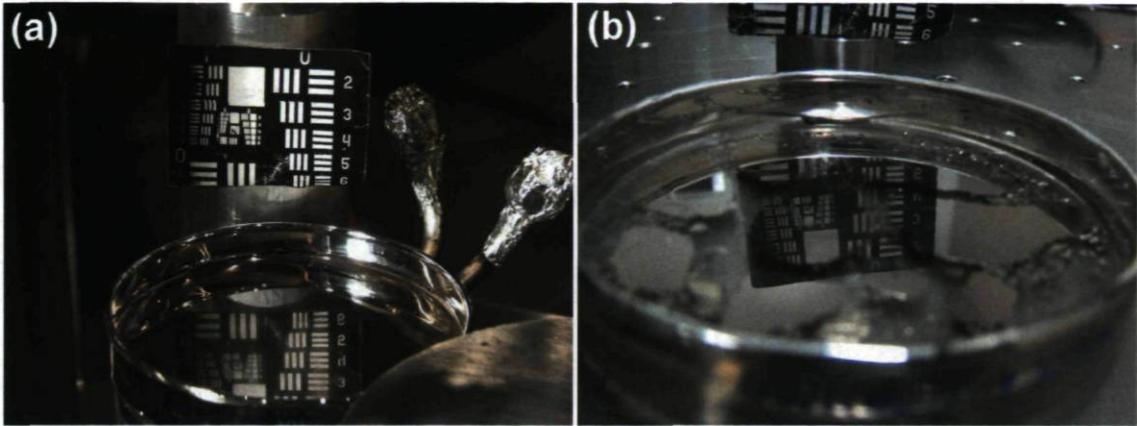


Figure 7.1 – Deux images prises à trois ans d'intervalle d'un film métallique déposé sur le liquide ionique (dépôt de la figure 6.20 (c)). L'image (a) a été prise après quelques heures de la métallisation. L'image (b) quant à elle a été prise trois ans plus tard. On constate que le dépôt, qui flotte toujours sur la surface du liquide, est encore réfléchissant.

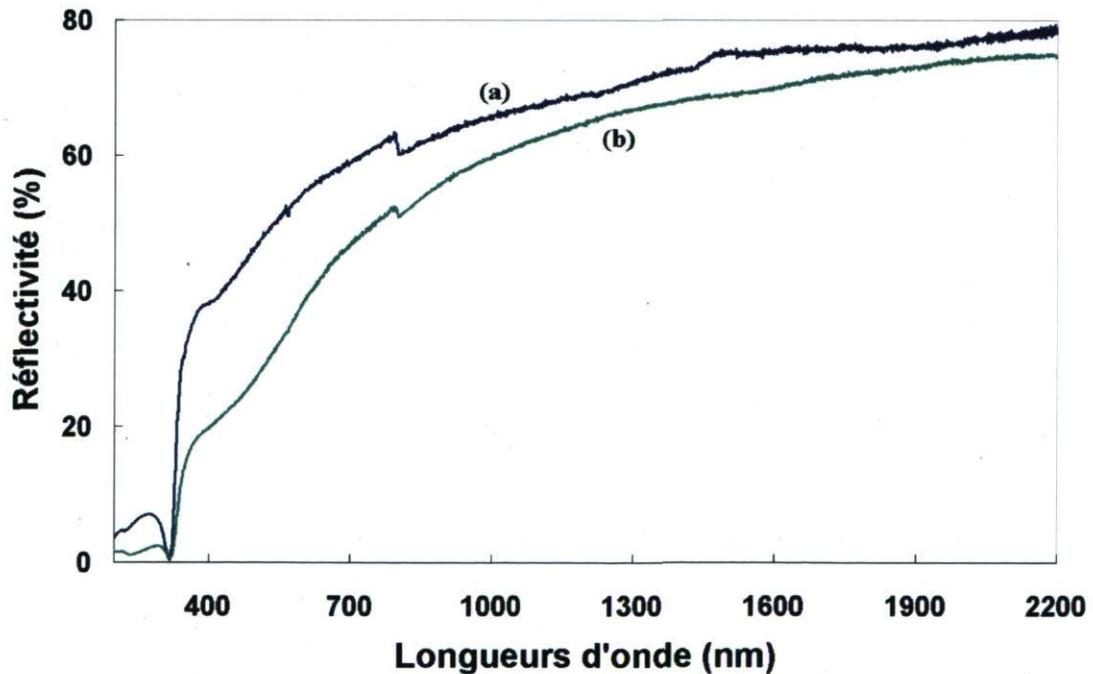


Figure 7.2 – Réflectivité mesurée à trois ans d'intervalle pour un film métallique déposé sur le liquide ionique (dépôt de la figure 6.20 (c)). La courbe (a) donne la réflectivité du dépôt après quelques heures de la métallisation. La courbe (b) donne la réflectivité du dépôt trois ans plus tard.

d'argent maintenu dans l'environnement lunaire, la perte de réflectivité ne devrait pas être significative.

Le deuxième aspect qui influe sur la durabilité du dépôt est lui particulier au substrat liquide et donc concerne spécifiquement un projet de recherche comme le mien. Il s'agit de la période pendant laquelle le film métallique reste stable (flotte) sur la surface du liquide. Durant mon travail de recherche, j'ai noté que la stabilité des dépôts sur la surface du liquide variait selon le liquide utilisé. Ainsi, les dépôts d'aluminium sur l'huile silicone duraient quelques heures seulement. Par contre, les dépôts d'argent sur le liquide polymère hydrophile pouvaient rester stables jusqu'à quatre mois. Pour le cas des dépôts d'argent sur le liquide ionique, la stabilité des films sur la surface ne paraît pas être un problème. Cela est vrai pour les films d'argent déposés directement sur le liquide ionique de même que ceux avec une couche intermédiaire métallique ou non métallique. En effet, malgré que tous ces dépôts aient été stockés dans le laboratoire sans aucune mesure particulière, ils sont restés toujours stables sur la surface du liquide. Alors que pour certains la métallisation avait eu lieu voici plus de trois ans. Pour un dépôt en particulier présenté dans la figure 7.1, le film est toujours réfléchissant (voir les courbes de réflectivité à la figure 7.2).

7.4 Perspectives futures

Lorsque les atomes de la vapeur arrivent au niveau de la surface du substrat lors de la métallisation, deux phénomènes de diffusion se produisent simultanément. Le premier est la diffusion des atomes sur la surface ou diffusion latérale. Ce phénomène a un effet important lors de la formation et la croissance du film car il apporte 10^2 à 10^3 fois plus d'atomes à la formation d'agrégats que l'évaporation directe. D'autre part, le taux de formation d'agrégats stables dépend de l'habileté de l'atome à diffuser et entrer en collision avec d'autres atomes. Ce qui fait que plus la diffusion latérale est importante, plus élevée est la densité de nucléation et donc meilleure est la qualité du dépôt obtenu.

L'autre phénomène de diffusion quant à lui amène les atomes à traverser la surface du liquide pour finir dans le volume. C'est le phénomène de diffusion longitudinale. Il contribue à appauvrir la surface des atomes du métal et par conséquent il diminue le nombre d'agrégats stables et partant la densité de nucléation.

Pour avoir des dépôts de qualité il faut veiller à augmenter la diffusion latérale tout en diminuant la diffusion longitudinale. Une méthode d'évaporation en particulier pourrait assurer cette double tâche. Il s'agit de la méthode dite *Ionized Cluster Beam Deposition* (ICB). Cette méthode, à l'inverse de l'évaporation sous vide qui dépose le métal sous forme d'atomes [12],

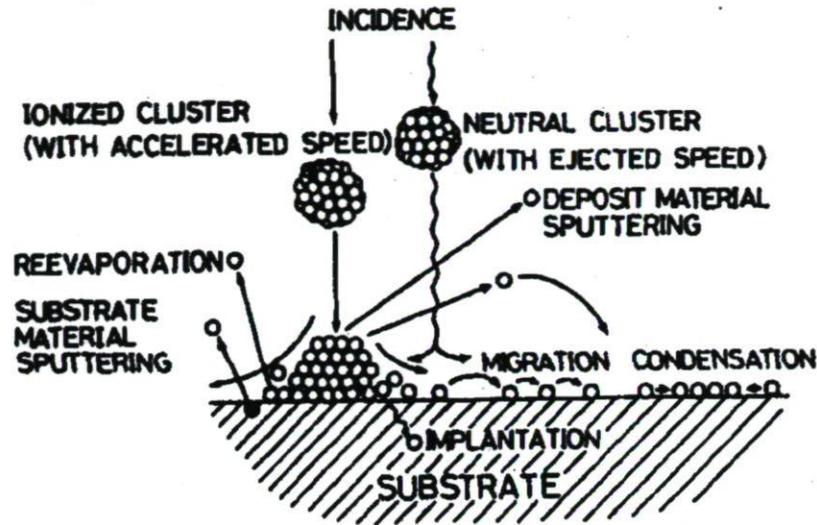


Figure 7.3 – Dépôt de film par ICB.

dépose le métal sous forme de paquets d'atomes ou clusters qui contiennent de 500 à 2000 atomes [128]. Ces paquets d'atomes résistent mieux à la diffusion longitudinale et sont plus stables sur la surface qu'un atome seul.

Les clusters sont ionisés puis accélérés vers le substrat par l'application d'un champ électrique. Ce dernier permet d'influer sur le processus de dépôt par le contrôle de l'énergie cinétique des clusters et donc l'énergie libérée lors de l'impacte sur la surface (voir figure 7.3). Ce paramètre est important dans le phénomène de condensation et de nucléation. De plus, il contrôle la migration des atomes sur la surface du substrat (diffusion latérale).

La température du substrat n'est pas augmentée lors de la déposition par ICB [129]. Les films métalliques obtenus par cette méthode ont une forte adhésion et une bonne conductivité même à de très faibles épaisseurs [130]. Ceci montre que la densité de nucléation est très grande lors des premiers moments de la formation du dépôt.

Vue ces caractéristiques intéressantes, l'ICB pourrait être un choix judicieux comme méthode alternative de dépôt à l'évaporation par source résistive. Il sera intéressant d'étudier l'influence de la taille des clusters et leurs énergies sur le phénomène de diffusion longitudinale et latérale.

Bibliographie

- [1] E.F. BORRA : The liquid-mirror telescope as a viable astronomical tool. *Royal Astronomical Society of Canada, Journal*, 76:245–256, 1982.
- [2] G. TREMBLAY : *Étude des propriétés optiques et mécaniques d'un miroir liquide de 3,7 M de diamètre*. Thèse de doctorat, Université Laval, Québec, 1999.
- [3] L. GIRARD et E.F. BORRA : Optical tests of a 2.5-m-diameter liquid mirror : behavior under external perturbations and scattered-light measurements. *Appl. Opt.*, 36(25):6278, 1997.
- [4] H. YOCKELL-LELIÈVRE, E.F. BORRA, A.M. RITCEY et L.V. da SILVA : Optical tests of nanoengineered liquid mirrors. *Appl. Opt.*, 42:1882–1887, 2003.
- [5] P. HICKSON : Science Case for a Lunar Liquid-Mirror Telescope. *Communication privée*, pages 1–32, 2008.
- [6] R. ANGEL, D. EISENSTEIN, S. SIVANANDAM, S.P. WORDEN, J. BURGE, E.F. BORRA, C. GOSSELIN, O. SEDDIKI, P. HICKSON, K.B. MA *et al.* : A deep-field infrared observatory near the lunar pole. *In Proceedings of the Seventh International Conference on the Exploration and Utilization of the Moon*, 2005.
- [7] K.H. BEHRNDT : Preparation of Thin Films. *In Thin films : papers presented at a seminar of the American Society for Metals, October 19 and 20, 1963*, page 1. American Society for Metals, 1964.
- [8] R.R. WILLEY : *Practical design and production of optical thin films*. CRC, 2002.
- [9] R. GLANG et L.I. MAISSEL : *Handbook of thin film technology*. McGraw-Hill New York, 1970.
- [10] P. MACQUART, J. CORNO et C. MAHÉ : Fabrication de couches minces par évaporation sous vide avec un laser pulsé. *J. Optics*, 21(3):107, 1990.
- [11] O.S. HEAVENS : *Optical properties of thin solid films*. Dover Publications, 1991.
- [12] D.M. MATTOX : *Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing : film formation, adhesion, surface preparation and contamination control*. William Andrew Publishing, 1998.

-
- [13] D.F. LESTER, H.W. YORKE et J.C. MATHER : Does the lunar surface still offer value as a site for astronomical observatories ? *Space Policy*, 20(2):99–107, 2004.
- [14] J.R.P. ANGEL : Buyer's guide to telescopes at the best sites : Dome A, L 2, and Shackleton Rim. *In Proceedings of SPIE*, volume 5487, pages 1–12, 2004.
- [15] S. JOHNSON, J. BURNS, K. CHUA, N. DURIC, W. GERSTLE et G.J. TAYLOR : Lunar astronomical observatories- Design studies. *Journal of Aerospace Engineering*, 3(4):211–222, 1990.
- [16] J.D. BURKE : Merits of a lunar polar base location. *Lunar Bases and Space Activities of the 21st Century*, 1985.
- [17] G. HEIKEN, D. VANIMAN et B.M. FRENCH : *Lunar sourcebook : A user's guide to the Moon*. Cambridge Univ Pr, 1991.
- [18] J.L. MARGOT, D.B. CAMPBELL, R.F. JURGENS et M.A. SLADE : Topography of the Lunar Poles from Radar Interferometry : A Survey of Cold Trap Locations. *Science*, 284(5420):1658, 1999.
- [19] W. HUNTRESS, D. STETSON, R. FARQUHAR, J. ZIMMERMAN, B. CLARK, W. O'NEIL, R. BOURKE et B. FOING : The next steps in exploring deep space-A cosmic study by the IAA. *Acta Astronautica*, 58(6-7):304–377, 2006.
- [20] H. ARAKI, S. TAZAWA, H. NODA, T. TSUBOKAWA, N. KAWANO et S. SASAKI : Observation of the lunar topography by the laser altimeter LALT on board Japanese lunar explorer SELENE. *Advances in Space Research*, 42(2):317–322, 2008.
- [21] N. BHANDARI : Chandrayaan-1 : Science goals. *Journal of Earth System Science*, 114(6):701–709, 2005.
- [22] M. HARWIT : Infrared astronomy from the moon. *Advances in Space Research*, 14(6):69–76, 1994.
- [23] M. ABBAS, D. TANKOSIC, P.D. CRAVEN, J.F. SPANN, A. LECLAIR et E.A. WEST : Lunar dust charging by photoelectric emissions. *Planetary and Space Science*, 55(7-8):953–965, 2007.
- [24] T.J. STUBBS, R.R. VONDRAK et W.M. FARRELL : Impact of dust on lunar exploration. *In Workshop on Dust in Planetary Systems (ESA SP-643). 26-30 September 2005, Kauai, Hawaii. Publication manager : A. Wilson, p. 239, 2007.*
- [25] P.S. GREENBERG : Sensor Development for the Detection and Characterization of Lunar Dust. *In Space Resources Roundtable VII : LEAG Conference on Lunar Exploration, Proceedings of the conference held October 25-28, 2005, in League City, Texas. LPI Contribution*, 2005.
- [26] J.S. PARK, Y. LIU, K.D. KIHM et L.A. TAYLOR : Micro-Morphology and Toxicological Effects of Lunar Dust. *In 37th Annual Lunar and Planetary Science Conference, March 13-17, 2006, League City, Texas, abstract*, 2006.
-

-
- [27] M.C. STORRIE-LOMBARDI, R.B. HOOVER, M. ABBAS, G. JERMAN, J. COSTON et M. FISK : Probabilistic classification of elemental abundance distributions in Nakhla and Apollo 17 lunar dust samples. *In Proceedings of SPIE*, volume 6309, page 630906, 2006.
- [28] J.S. HALEKAS, G.T. DELORY, T.J. STUBBS, W.M. FARRELL, R.R. VONDRAK et M.R. COLLIER : Lunar electric fields and dust : implications for in situ resource utilization. *In Space Resources Roundtable VIII : Program and Abstracts(LPI Contribution No. 1332)*, volume 1332, pages 27–28, 2007.
- [29] R. ANGEL, D. EISENSTEIN, S. SIVANANDAM, S.P. WORDEN, J. BURGE, E. BORRA, C. GOSSELIN, O. SEDDIKI, P. HICKSON, K.B. MA *et al.* : A Lunar Liquid Mirror Telescope (LLMT) for deep-field infrared observations near the lunar pole. *In Proceedings of SPIE*, volume 6265, page 62651U. SPIE, 2006.
- [30] T.J. STUBBS, R.R. VONDRAK et W.M. FARRELL : A dynamic fountain model for lunar dust. *Advances in Space Research*, 37(1):59–66, 2006.
- [31] J.A.M. McDONNELL : Lunar surface grain motion-Electrostatic charging, supercharging/electret effects/and mechanical bonding. *In Space research XIX*, pages 455–458, 1979.
- [32] M. ABBAS : Lunar Dust Charging by Photoelectric Emissions : Levitation, Adhesion & Transportation. *Communication privée*, 2006.
- [33] J.E. MCCOY : Photometric studies of light scattering above the lunar terminator from Apollo solar corona photography. *In :Lunar Science Conference, 7th, Houston, Tex., March 15-19, 1976, Proceedings*, volume 1, 1976.
- [34] R. ANGEL, S.P. WORDEN, E.F. BORRA, D.J. EISENSTEIN, B. FOING, P. HICKSON, J.L. JOSSET, K.B. MA, O. SEDDIKI, S. SIVANANDAM *et al.* : A cryogenic liquid-mirror telescope on the Moon to study the early universe. *The Astrophysical Journal*, 680:1582Y1594, 2008.
- [35] T.L. WILSON et K.B. WILSON : Regolith Sintering : A Solution to Lunar Dust Mitigation ? *In 36th Annual Lunar and Planetary Science Conference, March 14-18, 2005, in League City, Texas, abstract*, 2005.
- [36] L.A. TAYLOR et T.T. MEEK : Microwave Sintering of Lunar Soil : Properties, Theory, and Practice. *Journal of Aerospace Engineering*, 18:188, 2005.
- [37] E. GRÜN, H.A. ZOOK, H. FECHTIG et R.H. GIESE : Collisional balance of the meteoritic complex. *Icarus*, 62(2):244–272, 1985.
- [38] C.A. GURTNER et G.W. GREW : Meteoroid Hazard near Moon. *Science*, 161(3840): 462–464, 1968.
- [39] H.A. ZOOK : The state of meteoritic material on the moon. *In : Lunar Science Conference, 6th, Houston, Tex., March 17-21, 1975, Proceedings*, volume 2, 1975.
-

-
- [40] H. FECHTIG, J.B. HARTUNG, K. NAGEL, G. NEUKUM et D. STORZER : Lunar microcrater studies, derived meteoroid fluxes, and comparison with satellite-borne experiments. *In : Lunar Science Conference, 5th, Houston, Tex., March 18-22, 1974, Proceedings*, volume 3, 1974.
- [41] J.A.M. MCDONNELL : The role of accretionary particles on lunar exposure and ageing processes-Lunar dust slows lunar clocks. *In COSPAR, Plenary Meeting*, 1977.
- [42] V. VANZANI, F. MARZARI et E. DOTTO : Micrometeoroid impacts on the lunar surface. *In Conference Paper, 28th Annual Lunar and Planetary Science Conference*, p. 481., 1997.
- [43] F. HÖRZ, M.J. CINTALA, R.P. BERNHARD et T.H. SEE : Cratering and Penetration Experiments in Teflon Targets at Velocities from 1 to 7 km/s. *International Journal of Impact Engineering*, 17(1-3):419–430, 1995.
- [44] R.M. WALKER : Interaction of Energetic Nuclear Particles in Space with the Lunar Surface. *Annual Reviews in Earth and Planetary Sciences*, 3(1):99–128, 1975.
- [45] R.C. REEDY, J.R. ARNOLD et D. LAL : Cosmic-Ray Record in Solar System Matter. *Annual Reviews in Nuclear and Particle Science*, 33(1):505–538, 1983.
- [46] J.H. ADAMS J.R. et M.M. SHAPIRO : Irradiation of the moon by galactic cosmic rays and other particles. *IN : Lunar bases and space activities of the 21st century (A86-30113 13-14). Houston, TX, Lunar and Planetary Institute, 1985, p. 315-327.*, 1985.
- [47] E.F. SMITH, F.J. RUTTEN, I.J. VILLAR-GARCIA, D. BRIGGS et P. LICENCE : Ionic liquids in vacuo : analysis of liquid surfaces using ultra-high-vacuum techniques. *Langmuir*, 22(22):9386–92, 2006.
- [48] E.F. SMITH, I.J.V. GARCIA, D. BRIGGS et P. LICENCE : Ionic liquids in vacuo ; solution-phase X-ray photoelectron spectroscopy. *Chemical Communications*, 2005(45):5633–5635, 2005.
- [49] J.M. GOTTFRIED, F. MAIER, J. ROSSA, D. GERHARD, P.S. SCHULZ, P. WASERSCHIED et H.P. STEINRÜCK : Surface Studies on the Ionic Liquid 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Ethylsulfate Using X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 220(10):1439–1453, 2006.
- [50] R. E. HONIG : Vapor pressure data for the solid and liquid elements. *RCA Review*, 23:567, 1962.
- [51] E. M. MCCASH : *Surface Chemistry*. Oxford University Press, USA, 2001.
- [52] H.L. CASWELL : Analysis of the Residual Gases in Several Types of High-Vacuum Evaporators. *IBM Journal of Research and Development*, 4(2):130, 1960.
- [53] H. L. CASWELL : Effect of residual gases on superconducting characteristics of thin films. *journal of applied physics*, 32(1):105, 1961.
-

-
- [54] H.L. CASWELL : Effect of Residual Gases on the Properties of Indium Films. *Journal of Applied Physics*, 32:2641, 1961.
- [55] K.H. BEHRNDT : Investigation of the Coercive Forces of Ni, Fe, and Ni [Single Bond] Fe Films during Evaporation. *Journal of Applied Physics*, 33:193, 1962.
- [56] R.F. ADAMSKY, K.H. BEHRNDT et W.T. BROGAN : Effect of Oxygen on the Formation of Germanium Films. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 6:542, 1969.
- [57] M. OHRING : *The materials science of thin films : deposition and structure*. Academic Press, 2002.
- [58] S. DUSHMAN : *Scientific foundations of vacuum technique*. New York, 1962.
- [59] K.H. BEHRNDT : Angle-of-Incidence and Stress Effects on Rotating and Stationary Substrates. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 2:63, 1965.
- [60] J.A. DOBROWOLSKI, M. RANGER et R.L. WILKINSON : Measurements of angular evaporation characteristics of sources. *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films*, 1:1403, 1983.
- [61] L. HOLLAND et W. STECKELMACHER : The distribution of thin films condensed on surfaces by the vacuum evaporation method. *Vacuum*, 2(4):346–364, 1952.
- [62] B.W. TAO, X.W. DENG, Y. ZHANG et Y.R. LI : Thickness uniformity of large-area double-sided thin films simultaneously deposited with biaxial substrate rotation. *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films*, 22:1134, 2004.
- [63] K.H. BEHRNDT et D.W. DOUGHTY : Fabrication of Multilayer Dielectric Films. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 3:264, 1966.
- [64] K.H. BEHRNDT : Thickness Distribution and Step Coverage in a New Planetary Substrate Holder Geometry. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 9:995, 1972.
- [65] J.V. RAMSAY, R.P. NETTERFIELD et E.G.V. MUGRIDGE : Large-Area, Uniform, Evaporated Thin Films. *Vacuum*, 24(8):337–340, 1974.
- [66] F.E. CHRISTENSEN, W.W. CRAIG, D.L. WINDT, M.A. JIMENEZ-GARATE, C.J. HAILLEY, F.A. HARRISON, P.H. MAO, J.M. CHAKAN, E. ZIEGLER et V. HONKIMAKI : Measured reflectance of graded multilayer mirrors designed for astronomical hard X-ray telescopes. *Nuclear Inst. and Methods in Physics Research, A*, 451(3):572–581, 2000.
- [67] M. BOCCAS, T. VUCINA et C. ARAYA : Protected -silver coatings for the 8m gemini telescope mirrors. *Thin solid films*, 502:275, 2005.
- [68] L. HOLLAND : *Vacuum deposition of thin films*. London, 1970.
- [69] R. V. STUART : *Vacuum Technology, Thin Films & Sputtering*. Academic Press, 1983.
- [70] O.S. HEAVENS : The Contamination in Evaporated Films by the Material of the Source. *Proceedings of the Physical Society. Section B*, 65:788–793, 1952.
-

-
- [71] K.H. BEHRNDT : Influence of the deposition conditions on growth and structure of evaporated films. *Vacuum*, 13(9):337–347, 1963.
- [72] C. A. NEUGEBAUER : *Structural Disorder Phenomena in Thin Metal Films*, volume 2, page 1. 1964.
- [73] G.M. POUND, M.T. SIMNAD et L. YANG : Heterogeneous Nucleation of Crystals from Vapor. *Journal of Chemical Physics*, 22:1215–1219, 1954.
- [74] G. EHRLICH : Molecular processes at the gas-solid interface. In C. A. NEUGEBAUER et J. B. NEWKIRK, éditeurs : *Structure and properties of thin films*, page 423, 1959.
- [75] A. W. ADAMSON : *Physical chemistry of surfaces*. New York, 1997.
- [76] G.W. SEARS et J.W. CAHN : Interaction of Condensable Gases with Cold Surfaces. *The Journal of Chemical Physics*, 33:494, 1960.
- [77] D.M. MATTOX : Thin-Film Metallization of Oxides in Microelectronics. *Thin Solid Films*, 18(3):173–186, 1973.
- [78] P. BENJAMIN et C. WEAVER : Adhesion of metal films to glass. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, pages 177–183, 1960.
- [79] C. A. BISHOP, R. P. HOWSON et M. I. RIDGE : Factors influencing the nucleation of silver on plastic substrates. *Thin Solid Films*, 72:341, 1980.
- [80] D.R. JUNG, A.W. CZANDERNA et G.C. HERDT : Interactions and penetration at metal/self-assembled organic monolayer interfaces. *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films*, 14:1779, 1996.
- [81] B. WANG, W. EBERHARDT et H. KUCK : Influence of argon plasma pretreatment on properties of liquid crystal polymer. *Journal of Materials Science*, 40(13):3535–3538, 2005.
- [82] B. WANG, W. EBERHARDT et H. KUCK : Adhesion of PVD layers on liquid crystal polymer pretreated by oxygen-containing plasma. *Vacuum*, 79(3-4):129–133, 2005.
- [83] H. LEVINSTEIN : The growth and structure of thin metallic films. *Journal of Applied Physics*, 20:306, 1949.
- [84] D. W. PASHLEY : *The Growth and Structure of Thin Films*, chapitre 3, page 59. 1963.
- [85] D. R. LIDE, éditeur. *CRC Handbook of Chemistry and physics*. 86 édition, 2005-2006.
- [86] J. FRENKEL : *Kinetic theory of liquids*. The Clarendon Press, 1946.
- [87] K. KONSTADINIDIS, P. ZHANG, R.L. OPILA et D.L. ALLARA : An in-situ X-ray photoelectron study of the interaction between vapor-deposited Ti atoms and functional groups at the surfaces of self-assembled monolayers. *Surface science*, 338(1-3):300–312, 1995.
-

-
- [88] M.J. GOLDBERG, J.G. CLABES et C.A. KOVAC : Metal-polymer chemistry. II. Chromium-polyimide interface reactions and related organometallic chemistry. *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films*, 6:991, 1988.
- [89] P. WASSERSCHIED et W. KEIM : Ionic Liquids-New " Solutions" for Transition Metal Catalysis. *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, 39(21):3772, 2000.
- [90] K.R. SEDDON, A. STARK, M.J. TORRES *et al.* : Influence of chloride, water, and organic solvents on the physical properties of ionic liquids. *Pure Appl. Chem*, 72(12): 2275-2287, 2000.
- [91] R. SHELDON : Catalytic reactions in ionic liquids. *Chemical Communications*, 2001(23):2399-2407, 2001.
- [92] J.S. WILKES : A short history of ionic liquids—from molten salts to neoteric solvents. *Green Chemistry*, 4(2):73-80, 2002.
- [93] John S. WILKES : *Ionic Liquids in Synthesis*. Wiley-Vch, Germany, 2002.
- [94] G. MOUTIERS et I. BILLARD : Les liquides ioniques : des solvants pour l'industrie. *Techniques de l'ingénieur*, 2005.
- [95] J.D. HOLBREY et K.R. SEDDON : Ionic liquids. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 1(4):223-236, 1999.
- [96] James D. MARTIN : Structure-property relationships in ionic liquids. In D. ROGERS et K.R. SEDDON, éditeurs : *Ionic Liquids Industrial Applications to Green Chemistry*, page 413. American Chemical Society, 2002.
- [97] C.M. GORDON, J.D. HOLBREY, A.R. KENNEDY et K.R. SEDDON : Ionic liquid crystals : hexafluorophosphate salts. *Journal of Materials Chemistry*, 8(12):2627-2636, 1998.
- [98] M.J. EARLE et K.R. SEDDON : Ionic liquids : Green solvents for the future. In D. ROGERS et K.R. SEDDON, éditeurs : *Ionic Liquids Industrial Applications to Green Chemistry*, page 10. American Chemical Society, 2002.
- [99] G. FITZWATER, W. GEISSLER, R. MOULTON, N.V. PLECHKOVA, A. ROBERTSON, K.R. SEDDON, J. SWINDALL et K.W. JOO : Ionic Liquids : Sources of Innovation. *Q002, QUILL, Belfast*, 2005.
- [100] S. RIVERA-RUBERO et S. BALDELLI : Influence of water on the surface of hydrophilic and hydrophobic room-temperature ionic liquids. *J. Am. Chem. Soc.*, 126(38):11788-11789, 2004.
- [101] K.R. SEDDON, A. STARK et M.J. TORRES : Viscosity and density of 1-alkyl-3-methylimidazolium ionic liquids. In *ACS Symposium Series*, volume 819, pages 34-49. Washington, DC ; American Chemical Society ; 1999, 2002.
- [102] J.D. HOLBREY et K.R. SEDDON : The phase behaviour of 1-alkyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborates ; ionic liquids and ionic liquid crystals. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 1999(13):2133-2140, 1999.
-

-
- [103] M.A.M. NOEL, P.C. TRULOVE et R.A. OSTERYOUNG : Removal of protons from ambient-temperature chloroaluminate ionic liquids. *Anal. Chem.*, 63:2892, 1991.
- [104] J. A. ALONSO et N. H. MARCH : Surface energy of metals at the melting temperature related to bulk liquid structure. *Surface Science*, 160:509–516, 1985.
- [105] DH JAECKS et R. DU BOIS : Stefan-Boltzmann and radiation distribution laws in the laboratory. *American Journal of Physics*, 40:1179, 1972.
- [106] R.D. ALLEN, L.F. GLASIER JR et P.L. JORDAN : Spectral Emissivity, Total Emissivity, and Thermal Conductivity of Molybdenum, Tantalum, and Tungsten above 2300° K. *Journal of Applied Physics*, 31:1382, 1960.
- [107] K.J. Lesker COMPANY : Vacuum technology products. *catalog K.J. Lesker Company 8em édition*, 2006.
- [108] K. N. TU : Surface and interfacial energies of cosi_2 and si films : implications regarding formation of three-dimensional silicon-silicide structures. *IBM J. Res. Dev.*, 34(6):868–874, 1990.
- [109] X. WANG, J. ZUO, P. KEIL et G. GRUNDMEIER : Comparing the growth of PVD silver nanoparticles on ultra thin fluorocarbon plasma polymer films and self-assembled fluoroalkyl silane monolayers. *Nanotechnology*, 18(26):265303–265303, 2007.
- [110] M. MAQBOOL et T. KHAN : Surface Characterization and Grain Size Calculation of Silver Films Deposited by Thermal Evaporation. *Surface Review and Letters (SRL)*, 12(05):759–766, 2005.
- [111] D. BHARATHI MOHAN, K. SREEJITH et C.S. SUNANDANA : Surface plasmon-exciton transition in ultra-thin silver and silver iodide films. *Applied Physics B : Lasers and Optics*, 89(1):59–63, 2007.
- [112] B.D. CULLITY et S.R. STOCK : *Elements of X-ray Diffraction*. Prentice-Hall, NJ, 2001.
- [113] Z. LI et H. MENG, éditeurs. *Organic Light-Emitting Materials and Devices (Optical Science and Engineering)*. CRC, 2006.
- [114] Y. JIANG, X. WAN, F. GUO, H. XIE, P. LIU et J. LI : A new polymer thin film with electrical bistable states. *Physica Status Solidi(a)*, 202(9):1804–1807, 2005.
- [115] Y. ZHANG, S. MUKOYAMA, K. MORI, D. SHEN, S. YAN, Y. OZAKI et I. TAKAHASHI : Crystal orientation in poly (ethylene 2, 6-naphthalate) ultrathin films revealed by reflection-absorption infrared spectroscopy and grazing incidence X-ray diffraction. *Surface Science*, 600(7):1559–1564, 2006.
- [116] H. PORT : Excited state dynamics in UHV-deposited films of pyrene. *Journal of Luminescence*, 45:260–262, 1990.
- [117] A. KUMAR, H.A. BIEBUYCK et G.M. WHITESIDES : Patterning self-assembled monolayers : applications in materials science. *Langmuir*, 10(5):1498–1511, 1994.
-

-
- [118] R.G. NUZZO, B.R. ZEGARSKI et L.H. DUBOIS : Fundamental studies of the chemisorption of organosulfur compounds on Au (111). Implications for molecular self-assembly on gold surfaces. *J. Am. Chem. Soc.*, 109(3), 1987.
- [119] R.G. NUZZO, L.H. DUBOIS et D.L. ALLARA : Fundamental studies of microscopic wetting on organic surfaces. I : formation and structural characterization of a self-consistent series of polyfunctional organic monolayers. *Journal of the American Chemical Society*, 112(2):558–569, 1990.
- [120] M.D. PORTER, T.B. BRIGHT, D.L. ALLARA et C.E.D. CHIDSEY : Spontaneously organized molecular assemblies. 4. Structural characterization of n-alkyl thiol monolayers on gold by optical ellipsometry, infrared spectroscopy, and electrochemistry. *Journal of the American Chemical Society*, 109(12):3559–3568, 1987.
- [121] A. HOOPER, G.L. FISHER, K. KONSTADINIDIS, D. JUNG, H. NGUYEN, R. OPILA, R.W. COLLINS, N. WINOGRAD et D.L. ALLARA : Chemical effects of methyl and methyl ester groups on the nucleation and growth of vapor-deposited aluminum films. *J. Am. Chem. Soc.*, 121(35):8052–8064, 1999.
- [122] D.R. JUNG et A.W. CZANDERNA : X-ray photoelectron spectroscopy of Cr COOCH₃ interfaces on self-assembled monolayers of 16-mercaptohexadecanoate. *Applied Surface Science*, 99(2):161–168, 1996.
- [123] G.L. FISHER, A.E. HOOPER, R.L. OPILA, D.L. ALLARA et N. WINOGRAD : The Interaction of Vapor-Deposited Al Atoms with CO₂H Groups at the Surface of a Self-Assembled Alkanethiolate Monolayer on Gold†. *J. Phys. Chem. B*, 104(14):3267–3273, 2000.
- [124] G.L. FISHER, A.V. WALKER, A.E. HOOPER, T.B. TIGHE, K.B. BAHNCK, H.T. SKRIBA, M.D. REINARD, B.C. HAYNIE, R.L. OPILA, N. WINOGRAD *et al.* : Bond insertion, complexation, and penetration pathways of vapor-deposited aluminum atoms with HO- and CH₃O-terminated organic monolayers. *J. Am. Chem. Soc.*, 124(19): 5528–5541, 2002.
- [125] A.V. WALKER, T.B. TIGHE, O.M. CABARCOS, M.D. REINARD, B.C. HAYNIE, S. UPPILI, N. WINOGRAD et D.L. ALLARA : The dynamics of noble metal atom penetration through methoxy-terminated alkanethiolate monolayers. *J. Am. Chem. Soc.*, 126(12):3954–3963, 2004.
- [126] D.Y. SONG, R.W. SPRAGUE, H.A. MACLEOD et M.R. JACOBSON : Progress in the development of a durable silver-based high-reflectance coating for astronomical telescopes. *Applied Optics*, 24(8):1164–1170, 1985.
- [127] D.K. BURGE, H.E. BENNETT et E.J. ASHLEY : Effect of atmospheric exposure on the infrared reflectance of silvered mirrors with and without protective coatings. *Applied Optics*, 12(1):42–47, 1973.
- [128] T. TAKAGI : *Ionized-cluster beam deposition and epitaxy*. William Andrew Publishing, 1988.
-

- [129] G. D. SCOTT, E. A. ALLEN et F. VEAS : Light scattering from aggregated silver and gold films. *J. Opt. Soc. Am.*, 64:1190, 1974.
- [130] V. V. TRUONG et G. D. SCOTT : Light scattering from aggregated noble-metal films. *J. Opt. Soc. Am.*, 68:189, 1978.
-