

UNIVERSITE CATHOLIQUE DE LOUVAIN

Faculté des Sciences



Institut de la Matière Condensée et des Nanosciences (IMCN)
Nanoscopic Physics – NAPS

Thèse présentée pour obtenir le diplôme de docteur en Sciences

Abdessitir DERAOU

Elaboration et Caractérisation Optique de Microstructures à Multicouches d’Inspiration Biologique

Composition du jury :

Professeur Pierre Defrance, UCL (Belgique)
Professeur Alain Cornet, UCL (Belgique)
Professeur Laurent Francis, UCL (Belgique)
Professeur Jean-Pierre Raskin, UCL (Belgique)
Professeur Laurent Dreesen, ULg (Belgique)
Professeur El Mostafa Oualim, Hassan 1^{er} (Maroc)
Professeur Bernad Piraux, UCL (Belgique)

Remerciements

Plus qu'une thèse, ce manuscrit représente le point final de mon cursus universitaire. Et cette page fut certainement la plus difficile à écrire à cause de la peur d'oublier quelqu'un qui aurait par un moyen ou par un autre contribué à cet aboutissement. C'est pourquoi je commencerai en remerciant toutes les personnes qui ont eu le bonheur (ou le malheur !) de croiser ma route. Peut être que sans le savoir, d'un seul regard, d'un seul mot, ils ont changé ma vie, alors pour tout ça MERCI.

En tout premier lieu, Merci aux Professeurs Pierre Defrance et Alain Cornet de m'avoir accueilli dans leur laboratoire, et d'avoir supervisé mes travaux de recherche avec beaucoup de volonté et de compétence. Leurs encouragements et leurs conseils ininterrompus ont été d'une grande importance pour l'aboutissement de cette thèse. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma plus profonde gratitude. Merci à mes encadrants Laurent Francis et Jean-Pierre Raskin d'avoir pu me supporter pendant les années de thèse passées en leur compagnie. Ils ont toujours été là pour répondre à mes questions et me remettre dans le "droit chemin" quand je le quittais... J'espère que la relation établie au travers de mes travaux restera durable car je crois que l'avenir de la recherche est la transversalité.

Je remercie le Professeur Bernard Piraux d'avoir accepté de présider la commission d'examen de cette thèse. Je remercie tous les membres de jury pour toutes les discussions que nous avons eu et leurs remarques constructives qui ont, je l'espère, permis d'améliorer la qualité de cette thèse. Je les remercie de même pour le temps qu'ils m'ont consacré dans leur emploi du temps que je sais chargé.

Un spécial remerciement au Professeur El Mostafa Oualim, pour la gentillesse et la patience qu'il a manifestées à mon égard, pour ses conseils avisés et ses encouragements qui ont été déterminants dans l'accomplissement de ce travail et aussi pour m'avoir fait l'honneur de participer au Jury de soutenance.

J'ai également une pensée amicale pour le Professeur Jean-Pol Vigneron qui nous a quittés, dont je garderai l'exemple ainsi que le souvenir de nos discussions

Ensuite, je voudrais surtout remercier mes parents, qui m'ont toujours encouragé à faire ce qui me plaisait et m'ont toujours soutenu quoi qu'il advienne. Sans eux tout cela n'aurait pas été possible et ils méritent autant que moi, si ce n'est plus.

Un grand MERCI à mon épouse qui a toujours été mon plus fidèle soutien, je souhaite la remercier pour sa participation très active à toutes les étapes de ces travaux, pour sa patience et ses sacrifices. Aussi toute ma famille et mes proches, notamment mes frères, ma sœur, mes tantes, mes cousins et cousines, ma belle famille...J'ai une famille formidable et je les en remercie ! .

Il m'est impossible d'oublier de dire un grand merci à Daniel, à Nicole, à mes collègues les assistants, aux professeurs, à mes étudiants, aux thésards et aux postdocs de notre institut IMCN,...à mon ordinateur qui mérite de partir à la retraite, et à ..., puis à ... zut, il y en a vraiment trop !

Alors merci à toi *lecteur*, tout simplement !

A ma petite Rayhana

Table des matières

Introduction	9
Chapitre 1	13
Définition et caractérisation des structures	13
1.1 Cristaux photoniques : généralisation des phénomènes colorés d'origine physique	13
1.1.1 Apparition d'une bande interdite photonique.....	14
1.1.2 Paramétrisation effective des multicouches	15
1.1.2.1 Les équations de Maxwell pour les milieux stratifiés	15
1.1.2.2 Détermination de la longueur d'onde dominante en réflexion d'un multicouche	19
1.1.2.3 Détermination des indices de réfraction moyens d'un multicouche	24
1.2. Caractérisation des surfaces	24
1.2.1 Analyse d'une surface	25
1.2.1.1 Défauts d'ordre 1	25
1.2.1.2 Défauts d'ordre 2	25
1.2.1.3.. Défauts d'ordre 3	25
1.2.1.4. Défauts d'ordre 4.....	26
1.2.2. Paramètres caractéristiques des états de surface	26
1.2.2.1. Paramètres liés aux motifs du profil.....	26
1.2.2.2. Paramètres liés à la ligne moyenne	27
1.2.3. Techniques de caractérisation de surface	28
1.2.3.1. Ellipsométrie spectroscopique.....	28
1.2.3.1.1. Equation fondamentale.....	28
1.2.3.1.2. Avantages et inconvénients de l'ellipsométrie spectroscopique	30
1.2.3.1.3 Applications.....	31
1.2.3.2. Interférométrie en lumière blanche	31
1.2.3.3. Microscopie stéréoscopique	33
1.2.3.3.1 Introduction	33
1.2.3.3.2. Principe de la vision stéréoscopique	34
1.2.3.3.3. Microscope stéréoscopique	35
1.2.3.3.4. Avantages et inconvénients du microscope stéréoscopique	36
1.2.3.3. Dispositif BRDF	36

1.2.3.3.1 Imagerie par diffusométrie	38
1.2.3.3.2 Imagerie diffusomètre à miroir ellipsoïdal	40
1.2.3.3.3 Mesure de la diffusion	43
1.3. Conclusion.....	44
Chapitre 2	45
Procédés de fabrications des structures bioinspirées.....	45
2.1 Réalisation du multicouche	46
2.2 Surfaces structurées par usinage mécanique	48
2.3 Structures pyramidales réalisées par la technique de microfabrication	49
2.3.1 Choix du substrat.....	50
2.3.2 Oxydation du silicium	50
2.3.3 Photolithographie	50
2.3.3.1 Insolation de la résine.....	51
2.3.3.2 Le masque et son alignement	52
2.3.4 Gravure	53
2.3.4.1 Gravure humide du dioxyde de silicium thermique.....	55
2.3.4.2 Gravure TMAH (hydroxyde de tétra-méthyle ammonium)	55
2.3.5 Conclusion.....	57
2.4 Structures de forme hémisphérique.....	58
2.4.1 Dépôt LPCVD de nitrure de silicium	60
2.4.2 Gravure humide du silicium.....	61
2.4.3 Gravure du nitrure de silicium.....	62
2.4.4 Conclusion.....	63
2.5 Surfaces cylindriques	64
2.5.1 Introduction	64
2.5.2 Fabrication des structures cylindriques	65
2.6 Conclusion.....	67
Chapitre 3	69
Analyse et résultats : Modélisation, simulation et mesures.....	69
3.1 Surfaces structurées par usinage mécanique	69
3.1.1 Modélisation et résultats de simulation.....	69
3.1.2 Mesures expérimentales	74
3.1.3 Conclusion.....	80
3.2 Structures pyramidales réalisées par la technique de microfabrication	81
3.2.1 Modélisation et résultats de simulation.....	81
3.2.2 Mesures	84
3.2.3 Conclusion.....	90

3.3 Structures de forme hémisphérique	90
3.3.1 Modélisation et résultats de simulation	90
3.3.2 Mesures	94
3.3.3 Conclusion.....	99
3.4 Structures cylindriques	99
3.4.1 Modélisation et simulation	101
3.4.1.1 Paramètre d'échelle $100 < x < 5000$	102
3.4.1.2 Paramètre d'échelle $10 < x < 100$	104
3.4.1.3 Paramètre d'échelle $1 < x < 10$	105
3.4.1.4 Paramètre d'échelle $0.1 < x < 1$	105
3.4.1.5 Multicouches cylindriques	106
3.4.2 Mesures	107
3.4.3 Conclusion.....	117
Chapitre 4	119
Contrôle de la fluorescence dans des multicouches	119
4.1 Fluorescence naturelle	119
4.2 Fluorescence artificielle bioinspirée dans des multicouches..	123
4.2.1 Mise au point expérimentale	124
4.2.1.1 Principe de la mesure	124
4.2.1.2. Montage expérimental	124
4.2.2 Effet de la concentration du fluorophore sur le spectre d'émission de la fluorescence.....	127
4.2.3 Effet du multicouche sur la fluorescence	129
4.2.3.1 Détermination des nouveaux paramètres du multicouche	129
4.2.3.2. Analyse spectrale.....	130
4.3 Conclusion.....	134
Conclusion générale	136
Annexe.....	141
Théorie de Lorenz-Mie appliquée à la diffusion sur un cylindre	141
Références	148

Introduction

« C'est une triste chose de songer que la nature parle et que le genre humain n'écoute pas » écrivait Victor Hugo en 1870. Un peu moins d'un siècle plus tard, en 1960, naissait une discipline nommée la « bionique », marquant officiellement l'intérêt des scientifiques pour les innombrables astuces découvertes par les systèmes vivants au cours de leur évolution.

Le terme vient de la contraction de « biologie et technique » ou « biologie et électronique ». Elle recouvre des réalisations très diverses, allant de l'imitation d'une texture, d'un mécanisme ou du comportement d'un système vivant jusqu'à l'intégration d'artificiel dans du vivant ou de vivant dans de l'artificiel.

Cette démarche « biomimétique » ou « bioinspirée » - selon que l'on copie du plus près ou d'assez loin les structures ou mécanismes du vivant – n'est pas récente, puisqu'on en découvre des traces dès l'antiquité. Cependant l'essor de technologies nouvelles comme les nanotechnologies et l'informatique a permis d'étendre ces investigations dans ce que la nature a de plus complexe, sa structure intime au-delà du milliardième de mètre et ses méthodes d'auto-construction et d'auto-régulation.

Aujourd'hui le terme bionique est tombé un peu en désuétude auprès du grand public, alors que dans la plupart des pays développés, on constate un regain des recherches scientifiques en la matière. En ces temps en effet où l'homme exerce un ascendant de plus en plus pesant sur notre planète, il découvre de plus en plus que les systèmes vivants qui s'y épanouissent peuvent lui fournir de précieuses solutions pour utiliser et économiser de l'énergie, pour s'adapter à un monde toujours changeant et parfois menaçant, ou pour pallier certains handicaps.

La nature propose un grand nombre de structures photoniques présentant des propriétés électromagnétiques très particulières et souvent spectaculaires (couleurs iridescentes, effets de polarisation, dépolarisation, propriétés radiatives, bio-luminescence...), notamment chez les papillons et les coléoptères. Ces structures répondent, dans le monde du vivant, à un impératif vital et ont prouvé au cours des

millénaires leur efficacité. Mais la nature dispose pour les réaliser d'un nombre très faible de matériaux, ayant des indices de réfraction très voisins. A l'inverse, nous disposons d'un grand nombre de matériaux pouvant présenter des contrastes d'indice élevés, susceptibles d'exacerber les phénomènes ou de les optimiser, mais nous manquons de pistes pour réaliser des structures ex nihilo, sans idée a priori des effets générés.

C'est ce créneau, actuellement peu exploré, des structures naturelles, "mimées" ou recopiées avec des matériaux inorganiques, que nous proposons d'aborder dans cette thèse, à partir de la collaboration étroite entre deux équipes de recherche de l'Université Catholique de Louvain avec une équipe de l'Université de Namur, ayant pour objectif le développement de nouveaux matériaux.

Les structures biologiques tendent vers la complexité pour pallier le petit nombre de matériaux dont elles disposent et leur faible contraste d'indice. À l'inverse, nous disposons d'une large gamme de matériaux (et donc d'indices). D'un point de vue de l'optique, ces matériaux se comportent dans le visible comme des composants diélectriques présentant un faible contraste d'indice de réfraction par rapport à l'air (de 1 pour l'air à 1,6 environ pour la chitine). En d'autres termes, ce sont des matériaux transparents qui modifient d'autant plus le trajet des rayons lumineux qui les traversent que leur indice est élevé. Pourtant, chez l'animal, les couches de chitine ou de kératine suffisent à assurer de manière optimale – la survie de l'organisme en apporte la preuve – l'ensemble des fonctions.

Avant d'envisager une transposition de ces structures au monde industriel, il importe de s'interroger sur leur intérêt et leur rôle dans la vie de l'espèce. Le plus évident et le plus directement « photonique » est la production de couleurs.

Contrairement aux couleurs dues à des pigments, celles engendrées par les structures sont relativement saturées, brillantes et souvent très directionnelles. Elles participent notamment à la communication intraspécifique (entre mâle et femelle) ou interspécifique (couleurs avertissantes).

Ce travail de thèse a pour objectif, la réalisation en laboratoire des structures à deux échelles qui tirent leur origine d'observations

biologiques (c'est la bioinspiration, qui ne porte pas sur les applications mais sur l'étude des phénomènes observés) :

- (1) une structuration de surface de forme multicouche, à l'échelle nanométrique, inspirée d'une étude menée au sein de notre laboratoire Optics laboratory (NAPS) en collaboration avec l'Université de Namur qui a déjà permis la synthèse artificielle des multicouches planes, bio-inspirées reproduisant les propriétés optiques de la cuticule d'un coléoptère, à savoir le *Chrysochroa vittata*. La compréhension du mécanisme de coloration sur cet insecte a révélé un empilement des multicouches minces de chitine et d'air intercalés. La structure artificielle bio-inspirée a pu donc être mise au point grâce à la maîtrise du modèle théorique (cristaux photoniques) et de la technique de dépôt sous vide [1].
- (2) une structuration à l'échelle microscopique (corrugations) de formes différentes : pyramidale [2], hémisphérique et cylindrique.
- (3) à cela s'ajoute l'insertion de la fluorescence dans une structure multicouche.

De nombreuses mesures ont été consacrées à la compréhension des propriétés optiques de telles structures. La caractérisation optique a été approfondie afin de bien cerner le comportement de ces structures. Et Grâce aux outils de calcul basant sur le formalisme des matrices de transfert, les simulations ont été détaillées.

Cette thèse également engagée dans une action concertée (ARC 10/15-033) « Propriétés optiques des structures naturelles et artificielles » financée par la communauté française de Belgique, a précisément pour objectif la reproduction artificielle de structures naturelles afin de comprendre les mécanismes mis en jeu dans l'interaction structurale entre les différentes surfaces fabriquées et la lumière.

Plan de la dissertation

La dissertation se compose de quatre chapitres.

Dans le premier chapitre, les bases de la théorie électromagnétique de la lumière et plus particulièrement les phénomènes d'optique ondulatoire qui peuvent donner lieu aux couleurs dites structurales seront détaillées. Ces concepts seront nécessaires à la compréhension des chapitres ultérieurs. Il est consacré aussi à l'état de l'art des principaux équipements de caractérisation optique que nous avons utilisé. Nous donnerons une description générale (théorique et principes de mesures) pour chacun d'eux. Notre étude est orientée spécialement vers la détermination des qualités morphologiques et propriétés optiques des matériaux.

Le deuxième chapitre est dédié à la reproduction artificielle bioinspirée des quatre échantillons irisés que nous avons décrits plus haut. Nous présenterons la procédure d'élaboration et de fabrication pour chacun des échantillons ainsi que leur analyse morphologique.

Dans le chapitre trois, nous détaillerons les résultats de la simulation et les mesures expérimentales pour chaque structure élaborée. La modélisation est basée sur les matrices de transfert pour les trois premières structures. En ce qui concerne les surfaces cylindriques, le formalisme de Lorenz-Mie a été utilisé pour simuler l'interaction entre les ondes électromagnétiques et les surfaces à symétrie cylindrique. Les analyses spectrales effectuées par différentes techniques adéquates à chaque structure sont comparées avec les résultats théoriques. Cette comparaison permettra de se rendre compte de l'adéquation du formalisme utilisé et par ailleurs la compréhension des propriétés optiques de ces structures.

Et dans le même objectif de recherche de ce travail de thèse, à savoir la reproduction artificielle des phénomènes naturels, s'inscrit le quatrième chapitre qui a été inspiré de l'étude de l'effet coloré observé chez le papillon *Troïdes magellanus*. L'analyse morphologique prouve que l'origine de sa coloration est différente des autres spécimens déjà étudiés car elle est due à la présence de fluorophore. Le rayonnement de fluorescence interagit avec la structure. Dans ce chapitre, nous présenterons une réplique de ce phénomène avec une structure Fabry-Pérot et un fluorophore pour voir dans quelle mesure nous pouvons contrôler la fluorescence dans des multicouches.

Chapitre 1

Définition et caractérisation des structures

Dans le premier chapitre, les bases de la théorie électromagnétique de la lumière et plus particulièrement les phénomènes d'optique ondulatoire qui peuvent donner lieu aux couleurs dites structurales seront détaillées. Ces concepts seront nécessaires à la compréhension des chapitres ultérieurs. Il sera consacré aussi à l'état de l'art des principaux équipements de caractérisation optique que nous avons utilisé. Nous donnerons une description générale (théorique et principes de mesures) pour chacun d'eux. Notre étude est orientée spécialement vers la détermination des qualités morphologiques et propriétés optiques des matériaux.

1.1 Cristaux photoniques : généralisation des phénomènes colorés d'origine physique

De façon générale, lorsqu'un matériau a une structure périodique avec une périodicité spatiale de l'ordre de grandeur des longueurs d'onde du visible, chaque élément de la structure renvoie séparément une onde lumineuse. Les ondes issues des divers éléments interfèrent en produisant des couleurs interférentielles.

Le matériau dont l'indice de réfraction est modulé périodiquement à l'échelle de la longueur d'onde de lumière est appelé cristal photonique. Pour certaines énergies des photons et certaines directions de propagation, la lumière ne peut pas se propager dans le milieu et elle donc réfléchi. L'intervalle qui correspond à ces énergies est appelé la bande interdite photonique (BIP), par analogie avec les cristaux semi-conducteurs (cristaux électroniques), dans lesquels le potentiel est périodique.

Les applications des cristaux photoniques sont nombreuses. En créant localement des défauts par lesquels la lumière est susceptible de se propager, il est possible de la guider de façon très efficace et de l'orienter sur des distances extrêmement courtes. Dans le cadre de cette thèse, les aspects de guidage d'onde ne sont pas au centre de nos considérations, nous nous intéresserons plutôt à leur sélectivité spectrale conduisant à des effets colorés.

1.1.1 Apparition d'une bande interdite photonique

Afin d'expliquer l'origine de la BIP, nous allons démontrer l'apparition des énergies interdites sur l'exemple le plus simple d'un cristal photonique 1D : un empilement de couches de deux matériaux. La qualification du domaine spectral des ondes qui peuvent se propager ou pas apparait clairement sur les relations de dispersion

$\omega(\vec{k})$ reliant la pulsation d'onde ω au vecteur d'onde $\vec{k}$. Oublions un instant la réalité du cristal photonique 1D et considérons un matériau homogène, de permittivité diélectrique ϵ_h , auquel on attribue une périodicité fictive suivant une direction. Nous supposons que la période fictive vaut a . Le réseau réciproque « fictif » est aussi a une dimension avec comme vecteur élémentaire un vecteur de module $G = 2\pi/a$. Le matériau étant homogène, la relation de dispersion $\omega(\vec{k})$ est simplement linéaire :

$\omega = \pm c k / \sqrt{\epsilon_h}$ (fig 1.1a), le double signe correspond aux deux sens de propagation possibles. Le fait que le système soit néanmoins périodique entraîne que la même relation de dispersion doit être vérifiée pour $(k \pm nG)$ ou n est un entier quelconque (fig. 1.1b). En bord de la zone $k = \pi/a$ on obtient une dégénérescence d'états : les droites: $\omega = c k / \sqrt{\epsilon_h}$ et $\omega = -c (k - 2\pi/a) / \sqrt{\epsilon_h}$ se croisent en ce point. Toutes les ondes se propagent dans un tel milieu.

Revenons au véritable cristal photonique 1D : un milieu stratifié composé de deux matériaux ayant des permittivités différentes. Dans ce milieu la dispersion n'est plus linéaire et continue. On obtient deux solutions différentes ω_1 et ω_2 pour $k = \pi/a$ (fig. 1.1c).

Autrement dit, les courbes de dispersion se séparent en formant une bande interdite. Pour les valeurs ω comprises entre ω_1 et ω_2 , la vitesse

de propagation s'annule et l'onde ne se propage pas dans ce milieu, elle est totalement réfléchiée.

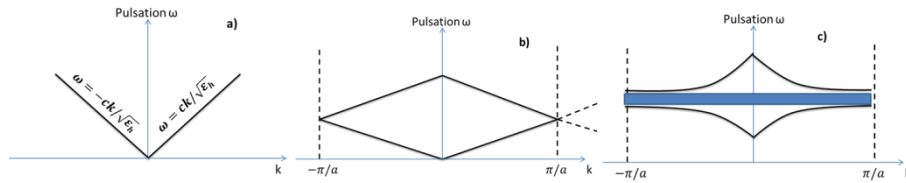


Fig.1.1- Relations de dispersion. (a) Dans un milieu homogène de permittivité ϵ_h . (b) Dans un milieu homogène avec une périodicité fictive. (c) Dans un milieu stratifié.

1.1.2 Paramétrisation effective des multicouches

En électromagnétisme, l'objectif d'une description effective est de modéliser une structure complexe par un milieu homogène. En d'autres termes, une telle description s'attache à fournir la réponse optique de tout système en considérant ce dernier comme un matériau homogène. Donc, tout au long de ce chapitre, nous recherchons la constante diélectrique effective mais aussi la perméabilité magnétique effective afin de caractériser optiquement toute structure. Nous limitons cependant la description aux multicouches, matériaux formés par l'empilement de couches homogènes planes. Ces matériaux stratifiés présentent donc une structuration dans une seule direction de l'espace et sont invariants vis-à-vis de toute translation dans les directions perpendiculaires.

La résolution des équations de Maxwell pour les milieux stratifiés est connue des opticiens. Diverses approches comme les matrices de transfert [3-7] ou les fractions continues [8,9] permettent de déterminer analytiquement les principales propriétés optiques comme les spectres de réflectance, les relations de dispersion, les densités de modes.

1.1.2.1 Les équations de Maxwell pour les milieux stratifiés

La première étape de la description effective est de résoudre les équations de Maxwell pour les multicouches (fig. 1.2). L'axe Oz est la direction normale aux surfaces des couches, c'est-à-dire la direction

de stratification. La constante diélectrique $\varepsilon(\omega, z)$ et la perméabilité magnétique $\mu(\omega, z)$ varient avec cette coordonnée.

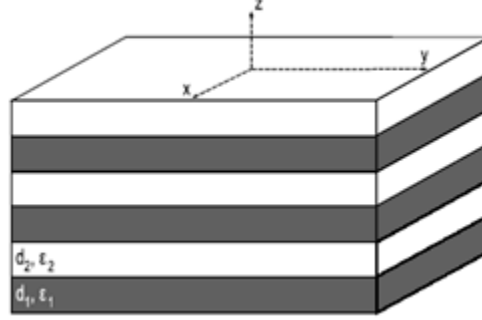


Fig.1.2– Géométrie des matériaux stratifiés étudiés. La réponse électromagnétique de chaque couche est donnée par la constante diélectrique ε_j . L'épaisseur des couches équivaut à d_j . L'axe Oz correspond à la direction de stratification du multicouche.

La propagation des ondes électromagnétiques dans un milieu stratifié, sans densité de charge ou de courant, et de perméabilité magnétique relative unitaire ($\mu=1$), est régie par les équations de Maxwell suivantes :

$$\nabla \cdot \varepsilon(z) \varepsilon_0 \vec{E}(\vec{r}, t) = 0 \quad (1.1)$$

$$\nabla \cdot \mu_0 \vec{H}(\vec{r}, t) = 0 \quad (1.2)$$

$$\nabla \times \vec{E}(\vec{r}, t) = \mu_0 \frac{\partial \vec{H}(\vec{r}, t)}{\partial t} \quad (1.3)$$

$$\nabla \times \vec{H}(\vec{r}, t) = \varepsilon(z) \varepsilon_0 \frac{\partial \vec{E}(\vec{r}, t)}{\partial t} \quad (1.4)$$

Ces quatre équations contiennent toute l'information sur la dépendance existant entre le champ électrique $\vec{E}(r, t)$ et le champ magnétique $\vec{H}(r, t)$.

Pour la géométrie des multicouches, l'invariance par translation n'est plus vérifiée dans la direction perpendiculaire aux plans des couches mais l'est bien dans la direction parallèle. Ceci se traduit par la conservation du vecteur d'onde parallèle aux interfaces $k_{//}$ lors du passage d'une couche à l'autre. Sans perte de généralité, l'axe Oy correspond à cette direction de propagation. Le plan d'incidence

correspond, dès lors, au plan yz. La conservation du vecteur d'onde parallèle provient des conditions de continuité des champs aux interfaces.

En présence ou non d'une onde incidente, les champs solutions sont de la forme d'une onde monochromatique de fréquence angulaire ω se propageant dans une direction y et modulée par une amplitude vectorielle dépendant de la profondeur z

$$E(r, t) = E(z) \exp[i(k_y y - \omega t)] \quad (1.5)$$

$$H(r, t) = H(z) \exp[i(k_y y - \omega t)] \quad (1.6)$$

En combinant les équations (1.5) et (1.6) aux équations de Maxwell, nous pouvons résoudre le système. Ainsi, l'équation (1.16) devient :

$$\begin{aligned} ik_y \varepsilon(z) E_y(z) + \frac{d}{dz} [\varepsilon(z) E_z(z)] &= 0 & \text{TM} \\ ik_y H_y(z) + \frac{dH_z(z)}{dz} &= 0 & \text{TE} \end{aligned} \quad (1.7)$$

Dans le cas des milieux stratifiés, les équations de Maxwell se séparent en deux groupes indépendants qui correspondent aux polarisations transverse électrique (TE) et transverse magnétique (TM). Dans le premier cas, le champ électrique est perpendiculaire au plan d'incidence, c'est-à-dire qu'il ne possède qu'une seule composante orientée le long de la direction Ox. Dans le second cas, le champ électrique est toujours maintenu dans le plan d'incidence.

Ainsi, pour la polarisation TE, les composantes non nulles du champ magnétique sont :

$$\begin{aligned} H_y &= -\frac{i}{\omega \mu_0} \frac{dE_x}{dz} \\ H_z &= -\frac{k_y}{\omega \mu_0} E_x \end{aligned} \quad (1.8)$$

et
$$ik_y H_z - \frac{dH_z}{dz} = -i\omega \varepsilon_0 \varepsilon(z) E_x \quad (1.9)$$

et pour la polarisation TM, on a :

$$E_y = \frac{i}{\omega \varepsilon(z) \varepsilon_0} \frac{dH_x}{dz} \quad (1.10)$$

$$E_z = \frac{k_y}{\omega \varepsilon(z) \varepsilon_0} H_x \quad (1.11)$$

$$\text{et } ik_y E_z - \frac{dE_z}{dz} = i\omega\mu_0 H_x \quad (1.12)$$

L'examen de ces huit équations fait apparaître une séparation possible des composantes de champs. Le premier groupe d'équations ne contient que les composantes E_x , H_y , et H_z , alors que le second ne fait intervenir que H_x , E_y et E_z . Ce découplage entre les groupes de composantes, ainsi que la linéarité des équations de Maxwell, permet de considérer des modes pour lesquels on posera soit $H_x = E_y = E_z = 0$, soit $E_x = H_y = H_z = 0$. Dans le premier cas, le champ électrique se réduit à sa composante E_x , perpendiculaire au plan d'incidence. Il s'agit du mode transverse électrique (TE). Dans le second cas, le champ magnétique se réduit à sa composante H_x , perpendiculaire au plan d'incidence. Il s'agit du mode transverse magnétique. Cette analyse est importante parce qu'elle permet de rechercher séparément les modes de polarisation TE et TM.

a. Mode TE

$$ik_y H_y(z) + \frac{dH_z(z)}{dz} = 0 \quad (1.13)$$

$$-\frac{dE_x}{dz} = i\omega \mu_0 H_y \quad (1.14)$$

$$-ik_y E_x = i\omega \mu_0 H_z \quad (1.15)$$

$$ik_y H_z - \frac{dH_z}{dz} = -i\omega \varepsilon_0 \varepsilon(z) E_x \quad (1.16)$$

A partir de ces équations, on obtient

$$H_y = -\frac{1}{i\omega \mu_0} \frac{dE_x}{dz}$$

$$H_z = -\frac{k_y}{\omega \mu_0} E_x$$

En remplaçant ces deux équations dans l'équation (1.16), on obtient :

$$\frac{d^2 E_x}{dz^2} - \left(\varepsilon(z) \frac{\omega^2}{c^2} - k_y^2 \right) E_x = 0 \quad (1.17)$$

Notons qu'en plus de satisfaire ces équations, les champs, aux discontinuités de la constante diélectrique, doivent vérifier des conditions de raccord compatibles avec l'équation (1.17). Pour le mode TE, les conditions de raccord sont les suivantes :

E_x continu et $\frac{dE_x}{dz}$ continue.

b. Mode TM

En effectuant des calculs similaires, on obtient, dans le cas de la composante transverse magnétique, les relations suivantes :

$$E_y = \frac{1}{i\omega \varepsilon_0 \varepsilon(z)} \frac{dH_x}{dz}$$

$$E_z = \frac{k_y}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon(z)} H_x$$

Et l'équation d'onde :

$$\varepsilon(z) \frac{d}{dz} \left(\frac{1}{\varepsilon(z)} \frac{dH_x}{dz} \right) - \left(\varepsilon(z) \frac{\omega^2}{c^2} - k_y^2 \right) H_x = 0 \quad (1.18)$$

Dans ces cas, les conditions de raccord à appliquer sont :

H_x continu et $\frac{1}{\varepsilon(z)} \frac{dH_x}{dz}$ continu.

1.1.2.2 Détermination de la longueur d'onde dominante en réflexion d'un multicouche

Dans le cas des structures naturelles, un multicouche est une structure formée de l'empilement périodique de deux couches de faible contraste d'indices de réfraction. Cette section vise à développer une formule permettant de déterminer la longueur d'onde dominante réfléchie par une telle structure.

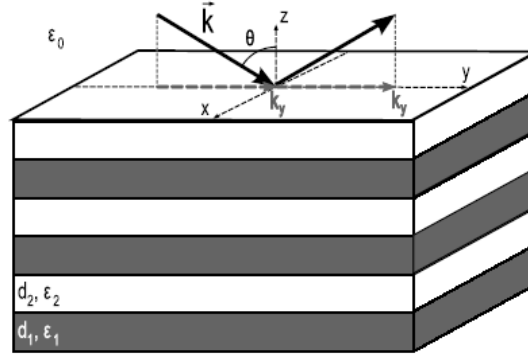


Fig.1.3– Représentation schématique d'un multicouche composé d'un premier type de couche d'épaisseur d_1 et de constante diélectrique ε_1 , et d'un second paramètre d_2 et ε_2 . Le milieu extérieur est de constante diélectrique ε_0 (vide).

Considérons un multicouche de période $a = d_1 + d_2$ et d'indices de réfraction propres aux couches $n_1 = \sqrt{\varepsilon_1}$ et $n_2 = \sqrt{\varepsilon_2}$. Par définition, ce système est invariant vis-à-vis de toute translation dans les directions x et y . Cette invariance permet d'exprimer un mode propre sous la forme :

$$E(x, y, z, t) = E(z) e^{ik_y y} e^{ik_x x} e^{-i\omega t} \quad (1.19)$$

Il s'agit d'une onde se propageant librement dans les directions invariantes, mais dont l'amplitude est modulée dans la direction perpendiculaire. Les vecteurs d'onde k_x et k_y sont conservés à travers toute la structure et correspondent aux valeurs imposées par une onde incidente.

Dans la direction z , l'indice de réfraction varie de manière périodique. Le nombre de périodes est fini, mais supposé suffisamment élevé que pour pouvoir négliger l'interruption aux surfaces. Le théorème de Bloch [10] nous permet d'écrire le champ électrique sous la forme d'une onde libre modulée par une fonction périodique :

$$E_{k_z}(z) = U(z) e^{ik_z z} \quad \text{avec} \quad U(z + a) = U(z)$$

En utilisant une représentation en séries de Fourier de cette fonction périodique, le champ prend la forme :

$$E_{k_z}(z) = \sum_{m=-\infty}^{+\infty} U_m e^{i(k_z + m\frac{2\pi}{a})z} \quad (1.20)$$

Concrètement, si une onde plane $e^{ik_z z}$ pénètre dans le cristal, l'onde sortante est obligatoirement une combinaison de termes de la forme :

$$e^{ik'_z z} \quad \text{où} \quad k'_z = k_z + m\frac{2\pi}{a} \quad (1.21)$$

Avec m un nombre entier. L'effet de cette combinaison à la suite de la perturbation périodique est l'ouverture de bandes interdites photoniques (Fig. 1.4), c'est-à-dire interdites de propagation dans la structure, exactement sur la frontière des zones de Brillouin [10] en :

$$k'_z = \frac{m\pi}{a} \quad \text{avec } m=0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

Considérons une onde lumineuse dans le plan (x,y) de sorte que $k_x=0$, interceptant la surface du multicouche avec un angle d'incidence θ . Dans ce cas, le nombre d'onde latéral k_y est imposé par l'onde incidente et lié à l'angle θ par la relation :

$$k_y = n_0 \frac{\omega}{c} \sin \theta \quad (1.22)$$

Où n_0 qualifie l'indice de réfraction du milieu incident. Supposons que nous puissions déterminer un indice de réfraction moyen $\bar{n} = \sqrt{\bar{\epsilon}}$ au multicouche (Fig. 1.5). Il est important de noter que cette approximation n'est valide que pour un contraste d'indices faible et des longueurs d'onde grandes par rapport à la période du multicouche. Dans le cas des structures observées, le très faible contraste d'indices garantit l'ouverture des bandes interdites photoniques.

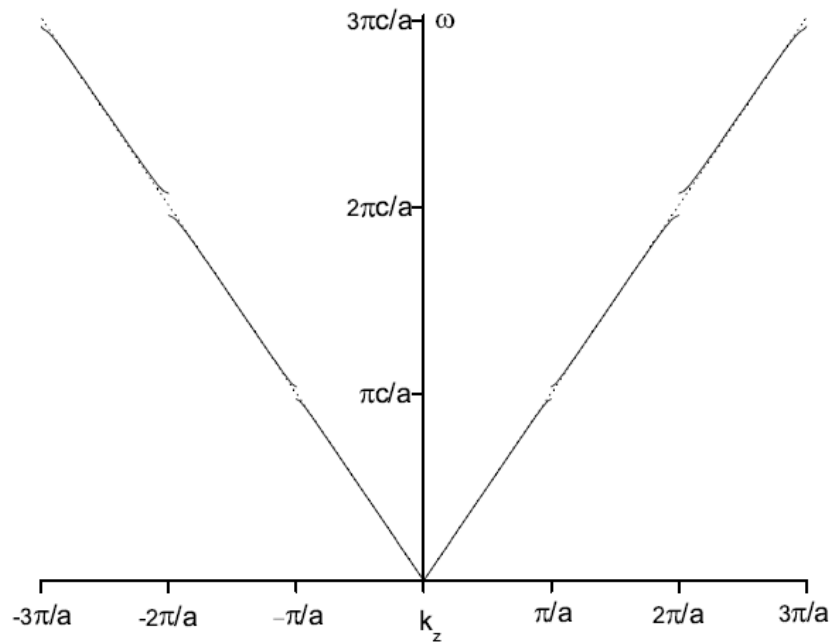


Fig.1.4- Ouverture de bandes interdites aux bords de la zone Brillouin (contraste d'indice : 0.02). En traits pointillés est reprise la relation de dispersion dans le cas d'un matériau homogène d'indice de réfraction équivalent. Cet indice correspond à une moyenne $\bar{n}$ sur les indices présents dans la structure.

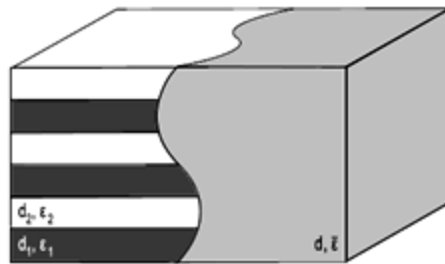


Fig.1.5- Afin de déterminer la longueur d'onde dominante en réflexion du multicouche, on l'assimile à un matériau homogène, d'épaisseur d et de constante diélectrique effective $\bar{\epsilon}$.

Dans la structure, le nombre d'onde vertical k'_z est maintenant exprimé par :

$$k'_z = \sqrt{\left[\bar{n} \frac{\omega}{c}\right]^2 - k_y^2} = \sqrt{\left[\bar{n} \frac{\omega}{c}\right]^2 - \left[n_0 \frac{\omega}{c} \sin \theta\right]^2} \quad (1.23)$$

En introduisant l'indice moyen, on perd provisoirement toute notion de périodicité. Celle-ci réapparaît cependant en imposant l'ouverture de la bande interdite aux bords de la zone de Brillouin, c'est-à-dire :

$$k_z = m \frac{\pi}{a}$$

En égalant les expressions de k'_z et k_z , on trouve la longueur d'onde réfléchie à l'angle d'incidence θ :

$$\lambda = \frac{2a\sqrt{\bar{n}^2 - n_0^2 \sin^2 \theta}}{m} \quad (1.24)$$

Qui donne, pour autant qu'une valeur de m conduise à une longueur d'onde dominante dans le spectre visible, la couleur dominante réfléchie par le multicouche. Notons que, très souvent dans les systèmes biologiques, $m=1$ donne la longueur d'onde dominante réfléchie dans le spectre visible. Celle-ci correspond à une bande interdite photonique, c'est-à-dire interdite de propagation dans la structure, ce qui génère une forte réflectance. Le calcul des longueurs d'onde réfléchies consiste donc à repérer la position de ces bandes interdites sur le spectre électromagnétique.

Remarquons que si l'on augmente l'angle d'incidence, la longueur d'onde diminue, ce qui correspond à un décalage vers le bleu dans le spectre visible. Ce phénomène de modification de couleur avec l'angle d'incidence est appelé iridescence, et est caractéristique des colorations dues à un multicouche.

Notons également qu'à l'incidence normale, soit pour $\theta=0$, on trouve la formule :

$$\lambda = \frac{2a\bar{n}}{m}$$

Dans les cas étudiés par la suite, les spectres sont mesurés à incidence normale. Cette seconde formule correspondant à ce type de mesure (angle d'incidence nul), elle s'avèrera très utile par la suite, afin de déterminer la longueur d'onde dominante réfléchiée par les structures rencontrées.

Nous avons donc à notre disposition, une formule très simple permettant de calculer aisément la longueur d'onde réfléchiée par un empilement d'un grand nombre de périodes.

1.1.2.3 Détermination des indices de réfraction moyens d'un multicouche

Comme nous venons de le voir, dans le cas de faibles contrastes d'indices de réfraction, un multicouche peut être assimilé à un matériau homogène d'indice de réfraction moyen $\bar{n}$. Dans la pratique, on procède non pas avec les indices de réfraction, mais avec les constantes diélectriques ($\bar{n} = \sqrt{\bar{\epsilon}}$). Reste dès lors à déterminer cette constante diélectrique effective.

Les multicouches sont connus pour présenter une biréfringence de forme [11-13]. Aux grandes longueurs d'onde ($\lambda \gg d_1, d_2$), on peut définir deux constantes diélectriques, $\epsilon_{//}$ et $\epsilon_{\perp}$, qui ne sont pas sans rappeler les formules d'assemblage des capacités :

$$d\epsilon_{//} = d_1\epsilon_1 + d_2\epsilon_2 \quad (1.25)$$

$$\frac{d}{\epsilon_{\perp}} = \frac{d_1}{\epsilon_1} + \frac{d_2}{\epsilon_2} \quad (1.26)$$

La constante diélectrique effective est donnée par la moyenne arithmétique de ces deux constantes diélectriques :

$$\bar{\epsilon} = \frac{\epsilon_{//} + \epsilon_{\perp}}{2} \quad (1.27)$$

1.2. Caractérisation des surfaces

Cette partie propose une introduction aux méthodes classiques (mécaniques et optiques) pour la mesure de la rugosité, de la

caractérisation de la topographie et de la mesure de l'épaisseur des couches minces. Elle présente :

- La définition de quelques paramètres de rugosité
- Ellipsométrie spectroscopique
- Interférométrie en lumière blanche
- Microscopie stéréoscopique

Dans cette partie, nous détaillerons les principales techniques de caractérisation de surface que nous avons utilisées. Nous verrons pour chacune d'elles, à travers quelques rappels théoriques, l'intérêt qu'elles présentent et les informations qu'elles peuvent fournir pour la caractérisation des types d'échantillons qui nous intéressent. Notre étude est orientée spécialement vers la détermination des qualités morphologiques des échantillons : la rugosité, la hauteur de marche, etc.. et vers l'étude des propriétés optiques des matériaux : réflexion, diffusion, etc..

1.2.1 Analyse d'une surface

Le profil de la surface est obtenu par la coupe de la surface par un plan normal à celle-ci. C'est à partir de ce profil que l'analyse de l'état de surface est réalisée. On distingue des défauts géométriques de 4 ordres de grandeur.

1.2.1.1. Défauts d'ordre 1

Ils correspondent aux défauts géométriques des surfaces (planéité, rectitude, circularité ...).

1.2.1.2. Défauts d'ordre 2

Ils sont relatifs aux ondulations inscrites dans le profil et sont représentés par une ligne ondulée caractérisée par la ligne enveloppe supérieure (LES). Ces irrégularités sont dues aux vibrations des machines, à leurs défauts et aux traitements thermiques appliqués à ces surfaces.

1.2.1.3.. Défauts d'ordre 3

Ce sont les stries de rugosités de la surface de la pièce. Ce sont

elles qui caractérisent la rugosité (avec les défauts d'ordre 4). Ces sillons et stries sont tracés avec régularité sur la pièce. Ils sont dus aux vibrations à hautes fréquences de la pièce et de l'outil, et au mouvement d'avance lors de l'usinage.

1.2.1.4. Défauts d'ordre 4

Ces derniers sont les plus irréguliers et sont souvent accidentels : arrachement de matière, fentes.

1.2.2. Paramètres caractéristiques des états de surface

1.2.2.1. Paramètres liés aux motifs du profil

Profondeur moyenne d'ondulation W : c'est la moyenne des distances saillie-creux des écarts du 2ème ordre ($n \geq 3$).

$$W = \frac{W_1 + W_2 + \dots + W_n}{n} \quad (1.28)$$

Pas moyen d'ondulation AW : c'est la moyenne des distances saillie-saillie des écarts du 2ème ordre ($n \geq 3$).

$$AW = \frac{AW_1 + AW_2 + \dots + AW_n}{n} \quad (1.29)$$

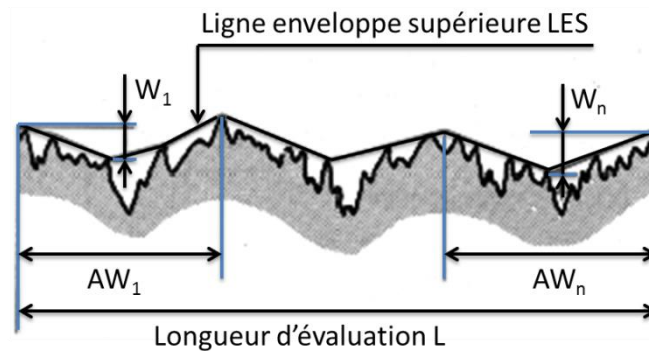


Fig.1.6 – Profondeur moyenne et pas moyen d'ondulation

Profondeur moyenne de rugosité R : c'est la moyenne des distances saillie-creux des écarts du 3ème et 4ème ordre ($n \geq 8$).

$$R = \frac{R_1 + \dots + R_n}{n} \quad (1.30)$$

Pas moyen de rugosité AR : c'est la moyenne des distances saillie-

saillie des écarts du 3ème et 4ème ordre ($n \geq 8$).

$$AR = \frac{AR_1 + AR_2 + \dots + AR_n}{n} \quad (1.31)$$

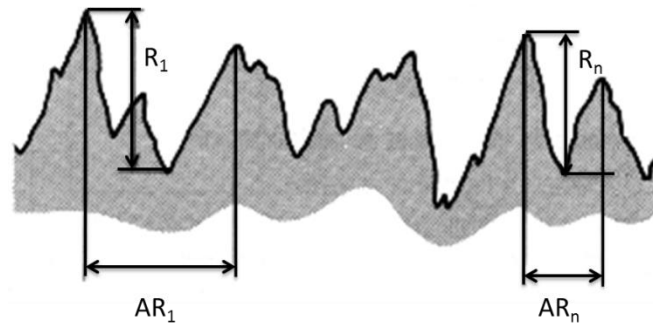


Fig.1.7 – Profondeur moyenne et pas moyen de rugosité

1.2.2.2. Paramètres liés à la ligne moyenne

- Ecart moyen arithmétique du profil R_a : Il correspond à la moyenne arithmétique sur une longueur de base de toutes les distances y_i entre la ligne moyenne et le profil

$$R_a = \frac{1}{l} \int_0^l |Z(x)| dx \quad (1.32)$$

- Ecart quadratique moyen du profil R_q : Il correspond à la moyenne quadratique de toutes les ordonnées du profil à l'intérieur de la longueur de base

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{l} \int_0^l |Z^2(x)| dx} \quad (1.33)$$

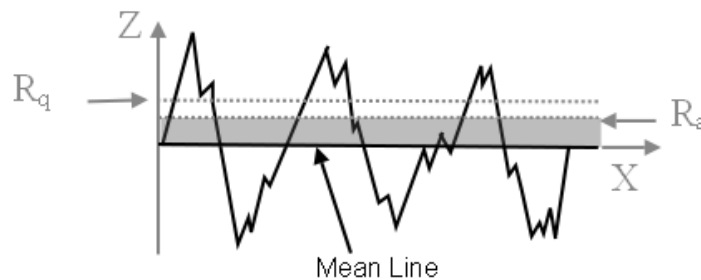


Fig 1.8 – Ecart moyen arithmétique et écart quadratique moyen du profil

1.2.3. Techniques de caractérisation de surface

1.2.3.1. Ellipsométrie spectroscopique

L'ellipsométrie spectroscopique est une technique optique d'analyse de surface permettant de caractériser les propriétés optiques des matériaux et/ou l'épaisseur des couches minces. Elle est fondée sur la mesure du changement de l'état de la polarisation d'un faisceau de lumière après réflexion sur une surface plane d'un échantillon (Fig. 1.9) [14-17].

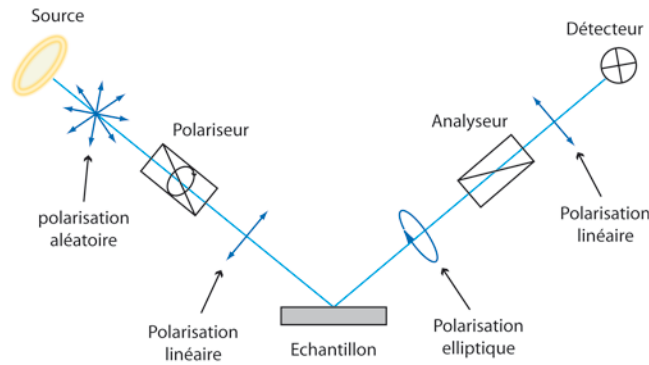


Fig.1.9- Principe de l'ellipsomètre à modulation de phase.

1.2.3.1.1. Equation fondamentale

On envoie sur un substrat nu [air(n_0)/substrat ($N_1 = n + ik$)] une onde électromagnétique $\vec{E}$ polarisée linéairement avec un angle d'incidence θ_0 . Les deux composantes de cette onde, $\vec{E}_{pi}$ (composante parallèle au plan d'incidence) et $\vec{E}_{si}$ (composante perpendiculaire au plan d'incidence), sont caractérisées par leurs coefficients de réflexion complexes, ils sont donnés par :

$$r_p = \frac{E_{pr}}{E_{pi}} = |r_p| \exp i\delta_p \quad \text{et} \quad r_s = \frac{E_{sr}}{E_{si}} = |r_s| \exp i\delta_s \quad (1.34)$$

Après réflexion, l'onde électromagnétique se transforme en une onde elliptique (Fig.1.10). L'ellipsométrie consiste à analyser cette ellipse par l'intermédiaire du rapport ρ (la quantité mesurée) des

coefficients de réflexion parallèle (p) et perpendiculaire (s).

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \left| \frac{r_p}{r_s} \right| \exp i(\delta_p - \delta_s) = \tan \psi \exp i\Delta \quad (1.35)$$

où Δ est la différence de phase introduite par la réflexion et $\tan \psi$ est le rapport des modules.

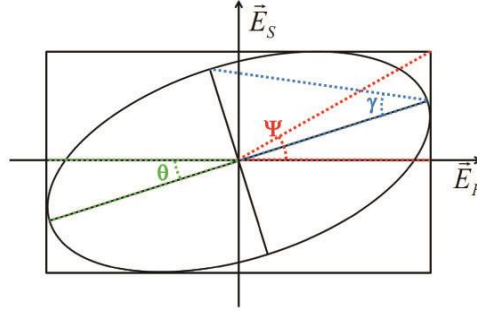


Fig.1.10- Polarisation elliptique de la lumière réfléchie

La mesure des deux paramètres ellipsométriques Δ et ψ ($\tan \psi$ et $\cos \Delta$) permet d'obtenir les propriétés optiques du système réfléchissant :

$$(\Delta, \psi) = f(n_0, N_1, \theta_0, \lambda) \quad (1.36)$$

Si l'on se place dans l'air (n_0), à un angle d'incidence (θ_0) et une longueur d'onde (λ) donnés, la relation précédente (1.36) se résume à un système de deux inconnues : n_1 et k_1 ($N_1 = n_1 + ik_1$). Elles peuvent être calculées à partir des relations suivantes [18] [19] [21] :

$$n_1^2 = n_0^2 \cos^2 \theta_0 \left[1 + \frac{\tan^2 \theta_0 \cos^2 2\psi}{(1 + \sin 2\psi \cos \Delta)^2} \right] \quad (1.37)$$

$$k_1 = \frac{\tan \theta_0 \sin 2\psi \sin \Delta}{\sqrt{(1 + \sin 2\psi \cos \Delta)^2 + \tan^2 \theta_0 \cos^2 2\psi}} \quad (1.38)$$

On applique la même analyse sur un substrat recouvert d'une couche mince [air(n_0)/couche ($N_2 = n_2 + ik_2$)/substrat ($N_1 = n_1 + ik_1$)] caractérisée par une épaisseur d_1 et un indice de réfraction complexe $N_2 = n_2 + ik_2$. Si l'on suppose celle-ci respectivement homogène, isotrope et limitée par des surfaces planes et parallèles, la relation liant les paramètres (Δ, ψ) devient :

$$(\Delta, \psi) = f(n_0, N_1, N_2, \theta_0, d_1, \lambda) \quad (1.39)$$

La relation (Eq. 2.6) se transforme en un système de deux équations à trois inconnues : n_1 , k_1 et d_1 . Il faut connaître une des valeurs pour pouvoir résoudre ce système.

Pour un multicouche, l'exploitation des résultats consiste à analyser les spectres obtenus et à les confronter au modèle de l'échantillon mesuré. A ce stade, l'outil informatique est très sollicité pour ajuster les paramètres du modèle théorique et remonter aux valeurs effectives d'épaisseur et d'indices optiques.

Le type d'information accessible par cette technique dépend de la configuration et du domaine de longueur d'onde utilisé. Des développements récents démontrent la possibilité de travailler dans l'infrarouge pour identifier les modes de vibrations de plusieurs liaisons chimique [22].

1.2.3.1.2. Avantages et inconvénients de l'ellipsométrie spectroscopique

Les avantages de l'ellipsométrie spectroscopique sont :

- Le caractère non destructif (il n'y a ni perturbation ni interaction avec le matériau mesuré).
- La large gamme des mesures : l'épaisseur de la couche étudiée s'étend sur un large domaine allant du nanomètre jusqu'à quelques microns.
- La possibilité de contrôle "in situ" [22] [23].
- L'accès selon les configurations optiques à de nombreux paramètres (épaisseur, indices, porosités, liaisons chimiques, ...).

Les inconvénients de cette technique de métrologie optique sont :

- La limite en résolution latérale est expliquée par la taille du faisceau lumineux qui est de l'ordre de quelques millimètres. La taille du faisceau peut être réduite à 50 μm pour faire des balayages en XY.
- La nécessité d'une bonne connaissance du modèle physique des matériaux étudiés.
- L'homogénéité en épaisseur de la couche mesurée.
- L'état de la surface et/ou de l'interface d'un échantillon joue un rôle important : les mesures doivent être faites sur des zones planes.
- L'ellipsométrie est une méthode indirecte, elle ne donne pas accès directement à des paramètres physiques de l'échantillon.

1.2.3.1.3 Applications

L'ellipsométrie spectroscopique trouve des applications dans plusieurs domaines :

- _ L'optique : caractérisation des épaisseurs et des indices de diélectriques ou de métaux, de couches antireflets, de surfaces polarisantes, ...
- _ La physique du solide : mesure de la permittivité, de la structure de bande d'un composé de semiconducteurs, ...
- _ La métallurgie : analyse des alliages, mesure de concentration, ...
- _ La microélectronique : caractérisation du taux d'implantation, de la rugosité de surface,...
- _ La chimie et la biologie : caractérisation de liquides, d'interfaces liquide-solide, liquide-liquide, ...

1.2.3.2. Interférométrie en lumière blanche

L'interférométrie en lumière blanche a récemment pu renaître grâce à l'énorme développement recensé dans le domaine de l'informatique. Une multitude de techniques pour analyser les données de l'enveloppe de franges d'interférence sont apparues au cours des dernières années telles que la microscopie à faible cohérence (CPM pour "Coherence Probe Microscopy") et la microscopie à glissement de franges (PFMS pour "Peak Fringe Scanning Microscopy").

La raison principale d'un tel intérêt est liée à la dynamique de mesure de la microscopie à saut de phase, habituellement limitée à la moitié de la longueur d'onde de la source d'éclairage ($\frac{\lambda}{2}$) à cause de la périodicité des franges d'interférence monochromatiques (fonction arctangente). Avec l'arrivée des techniques d'interférométrie en lumière blanche, des structures d'une profondeur supérieure à $\frac{\lambda}{2}$ peuvent être mesurées sans ambiguïté. Ces techniques cherchent à détecter le pic de l'enveloppe de franges d'une manière rapide et avec le moins de calculs possibles. La forme complète d'une surface est mesurée en quelques secondes à quelques minutes.

Les techniques d'interférométrie en lumière blanche utilisent deux principes de base :

- Les franges d'interférence sont localisées dans l'espace de la cible "caméra CCD", superposées à l'image de la surface à mesurer, ce qui leur donnent un emplacement absolu.
- L'information sur le relief de la surface est liée à la visibilité de franges (ou amplitude ou modulation) et peut être extraite à partir de celle-ci.

Ces méthodes sont basées sur le confinement d'une enveloppe d'interférence, généralement en limitant la cohérence temporelle par l'utilisation de la lumière d'une bande de spectre large (entre λ_1 et λ_2). L'intensité des franges d'interférence, à un pixel donné, est la somme des interférences à chaque longueur d'onde dans le spectre :

$$I(x, y, z) = \sum_{\lambda_1}^{\lambda_2} I_o(x, y, z)(1 + \gamma(x, y, z) \cos \phi(x, y, z)) d\lambda \quad (1.40)$$

avec $I_o(x, y, z)$ le carré de l'amplitude incidente et $\gamma(x, y, z)$ la fonction de cohérence.

Expérimentalement, un ensemble de franges d'interférence en lumière blanche peut être mesuré à chaque pixel du capteur CCD en déplaçant l'échantillon le long de l'axe optique en Z, à l'aide d'une platine piézo-électrique. Pour extraire des informations sur l'altitude à partir des franges d'interférence, il faut déterminer la visibilité $\gamma(x, y, z)$ en fonction de la position (x, y) pendant que l'objet est balayé le long de l'axe optique (Z).

L'enveloppe de la fonction $\gamma(x, y, z)$ change beaucoup plus lentement que la phase des franges d'interférence $\phi(x, y, z)$ et présente un pic simple sur les matériaux homogènes.

Cependant, la détermination du pic pour chaque pixel peut être perturbée, surtout en présence des couches transparentes.

L'algorithme de FSA que nous avons implémenté est basé sur le traitement d'un ensemble d'images (N) obtenues à partir du balayage le long de l'axe optique (Z). Pour prendre en compte le déphasage de 90° entre les cinq intensités, il suffit de bien choisir le pas qui correspond à un tel déphasage. Cet ensemble d'images est sauvegardé dans la mémoire RAM de l'ordinateur sous forme d'une matrice (XYZ). Contrairement à la technique de démodulation, qui a été adaptée spécialement au traitement d'images, l'algorithme FSA exploite la matrice (XYZ) pixel par pixel, ce qui ne nécessite pas une rotation de 90° de cette matrice.

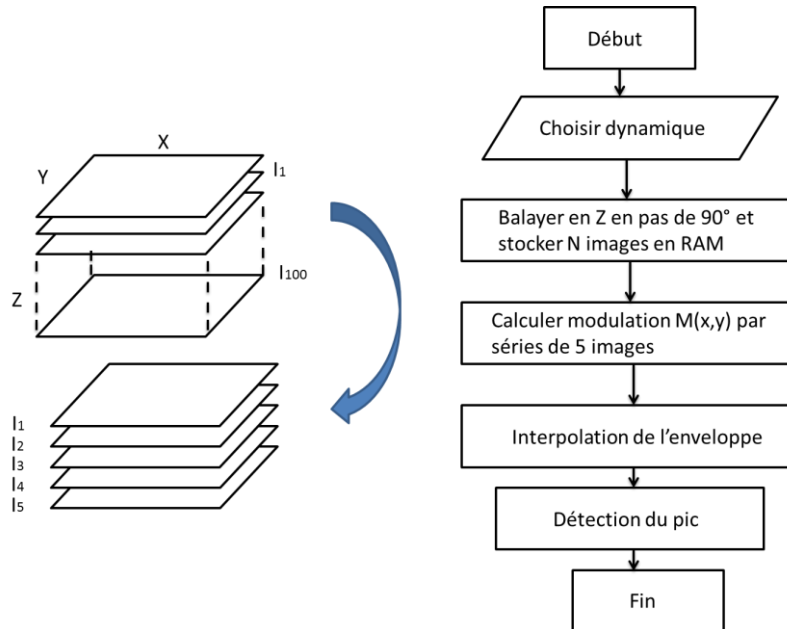


Fig.1.11 - Algorithme FSA adapté au traitement des images.

1.2.3.3. Microscopie stéréoscopique

1.2.3.3.1 Introduction

La stéréoscopie regroupe toutes les techniques à but d'extraction d'informations relatives au relief à partir de deux images classiques ou plus. Elle se base initialement sur la perception cérébrale du relief à partir d'images fournies par les deux yeux (voir fig. 1.12). En effet, le fait d'avoir deux angles de vues différents d'un même objet permet à notre cerveau d'estimer la profondeur.

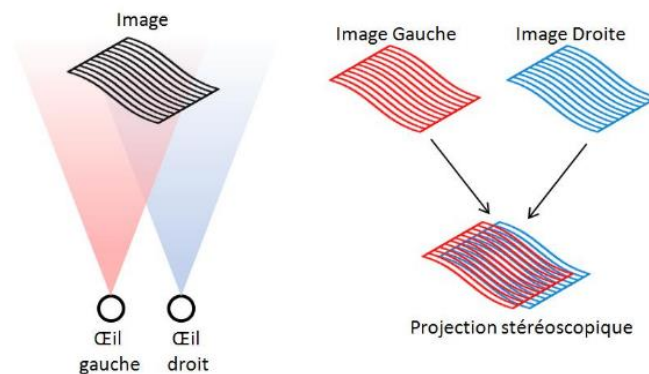


Fig.1.12- Principe de la stéréoscopie

1.2.3.3.2. Principe de la vision stéréoscopique

La stéréovision par ordinateur est la reproduction artificielle de la perception du relief naturellement présente chez l'homme. Elle permet d'ajouter une dimension supplémentaire à la vision classique, cette dimension est le relief. L'être humain utilise ses deux yeux pour apercevoir le relief. Ce phénomène est dû à la présence de deux points de vue différents représentés par les yeux, écartés par une distance donnée (4-6 cm en moyenne chez l'espèce humaine). Les deux images ainsi fournies sont acquises avec des angles différents, le cerveau prend ensuite le relais en analysant les deux vues gauche et droite afin d'en synthétiser la perception spatiale.

La projection rétinienne d'un point ou d'une forme ainsi observée a une position horizontale différente sur les deux images, cette différence sur l'axe des abscisses est appelée «Parallaxe» (voir fig. 1.13). La vision stéréoscopique ne concerne que le champ de vision commun aux deux yeux.

La parallaxe diminue en éloignant l'objet des yeux. Ceci donne au cerveau une distance approximative mais l'équation reliant la distance par rapport à la parallaxe n'est pas linéaire (pour une parallaxe P_1 et une distance D_1 par rapport aux caméras d'un point donné, une règle de trois est insuffisante afin de retrouver la distance D_2 d'un deuxième point ayant une parallaxe P_2). Ceci oblige à utiliser une méthode plus complexe afin de trouver la profondeur exacte d'un point dans l'espace.

Le même phénomène est reproduit artificiellement en remplaçant les deux yeux par des caméras qui sont placées suivant une configuration

adaptée à chaque utilisation. Une prise de vue très rapprochée nécessite une diminution de l'écartement entre les deux caméras et vice versa.

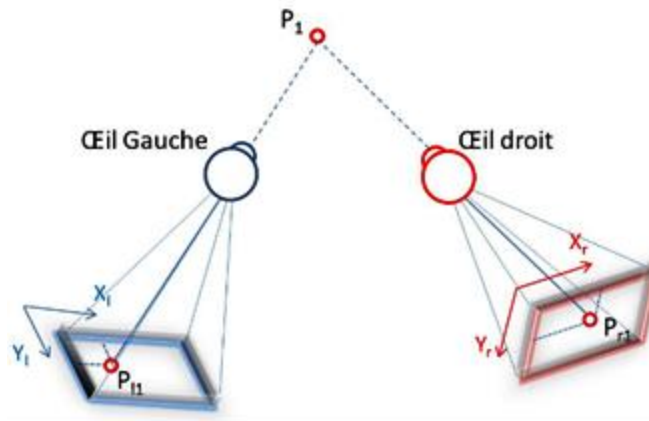


Fig.1.13- Vision stéréoscopique. La parallaxe est la différence entre la valeur de X_l et X_r , elle fait partie des indices forts de profondeur

La visualisation des images stéréoscopiques nécessite la projection des deux images des deux différents points de vues chacune séparément sur l'œil correspondant. Le but est de présenter à chacun de nos yeux un point de vue différent ; l'image gauche pour l'œil gauche et l'image de droite pour l'œil droit (fig.1.13).

1.2.3.3.3. Microscope stéréoscopique

Les microscopes stéréoscopiques, ou stéréo microscopes, sont parfois appelés aussi loupes binoculaires, microscopes binoculaires, ou encore binoculaires tout court, mais improprement. En effet, la plupart des microscopes binoculaires ne sont pas stéréoscopiques... Par définition, un microscope stéréoscopique est un instrument qui permet de percevoir le relief d'un objet par examen de deux images prises avec un écartement comparable à celui des yeux. Il faut donc qu'il comprenne non seulement deux oculaires, mais également deux objectifs. Donc, le microscope stéréoscopique est un instrument destiné essentiellement à l'observation de la structure extérieure, du relief des objets. Conventionnellement, c'est un éclairage incident qui

est utilisé, car celui-ci favorise grandement la vision stéréoscopique en produisant des jeux d'ombre à la surface de l'objet.

Avec un tel dispositif d'éclairage, seuls les rayons réfléchis par le spécimen sont captés par l'œil de l'observateur. Les rayons lumineux n'ayant pas à traverser l'objet, celui-ci ne doit pas nécessairement être transparent, et une certaine opacité est même souhaitable. Les dimensions de l'objet ne sont de ce fait pas limitées, si ce n'est par la mécanique de l'instrument. Les microscopes stéréoscopiques sont pourvus d'objectifs dont les qualités principales sont une grande distance frontale et un vaste champ d'observation. Ces qualités ne peuvent malheureusement être obtenues qu'au détriment du grossissement, qui n'excède jamais dix fois. C'est la raison pour laquelle le grossissement total des stéréo microscopes dépasse rarement deux cents fois (couplage d'un objectif dix fois avec un oculaire vingt fois). Le stéréo microscope permet aussi bien l'observation confortable des caractères macroscopiques les plus ténus que l'étude et la détermination des petites espèces. Mais il est aussi un accessoire intéressant lors de la confection de préparations microscopiques. La facilité avec laquelle on réalise les coupes et les dissociations grâce à cet instrument est un argument suffisant pour se le procurer.

1.2.3.3.4. Avantages et inconvénients du microscope stéréoscopique

Les avantages du microscope stéréoscopique sont :

- Eclairage incident
- Deux objectifs
- Image droite
- Grossissements assez faibles
- Grande distance frontale
- Objets préférentiellement opaques
- Volume non limité
- Observation de l'aspect extérieur des objets

Inconvénients :

- La profondeur de champ est faible.
- Nécessite une source lumineuse supplémentaire.
- Efficace pour une observation sous faible grossissement uniquement.

1.2.3.3. Dispositif BRDF

Certaines structures ont été caractérisées par un dispositif FDRB ou BRDF (en anglais).

La Fonction de Distribution de la Réflectance Bidirectionnelle (FDRB ou BRDF) est une grandeur importante dans des domaines aussi divers que l'infographie, la télédétection, ou l'optique des surfaces. Si originellement elle ne fit son apparition dans le domaine de la synthèse d'images qu'au sein du problème de l'illumination globale, elle pénètre aujourd'hui dans le monde du rendu visuel temps réel, grâce à la puissance grandissante des cartes graphiques 3D, afin d'augmenter le réalisme des scènes.

D'une manière intuitive la Fonction de Distribution de la Réflectance Bidirectionnelle décrit la réflexion d'une onde lumineuse sur une surface. La définition radiométrique initiale fut introduite par Nicodemus [24]. Pour une direction incidente ou d'éclairement ω_i et une direction de réflexion ou d'observation ω_r , la BRDF est le rapport de la luminance réfléchie en un point x d'une surface infinitésimale d'aire dA à l'éclairement incident à celle-ci. En général on exprime la FDRB dans le repère local à la surface qui est formé par la normale au point x et deux vecteurs tangents orthonormaux (Fig.1.14).

Les directions sont repérées grâce à leurs coordonnées sphériques dans ce repère :

$$f_r(x, \omega_i, \omega_r, \lambda) = f_r(x, \theta_i, \phi_i, \theta_r, \phi_r, \lambda) = \frac{dL(x, \omega_r, \lambda)}{dE_i(x, \omega_i, \lambda)} = \frac{dL_r(x, \theta_r, \phi_r, \lambda)}{L_i(x, \theta_i, \phi_i, \lambda) \cos \theta_i d\omega_i}$$

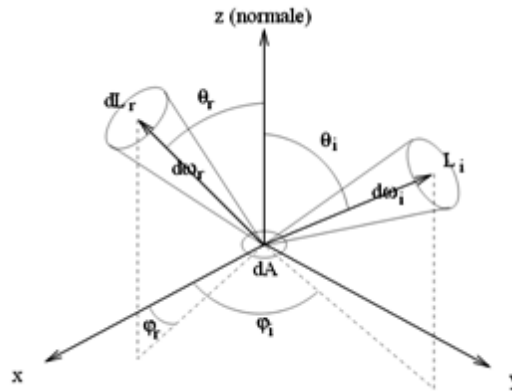


Fig. 1.14- Principe de mesure de la BRDF

La BRDF caractérise la réflexion des surfaces, i.e. le comportement de matériaux qui réfléchissent une partie de l'énergie lumineuse incidente et absorbent ou transmettent le reste. Elle est donc définie sur l'hémisphère supérieur H_+^2 entourant le point x . Néanmoins en définissant de la même manière une Fonction de Distribution de la Transmittance Bidirectionnelle (FDTB) [25] il est possible de caractériser des matériaux transparents. La BRDF est définie sur l'hémisphère inférieur H_-^2 au point x .

Les deux fonctions peuvent être regroupées et n'en former qu'une seule définie sur la sphère S_2 entourant le point x , et permettant de caractériser des matériaux semi-transparentes. On parle alors de Fonction de Distribution de la Diffusion Bidirectionnelle (FDDB). On se rapproche ici du concept de fonction de phase qui définit le comportement d'un milieu participant (composé non-surfacique de type gaz ou vapeur) vis à vis de la diffusion lumineuse [25]. Si la BRDF caractérise les surfaces, la fonction de phase caractérise les volumes. Une approche de modélisation valable pour la BRDF pourrait naturellement s'étendre à la FDTB, la FDDB ou la fonction de phase, si elle n'est pas spécifique d'un point de vue physique.

Pour finir il faut signaler qu'en première approximation la BRDF suppose que l'énergie lumineuse incidente à un point x d'une surface est réfléchi depuis ce même point. En fait une fraction de la lumière pénètre généralement à l'intérieur de la matière, subit des réflexions au sein de la structure microscopique du matériau, et n'est réfléchi en dehors de la surface qu'en un point plus ou moins éloigné de x .

Néanmoins si l'on considère ces phénomènes microscopiques comme étant parfaitement aléatoires, l'approximation du point unique est macroscopiquement exacte car l'énergie pénétrant dans la surface puis quittant celle-ci est distribuée uniformément sur la surface.

Dans le cadre de ce projet, une analyse spatiale et spectrale de la réflectance des échantillons était nécessaire voire primordiale. Malheureusement, ne disposant pas de dispositif expérimental parfaitement adapté à ce type de mesures, nous avons utilisé l'équipement développé au sein du département du physique appliquée, à l'université de Groningen au Pays-Bas (fig.1.15) [26]. Nous décrivons ce dispositif dans les trois paragraphes suivants.

1.2.3.3.1 Imagerie par diffusométrie

L'imagerie par diffusométrie a été inspirée par la configuration de Kinoshita et al. [27], où une lumière émise par une lampe xénon, passant par un petit diaphragme, est projetée sur une aile de papillon à travers un petit trou dans un écran blanc, et on observe la lumière diffusée par l'aile, secondairement diffusée par l'écran blanc. L'écran blanc est remplacé par un réflecteur ellipsoïdal, qui a un petit trou central. L'objet à étudier est positionné dans le premier point focal F_1 du réflecteur M (fig.1.15). Le faisceau primaire est délivré par la source lumineuse S_1 . Eclairant le diaphragme D_1 , il sera focalisé par des lentilles L_1 et L_2 vers l'échantillon en F_1 . L'ouverture du diaphragme D_2 limite le faisceau à l'intérieur du trou dans l'ellipsoïde. La lumière rétrodiffusée (réfléchie) est renvoyée vers le trou du réflecteur et ensuite, focalisée par des lentilles L_2 et L_3 sur la caméra C_1 .

Le faisceau secondaire (indépendant du faisceau primaire) éclaire le diaphragme D_3 , et est focalisé par des lentilles L_4 et L_5 sur le diaphragme D_5 . Le diaphragme D_4 et le diaphragme D_5 sont positionnés à l'avant et à l'arrière des plans focaux de lentille L_5 , respectivement. Le faisceau secondaire atteint l'échantillon via la séparatrice H et le réflecteur ellipsoïdal. L'angle d'incidence du faisceau secondaire sur l'échantillon est variable en déplaçant latéralement le diaphragme D_4 .

La lumière qui est rétrodiffusée par l'échantillon dans des directions hors axe est réfléchie par le miroir elliptique et est renvoyée ensuite à travers un diaphragme dans le plan du deuxième point focal F_2 . Le modèle de diffusion en champ lointain de l'échantillon est ainsi imagé à l'arrière - plan focal de l'objectif I de la lentille L_6 , et la lentille L_7 se charge de la focalisation sur la caméra C_2 . Dans les chapitres suivants, nous appellerons « image champ lointain », celle capturée par la caméra C_2 . Un filtre spatial dans le plan I, en même temps que le diaphragme dans le plan de F_2 , suppriment la lumière transmise par l'échantillon. Le micromanipulateur portant la micropipette avec la pièce de l'échantillon à mesurer, permet la rotation autour de son axe. Le faisceau primaire permet la mesure du diagramme de diffraction en fonction de l'angle d'incidence, mais seulement pour la lumière incidente dans un plan perpendiculaire à l'axe de rotation. La dépendance du diagramme de diffusion de n'importe quel angle d'incidence peut être mesurée à l'aide du faisceau lumineux secondaire en déplaçant latéralement le diaphragme D_4 .

Les composants du diffusomètre sont les suivantes : Sources lumineuses $S_{1,2}$: lampes au xénon, lentilles $L_{1,3,4}$: Spindler & Hoyer

lentilles avec des distances focales -40, -100, 90 mm , respectivement ; L_2 : Zeiss Luminar 16 mm ; L_5 : Mamiya - Sekor 55/1.8 ; L_6 : AF 50/1.8 Nikor ; L_7 : Wollensak 75/1.9. Le diviseur de faisceau H est une séparatrice. Le réflecteur ellipsoïdal M, symétrique autour de l'axe principal, est un miroir d'aluminium (produit sur commande par TNO I & T, Delft, Pays-Bas). Les longueurs du demi-grand axe $a = 100$ mm et du demi-petit axe $b = 57,2$ mm, de sorte que, avec $c = \sqrt{a^2 - b^2}$ la distance entre les points focaux $F_1F_2 = 2c = 164$ mm et l'excentricité du réflecteur $\varepsilon = c / a = 0,82$. Le diamètre du réflecteur est de 65,5 mm, de sorte que le point focal se trouve dans le plan du rebord du réflecteur. En d'autres termes, le rebord correspond à $\theta = 90^\circ$, c'est-à-dire que le réflecteur capte exactement un angle solide hémisphérique. Le diamètre du trou central du miroir est de 3,2 mm. Pour la capture des images (par caméra C_2), nous utilisons un appareil photo Olympus DP70 numérique (4080 x 3072 pixels ; des images de couleurs RGB), ou un appareil photo numérique monochrome Photometrics Coolsnap ES (1392x1040 pixels). Pour observer l'échantillon, nous avons utilisé la caméra C_1 , une Olympus DP70. L'image capturée par la caméra C_1 sera appelée « image en champ proche » dans les chapitres suivants.

1.2.3.3.2 Imagerie diffusomètre à miroir ellipsoïdal

Considérons le miroir ellipsoïdal, symétrique autour de l'axe principal, où un rayon lumineux quitte le premier point focal F_1 , avec un angle θ par rapport à l'axe principal (Fig.1.15). Après réflexion, il passe le deuxième point focal F_2 , avec un angle α donné par l'équation (1.42):

$$\alpha = a \sin\left[(1 - \varepsilon^2) \sin \theta / (1 + \varepsilon^2 + 2\varepsilon \cos \theta)\right] \quad (1.42)$$

où ε est l'excentricité de l'ellipsoïde. Pour l'angle extrême $\theta_{\max} = 90^\circ$,

$$\alpha_{\max} = a \sin\left[(1 - \varepsilon^2) / (1 + \varepsilon^2)\right] \quad (1.43)$$

Avec $\varepsilon = 0,82$, il s'ensuit que $\alpha_{\max} = 11,3^\circ$, ce qui correspond bien avec l'ouverture relative de lentille L_6 qui vaut $15,5^\circ$.

Si f_6 est la longueur focale de la lentille L_6 , la distance du rayon lumineux dans le plan focal arrière I de lentille L_6 est égale à $r = \alpha.f_6$ (avec $\alpha = \tan \alpha$ en radian, comme $\alpha < \alpha_{\max} = 0,197$ est suffisamment petit). Le rayon lumineux avec un angle θ arrive par conséquent à une distance $p = m.r = m\alpha f_6 = M\alpha$ de l'axe, avec m le grossissement de l'image par la lentille L_7 , et $M = m.f_6$. Pour un

faisceau réfléchi avec un angle important de $\theta_{\max} = 90^\circ$, la distance du pixel est $p_{\max} = M.\alpha_{\max}$, de sorte que la distance relative des pixels est :

$$p^* = p / p_{\max} = \alpha / \alpha_{\max} \quad (1.44)$$

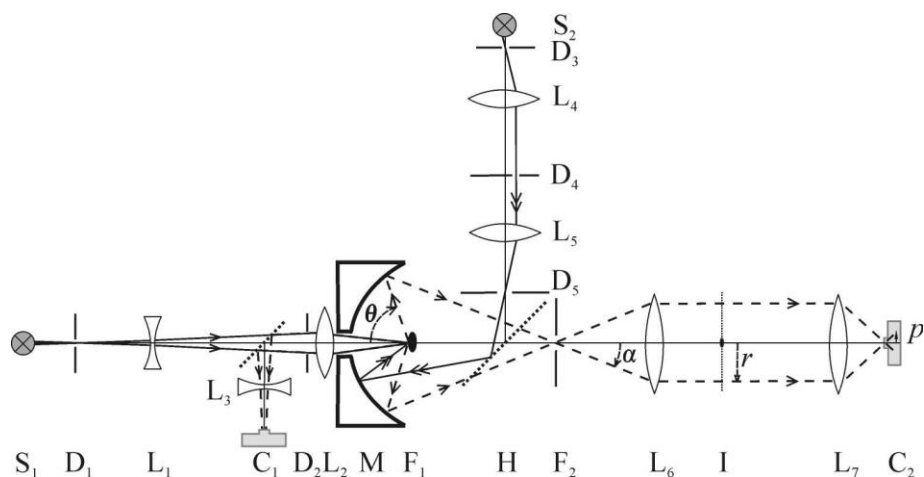


Fig.1.15- Schéma du principe du diffusomètre. Ce dernier possède deux sources lumineuses (lampes à xénon) ; la première (S_1) délivre un faisceau primaire de petite ouverture angulaire (5°) pour atteindre l'échantillon à travers un petit trou central d'un miroir elliptique. Le faisceau réfléchi renvoie la lumière à travers le trou dans le réflecteur et est focalisé par les lentilles L_2 et L_3 vers la caméra champ proche C_1 . Grâce à cette dernière, on peut même voir l'endroit où on éclaire au niveau de l'échantillon. Le faisceau de la deuxième source (S_2), quant à lui, peut aller de 5° à 180° , et son originalité, c'est qu'on peut varier l'angle d'attaque en déplaçant latéralement la position du diaphragme D_4 . Il atteint l'échantillon par la séparatrice et le miroir elliptique. La diffusion de l'échantillon est imagée au foyer de la lentille L_6 et L_7 refait l'image plus petite afin de l'adapter à la caméra champ lointain C_2 . La pièce maîtresse de ce dispositif est le miroir elliptique ; un miroir qui n'est pas standard mais fabriqué spécifiquement. Un dispositif à fibre optique connecté à un spectromètre au plan focal I permet de scanner x et y pour obtenir un spectre angulaire.

1.2.3.3.3 Mesure de la diffusion

La distribution spatiale de la lumière diffusée par notre échantillon a été visualisée avec le diffusomètre décrit ci-dessus (fig.1.15), et peut être représentée sur des diagrammes hémisphériques montrés en figure 1.16.

La figure 1.16(a) représente schématiquement la façon dont la lumière provenant du faisceau principal axial avec un spot de diamètre $100\text{ }\mu\text{m}$ est réfléchi par un objet spéculaire en rotation par pas de 15° , de 0° à 45° , et la figure 1.16(b) représente schématiquement la façon dont la lumière provenant du faisceau secondaire, avec un spot de diamètre de $400\text{ }\mu\text{m}$, avec des angles d'incidence 30° et 60° se traduit par un objet spéculaire, normal à l'axe du diffusomètre. Les cercles rouges dans les hémisphères de la figure 1.16(a) et 1.16(b) indiquent les directions angulaires de 5° , 30° , 60° et 90° , qui sont également présentées sur les tracés polaires.

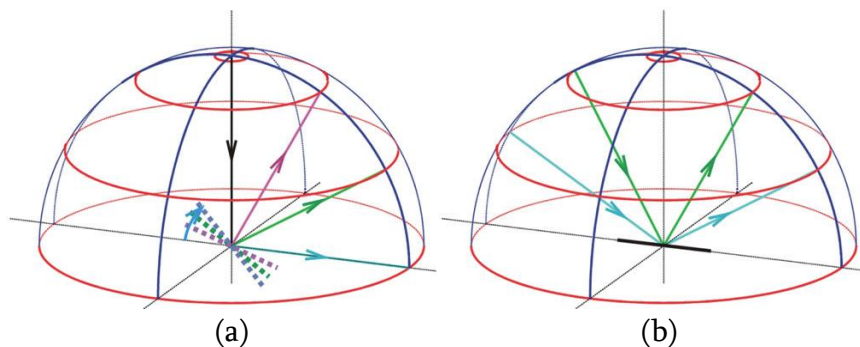


Fig.1.16- Imagerie par diffusomètre (a) Lorsque l'objet est un miroir spéculaire et tourne sur des angles de 15° , 30° et 45° , alors le faisceau primaire (raie noire) est réfléchi par l'objet dans des directions angulaires de 30° (magenta), 60° (vert) et 90° (cyan). (b) la lumière provenant du faisceau secondaire atteint un miroir spéculaire à partir d'un angle d'incidence de 30° (vert) ou 60° (cyan) est réfléchi dans la direction spéculaire. En général, la lumière sera diffusée par l'objet dans une large gamme d'angles spatiaux.

Nous pouvons résumer les différents modes d'éclairement du diffusomètre dans le tableau ci-dessous

Source de lumière	Diffusion
S_1 avec ouverture angulaire de 5°	Image champ proche de la diffusion
S_2 avec ouverture angulaire ajustable (de 5° à 180°)	Superposition d'images de diffusion en champ lointain, en fonction de la position du diaphragme D_4 modifiée par étapes avec un pas constant.
S_2 avec une grande ouverture angulaire (180°)	Image de diffusion en champ lointain à tous les angles

1.3. Conclusion

La première partie de ce chapitre, nous avons présenté l'état de l'art des phénomènes d'optique ondulatoire qui peuvent donner lieu aux couleurs dites structurales. Ces concepts théoriques seront nécessaires à la compréhension des chapitres ultérieurs.

Nous avons ensuite décrit les principaux équipements de caractérisation optique que nous avons utilisés. Ces techniques fournissent, des mesures topographiques des surfaces qui permettent de déterminer les différents paramètres de la rugosité des surfaces, et des mesures spectrales et spatiales de la diffusion de la lumière après interaction avec les structures bioinspirées que nous avons élaborées.

Chapitre 2

Procédés de fabrications des structures bioinspirées

Ce travail de thèse est inspiré d'une étude menée au sein du laboratoire Optics laboratory (NAPS) en collaboration avec l'Université de Namur qui a déjà permis la synthèse artificielle des multicouches planes, bio-inspirés reproduisant les propriétés optiques de la cuticule d'un coléoptère, à savoir le *Chrysochroa vittata*. La compréhension du mécanisme de coloration sur cet insecte a révélé un empilement des multicouches minces de chitine et d'air intercalés. La structure artificielle bio-inspirée a pu donc être mise au point grâce à la maîtrise du modèle théorique (cristaux photoniques) et de la technique de dépôt sous vide. L'un des aspects frappant de cette recherche est que les matériaux utilisés pour reproduire le même phénomène sont différents de celui de la structure naturelle. [28] Nous avons obtenu le même comportement que dans le cas de la partie ventrale du *Chrysochroa vittata*. Cette coloration quasi uniforme du plateau peut sembler étonnante vu la rugosité de surface du substrat, une plaque de verre dépoli par abrasion. En fait, la surface du plateau de l'appareil de dépôt sous vide est composée d'un ensemble d'éléments de surface dont l'inclinaison θ varie en fonction de la position sur l'échantillon. Lors du processus d'évaporation, l'épaisseur de la couche déposée diminue quand l'angle augmente : elle est proportionnelle au cosinus de l'angle θ . (équation 2.1)

$$e = \frac{m \cos \theta \cos \varphi}{\pi \rho r^2} \quad (2.1)$$

Avec θ l'angle d'inclinaison de la surface de l'échantillon avec la direction d'arrivée de la vapeur.

Et φ étant l'angle que fait la normale au plan de la source avec la direction d'évaporation considérée.

Par contre, lorsqu'on éclaire la surface à incidence normale, le chemin optique parcouru par la lumière est inversement proportionnel à ce cosinus. Il y a donc une certaine compensation, d'où la coloration relativement uniforme du dépôt. Il fallait donc surtout comprendre les raisons et limites de cette préservation des propriétés d'interférence, malgré le désordre de la structure.

Ce travail de recherche s'inscrit dans la continuité de la précédente étude et vise spécifiquement à analyser le rôle de la rugosité des surfaces structurées dont les paramètres sont semblables à celles des structures naturelles. Il vise en particulier, à analyser le rôle de la rugosité des surfaces. L'idée est d'élaborer des surfaces avec des rugosités à différentes échelles. La complexité des phénomènes physiques mis en jeu impose une approche graduelle dans l'étude des surfaces structurées et de leur interaction avec la lumière. Ainsi donc toute la méthodologie du présent travail est guidée par cette philosophie d'aborder le problème de façon graduelle et progressive.

Nous avons élaboré quatre types de structures bioinspirées différentes. Ce chapitre présente les procédés de fabrications pour chaque échantillon qui s'articulent selon deux aspects : multicouche et structuration de surface.

2.1 Réalisation du multicouche

Nous avons développé dans notre laboratoire, un système multicouche artificiel bioinspiré, qui reproduit les effets visuels observés sur la cuticule du Bupreste *Chrysochroa vittata* [28]. Ce coléoptère d'Asie du Sud-Est est connu pour sa coloration métallique très spectaculaire. La partie ventrale de l'abdomen de cet insecte présente une réflexion rouge orange quand elle est examinée sous une incidence proche de la normale, mais la teinte vire au vert lorsque l'angle d'incidence approche les 90°. Des mesures spectrales précises et l'examen de la cuticule au microscope électronique (SEM) permettent de comprendre que cette coloration changeante, métallique, est due à l'existence d'une fine zone de chitine stratifiée en surface, qui peut être décrite par un empilement de plaques séparées par de couches minces d'air (fig.2.1). La compréhension de la coloration changeante du *Chrysochroa vittata* a permis de développer un multicouche artificielle dont les propriétés optiques coïncident avec celles de

l'insecte. Ainsi, la chitine est remplacée par du monoxyde de

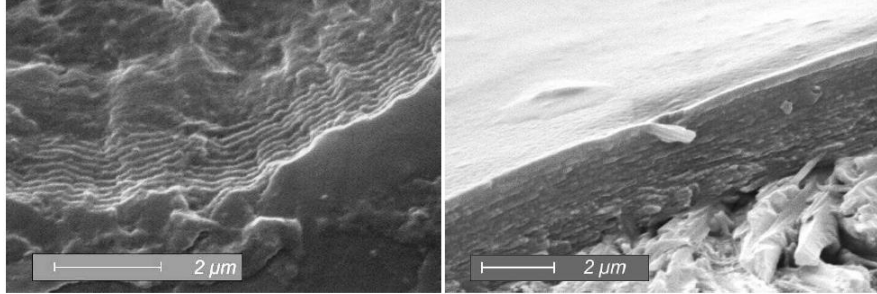


Fig. 2.1 – Images SEM d'une écaille ventrale du *Chrysochroa vittata* [28]

silicium (SiO). Le choix du SiO a été déterminé pour des raisons de facilité : bonne connaissance du SiO, facilité du dépôt, adhérence avec le verre dépoli et le laiton (substrat). Afin de tenir compte de la modification de la constante diélectrique, l'épaisseur de la couche est modifiée en conséquence. On passe ainsi d'un plateau de chitine ($n=1.56$) de 190nm à une couche de SiO ($n=1.9$). Reste à déterminer l'épaisseur de SiO à déposer, en respectant la condition que le chemin optique reste identique. Ainsi, nous avons, dans le cas de la chitine, la relation suivante :

$$a_{ch} n_{ch} = 190.1,56 \approx 296 \text{ nm}$$

Dès lors, l'épaisseur de SiO doit valoir approximativement :

$$a_{SiO} n_{SiO} \approx 296 \text{ nm} \Rightarrow a_{SiO} \approx \frac{296}{n_{SiO}} \approx 160 \text{ nm}$$

Expérimentalement, les couches de SiO sont déposées en évaporant, par chauffage électrique, du SiO placé dans un creuset de tantale. Différentes plaques ont été réalisés. Le plateau avec une épaisseur de couche de SiO de 170nm (à 2nm près) donne le rendu visuel le plus proche de celui de la face ventrale du *Chrysochroa vittata* .

Pour ce qui est des espacements, un procédé comme la lithographie pourrait résoudre le problème. Cependant, la nature du matériau formant les fines couches n'est pas capitale. Ce qui importe, c'est qu'il y ait une perturbation périodique de la constante diélectrique. Ces couches sont donc remplacées par du nickel (Ni), d'épaisseur identique (10nm) et d'indice de réfraction $n_{Ni} = 1.85 + i3.48$, tiré de Palik [29]. Le but de cette couche est de produire une perturbation périodique afin d'ouvrir un *gap photonique* au niveau du bord des zones de Brillouin. Ainsi la localisation de ces couches est cruciale,

mais pas leur nature, pour autant qu'elles ne modifient pas trop l'indice de réfraction moyen de la multicouche. Le nickel est un matériau adéquat dans ce but. Ainsi, 10nm de nickel sont déposés entre chaque couche de SiO₂, en évaporant une cathode de nickel par bombardement d'électrons. Par ailleurs, le multicouche décrit, est constitué de 6 périodes, chaque période étant formée d'une couche de SiO₂ et d'une couche de nickel. Nous avons déposé ce multicouche artificiel sur les différentes structures que nous allons présenter dans ce chapitre.

2.2 Surfaces structurées par usinage mécanique

La première structure que nous avons élaboré est inspirée du *Papilio machaon*, un insecte lépidoptère de la famille des Papilionidae ayant des couleurs vives, métalliques et changeantes qui naissent de l'interaction de la lumière avec des structures nanoscopiques et microscopiques qui constituent les écailles des ailes de ces insectes [30].

Le substrat utilisé pour la structure artificielle est le laiton. Un métal de couleur jaunâtre dont l'usinage est relativement aisé de par son caractère « mou ». Nous avons demandé à l'atelier mécanique de nous fournir une série de pièces en laiton, usinées avec un même outil, en l'occurrence une fraise à un mord, à la même vitesse de rotation mais des vitesses d'avance différentes de l'outil. Les mesures des surfaces prises au microscope optique sont exposées dans la table 2.1.

Echantillon	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8	E9
Vitesse d'avance(mm/min)	10	16	25	32	63	80	100	125	160
Rms(μm)	1.2	2.09	6.34	8.65	19.24	24.36	31.69	35.15	55.42

Table 2.1 – Paramètres des échantillons en laiton fabriqués par usinage mécanique

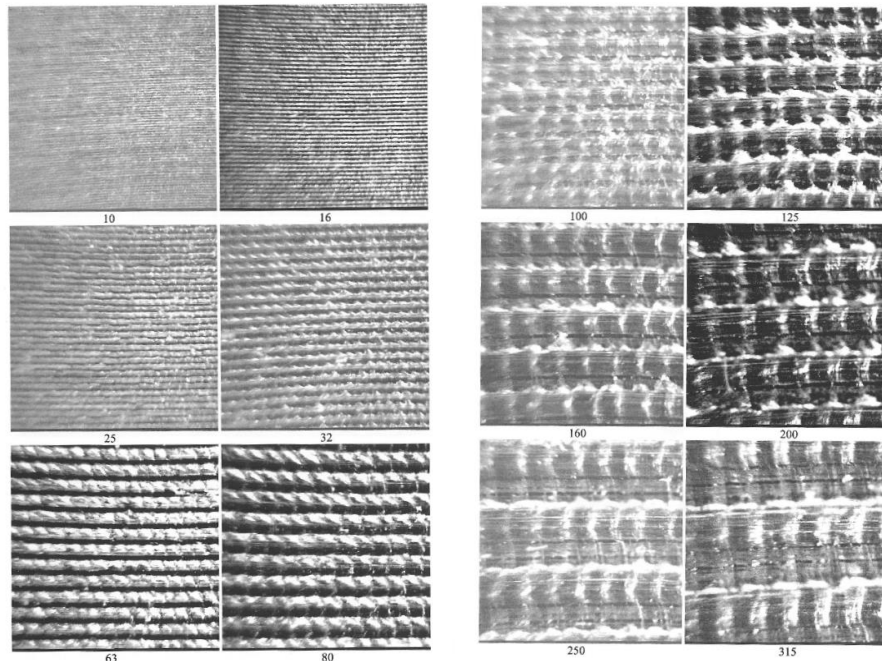


Fig. 2.2- Imagerie microscopique des différents échantillons laiton fabriqués par fraisage (1mord) avec différentes vitesses d'avance en (mm/min) taille 2x2 (mm²), rotation 400(t/m)

2.3 Structures pyramidales réalisées par la technique de microfabrication

Après avoir élaboré des structures par usinage mécanique, nous sommes passés à une fabrication de structures plus fines, précisément contrôlées, qui a induit une morphologie périodique. Ces techniques de microfabrication s'organisent suivant un processus en deux étapes. Dans un premier temps, on va « dessiner » les motifs que l'on cherche à réaliser, pour les transférer sur le substrat désiré dans un deuxième temps. Il est possible d'imaginer de très nombreux protocoles différents pour réaliser une micro/nanostructure particulière [31]. Il existe de nombreuses techniques différentes pour chacune de ces deux étapes. Mais en fin de compte, toutes s'articulent les unes aux autres selon ce schéma : lithographie puis transfert du motif.

Cette partie du travail est consacrée à la présentation de la procédure de fabrication des microstructures en pyramides inversées gravées sur des substrats en silicium. Le principe de la lithographie optique est

présenté. Les différentes techniques de transfert des motifs sont ensuite abordées.

2.3.1 Choix du substrat

Les plaquettes de silicium, servant de matériaux de base pour les échantillons, sont définies par :

- leur diamètre en pouces (1pouce = 2,54 cm)
- leur type (p ou n), le dopant (bore, phosphore ou parfois arsenic)
- leur orientation cristalline ($\langle 100 \rangle$ ou $\langle 111 \rangle$) indiquée par un ou deux méplats

2.3.2 Oxydation du silicium

L'objectif est de créer à la surface du silicium un oxyde (SiO_2) qui sera utilisé comme éventuel isolant diélectrique

L'oxydation du silicium peut être effectuée de plusieurs manières :

- à haute température (700 à 1250°C) en présence d'un courant gazeux oxydant (oxyde thermique),
- à basse température par dépôt chimique en phase vapeur CVD (oxyde déposé).

2.3.3 Photolithographie

La lithographie s'apparente à la première étape de ce processus au cours de laquelle est dessiné le motif recherché. Le terme «lithographie » ne désigne donc pas une technique en particulier, mais regroupe au contraire un ensemble de procédés qui diffèrent entre eux par la méthode effective employée pour réaliser le dessin du motif.

La première étape de la lithographie électronique consiste à revêtir la surface du substrat d'une couche mince de résine. Afin de minimiser toute contamination possible, l'enduction est faite en salle blanche (taux de poussières contrôlé). L'obtention de couches minces de résines organiques en solution par centrifugation à l'aide d'une tournette (dispositif tournant à grande vitesse) est une technique simple largement répandue. Une couche épaisse de solution est déposée sur le substrat préalablement placé sur la tournette. Lors de la rotation, la solution est étalée radialement vers l'extérieur. Pendant que la couche de solution s'amincit, l'évaporation du dissolvant fait augmenter la concentration des solides, ce qui entraîne une plus grande viscosité et, finalement, la formation d'un film solide [32].

Cette technique permet un étalement uniforme de la résine, sans microbulles d'air incluses.

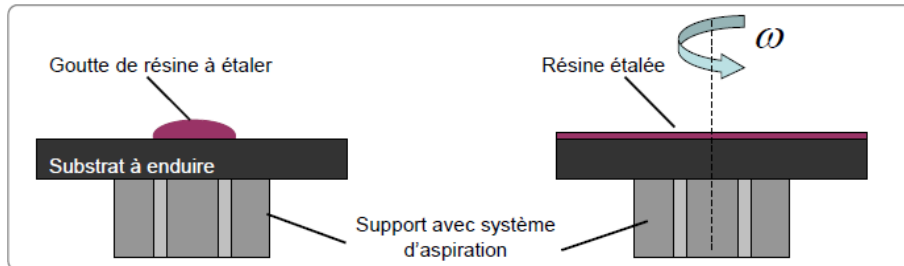


Fig.2.3- Schéma représentant l'étape d'enduction de la résine. L'enrésinement est effectué par centrifugation à l'aide d'une tournette.

Un recuit de l'échantillon après l'enduction de la résine permettra d'évacuer entièrement le solvant dans laquelle elle est dissoute. En plus, il permet aussi de relaxer les contraintes accumulées dans le film, de diminuer la rugosité de la résine, et d'améliorer son adhésion au substrat. Les conditions de recuit utilisées pour les résines utilisées sont :

- Une durée égale à 60 minutes.
- Une température égale à 180°.

A ce stade, l'échantillon est prêt pour la lithographie.

2.3.3.1 Insolation de la résine

L'insolation consiste en l'exposition de certaines zones de la résine, par le biais d'un système de masquage, à un rayonnement ultraviolet. Il se crée alors, par réaction photochimique, une image latente dans l'épaisseur de la résine photosensible. Le degré d'exposition dépend essentiellement de l'intensité de la source et du temps d'exposition et est mesuré par l'intermédiaire d'une énergie surfacique ($J.m^{-2}$). Il conditionne le degré d'avancement de la réaction photochimique qui dépend de la sensibilité de la résine.

Elle est réalisée à l'aide :

- d'un "wafer stepper" CANON. La profondeur de champ est de +/- 1.5 mm. Pour une épaisseur de résine de 1mm, l'énergie de l'exposition (avec le filtre ND16 placé) doit être d'environ 4.000 mW/cm²
- ou d'un microscope d'alignement K&W (g-line ou i-line). Les temps d'exposition aux U.V. varient suivant la nature et l'épaisseur de la couche sur laquelle se trouve la photorésine. Ils varient également suivant le relief de la tranche à exposer.

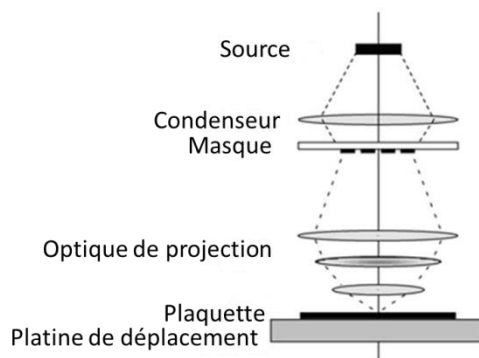


Fig. 2.4- synoptique de fonctionnement d'une source d'illumination

2.3.3.2 Le masque et son alignement

Les masques les plus répandus sont des plaques carrées de 150 mm de côté et d'épaisseur $6,3 \text{ mm} \pm 5 \text{ }\mu\text{m}$ en verre sodocalcique, matériau transparent à 365 nm, sur laquelle est déposée une couche de chrome qui reproduit, à l'échelle 1/1, le motif que l'on veut réaliser.

Le masque est solidaire d'une platine mobile par rapport à l'échantillon. Le motif présent sur le masque est alors positionné précisément par rapport à l'échantillon, à la verticale de la région que l'on souhaite exposer. C'est cette caractéristique qui donne son nom à ce type d'appareils de lithographie optique. Lorsque le processus mis en œuvre fait appel à plusieurs étapes de lithographie, comme c'est toujours le cas pour n'importe quelle structure un peu complexe, l'alignement puis le réalignement des motifs au cours des lithographies successives devient crucial. Il est alors nécessaire de se donner des repères bien caractéristiques. Pour ce faire, on a recours à des mires d'alignement que l'on retrouve à la même position sur tous les masques utilisés au cours du processus. Ces marques sont lithographiées sur le substrat lors d'une première exposition, puis tous les autres masques sont ensuite alignés sur ces repères. [32]

Une fois le masque positionné à la verticale de la région désirée, celui-ci est approché de la résine. Au cours de l'exposition, l'ensemble du masque est éclairé par un faisceau collimaté : on projette sur la résine l'ombre du motif qui figure à la surface du masque. Là où le quartz est nu, l'échantillon est éclairé, et la résine sera impressionnée par les UV, tandis que sous les zones chromées la résine ne sera pas modifiée.

La figure 2.5 donne un exemple de machine à insoler par contact.

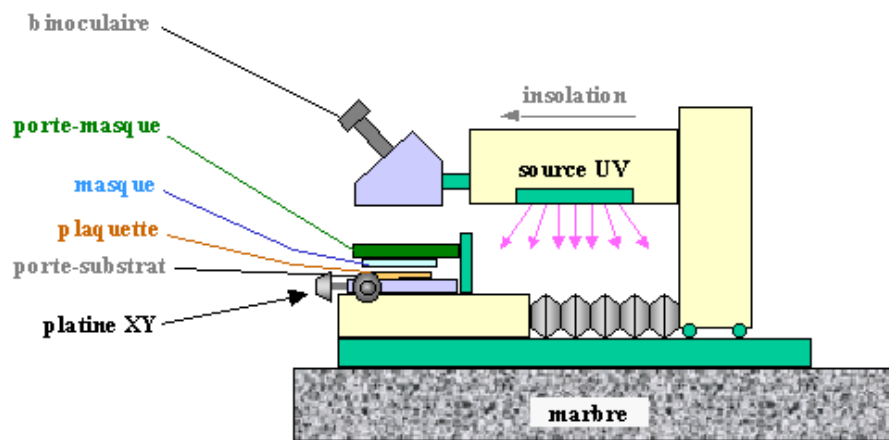


Fig.2.5- machine à insoler par contact. Une fois le masque et la plaquette alignés, on déplace la source lumineuse sur l'ensemble. L'insolation dure en général quelques dixièmes de secondes à quelques secondes.

2.3.4 Gravure

La gravure est une séquence de fabrication qui permet de former une structure tridimensionnelle dans un multicouche de départ. La gravure est constituée de trois processus principaux :

- absorption des espèces réactives par la surface à graver ;
- formation de produits volatils par une réaction chimique ou/et physique ;
- désorption de ces produits.

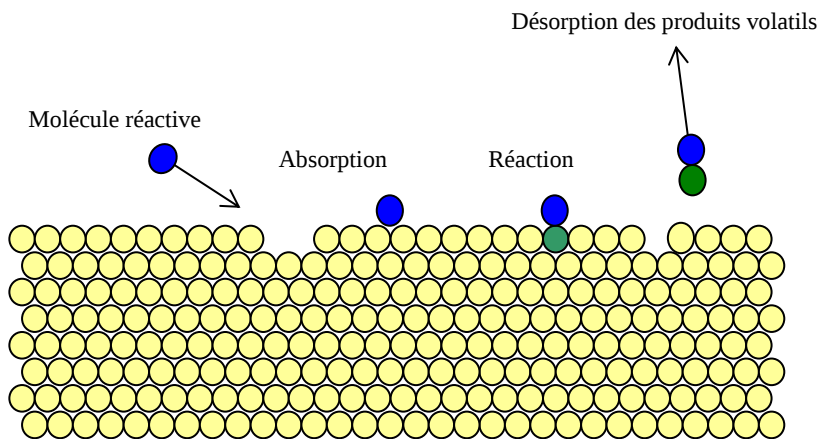


Fig.2.6- Mécanisme de gravure d'une surface

La vitesse de gravure correspond au processus le plus lent. Elle varie en fonction de la nature physico-chimique des matériaux mis en jeu,

ainsi que des conditions auxquelles la réaction de gravure se déroule (la température, la pression etc.).

Remarque : la vitesse de gravure est très sensible à la densité et à la porosité du matériau attaqué et, par conséquent, aux paramètres de dépôt de la couche à graver. Dans le cas où on dépose la couche à graver par pulvérisation ionique, par exemple, sa vitesse de gravure varie en fonction de la pression du gaz réactif lors du dépôt de cette couche. Il faut noter de plus, que la vitesse de gravure est très sensible à l'orientation relative de la surface de la couche à graver et de son réseau cristallin, en particulier, dans le cas de la gravure assistée par le bombardement ionique.

L'anisotropie de la vitesse de gravure est caractérisée par le taux d'anisotropie de gravure défini comme $T = 1 - E_{\perp}/E_{\parallel}$ (fig.2.7).

Avec E la vitesse d'attaque. Suivant la valeur du taux, on distingue deux types de gravure : *anisotrope* $T=1$ et *isotrope* $0 \leq T < 1$ (fig. 2.8). Le taux d'anisotropie peut être contrôlé par la composition chimique des matériaux mis en jeu, la concentration des espèces réactives, la température, l'intensité du bombardement ionique etc.[33-38]

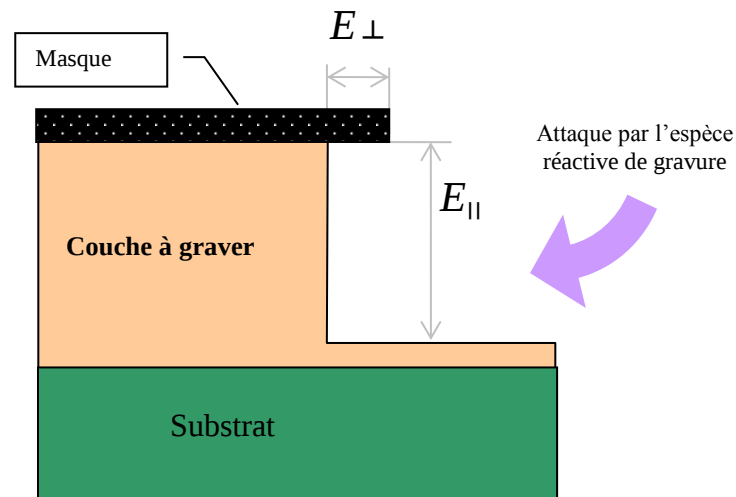


Fig.2.7 - Profil géométrique obtenu par la gravure.

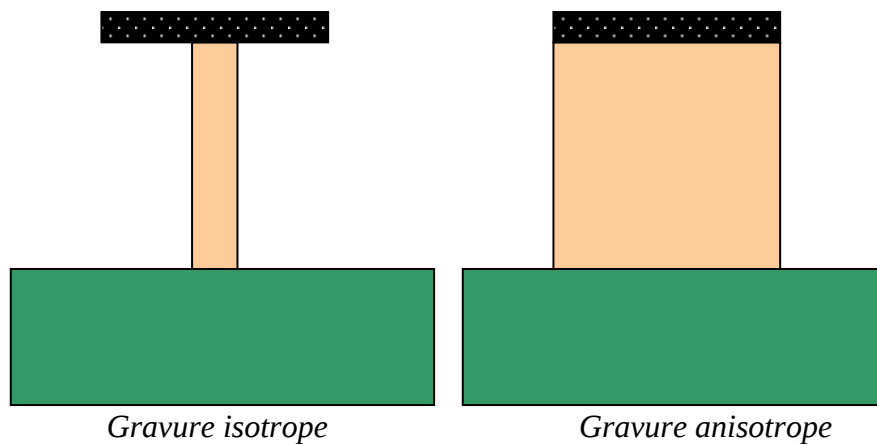
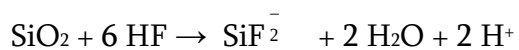


Fig.2.8- Différence entre gravure isotrope et anisotrope. La largeur du motif gravé sera différente.

2.3.4.1 Gravure humide du dioxyde de silicium thermique

Cette attaque a été pratiquée au moyen de "Buffered HF" dans les proportions suivantes : NH_4F 40% : HF 49% (7 :1) en volume. Le rôle du fluorure d'ammonium est de neutraliser la solution. La photorésine est en effet attaquée si le pH est inférieur à 3. Les solutions non tamponnées ne doivent donc pas être utilisées en présence de photorésine. L'immersion des tranches se fait à température ambiante ($20^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$), sans agitation. La température ambiante influence largement la vitesse de gravure.



La vitesse théorique d'attaque est d'environ 65,0 à 100,0 nm/min. Elle ne tient pas compte de l'âge de la solution et il convient de vérifier la vitesse de gravure à l'aide d'une tranche test avant toute gravure critique.

2.3.4.2 Gravure TMAH (hydroxyde de tétra-méthyle ammonium)

Au cours de toute gravure TMAH, la concentration de la solution, comme sa température doivent être maintenues parfaitement constantes pour un maximum de reproductibilité puisque sa vitesse de gravure dépend de sa température et de sa concentration comme on peut le voir sur la fig.2.9. [39-40]

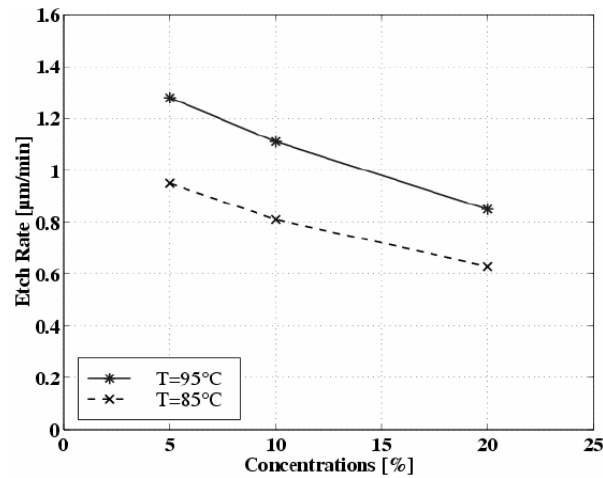


Fig.2.9- Vitesse de gravure du TMAH en fonction de sa température et concentration

Le TMAH révèle une vitesse d'attaque sur silicium <100> qui atteint 0.85 µm/min à une température de 96°. La vitesse de gravure sur oxyde ou nitrure de silicium est pratiquement nulle, ces deux matériaux sont donc utilisables comme masques.

Cette technique a des sites cristallins préférentiels pour la gravure, il s'agit du site cristallin <111> avec un angle de 54,7° par rapport à la surface plate.

A la fin de la gravure, nous avons récupéré le support d'échantillons en revissant le manche et rincé et puis nous les avons séchés. Pour le séchage, afin d'éviter tout destruction de microstructures ou membrane relâchées par la gravure, nous avons plongé les échantillons dans du méthanol pendant 15" et nous les avons retirés lentement avant de les laisser sécher.

Les paramètres de la structure pyramidale gravée sont représentés sur la figure 2.10. Elle présente les principales caractéristiques géométriques des pyramides inversées que nous avons réalisées, à savoir leur hauteur h , leur grande base D et la dimension de la surface interne de la pyramide d . Ce dernier paramètre est calculé par la relation suivante :

$$d = D - \frac{2h}{\tan(54.7^\circ)} \quad (2.2)$$

Dans notre cas, $D = 100 \mu\text{m}$, $d = 30 \mu\text{m}$ et $h = 50 \mu\text{m}$ avec une inter-distance entre les pyramides de $300 \mu\text{m}$

La figure 2.11 présente la surface structurée par les pyramides inversées espacées périodiquement d'une distance de 300 μm . Nous avons obtenu ainsi un réseau carré de pyramides inversées dans une matrice de Si (001).

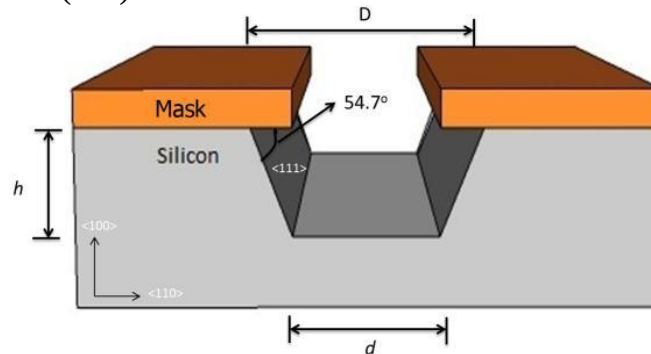
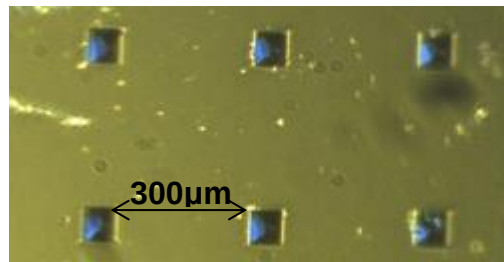
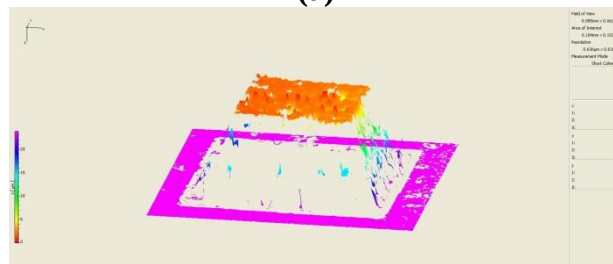


Fig.2.10- Paramètres géométriques d'une structure de pyramide inversée



(a)



(b)

Fig.2.11- (a) Imagerie microscopique d'un réseau ordonné de pyramides inversées (b) Topographie 3D d'un motif de pyramide inversée mesuré par l'interféromètre à lumière blanche Polytec MSA-500

2.3.5 Conclusion

Avec l'application des techniques de la lithographie optique et la gravure TMAH, nous avons pu élaborer des structures en pyramides

inversées. Ces différents résultats montrent la possibilité de contrôler la taille des microstructures en définissant à la surface une morphologie périodique qui détermine les sites préférentiels de gravure.

2.4 Structures de forme hémisphérique

L'analyse de certains insectes à l'aide du microscope optique fournit des résultats intéressants. En effet, comme on peut le voir sur les images de la figure 2.12, dans les ailes du papillon mâle indonésien *Papilio palinurus*, la microstructure génère une extraordinaire combinaison de deux irisations jaune et bleues. La double couleur résulte d'une modulation imposée sur le multicouche, la production de la composante bleue à la suite d'un processus de rétro-réflexion.

La microscopie électronique à balayage des écailles prélevées des ailes «régions colorées » montre que leurs surfaces comprennent un réseau de concavités à deux dimensions régulières (fig.2.13). Des micrographies électroniques à transmission de ces écailles en coupe révèlent des couches multiples qui provoquent l'irisation ainsi qu'une modulation qui conduit à la rétro-réflexion (Fig.2.12a).



Fig. 2.12- (a) *Papilio palinurus* papillon (b) micrographie optique de la surface d'une échelle reflétant l'aile est recouverte par les concavités de l'ordre de 5 à 10 μm de diamètre disposées en lignes commandées le long de l'échelle

La variation de la couleur dans chaque modulation de la surface concave est évidente en utilisant la microscopie optique. En incidence normale, les régions plates dans chaque concavité et entres les concavités réfléchissent une lumière jaune, et les côtés inclinés de chaque concavité apparaissent bleus (Fig.2.12b). C'est la juxtaposition de ces régions jaunes et bleues qui synthétise la

coloration verte perçue par l'œil humain, car ils sont trop petits pour être perçus individuellement.

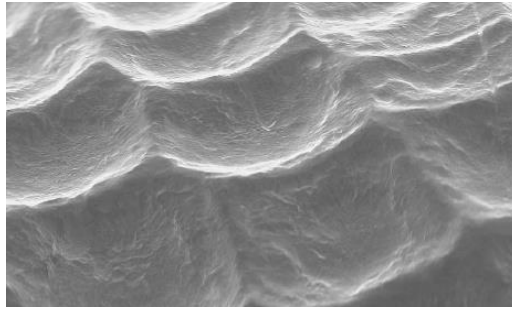


Fig. 2.13 - Microscopie électronique à balayage de la surface d'une écaille de l'aile du *Papilio palinurus* recouverte par des concavités de l'ordre de 5 à 10 μm de diamètre

Un autre insecte intéressant à étudier, est la punaise *Calidea panaethiopica* (fig.2.14a). Nous pouvons remarquer à partir de la figure 2.14b, que la cuticule de l'insecte n'est pas lisse, mais recouverte de petits trous hémisphériques. Ces cavités présentent deux couleurs distinctes, à savoir un point central de couleur jaune, entouré d'un disque de couleur bleu-turquoise. Entre ces cavités, la surface très brillante de l'hémiélytre est de couleur jaune.

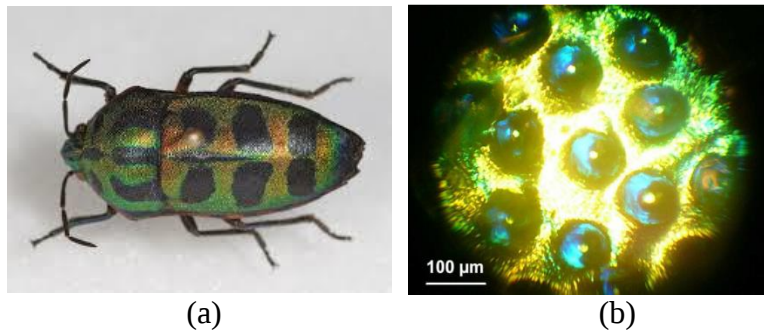


Fig. 2.14- (a) Image du *Calidea panaethiopica* qui présente des petits trous hémisphériques sur toute sa surface, y compris les zones noires (b) quelques-unes de ces cavités. On constate un point jaune central, entouré d'un disque bleu. La surface entourant ces cavités est d'un jaune brillant.

L'analyse morphologique de cet insecte avec un microscope optique a montré l'existence de cavités hémisphériques aussi, jaunes en leur centre, et bleues sur les parois internes des cavités.

L'analyse microscopique électronique, par contre, va nous permettre de déterminer l'origine possible de cette coloration, ce qui sera confirmé, ensuite, par la modélisation de la structure observée.

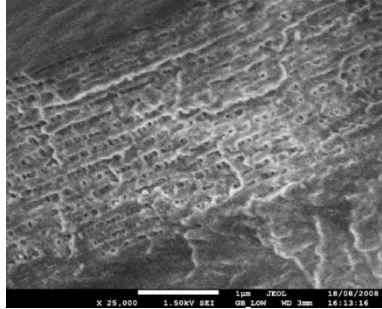


Fig.2.15- Image SEM de l'hémiélytre de la punaise Calidea panaethiopica. La structure observée est un multicouche formé d'une quinzaine de bi-couches. Chaque bi-couche est constituée d'une couche homogène de chitine, et d'une couche mixte composée de chitine et de zones vides.

Nous distinguons la présence du multicouche (fig.2.15). Nous retrouvons une structure du multicouche relativement classique, fréquemment rencontrée chez les insectes iridescents. En effet, ce multicouche périodique comprend des couches de chitine et des couches mixtes composées de chitine et de zones vides.

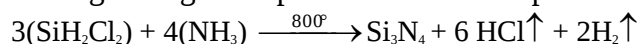
L'idée de ce travail est de montrer qu'il est possible de réaliser en laboratoire des surfaces avec des cavités hémisphériques dont les propriétés sont semblables à celles de ces structures naturelles.

Dans ce paragraphe, nous donnerons une description générale des différentes techniques de microfabrication des structures de forme hémisphérique gravées sur un substrat en silicium en s'attachant à mettre en évidence leurs spécificités.

2.4.1 Dépôt LPCVD de nitrure de silicium

La première étape de la microfabrication après le nettoyage de la tranche de silicium est le dépôt d'une couche mince de nitrure de silicium d'épaisseur de 100 nm.

Deux gaz réagissent pour donner ce composé :



Rapport stoechiométrique à une pression de 300 mT (Tempress) :

$\text{SiH}_2\text{Cl}_2 / \text{NH}_3$: 1 / 3

Débitmètre NH_3 (500 sccm N_2) : facteur de conversion : 0.73

Débitmètre SiH_2Cl_2 (500 sccm N_2) : facteur de conversion : 0.40

Les débits devraient donc être les suivants :

NH_3 : 29 %

SiH_2Cl_2 : 87 %

Conditions de dépôt

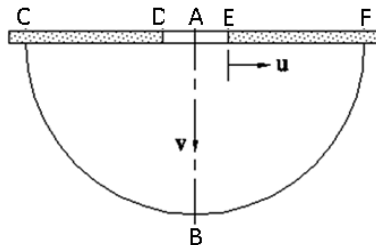
Gaz	Débit (%)	Pression de dépôt (mT)	Temp.(°C)	V. de dépôt (nm/min)
SiH_2Cl_2 (dichlorosilane)	39			
NH_3 (ammoniac)	68	200	800	4.8

2.4.2 Gravure humide du silicium

Nous avons utilisé une solution d'acide fluorhydrique et d'acide nitrique dont les proportions sont les suivantes :

HF 49%, HNO_3 70% et H_2O désionisée

Vitesse de gravure



Temps de gravure (min)	1	5	10	17
Gravure (μm)				
Suivant v ([A-B]) (μm)	3	15	31	45
Suivant u ([C-D] et [E-F]) (μm)	2	10	22	35

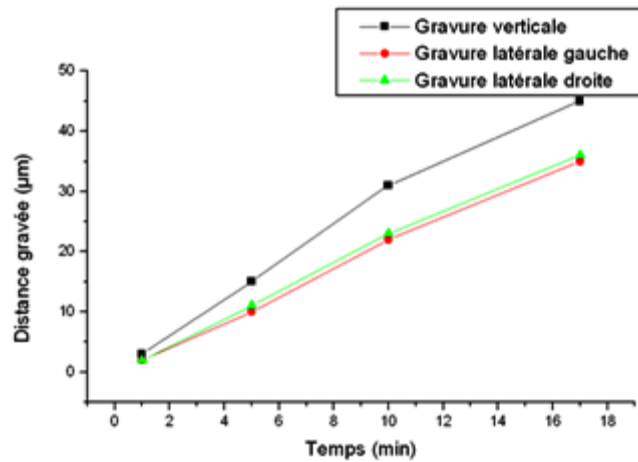


Fig.2.16– Graphique des propriétés de la gravure isotrope en fonction du temps

2.4.3 Gravure du nitrure de silicium

Nous avons gravé ensuite, la couche de nitrure d'épaisseur 100 nm en appliquant la technique de gravure RIE du nitrure de silicium au SF_6 effectuée à l'aide d'une machine de gravure par plasma (Electrotech twin ET 310-340 (partie 340)).

Nous pouvons résumer le processus de fabrication:

En utilisant un substrat en silicium, nous avons fait un masque nitrure Si_3N_4 , et puis une lithographie positive pour ouvrir le nitrure, et nous l'avons plongé ensuite dans la solution HNA (à laquelle le nitrure va bien résister) qui va permettre de former des hémisphères.

La rugosité est contrôlée par le temps de gravure qui permet de former des cavités hémisphériques de plus en plus élargies.

L'analyse morphologique de la surface avec le microscope optique Olympus LEXT a montré l'existence de cavités hémisphériques, de profondeur $45\ \mu\text{m}$, et d'ouverture de $115\ \mu\text{m}$ (fig.2.17).

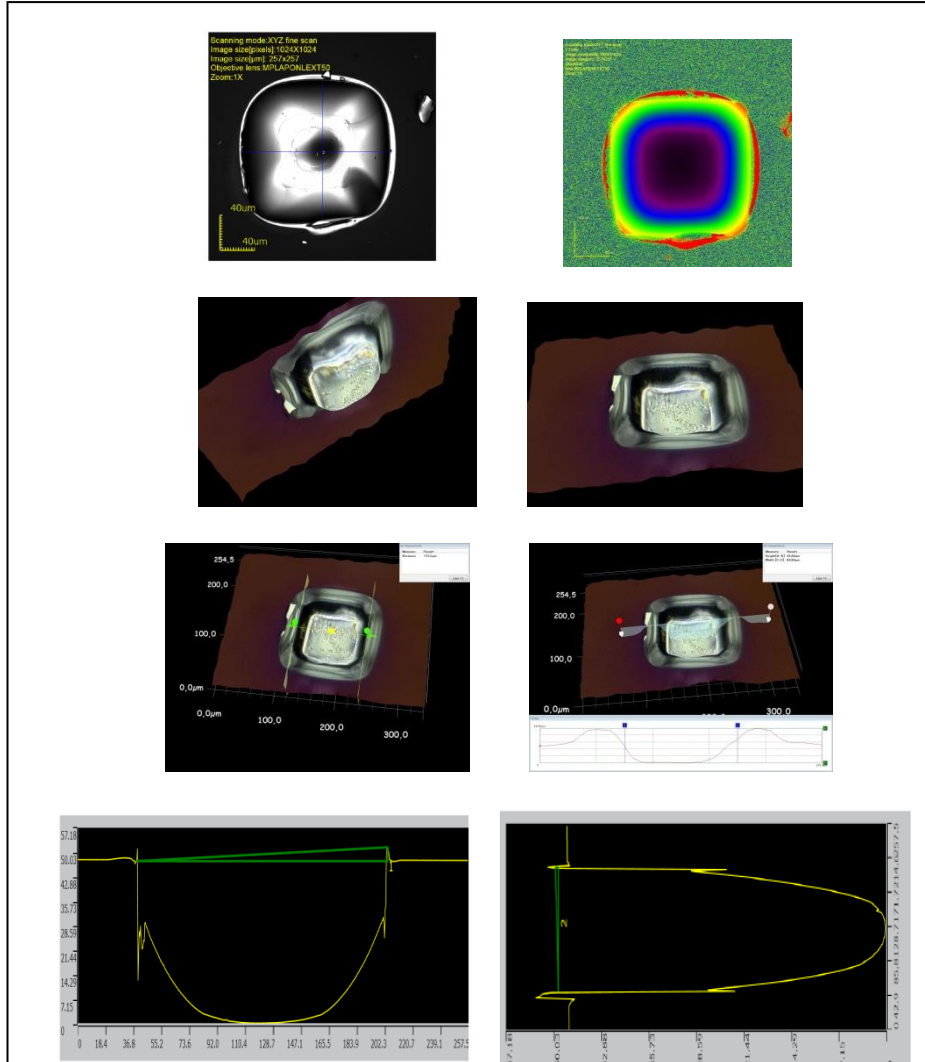


Fig.2.17– Imagerie microscope de la structure hémisphérique microfabriquée

2.4.4 Conclusion

Par l'application de la technique de la lithographie, suivie d'un procédé de transfert de motifs par une gravure humide isotrope utilisant un mélange d'acides (HF , HNO_3 et CH_3COOH) pour laquelle la gravure se produit de manière équivalente (ou presque) dans toutes les directions à partir du point d'attaque, nous avons tâché d'obtenir des structures hémisphériques, mais la réalisation s'approche

plutôt de cavités pyramidales à angles fortement arrondis (fig.2.17) analogues à celles observées chez le *Papilio palinurus* (fig. 2.13). Nous les appellerons par la suite des cavités « hémisphériques ».

2.5 Surfaces cylindriques

2.5.1 Introduction

Cette partie du travail s'inscrit dans la continuité des précédentes études et vise spécifiquement l'étude des propriétés optiques des structures cylindriques. Cet intérêt puise encore sa source d'inspiration dans le monde animal, car d'autres mécanismes de coloration structurale mettant en jeu des multicouches cylindriques ont pu être mis en évidence sur des segments des pattes de certains types d'arachnides, plus spécifiquement le mâle d'un type mygalomorphe : le '*Pamphobeteus antinous*'[41] (fig.2.18). Cette araignée est originaire de la région néotropicale sud, spécifiquement du Pérou et de la Bolivie. Le mâle adulte présente une couleur vive bleue-violette sur une partie de sa face dorsale sous illumination et angle de vue spécifiques. La coloration bleue est plus visible à partir d'une incidence proche de la normale à la surface de la cuticule. Pour des incidences plus grandes, la coloration devient violette et s'estompe complètement avec augmentation supplémentaire de l'angle d'incidence. Cette iridescence peut être expliquée par une coloration structurale.

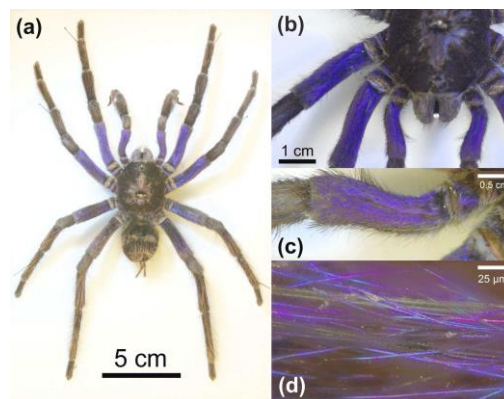


Fig. 2.18- (a) Photographie du mâle adulte *Pamphobeteus antinous* (b) Les zones bleues sur la face dorsale de la *Pamphobeteus antinous*. Les taches de couleur apparaissent sur les trois segments internes des pâtes et des pédipalpes et moins visible sur la face dorsale. La couleur bleue provient de poils spécialisés couvrant la cuticule. Ces poils sont à peu près parallèles,

alignés le long de la longueur du segment de la patte de l'araignée. c) Macrophotographie des poils sur la face dorsale des fémurs orientées sous un petit angle par rapport au plan de symétrie du corps. (d) Vue au microscope optique des poils bleus de forme cylindrique. [41]

A ce niveau d'étude, la courbure de la géométrie ajoute un paramètre supplémentaire dans l'analyse du problème. Plusieurs approches sont possibles dans la description de l'interaction de multicouches périodiques avec la lumière ; parmi elles citons l'approche utilisant le modèle des cristaux photoniques [4]. Cette dernière exploite un comportement analogue du potentiel cristallin dont la périodicité induit pour les électrons une structure en bandes interdisant certains domaines énergétiques pour les électrons dans un cristal. La périodicité dans l'indice de réfraction entraîne une perturbation dans la propagation de la lumière dans la structure multicouche et fait apparaître pour le photon des domaines d'énergies interdits. Ceci se traduit par des longueurs d'ondes qui sont transmises ou absorbées selon leurs domaines d'énergies et donc leurs couleurs.

D'un point de vue scientifique, cette recherche vise à comprendre les mécanismes mis en jeu dans l'interaction structurales entre les multicouches cylindriques et la lumière, mais aussi la maîtrise de leur synthèse artificielle. La compréhension des modes véhiculés par des telles structures peut permettre d'améliorer des dispositifs multicouches existants. Par ailleurs le développement de ces matériaux à coloration physique peut ouvrir une nouvelle voie dans la coloration de certains dispositifs, en s'affranchissant de la contrainte de l'utilisation des pigments chimiques dont l'impact environnemental n'est pas toujours négligeable. Une autre voie est celle de la conception des matériaux à propriétés optiques modulables en fonction des contraintes externes.

Cependant, la complexité des phénomènes mis en jeu impose une approche graduelle dans l'étude des multicouches cylindriques et de leur interaction avec la lumière. Ainsi donc toute la méthodologie du présent travail est guidée par cette philosophie d'aborder le problème de façon graduelle et progressive.

2.5.2 Fabrication des structures cylindriques

Nous avons commencé dans un premier temps avec des fils de pêche comme échantillons cylindriques, mais vu les irrégularités qu'ils présentent, nous avons choisi des fils de quartz (fig.2.19), d'une part, car ils représentent l'avantage de la régularité de surface, et d'autre

part, nous pouvons changer le diamètre de ces fils par une technique que nous disposons dans notre laboratoire ; il s'agit de les étirer en appliquant un chauffage thermique bien précis. Certains échantillons sont ensuite métallisés par une couche fine de nickel d'épaisseur $1\mu\text{m}$ (fig. 2.21) et d'autres traités par un multicouche (oxyde de silicium + nickel) (fig. 2.22) dont le but est de les caractériser optiquement.

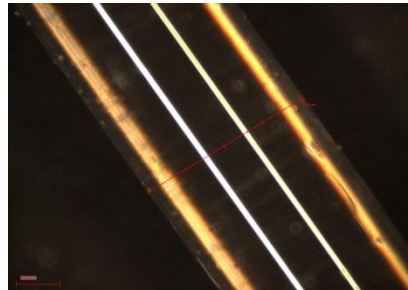


Fig.2.19- Quartz amorphe de diamètre 2.03mm (microscopie)

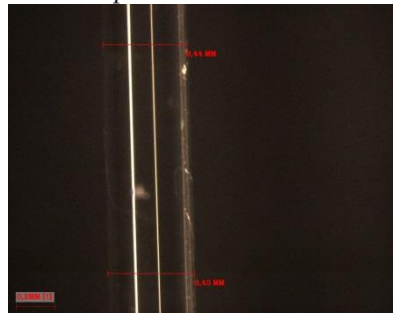
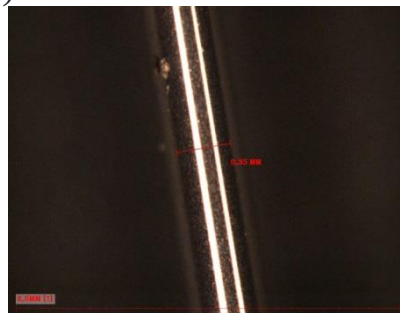


Fig.2.20- Quartz amorphe étiré thermiquement, de diamètre 0.44mm (microscopie)



*Fig.2.21- Cylindre métallisé en Nickel (épaisseur Nickel $1.00\mu\text{m}$).
Diamètre total 0.35 mm*

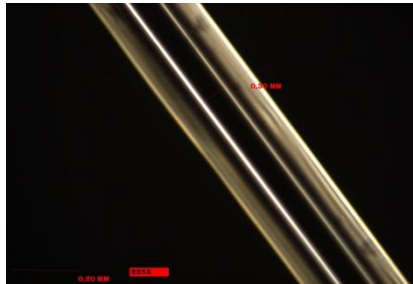


Fig.2.22- Cylindre avec multicouche (Nickel 5nm + Oxyde de silicium 140 nm). Diamètre total 0.30 mm

2.6 Conclusion

Ce travail a montré qu'il est possible de réaliser en laboratoire des structures bioinspirées à différentes échelles et à différentes formes dont les propriétés sont semblables à celles des structures naturelles. Le projet a visé à développer des méthodes de réalisation de ces échantillons selon deux aspects : le premier est une structure nanométrique qui représente un multicouche artificiel reproduisant les propriétés optiques de la cuticule d'un coléoptère, à savoir le *Chrysochroa vittata*. Le deuxième aspect est l'élaboration des diverses microstructures inspirées du monde biologique, sur lesquelles nous avons déposé notre multicouche bioinspiré, en essayant en particulier, de faire apparaître les paramètres à prendre en considération lorsque l'on cherche à établir un procédé de fabrication similaire. Ces échantillons seront caractérisés par diverses techniques de manière à bien en comprendre les propriétés.

Chapitre 3

Analyse et résultats : Modélisation, simulation et mesures

Dans ce chapitre, nous représentons les résultats de la caractérisation optique pour chaque structure bioinspirée réalisée.

La modélisation par un programme informatique constitue la première étape dans l'étude de l'interaction de la lumière avec toutes ces surfaces. Les résultats de la simulation permettront de prévoir et comprendre l'origine de leur coloration. Cette étude théorique sera suivie par des mesures expérimentales réalisées par différentes techniques adaptées pour chaque échantillon fabriqué afin de vérifier la bonne compréhension des phénomènes observés.

Notre simulation est basée sur le formalisme des matrices de transfert pour les structures fraisées, pyramidales et celles avec des cavités hémisphériques, tandis que pour les structures cylindriques, nous avons appliqué la théorie de Lorenz-Mie.

La technique de spectrométrie UV-visible, la technique de BRDF (Fonction de Distribution de la réflectance Bidirectionnelle), et un nouveau dispositif récemment installé dans notre laboratoire qui permet la mesure angulaire de la diffusion, ont été mis en œuvre pour caractériser les différentes surfaces bioinspirées.

3.1 Surfaces structurées par usinage mécanique

3.1.1 Modélisation et résultats de simulation

Nous avons modélisé par le programme ray-tracing Zemax basé sur les matrices de transfert, en utilisant les mesures expérimentales du profil 3D de la surface effectuées par l'interféromètre en lumière blanche (cfr 1.2.3.2), une zone d'une des surfaces structurées par usinage mécanique, par un ensemble de 8000 facettes (fig.3.1) ; appliqué sur ces facettes un multicouche théorique effectif qui

reproduit les propriétés spectrales d'une surface lisse et envoyé 250000 rayons à différentes longueurs d'onde sur le modèle facetté (à 0° et 22°). Les rayons pondérés, pour chaque longueur d'onde, sont additionnés sur un détecteur mis en position spéculaire.

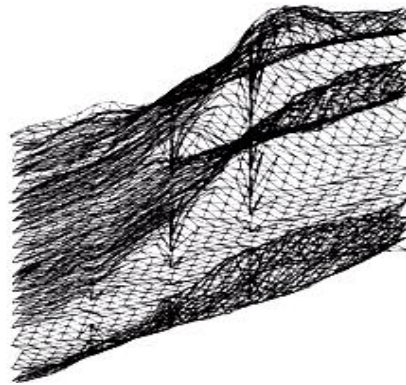
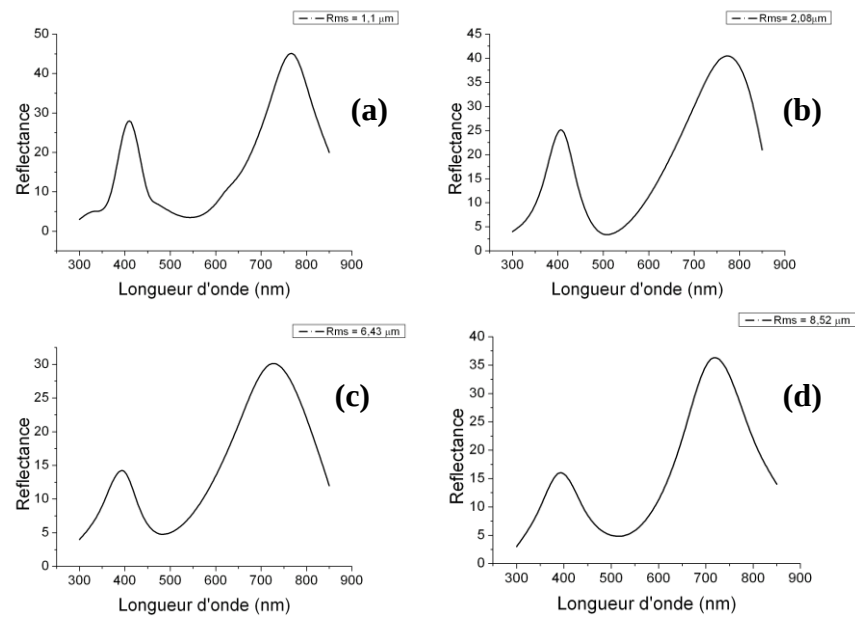


Fig.3.1 – Modélisation d'une surface similaire aux échantillons fraisés.



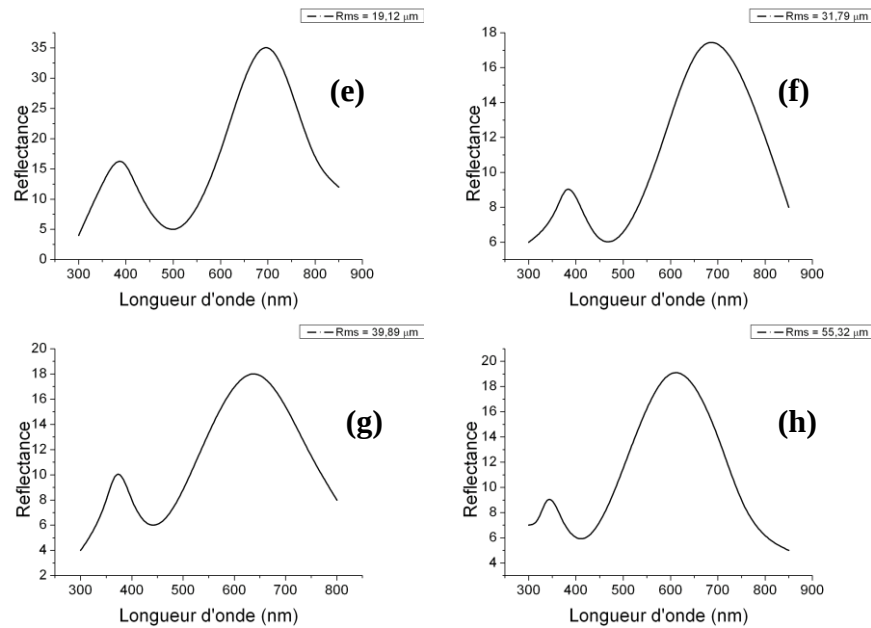


Fig.3.2 – Spectres de réflectance calculés des échantillons fraisés à incidence normale pour différentes rugosités de surface : a) $R_{ms}=1.1 \mu m$, b) $R_{ms}=2.08 \mu m$, c) $R_{ms}=6.43 \mu m$, d) $R_{ms}=8.52 \mu m$, e) $R_{ms}=19.12 \mu m$, f) $R_{ms}=31.79 \mu m$, g) $R_{ms}=39.89 \mu m$, h) $R_{ms}=55.82 \mu m$

La figure 3.2 montre le résultat obtenu sur base de cette simulation. La première interprétation de ce résultat est le décalage des pics principaux des spectres de réflectance vers les plus petites longueurs d'onde.

Les longueurs d'onde dominantes sont situées dans la même gamme spectrale que les pics des spectres expérimentaux. Ces derniers se déplacent du rouge vers le rouge-orange quand la rugosité des surfaces augmente de $55 \mu m$. Le calcul donne également une seconde contribution, plus faible, vers 410 nm (couleur bleue [CIE]) qui sera décalé vers le violet quand la rugosité augmente, tout en restant dans la même gamme spectrale que les pics expérimentaux.

Nous avons effectué ensuite les mêmes simulations que précédemment, en changeant l'angle d'incidence de la normale à 8° .

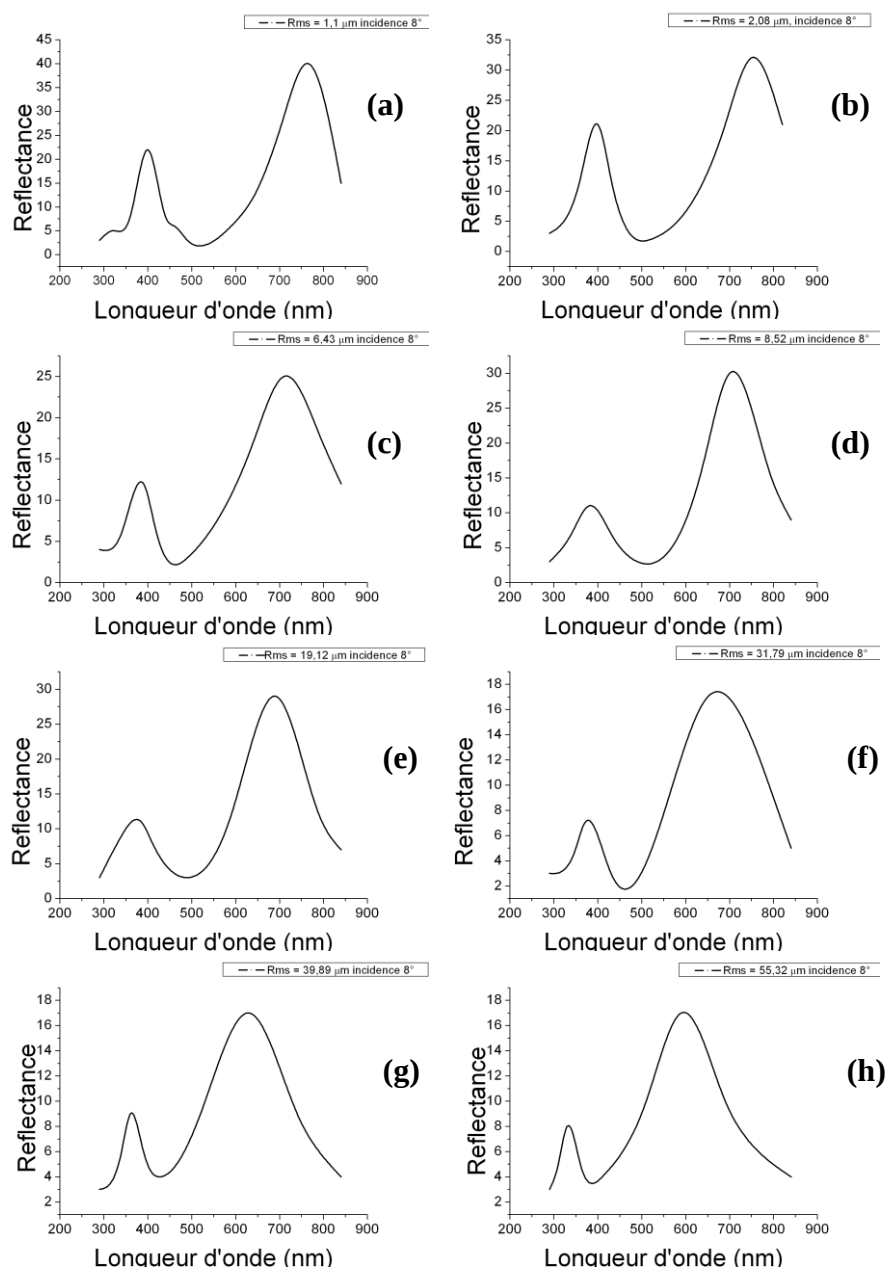


Fig.3.3– Spectres de réflectance calculés des échantillons fraisés à 8° pour différentes rugosités de surface : a) $R_{ms}=1.1 \mu m$, b) $R_{ms}=2.08 \mu m$, c) $R_{ms}=6.43 \mu m$, d) $R_{ms}=8.52 \mu m$, e) $R_{ms}=19.12 \mu m$, f) $R_{ms}=31.79 \mu m$, g) $R_{ms}=39.89 \mu m$, h) $R_{ms}=55.82 \mu m$

Nous remarquons aussi à partir de la figure 3.3 que les spectres de réflectance à incidence de 8° ont été décalés légèrement vers les courtes longueurs d'onde en les comparant avec les spectres à incidence normale.

Et pour confirmer le décalage des spectres de réflectance vers les courtes longueurs d'onde quand l'angle d'incidence augmente, nous avons effectué une nouvelle mesure avec un angle d'incidence de 22° à l'aide du spectromètre StellarNet EPP2000-HR UV-visible (190 - 850 nm) à haute résolution (0.1 nm) en utilisant une fibre optique, pour un échantillon de verre poli avec le même multicouche (fig.3.5), et nous l'avons comparé avec le calcul théorique de la longueur d'onde dominante réfléchi par notre multicouche en utilisant l'équation 1.24.

A une incidence de 22° , la longueur d'onde principalement réfléchi est la suivante :

$$\lambda = 2.180 \cdot \sqrt{(1.9^2 - \sin^2 22^\circ)} = 667 \text{ nm}$$

Cette valeur correspond très bien à la longueur d'onde du pic principal du spectre expérimental ($\lambda = 660 \text{ nm}$), qui représente la coloration rouge observée sur la surface de l'échantillon.

Le spectre de réflectance calculé à partir de la simulation ray-tracing (fig. 3.4) concorde aussi avec ces résultats ($\lambda = 662 \text{ nm}$).

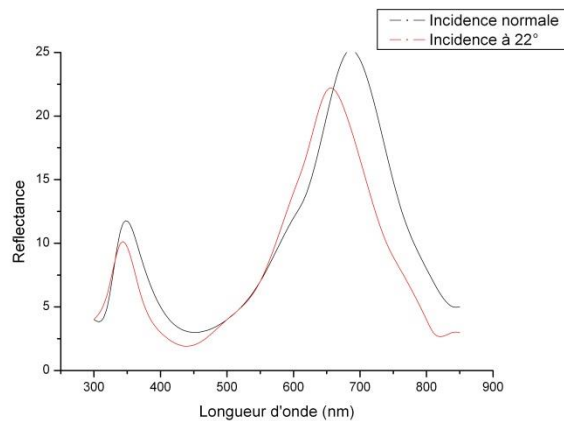


Fig.3.4- Spectres théoriques de réflectance d'une lame de verre polie avec multicouche pour deux angles d'incidence différents

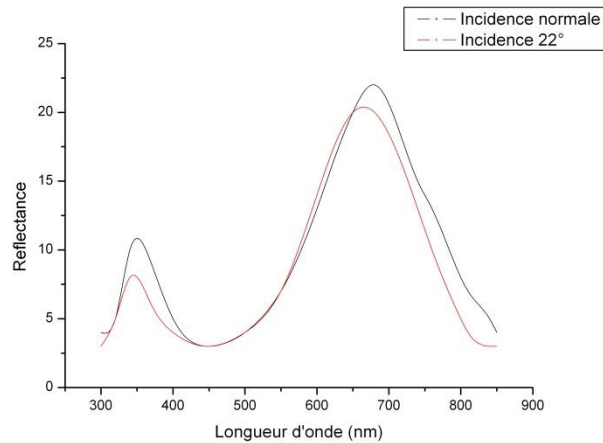
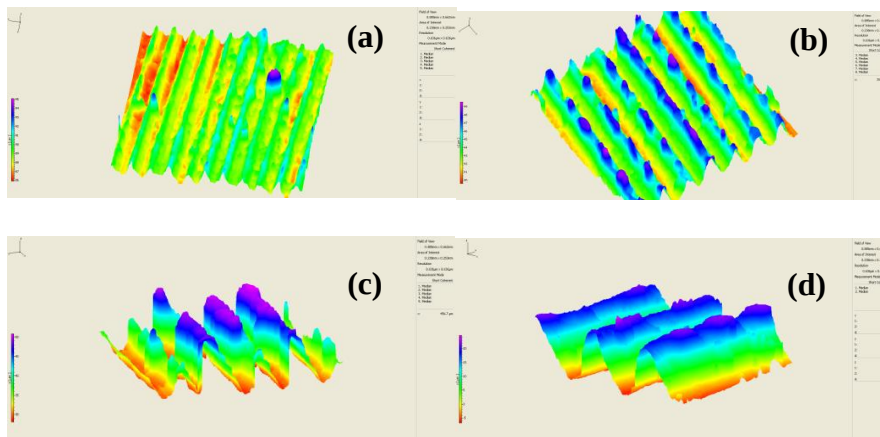


Fig.3.5- Spectres de réflectance mesurés d'une lame de verre avec multicouche pour deux angles d'incidence différents

Nous remarquons bien, à partir des spectres de la figure 3.4, le comportement du glissement spectral vers les courtes longueurs d'onde lorsque l'on augmente l'angle d'incidence.

3.1.2 Mesures expérimentales

Les échantillons bioinspirés fabriqués par usinage mécanique avec différentes rugosités de surface (fig.3.6) ont été analysés à l'aide du spectromètre UV-visible *Perkin Elmer Lambda 750*, avec une résolution de 2nm, en utilisant une source de lumière de Tungstène + Deuterium, équipé d'une sphère intégratrice.



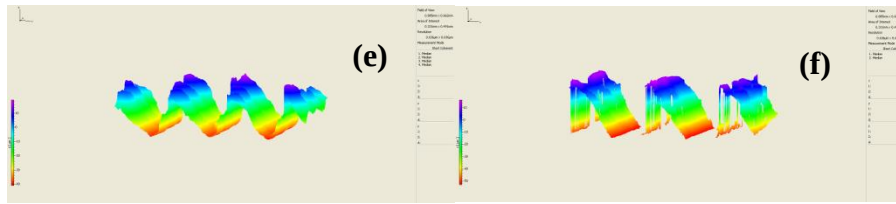


Fig.3.6- Topographie 3D des échantillons fabriqués pour différentes rugosités de surface mesurée l'interféromètre à lumière blanche Polytec MSA500. (a) $R_{ms}=1.2\mu m$ (b) $R_{ms}=2.09\mu m$ (c) $R_{ms}=6.34\mu m$ (d) $R_{ms}=8.64\mu m$ (e) $R_{ms}=19.24\mu m$ (f) $R_{ms}=24.36\mu m$

Nous avons pu réaliser une structure artificielle reproduisant le comportement visuel observé au niveau des écailles ventrales du *Chrysochroa vittata*.

En effet, la figure 3.7 montre les spectres de réflectance mesurés du multicouche décrit précédemment (cfr. 2.1).

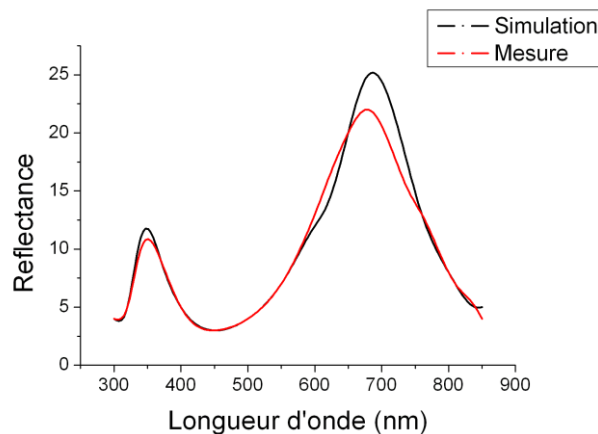


Fig.3.7– Spectre de réflectance à incidence normale mesuré d'un multicouche formé de SiO et de Ni (6+6 couches) déposé sur un substrat de verre poli

Le spectre de la mesure représenté sur la figure 3.7 présente un pic principal vers 680 nm, ce qui se trouve bien dans le rouge. Nous pouvons également observer un second pic, important mais moins intense, vers 350 nm. Il s'agit du pic du second ordre ($m=2$). Ce spectre est à comparer avec le spectre théorique représenté sur la même figure 3.4. Nous constatons que les mesures expérimentales sont en adéquation avec les résultats théoriques.

Notre projet vise en particulier à analyser le rôle de la rugosité des surfaces structurées dont les paramètres sont semblables à celles des

structures naturelles. Ces surfaces à rugosité progressive ont été caractérisées optiquement. En effet, les spectres de réflectance (fig. 3.8), obtenus pour diverses rugosités de surfaces, confirment le phénomène d'iridescence. Ainsi, nous observons un pic principal situé dans la partie rouge du spectre visible à incidence normale pour l'échantillon le moins rugueux ($R_{ms} = 1.1 \mu m$), qui se décale vers les plus petites longueurs d'onde lorsque la rugosité de surface est augmentée (fig.3.9), conformément à ce qui est observé à l'œil nu. Bien qu'elle soit faible, il existe donc bien une iridescence, phénomène laissant supposer que la coloration provient du multicouche.

Les spectres de réflectance (fig.3.8) montrent aussi un second pic, moins intense, vers 400 nm, soit un bleu qui se déplace vers les plus petits longueurs d'onde, dans ce cas le violet,

La coloration de l'échantillon est en fait due à la contribution de ces deux pics.

Ces résultats expérimentaux sont à comparer avec les prédictions théoriques (fig.3.2). Nous remarquons que les spectres théoriques et expérimentaux ont les mêmes allures. Les positions des longueurs d'onde dominante en réflexion sont quasiment similaires. La présence du second pic prédit par la simulation provenant des réflexions multiples est vérifiée par l'expérience. Le glissement spectral de ce spectre vers le violet quand la rugosité augmente, tout en restant dans la même gamme spectrale que les spectres calculés, est bien observé.

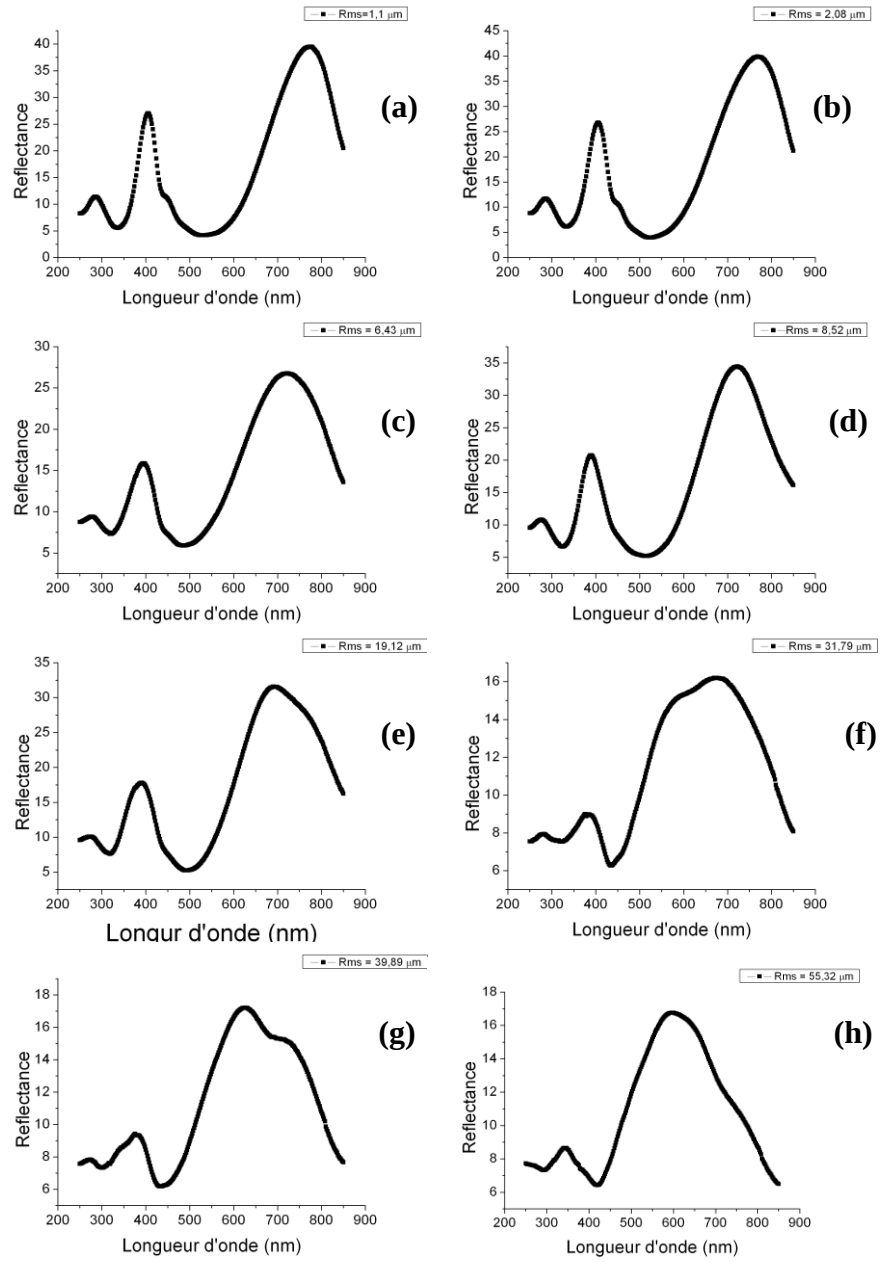


Fig.3.8– Spectres de réflectance mesurés des échantillons fraisés à incidence normale pour différentes rugosités de surface : a) $R_{ms}=1.1 \mu m$, b) $R_{ms}=2.08 \mu m$, c) $R_{ms}=6.43 \mu m$, d) $R_{ms}=8.52 \mu m$, e) $R_{ms}=19.12 \mu m$, f) $R_{ms}=31.79 \mu m$, g) $R_{ms}=39.89 \mu m$, h) $R_{ms}=55.82 \mu m$

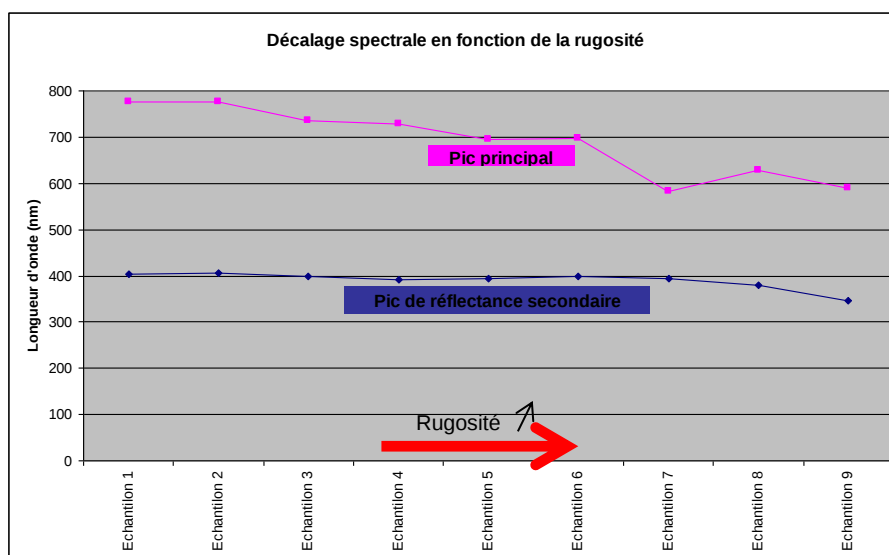


Fig.3.9– Décalage spectral des deux pics de réflectance en fonction de la rugosité de surface

Dans l'étape suivante, nous avons effectué les mêmes mesures que précédemment, en modifiant uniquement l'angle d'incidence de 0° à 8° .

La figure 3.10 représente les spectres de réflectance mesurés des échantillons fraisés à incidence avec un angle de 8° pour différentes rugosités de surface.

Le choix de cet angle est imposé, puisque le spectromètre UV-visible *Perkin Elmer Lambda 750* que nous avons utilisé permet de faire les mesures avec seulement deux angles d'incidence : normal et 8° .

Comme précédemment, les spectres de réflectance (fig.3.11), obtenus pour diverses rugosités de surfaces, confirment les observations réalisées à l'œil nu. Ainsi, nous observons un pic principal situé dans la partie rouge du spectre visible à incidence normale pour l'échantillon le moins rugueux ($1.1 \mu m$), qui se décale vers les plus petites longueurs d'onde lorsque la rugosité de surface est augmentée et un second pic qui se déplace du bleu vers le violet.

Nous observons aussi un léger décalage des spectres de réflectance vers les courtes longueurs d'onde quand l'angle d'incidence est augmenté.

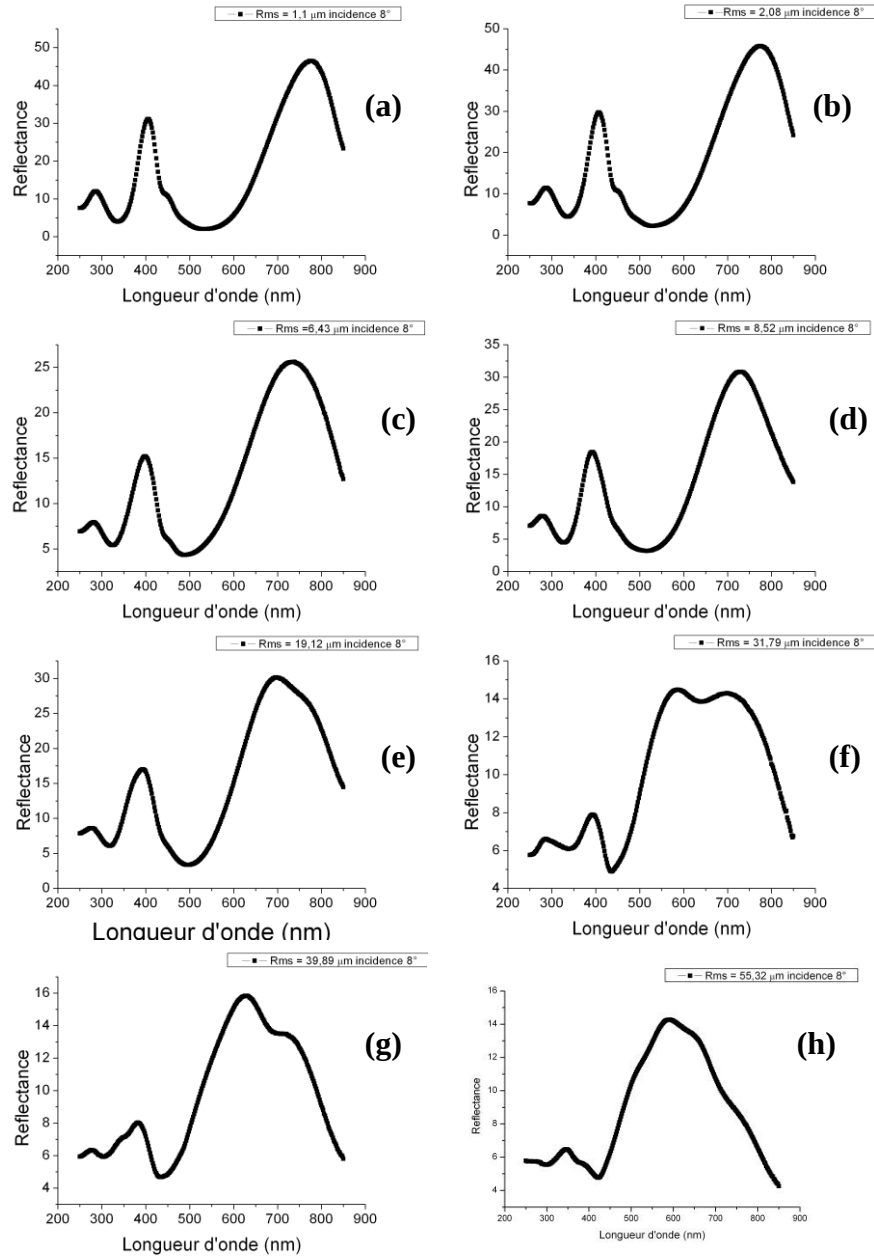


Fig.3.10- Spectres de réflectance mesurés des échantillons fraisés pour un angle d'incidence de 8° pour différentes rugosités de surface : a) Rms=1.1 μm , b) Rms=2.08 μm , c) Rms=6.43 μm , d) Rms=8.52 μm , e) Rms=19.12 μm , f) Rms=31.79 μm , g) Rms=39.89 μm , h) Rms=55.82 μm

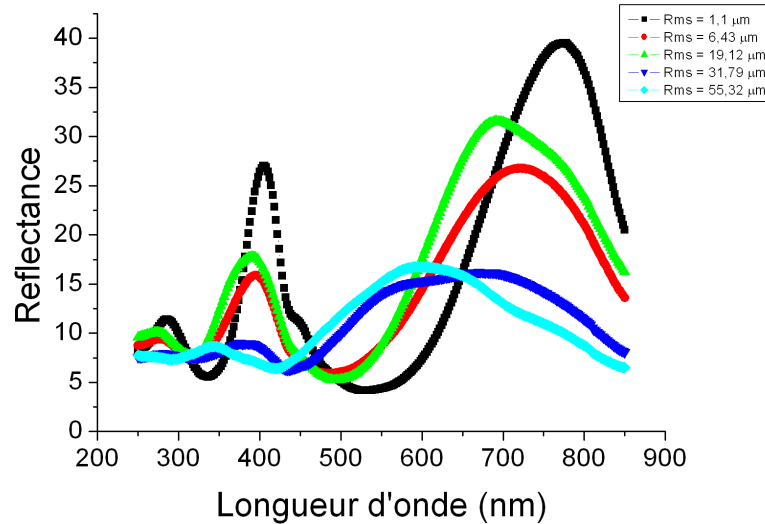


Fig.3.11- Série de spectres mesurés à incidence normale à titre de comparaison. On constate un shift des spectres de réflectance vers les courtes longueurs d'onde lorsque l'écart moyen quadratique du profil augmente.

Ces résultats expérimentaux sont à comparer aux résultats théoriques (fig.3.2 et fig.3.3). L'accord est presque parfait, et les prédictions théoriques sont confirmées par les observations expérimentales. Cependant, il y a quelques différences dans les réponses spectrales qui sont dues à des irrégularités de surfaces corruguées à la fraiseuse.

3.1.3 Conclusion

La simulation a été faite avec les profils extraits expérimentalement de l'interférométrie en lumière blanche. Le modèle a permis de vérifier la bonne compréhension de la structure colorée. Cependant, nous avons été contraints au niveau de la simulation de la surface structurée vu que le programme est limité en nombre de facettes, ce qui nous a permis de simuler juste une portion restreinte de la surface. Pour dépasser cette contrainte, nous avons pensé à concevoir des échantillons micro et nano-structurés fabriqués par microstructuration photolithographique afin de lever l'incertitude sur l'angle et le profil.

3.2 Structures pyramidales réalisées par la technique de microfabrication

3.2.1 Modélisation et résultats de simulation

Afin de simuler la réponse spectrale en fonction de la longueur d'onde, nous avons modélisé au moyen du programme de ray-tracing Zemax, utilisant le formalisme spectral basé sur des matrices de transfert, un motif de pyramide avec le même multicouche, mais en tenant compte du rapport du comportement du dépôt en fonction de l'angle de la surface.

En effet, les calculs de réflectance sont modélisés numériquement à partir des mesures morphologiques expérimentales. L'aspect « physique » de mes travaux de simulation consiste donc à utiliser des données réelles mesurées, et non à la création d'un modèle purement théorique. Pour cela, nous avons mesuré le profil 3D d'un motif d'une pyramide inversée par l'interférométrie à lumière blanche (fig.2.11b), et ensuite nous avons déterminé expérimentalement le rapport des épaisseurs des couches déposées sur la partie plate et les parties inclinées pour ajuster le coating théorique.

Puis, nous avons simulé un éclairage blanc pour avoir la réponse spectrale du coating dans la géométrie en question, et nous avons observé les réflexions quand nous envoyons un paquet de rayons de même puissance, pour différentes longueurs d'onde.

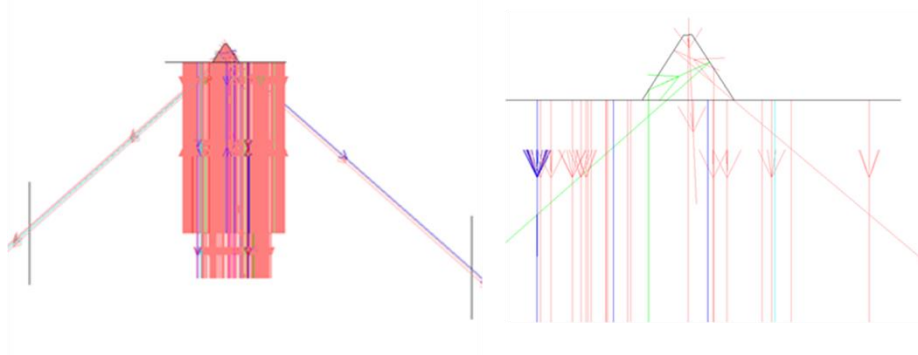


Fig.3.12- modélisation d'un motif de pyramide

Le logiciel du ray-tracing Zemax, calcule à chaque réflexion spéculaire, l'intensité réfléchie et puis il cumule la somme des puissances des rayons qui atteignent trois détecteurs (un en ligne droite et deux latéraux), et nous le faisons à différentes longueurs

d'onde. Pour les détecteurs latéraux, le résultat de la simulation est une rétro-réflexion de couleur bleue (fig. 3.13(a)). L'interprétation de la légère différence de couleur avec l'expérience est due à la source lumineuse, vu que nous avons simulé un éclairage homogène sans tenir compte des particularités spécifiques des raies du spectre du xénon. Pour le détecteur en ligne droite, on peut deviner la couleur orange ou orange-verte à partir du spectre de la réponse spectrale (fig. 3.13(b)).

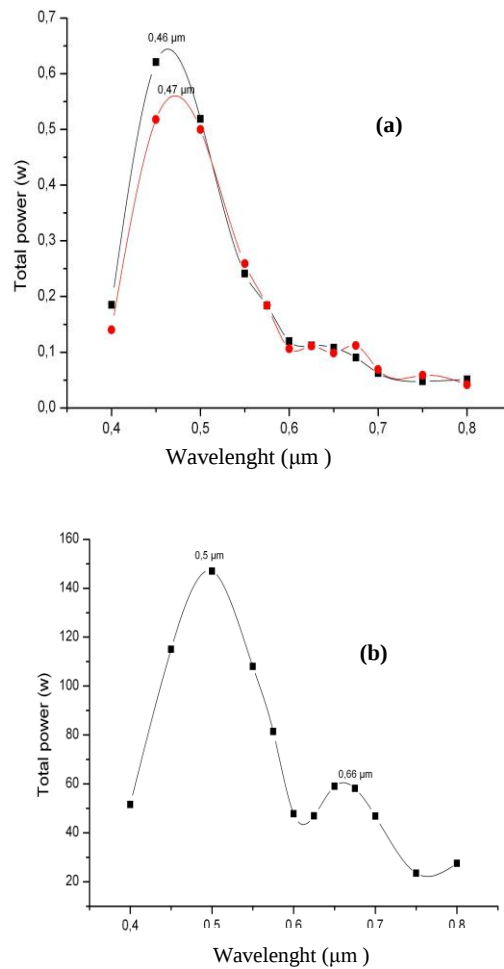


Fig.3.13- Spectres de réflectance théorique de la structure pyramidale bio-inspirée. (a) avec des détecteurs latéraux; spectre en rouge pour le détecteur gauche et le spectre en noir pour le droit.) b) avec détecteur frontal

Les prédictions théoriques confirment les observations à l'œil nu. En effet, la simulation permet de trouver la même couleur dominante observée et conformément aussi avec la méthode des fonctions colorimétriques (fig.3.14) permettant de représenter les couleurs à partir d'un spectre dans un diagramme plan en tenant compte des particularités de la vision humaine. Ainsi le calcul des composantes trichromatiques, appelées aussi coefficients tristimulaires, X, Y et Z s'effectue par des formules suivantes [42] :

$$\begin{aligned}
 X &= K \int S(\lambda) \cdot \bar{x}(\lambda) \cdot R(\lambda) d\lambda \\
 Y &= K \int S(\lambda) \cdot \bar{y}(\lambda) \cdot R(\lambda) d\lambda \\
 Z &= K \int S(\lambda) \cdot \bar{z}(\lambda) \cdot R(\lambda) d\lambda \\
 K &= \frac{100}{\int S(\lambda) \cdot \bar{y}(\lambda) d\lambda}
 \end{aligned} \tag{3.1}$$

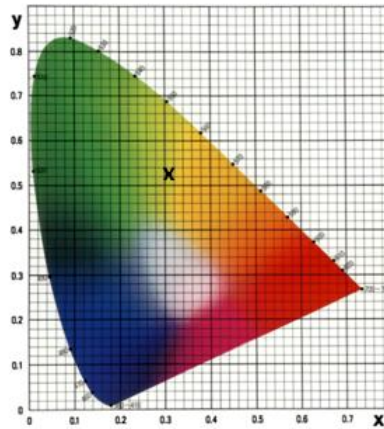


Fig.3.14- Croix noire : longueur d'onde dominante calculée à partir du diagramme de chromaticité

En ce qui est le spectre secondaire, le rayon incident vient frapper une face interne de la pyramide, il est alors réfléchi une première fois vers le côté opposé, puis réfléchi une seconde fois vers l'extérieur. Sa couleur change au bleu mais elle est moins intense, après changement de polarisation dû à la double réflexion. Ceci explique pourquoi le pic secondaire est d'intensité plus faible que le pic principal.

L'étude théorique par le programme de simulation basé sur le formalisme des matrices de transfert à l'aide des mesures expérimentales des profils 3D de notre structure bioinspirée, a permis

de prévoir les résultats de l'interaction de la lumière avec ces surfaces. Nous discuterons plus en détail, dans le paragraphe suivant les mesures expérimentales qui valident nos modèles.

3.2.2 Mesures

Dans le cadre de ce projet, une analyse spatiale et spectrale de la réflectance des échantillons était nécessaire voire primordiale. Malheureusement, ne disposant pas de dispositif expérimental parfaitement adapté à ce type de mesures, nous avons utilisé l'équipement développé au sein du département du physique appliquée, à l'université de Groningen au Pays-Bas. Ce dispositif permet une large variété de mesures. (cfr 1.2.3.3) [43]

La caractérisation par le diffusomètre a été faite en deux étapes :

- Nous avons éclairé par le faisceau primaire quasi parallèle, ouvert à la dimension de l'ordre de grandeur d'une seule pyramide (cfr. 1.2.3.3.3) (fig.3.15), et nous avons observé des taches lumineuses restreintes qui représentent des réflexions latérales de couleur bleue-violette, qui proviennent des bifaces (fig.3.16).

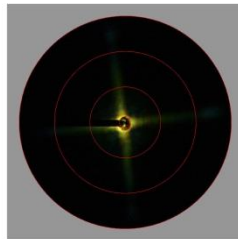


Fig.3.15- Imagerie diffusométrique de la surface de l'échantillon. Un petit fragment a été placé sur une micropipette dans le diffusomètre et le faisceau primaire a été projeté sur un motif de pyramide.

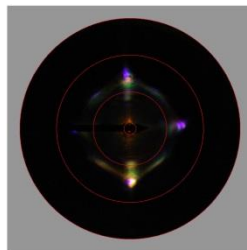
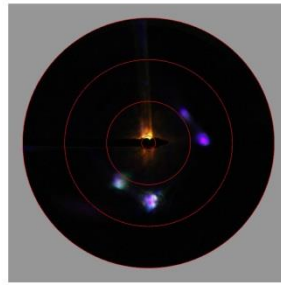


Fig.3.16- Image de diffusion en champ proche de la pyramide créée par le faisceau primaire

Ces spots lumineux dus aux multiples réflexions sont réfléchis à l'angle de 45° et sont distribués symétriquement par rapport au centre. Pour justifier la symétrie des réflexions subies par les faces de la pyramide inversée, nous avons illuminé le bord de la pyramide fig. 3.17(a), et nous remarquons que les taches lumineuses provenant des bifaces sont présentes mais elles ne sont plus centrées et symétriques par rapport à l'angle 0° .



(a)



(b)

Fig.3.17- (a) Image d'éclairement du bord d'un motif de pyramide par la caméra C_1 (b) Image de diffusion en champ proche de la pyramide créée par le faisceau primaire

Lorsque nous effectuons une rotation de l'échantillon d'un angle de 5° perpendiculairement au faisceau incident, nous pouvons remarquer ainsi le spot lumineux central provenant de la source lumineuse (fig. 3.18), alors qu'il est invisible dans les figures 3.16 et 3.17(b), à cause du trou central dans le miroir elliptique et le filtre spatial bloquant dans le plan I (fig.1.15).

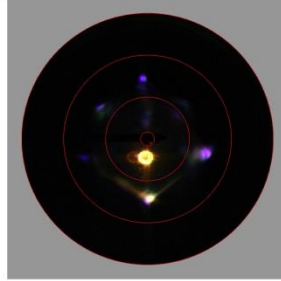


Fig.3.18- Image de diffusion en champ proche de la pyramide avec une rotation de 5° par rapport au faisceau primaire

Ce pouvoir à reproduire des couleurs à courtes longueurs d'onde allant du bleu à l'ultraviolet est considéré comme caractéristique importante chez les insectes et les animaux qui présentent une coloration iridescente. Les pigments bleus sont rares chez les animaux, à part quelques espèces qui sont connues par l'utilisation des pigments bleus pour la coloration. Parmi ces espèces, seules deux familles de poissons de *Callionymid* ont été découvertes pour produire la couleur tégumentaire bleue avec des pigments [44].

Malgré cela, les systèmes visuels de la plupart des animaux sont sensibles aux longueurs d'onde bleues, et de nombreuses espèces peuvent également détecter des longueurs d'onde de l'ultraviolet ([45-49].

Par conséquent, la région des faibles longueurs d'onde du spectre doit être prise en compte dans la production des signaux soit cryptiques ou visuels, pour le camouflage [50] ou bien pour fournir un fort contraste chromatique lorsqu'elle est combinée avec des couleurs de grande longueur d'onde pour produire des signaux visibles utilisés pour l'avertissement [51]. Certaines espèces peuvent également utiliser des couleurs courtes longueurs d'onde comme un canal de communication privé si leurs principaux prédateurs manquent de vision UV [52].

Nous avons pu reproduire cette caractéristique intéressante dans nos échantillons artificiels bioinspirés.

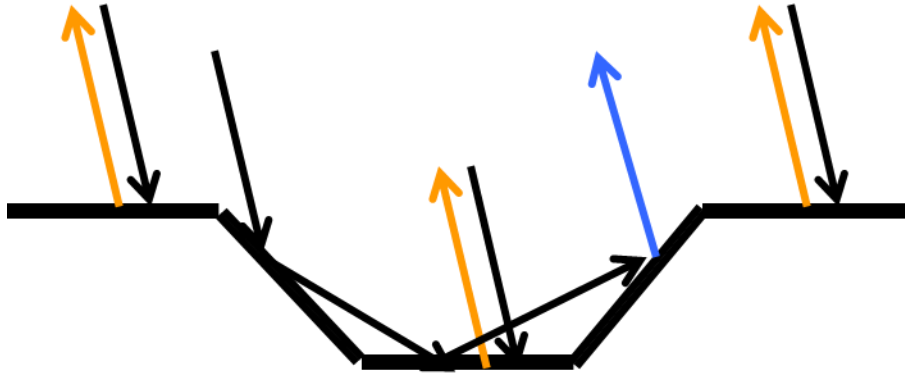


Fig.3.19- Réflexions de la lumière par une surface structurée par une pyramide inversée

En effet, une lumière bleue est réfléchiée par les faces internes de la pyramide recouvertes d'un empilement de multicouche périodique (fig.3.19) conformément avec les résultats de simulation (fig.3.13a). En observant l'échantillon par un microscope optique avec deux polariseurs croisés, la lumière réfléchiée par la surface plate a disparu, tandis que la lumière bleue provenant des quatre segments des bords de la pyramide est détectée, en raison d'une rotation de la polarisation provoquée par sa double réflexion à l'intérieur de la pyramide.

- Nous avons ensuite éclairé une zone de la surface de l'échantillon, comprenant un motif de pyramide avec une partie plate de la surface qui l'entoure, avec une ouverture angulaire de 180° (faisceau secondaire) qui donne la couleur pour chaque angle d'attaque sur la surface plate (cfr. 1.2.3.3.3). C'est une caractérisation du multicouche en fonction de l'angle et de la longueur d'onde.

Cette illumination de surface plate de notre échantillon avec une lumière blanche à grande ouverture angulaire qui aboutit à une variété de couleurs représentant le phénomène d'iridescence. Un éclairage à grande ouverture a été réalisé avec le faisceau secondaire (fig.1.16b) par une ouverture totale du diaphragme D_4 (figure 1.15). L'objet noir au milieu de la figure 3.20 est la micropipette de verre tenant l'échantillon. Les cercles rouges indiquent les angles de diffusion de $\theta_r = 5^\circ, 30^\circ, 60^\circ$, et 90° . Avec une lumière non polarisée, la surface réfléchit la couleur orange dans la plage angulaire $[0-30^\circ]$, et change de couleur vers le vert à 45° et puis vers le bleu à 60° (fig.3.20). Pour

les plus grandes longueurs d'onde (supérieur à 70°), nous observons une large bande de résultats de réflexion blanche.

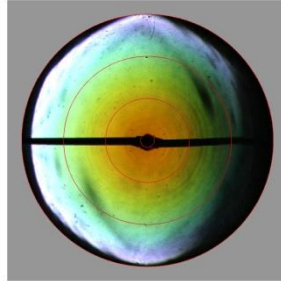


Fig.3.20- Image de la diffusion en champ lointain de l'échantillon à tous les angles créée par le faisceau secondaire non polarisé

Nous pouvons aussi remarquer sur la figure 3.20, l'absence des spots lumineux bleus provenant des bifaces de la pyramide (fig.3.16) à cause de leur faible intensité en les comparant avec la lumière réfléchie par la surface lisse de l'échantillon qui est beaucoup plus intense.

Le modèle de la diffusion angulaire est pratiquement circulaire et symétrique. Il y a une dispersion de la lumière dans tous les angles, ce qui confirme le phénomène d'iridescence. Ces résultats expérimentaux sont à comparer avec le modèle calculé. L'accord est bon car la couleur orange observée au centre de l'image de diffusion de la surface à pyramide inversée a été prédite par la théorie (fig. 3.13b), avec une légère différence de couleur par rapport à l'expérience, due à la source lumineuse, car nous avons simulé un éclairage homogène sans tenir compte des particularités spécifiques des raies du spectre du xénon.

Il est bien connu que la réflectance des multicouches dépend non seulement de l'angle d'illumination, mais également du degré de polarisation [53-56]. Nous avons donc placé un filtre de polarisation (verticalement) pour le faisceau d'éclairage blanc (fig.3.21). Il en résulte des zones sombres dans le diffusomètre, apparemment parce que la lumière polarisée est mal réfléchie dans certaines directions angulaires. Lors de la rotation du filtre de polarisation, les motifs de la figure 3.20 subissent aussi une rotation, ce qui démontre la symétrie de la diffusion de la surface par rotation.

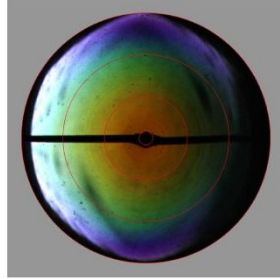
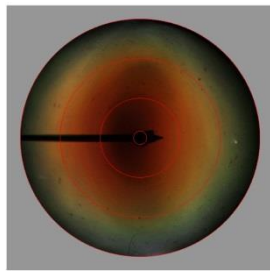
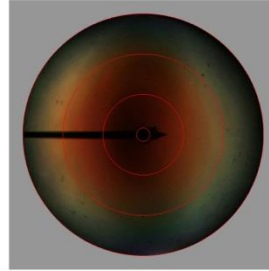


Fig.3.21- Image de la diffusion en champ lointain de l'échantillon à tous les angles créée par le faisceau secondaire polarisé

Nous avons complété nos mesures expérimentales de la diffusion avec un échantillon ayant comme substrat un verre dépoli par sablage. Il s'agit d'éclairer par faisceau secondaire du BRDF, un échantillon à surface rugueuse fabriqué par sablage et avec le dépôt du même multicouche tel que décrit précédemment dans ce manuscrit (cfr 2.1), et nous observons le phénomène d'irisation (fig.3.22).



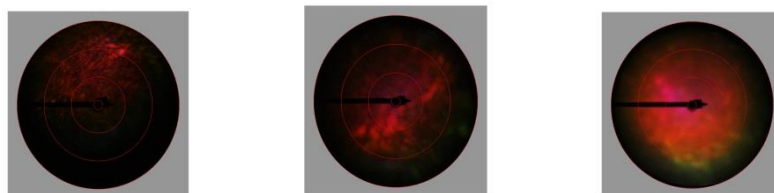
(a)



(b)

Fig.3.22- Image de la diffusion en champ lointain de la surface plate dépolie à tous les angles créée par le faisceau secondaire (a) non polarisé (b) polarisé

Ensuite, nous avons éclairé la surface rugueuse par le faisceau primaire de petite ouverture angulaire de 5° avec différentes dimensions du spot d'éclairement (fig. 3.23). Nous constatons qu'une zone locale éclairée renvoie la lumière dans toutes les directions. Il y a manifestement un effet de diffusion massif dans l'échantillon. Nous pouvons conclure que le phénomène de diffusion garde les propriétés de couleurs si on éclaire avec un faisceau de grande ouverture angulaire à 180° (fig.3.22).



(a)

(b)

(c)

Fig.3.23- Image de diffusion en champ proche de la surface rugueuse éclairée avec différents diamètres du faisceau primaire, (a) 20 μm (b) 50 μm et (c) 150 μm

3.2.3 Conclusion

La modélisation par le programme ray-tracing, constitue la première étape dans l'étude de mes surfaces microstructurées pour prévoir les réactions de ces surfaces vis-à-vis de leur interaction avec la lumière. Ce programme est basé sur les matrices de transfert, à l'aide des mesures topographiques 3D par l'interféromètre à lumière blanche, pour permettre de faire une simulation fidèle de la réalité, et non pas une simulation idéalisée qui ne tiendra pas compte des irrégularités des surfaces.

Les résultats des mesures expérimentales effectuées par un diffusomètre qui a permis une analyse spectrale et spatiale de la structure à pyramides inversées est en très bonne adéquation avec les calculs théoriques réalisés par application des matrices de transfert. Nous pouvons dire avoir compris le mécanisme de coloration de ces surfaces avec des microstructures périodiques réfléchissantes ;

3.3 Structures de forme hémisphérique

3.3.1 Modélisation et résultats de simulation

Pour modéliser la structure hémisphérique bioinspirée, nous avons utilisé le programme ray-tracing décrit précédemment. Ainsi, des milliers de rayons sont tirés d'une source placée à -5° par rapport à la normale au plan de la structure modélisée, et analysés par un détecteur placé spéculairement, soit à 5° par rapport à cette même normale. Le dispositif virtuel est identique à celui utilisé expérimentalement (fig. 3.24). Il reste maintenant à modéliser la structure à analyser en combinant le multicouche et les cavités hémisphériques. Ce sont deux caractéristiques liées à deux échelles différentes : le multicouche est

de dimension proche de la longueur d'onde des faisceaux incidents, tandis que la courbure est de dimension plus grande.

Les calculs de réflectance sont modélisés numériquement à partir des mesures topographiques expérimentales. L'aspect « physique » de nos travaux de simulation consiste donc à utiliser des données mesurées expérimentalement, et non à la création d'un modèle purement théorique. Pour cela, nous avons mesuré le profil 3D d'un motif d'une cavité hémisphérique (fig.2.17), et ensuite nous avons déterminé le rapport des épaisseurs des couches déposées sur la partie plate et les concavités de la structure pour ajuster le coating théorique.

La modélisation d'une cavité hémisphérique a été réalisée à l'aide de facettes. Elle correspond également à une période du réseau construit pour modéliser la surface de notre échantillon.

Dès qu'un rayon entre en contact avec la surface modélisée, les équations de Maxwell sont résolues localement pour le même multicouche que nous avons déposé expérimentalement dont les paramètres sont encodés dans le programme, en utilisant la méthode des matrices de transfert.

Le résultat de la simulation pour les concavités hémisphériques est une double-réflexion de couleur bleue (spectre représenté en noir sur la figure 3.25). Par contre, le spectre représenté en rouge de la figure 3.25 représente la réflectance spéculaire de la partie plate de l'échantillon.

Ces spectres théoriques sont à comparer avec les spectres expérimentaux qui seront mesurés par la suite. Le pic principal de la partie plate, vers 558 nm (fig.3.25), soit une couleur orange. Ceci confirme que le multicouche est bien responsable de la couleur de notre échantillon. En ce qui est de la concavité, son pic se situe vers 395 nm avec une faible intensité.

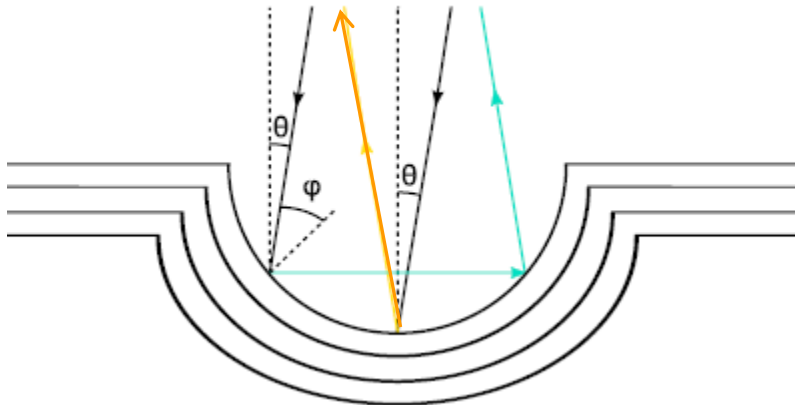


Fig.3.24– Représentation schématique d'une cavité hémisphérique. Les rayons incidents sont soit réfléchis une seule fois par le fond plat de la structure, soit réfléchis deux fois par les bords de la cavité en produisant la couleur bleue.

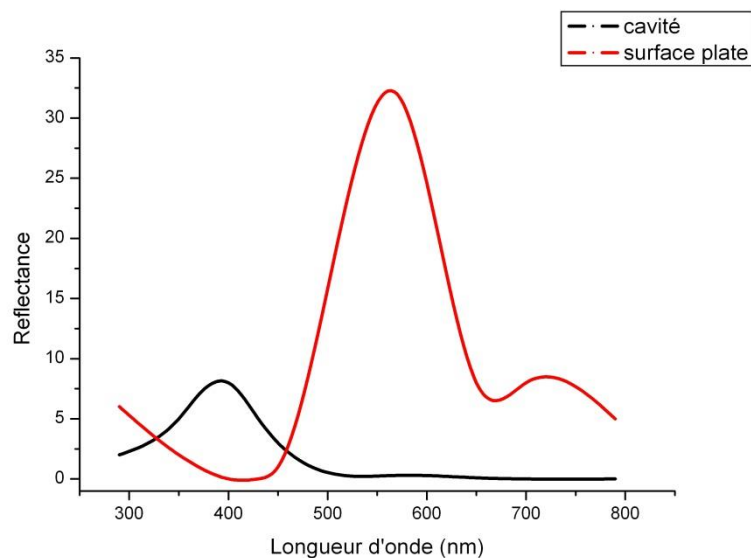


Fig.3.25- Spectres de réflectance théoriques de la structure bio-inspirée à incidence 5°; spectre rouge : surface plate de l'échantillon. Spectre noir : cavité hémisphérique.

Comme le montre le schéma de la fig.3.24, l'existence des cavités hémisphériques a pour effet de provoquer la double réflexion d'une partie des rayons incidents, soit ceux qui heurtent les bords incurvés

de ces cavités. Une propriété intéressante en découle : l'iridescence est en effet inversée.

La relation entre l'angle d'incidence locale φ et l'angle d'incidence global θ est donnée par l'équation suivante :

$$2\varphi = \frac{\pi}{2} - \theta$$

La position du pic secondaire, liée à la double réflexion, peut se retrouver en adaptant l'équation (1.24). Elle est donnée par la relation :

$$\lambda_{\text{sec}} = 2a \sqrt{\frac{2\bar{n}^2 - 1}{2} + \frac{1}{2} \sin \theta} \quad (3.2)$$

Dès lors, si l'angle d'incidence θ augmente, la longueur d'onde de ce pic secondaire augmente elle aussi. La séquence d'apparition des couleurs est renversée à mesure que l'angle d'incidence augmente. En effet, habituellement dans le cas d'un multicouche, le fait d'augmenter l'angle d'incidence a pour effet de provoquer un décalage vers le bleu de la réflectance, soit un décalage vers les plus petites longueurs d'onde.

Revenons à notre cas, où l'angle d'incidence est 5° , nous allons calculer les positions des pics de réflectance de la partie plate et des bords incurvés des cavités hémisphériques. Pour ce qui est du pic principal, correspondant à la partie plate de l'hémisphère, sa position est donnée par l'équation 1.24 (pour $m=1$) :

$$\lambda = 2 \times 145 \sqrt{1.9^2 - \sin^2 5} = 551 \text{ nm}$$

Quant au pic secondaire, sa position est donnée par la relation (3.2) :

$$\lambda_{\text{sec}} = 2 \times 115 \sqrt{\frac{2 \times 1.9^2}{2} + \frac{1}{2} \sin 5} = 408 \text{ nm}$$

Ces deux valeurs à comparer à celles obtenues à partir des spectres de la simulation. L'accord est presque parfait, car le pic principal expérimental est vers 558 nm. Ces valeurs correspondent à une couleur verte jaunâtre. Nous remarquons aussi une contribution du côté droit du pic principal (fig.3.25) qui correspond à la couleur rouge. La coloration orange perçue par l'œil nu est en fait due à la contribution de ces deux pics.

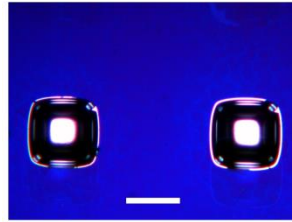
Ces résultats théoriques seront comparés plus en détails aux mesures expérimentales dans le paragraphe suivant.

3.3.2 Mesures

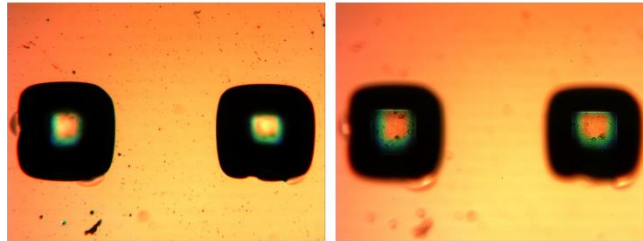
Une analyse spatiale et spectrale de la réflectance des échantillons avec cavités hémisphériques a été faite par le diffusomètre décrit précédemment (cfr 1.2.3.3).

Nous avons caractérisé deux échantillons ayant la même structure en cavités hémisphériques, mais ayant des surfaces traitées différemment. Il s'agit de deux substrats en silicium structuré en cavités hémisphériques périodiques, un non traité et le deuxième sur lequel nous avons déposé un multicouche tel que décrit précédemment (cfr 2.1). Nous avons caractérisé l'échantillon sans multicouche à titre de comparaison.

L'imagerie microscopique nous donne un aperçu de ces deux échantillons (fig.3.26).

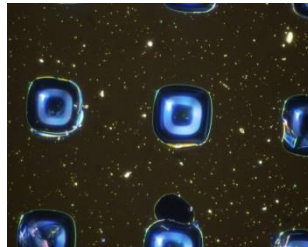


(a)



(b)

(c)



(d)

Fig.3.26– Imagerie microscope optique des échantillons microstructurés (a) surface sans multicouche (Le trait blanc représente une échelle de 100 μm). (b) surface avec multicouche. Focus sur la partie plate de l'échantillon. (c) surface avec multicouche. Focus sur la cavité hémisphérique de l'échantillon. (d) avec filtre polarisant.

L'analyse des échantillons étudiés à l'aide d'un microscope optique fournit des résultats intéressants. En effet, comme nous pouvons le voir sur les images de la figure 3.26, la surface des échantillons est recouverte de trous hémisphériques. Pour une lumière incidente normale, les régions plates entre deux cavités hémisphériques et au fond de chacune d'elles apparaissent en couleur orange pour l'échantillon avec le multicouche.

La caractérisation par le diffusomètre a été faite en deux étapes :

- Nous avons éclairé par le faisceau primaire quasi-parallèle, ouvert à la dimension de l'ordre d'une période du réseau des cavités hémisphériques, et nous avons observé lors de l'illumination perpendiculaire, une cavité qui réfléchit la lumière bleue en deux bandes spatiales étroites perpendiculaires, et qui passent par le centre (fig.3.27).

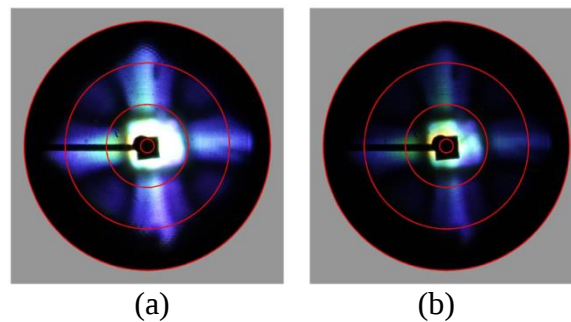
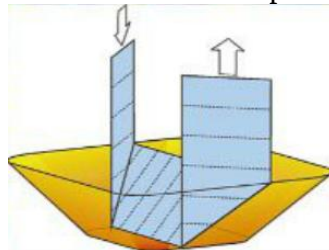


Fig.3.27- Diagramme de diffusion en champ proche de la cavité hémisphérique créée par le faisceau primaire avec différentes ouvertures angulaires (a) large spot lumineux (b) petit spot lumineux

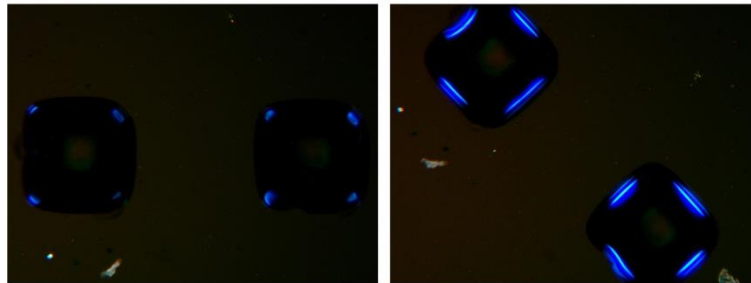
La couleur bleue ne peut être rétro-réfléchi par un seul système multicouche inclinée à 45° par rapport à la direction incidente. L'effet est en fait provoqué par une paire de surfaces orthogonales multicouches qui se trouvent sur des côtés opposés dans chaque concavité. La lumière incidente est réfléchi par une surface inclinée à 45° , est dirigée vers la deuxième face situé au côté opposé, où elle est

renvoyée en arrière suivant la direction d'incidence. Ces paires de surfaces inclinées avec des multicouches identiques ont permis de changer les caractéristiques de la réflectivité spectrale; ce qui provoque une réflectivité de couleur bleue moins intense après cette double réflexion.

Pour démontrer que ce phénomène est dû à la polarisation, nous avons remarqué que lorsque nous avons mis deux polariseurs croisés (un polariseur d'entrée linéaire et un analyseur de sortie), lors de la visualisation de l'échantillon sous une lumière incidente normale, la couleur orange réfléchi a disparu, contrairement à la couleur bleue qui reste visible et apparente, prouvant que la couleur bleue de la lumière réfléchi a subi une conversion de polarisation.(Fig.3.28).



(a)



(b)

Fig.3.28– (a) Illustration du mécanisme par lequel la polarisation est convertie après une double réflexion par les côtés orthogonaux d'une concavité hémisphérique. (b) Image microscopique de la surface microstructurés prise avec des polariseurs croisés

- Nous avons éclairé une zone de la surface de l'échantillon, comprenant une période du réseau des cavités hémisphériques, avec une ouverture angulaire de 180° (faisceau secondaire) qui donne la couleur pour chaque angle d'attaque sur la surface plate. C'est une caractérisation du multicouche en fonction de l'angle et de la longueur d'onde.

Un éclairage à grande ouverture a été réalisé avec le faisceau secondaire (fig.1.16 b) par une ouverture totale (c'est-à-dire retrait du diaphragme D_4 (fig.1.15). L'objet noir au milieu de la figure 3.29 est la micropipette de verre tenant l'échantillon. Les cercles rouges indiquent les angles de diffusion de $\theta_r = 5^\circ, 30^\circ, 60^\circ$, et 90° . Avec une lumière non polarisée, la surface réfléchit par l'échantillon 1 sans coating est de couleur violette-bleue caractéristique du nitrure de silicium qui s'étend de 0° à 45° , et qui change vers le gris pour les plus grands angles. (Fig.3.29)

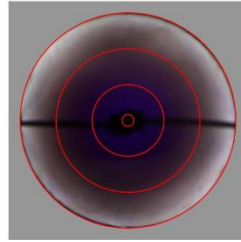


Fig.3.29- Image de la diffusion en champ lointain de l'échantillon sans multicouche à tous les angles créée par le faisceau secondaire non polarisé.

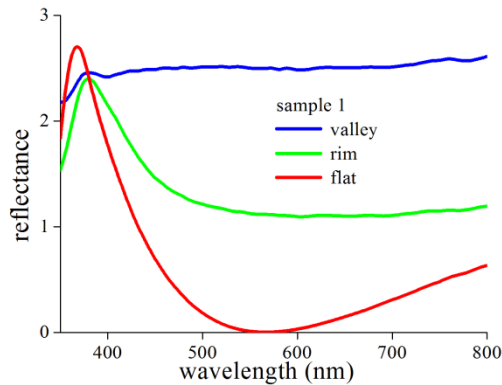


Fig.3.30 - Spectres de réflexion mesurés sur différentes régions de l'échantillon ; spectre rouge : partie plate. Spectre vert : bord de la concavité hémisphérique. Spectre bleu : fond de la cavité.

A partir des spectres de réflexion mesurés sur différentes régions de l'échantillon (fig.3.30), nous pouvons constater que le spectre de réflectance mesurée sur la partie plate (fig. 3.30 spectre représenté en rouge) de notre échantillon correspond parfaitement au spectre caractéristique du silicium et confirme la couleur perçue par l'œil nu. Nous retrouvons la même couleur qui provient des concavités hémisphériques de l'échantillon (fig.3.30 spectre représenté en vert) et une diffusion de la lumière blanche dans toute la gamme spectrale du

visible (fig.3.30 spectre représenté en bleu) qui provient du fond des cavités.

En ce qui concerne le deuxième échantillon avec multicouche, le modèle de la diffusion angulaire est pratiquement circulaire et symétrique. Il y a une dispersion de la lumière dans tous les angles, ce qui confirme le phénomène d'iridescence. La figure 3.31 confirme que le multicouche est à l'origine du phénomène d'iridescence. La couleur dominante à incidence normale est orange qui change vers le jaune puis vers le vert en augmentant l'angle d'incidence. Pour les plus grandes longueurs d'onde, nous observons une large bande de résultats de réflexion blanche.

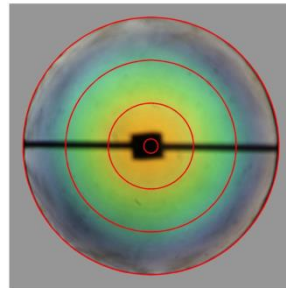


Fig.3.31- Image de la diffusion en champ lointain de l'échantillon avec multicouche à tous les angles créée par le faisceau secondaire non polarisé

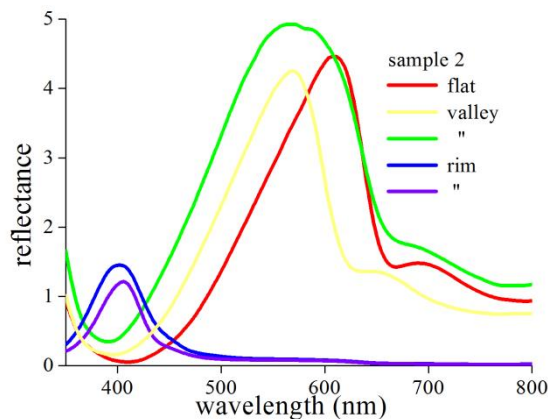


Fig.3.32- Spectres de réflexion mesurés sur différentes régions de l'échantillon avec multicouche ; spectre rouge : partie plate de l'échantillon. Spectre violet : bord de la concavité hémisphérique illuminé par un petit spot lumineux. Spectre bleu : bord de la concavité hémisphérique illuminé par un spot de dimension plus grande. Spectre jaune : fond de la cavité

hémisphérique illuminé par un petit spot lumineux. Spectre vert : fond de la cavité hémisphérique illuminé par un spot de dimension plus grande

La variation de la couleur est évidente à partir de la microscopie optique. Pour une lumière incidente normale, les régions plates entre deux cavités hémisphériques et au fond de chacune d'elles apparaissent en couleur orange, et les côtés inclinés de chaque concavité apparaissent en couleur bleue moins intense (fig.3.32), ce qui explique l'absence des réflexions bleues sur la figure 3.31. C'est la juxtaposition de ces régions orange et bleue qui synthétise la coloration verte-orange perçue par l'œil humain, car elles sont trop petites pour les distinguer séparément. Il s'agit bien de la "synthèse additive" de la lumière : le rouge, le vert et le bleu constituent les trois couleurs primaires de cette synthèse.

Ces résultats expérimentaux sont en très bon accord avec les calculs théoriques (fig.3.25).

3.3.3 Conclusion

La modélisation de la structure en forme hémisphérique, combinée à un multicouche à l'échelle de la longueur d'onde des rayons incidents, provoque, au-delà de la coloration orange due au multicouche, une couleur bleue sur les bords des cavités. Ceci est dû au fait que les rayons heurtant les bords de ces cavités rencontrent un multicouche courbé, ce qui a pour effet de modifier la coloration orange en bleue causé par le phénomène de la multiréflexion. Ces rayons, subissant une double réflexion, sont moins intenses, ce qui explique pourquoi le pic secondaire est d'intensité plus faible que le pic principal. Ils ont également la particularité de présenter une iridescence inversée comme nous avons démontrés précédemment.

Il s'agit d'un phénomène d'iridescence combinant des structures à deux échelles distinctes. D'une part, un multicouche à une échelle proche de la longueur d'onde des rayons incidents. D'autre part, une structuration de la surface à l'échelle micrométrique. Le programme de ray tracing a permis de modéliser l'interaction de la lumière avec cette structure multi-échelle, en parfaite adéquation avec les mesures expérimentales.

3.4 Structures cylindriques

Nous débutons cette partie d'analyse par l'interaction de la lumière avec des structures cylindriques simples et homogène. L'idée est

d'analyser le comportement sur une plage de diamètre très large allant des diamètres de loin plus grands relativement à la longueur d'onde de la source d'éclairement; jusqu'aux diamètres plus petits relativement à cette dernière. Ensuite, nous analysons ces structures avec différents traitements de surface.

L'approche est basée sur la théorie de Lorenz-Mie [57]. Celle-ci utilise l'approche des ondes électromagnétiques, et est bien adaptée pour décrire l'interaction de la lumière avec des cibles à symétries sphériques et cylindriques. Cette théorie n'implique pas d'approximation et est donc considérée comme « complète ».

La théorie de MIE de la diffusion de la lumière par un cylindre homogène traite la lumière comme une onde électromagnétique, et utilise donc les équations de Maxwell pour la détermination des caractéristiques du champ diffusé.

L'originalité de la méthode proposée par MIE pour des particules sphériques et repris pour la résolution dans les cas des cylindres homogènes, réside au remplacement des fonctions vectorielles du champ électromagnétique par une fonction d'onde scalaire, reliée à deux fonctions d'ondes vectorielles auxiliaires à partir desquelles les composantes du champ électromagnétique diffusé peuvent être reconstruites. Cette méthode implique aussi une utilisation astucieuse des conditions de continuité des composantes tangentielles et normales du champ à l'interface entre le cylindre et l'extérieur (cfr. Annexe).

Cette condition de continuité permet de déterminer des coefficients de proportionnalité entre le champ incident et le champ diffusé, et donc de générer plus facilement ce dernier à partir des caractéristiques du champ incident connu. Ces coefficients, appelés 'coefficients de Mie' sont une étape clé dans la résolution du problème de diffusion.

Nous allons utiliser essentiellement la procédure utilisée par Kuo nan Liou [58] pour le cas de la diffusion sur un cylindre homogène sous incidence oblique et nous retrouverons la solution proposée par Van de Hulst [59] sous incidence normale.

Nous allons analyser le problème de diffusion de la lumière en considérant séparément deux cas simples :

- **Cas I :** le champ électrique incident vibre dans un plan parallèle au plan contenant le rayon incident et l'axe des (z) (axe du cylindre) il correspond au mode TM.

- **Cas II :** le champ électrique incident vibre dans le plan perpendiculaire défini plus haut. Ce cas correspond au mode TE.

L'idée est bien sûr de simuler cette interaction en utilisant le formalisme de Mie, afin de comparer les résultats théoriques avec les distributions angulaires de l'intensité obtenues expérimentalement. Cette comparaison permettra aussi de réinterpréter les propriétés classiques de réflexion, diffraction, arc-en-ciel, etc... Une étape supplémentaire pourra ensuite être franchie en modélisant des bicouches et par la suite des multicouches périodiques.

Cette partie du travail a été réalisée en collaboration avec l'université de Kinshasa. La théorie complète est détaillée dans la thèse de Toto Mabilia Masiala [60].

3.4.1 Modélisation et simulation

Nous avons, au cours de ce présent travail, écrit un code Matlab sur base des formules analytiques de la diffusion de Mie, qui nous permet de représenter la distribution angulaire de l'intensité autour d'un cylindre homogène.

Nous avons voulu comprendre l'évolution du régime de diffusion d'un cylindre homogène dans une bande très large du rapport du diamètre du cylindre par rapport à la longueur d'onde de la radiation incidente.

Ce rapport est à un coefficient constant près égal au paramètre dit d'échelle :

$$x \equiv \frac{a}{\lambda} \quad (3.3)$$

D'un point de vue physique cela se comprend aisément car de la façon dont se présentent les dimensions de l'objet par rapport à la longueur d'onde, le régime d'interaction n'est pas le même. Ainsi par exemple le régime de l'optique géométrique où l'approximation des rayons lumineux est valide correspond au cas où le diamètre de l'objet est de plusieurs milliers d'ordre de grandeurs par rapport à la longueur d'onde. Ce qui correspond à un paramètre d'échelle très élevé.

Nous avons donc écrit un programme pouvant simuler la distribution angulaire de l'intensité autour d'un cylindre homogène sur base des résultats théoriques exposés plus haut.

Nous avons opéré certaines restrictions d'ordre pratiques. Nous avons considéré une incidence normale et avons pris des matériaux non

magnétiques, autrement dit ceux dont la permittivité relative est voisine de l'unité. Cela inclut la plupart des matériaux diélectriques ; mais pour les métaux cela limite notre choix à des métaux comme le cuivre, l'aluminium ou le platine par exemple.

Cette approche progressive est naturelle et tout à la fois instructive car elle permet de comprendre comment les propriétés magnétiques vont influencer le comportement du champ diffusé à grande distance.

Nous nous sommes focalisé sur le paramètre d'échelle car il revêt un sens physique plus profond et permet de comprendre le comportement des particules macroscopiques vues relativement à la longueur d'onde, mais aussi lorsque les dimensions relatives deviennent semblables. Un point sur lequel nous sommes appesantis est celui qui correspond au passage de dimensions de la particule en dessous de la longueur d'onde de la radiation incidente. Ce qui correspond pour des fréquences optiques, à une échelle submicronique et donc passe dans le domaine nanométrique.

Avec l'essor actuel des nanosciences il est important de comprendre le comportement des particules d'échelle nanométriques lorsqu'elles sont illuminées par des ondes électromagnétiques dans les domaines proches IR, visibles et UV.

Nous avons utilisé comme référence pour la radiation incidente, une source monochromatique émettant une longueur d'onde de 632.8nm correspondante à la longueur d'onde émise par un Laser He-Ne.

Nous avons balayé une très large plage de paramètre d'échelle allant de 5000 (régime proche de l'optique géométrique) jusqu'à des paramètres d'échelle de l'ordre de 0.1 (échelle nanométrique).

3.4.1.1 Paramètre d'échelle $100 < x < 5000$

Diffraction atypique

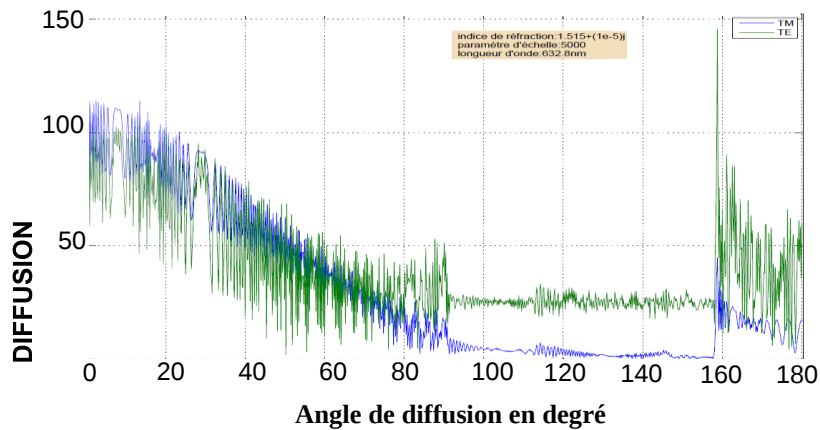


Fig.3.33- Spectres de diffusion simulés pour un cylindre diélectrique de rayon $504\mu\text{m}$ avec une longueur d'onde de 632.8nm , à différentes polarisations, à l'aide du modèle de Lorenz-Mie (paramètre d'échelle 5000)

- Le pas de diffraction n'est pas constant, il est plus large aux angles faibles et devient plus resserré aux angles de 'diffraction' plus élevés.
- L'enveloppe de la courbe n'affiche pas une décroissance rapide comme c'est le cas d'une diffraction pure.
- L'application de la relation pour la détermination du diamètre entraîne des erreurs plus ou moins importantes.
- Phénomène de battements de l'intensité analogue à une modulation angulaire de l'intensité ; ces modulations ont tendance à se rétrécir au fur et à mesure que l'on s'approche de la direction de 0° .

Arc en ciel monochromatique

- La zone d'accumulation d'intensité lumineuse correspondant à un phénomène analogue à celui de l'arc en ciel naturel mais en lumière monochromatique.
- Sa position sur la courbe simulée correspond à la position prédite par la théorie géométrique de Descartes.
- Sa largeur angulaire, par contre n'est pas prédite par cette dernière.
- Identification de l'arc en ciel secondaire et de la bande sombre d'Alexandre entre l'arc en ciel primaire et l'arc en ciel secondaire.
- Mise en évidence d'une forte polarisation de la lumière dans la zone de l'arc en ciel dû probablement à une réflexion interne proche de l'angle de Brewster.

- Intensité rétrodiffusée relativement importante dans cette plage du paramètre d'échelle.

3.4.1.2 Paramètre d'échelle $10 < x < 100$

A ce paramètre d'échelle, nous constatons un changement du régime de diffusion : nous observons toujours de la diffraction anormale vers l'avant la variation des pas angulaires devient plus visible.

L'arc en ciel primaire n'est plus clairement identifiable ; en polarisation TE on sait encore le distinguer, même si son intensité relative a fortement baissée, son extension angulaire a aussi fortement augmentée. En revanche pour la polarisation TM elle n'est plus évidente.

Cette disparition pourrait être vue comme le point clé marquant le changement de régime de diffusion. Elle pourrait être due aux effets d'interférence entre la réflexion externe et les rayons émergents dans la même direction qui prendrait le dessus sur l'addition des intensités.

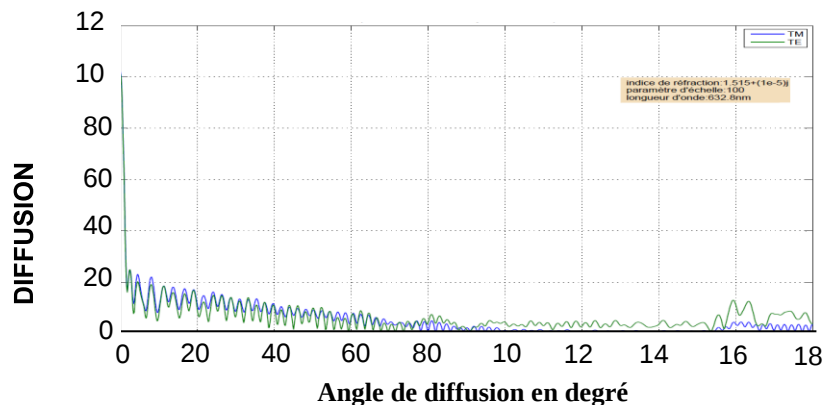


Fig.3.34- Spectres de diffusion simulés pour un cylindre diélectrique de diamètre $10.08 \mu\text{m}$ avec une longueur d'onde de 632.8nm , à différentes polarisations, à l'aide du modèle de Lorenz-Mie (paramètre d'échelle 100)

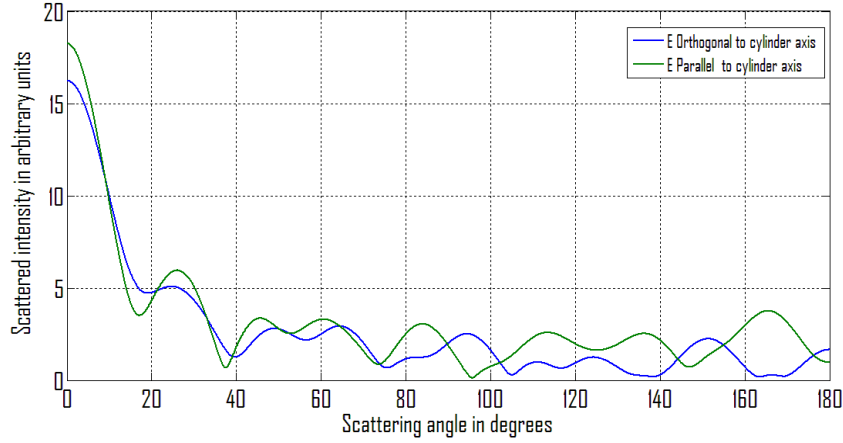


Fig.3.35- Spectres de diffusion simulés pour un cylindre diélectrique de diamètre $1.008 \mu\text{m}$ avec une longueur d'onde de 632.8nm , à différentes polarisations, à l'aide du modèle de Lorenz-Mie (paramètre d'échelle 10)

3.4.1.3 Paramètre d'échelle $1 < x < 10$

Il s'agit d'un régime de transition entre le régime diffractif et celui du dipôle oscillant (fig.3.36 et fig.3.37).

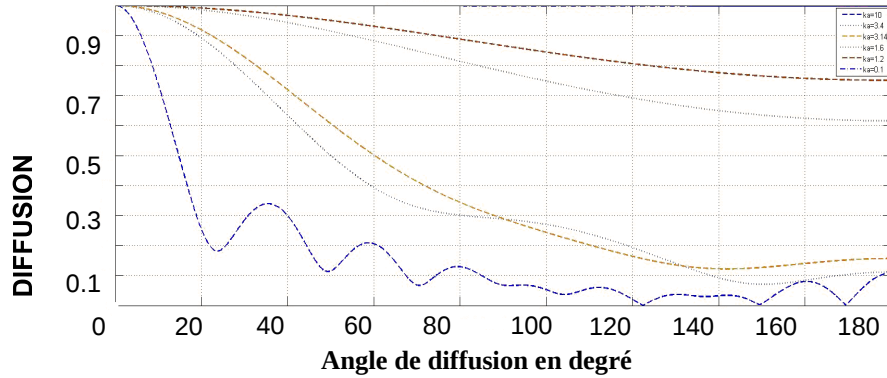


Fig.3.36- Spectres de diffusion simulés pour un cylindre diélectrique de diamètre $1.008 \mu\text{m}$ avec une longueur d'onde de 632.8nm , à différents paramètres d'échelle (allant de 1 à 10) pour une polarisation TM à l'aide du modèle de Lorenz-Mie

3.4.1.4 Paramètre d'échelle $0.1 < x < 1$

Il s'agit dans ce cas d'un régime du dipôle oscillant (fig3.37 et fig.3.38).

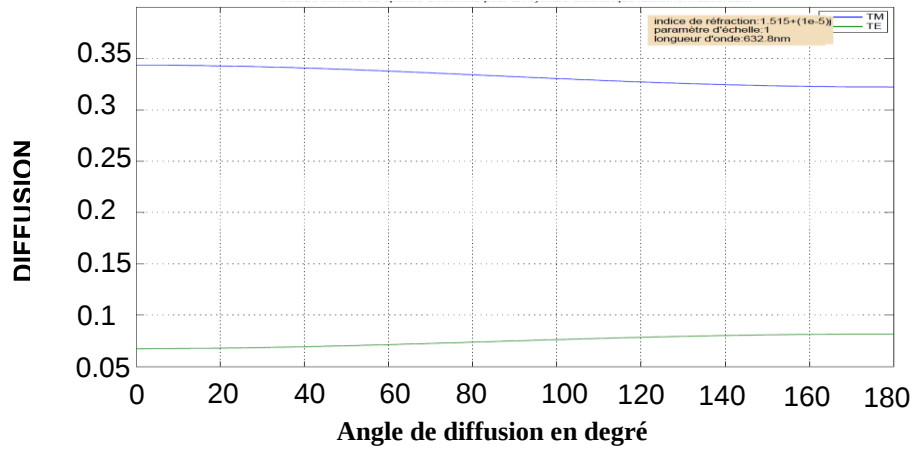


Fig.3.37- Spectres de diffusion simulés pour un cylindre diélectrique de diamètre 100.8 nm avec une longueur d'onde de 632.8 nm, pour différentes polarisations, à l'aide du modèle de Lorenz-Mie (paramètre d'échelle 1)

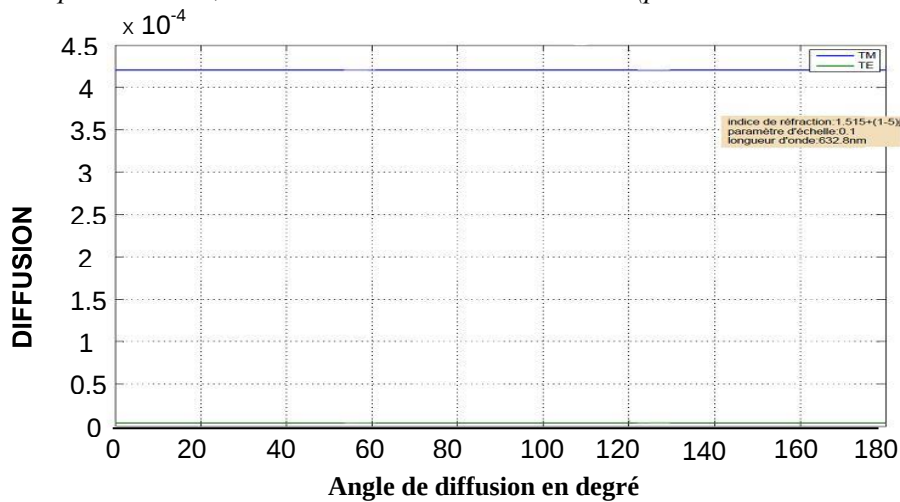


Fig.3.38- Spectre de diffusion simulée pour un cylindre diélectrique de diamètre 10.08 nm avec une longueur d'onde de 632.8nm, pour différentes polarisations, à l'aide du modèle de Lorenz-Mie (paramètre d'échelle 0.1)

3.4.1.5 Multicouches cylindriques

L'étape suivante est la détermination des coefficients de diffusion pour les deux polarisations à incidence normale.

Dans ce cas précis le système se scinde en deux sous systèmes de quatre équations à deux inconnues.

On obtient donc les coefficients du champ diffusé et du champ à l'intérieur du cylindre :

Il nous a fallu premièrement définir dans le programme de simulation, les variables (arguments) impliquées dans les différentes fonctions de Bessel (de Hankel éventuellement) et générer toutes les valeurs de ces fonctions de l'ordre 1 à $n_{\max}$ [61] et définir ensuite une matrice de coefficients d'ordre $n=1 \dots n_{\max}$. puis nous avons résolu le système de façon individuelle pour chaque valeur de (n) de façon à générer les coefficients de Mie de différents ordres.

Le programme nous restitue le comportement d'un cylindre lorsque nous supposons que le rayon du cylindre intérieur est égale à celui du cylindre externe et lorsque le matériau est identique et homogène.

Pour un cylindre en verre d'indice de réfraction réel ($n=1.515$) et de rayon $100 \mu\text{m}$, nous obtenons le spectre simulé représenté dans la figure 3.39 en très bon accord avec la figure 3.33.

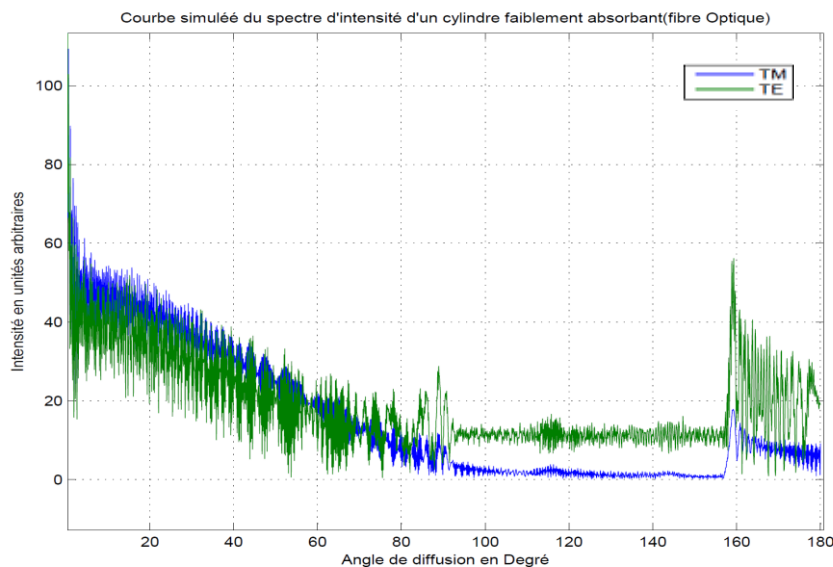


Fig. 3.39- Spectres de diffusion simulés pour deux cylindres concentriques de rayon $100 \mu\text{m}$ avec une longueur d'onde de 632.8nm , pour différentes polarisations, à l'aide du modèle de Lorenz-Mie en supposant un cas limite de deux cylindres concentriques (matériau identique et homogène).

3.4.2 Mesures

La manière la plus simple et la moins présomptueuse pour décrire nos observations est de constater simplement la richesse des motifs

obtenus. Nous observons lorsque l'on compare les deux branches, tout à la fois certaines symétries, mais aussi des différences dont il faut interpréter les causes. Nous pouvons noter que le substrat en quartz affiche une très bonne symétrie des motifs observés de part et d'autre de l'axe de symétrie du faisceau Laser.

Les mesures expérimentales ont été effectuées par un dispositif que nous avons récemment développé dans notre laboratoire (fig.3.40). Il s'agit d'un dispositif de mesure angulaire de l'intensité diffusée, adapté à des surfaces cylindriques. Il est constitué d'un nano-rotateur (actuateur) de marque Thorlabs, d'un capteur CCD Thorlabs DCU223C, d'un porte échantillon et de son dispositif d'ajustement de position, d'une source laser Hélium-Néon polarisée émettant à 632.8nm, et d'un power-mètre pour la mesure de l'intensité du faisceau non diffusé.

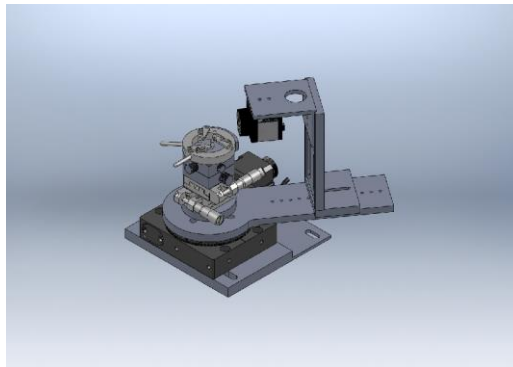


Fig.3.40– Dispositif de mesure de la diffusion des échantillons cylindriques

3.4.2.1 Quartz amorphe de diamètre 2.03 mm (microscopie)

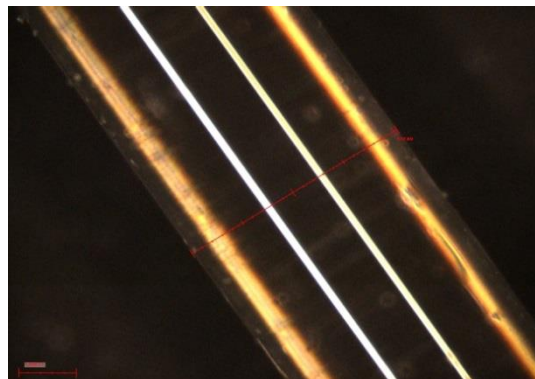


Fig.3.41- Quartz amorphe de diamètre 2.03 mm (microscopie)

*** Cas 1 : Champ électrique parallèle à l'axe du cylindre**

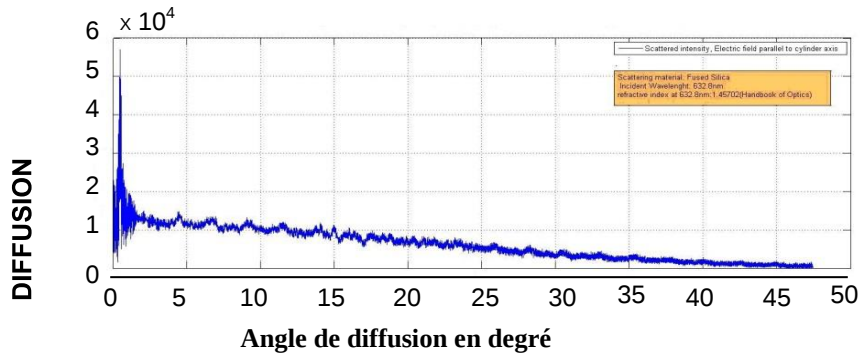


Fig.3.42- Spectre d'intensité du quartz de diamètre 2.03 mm dans la plage angulaire 0° - 45°

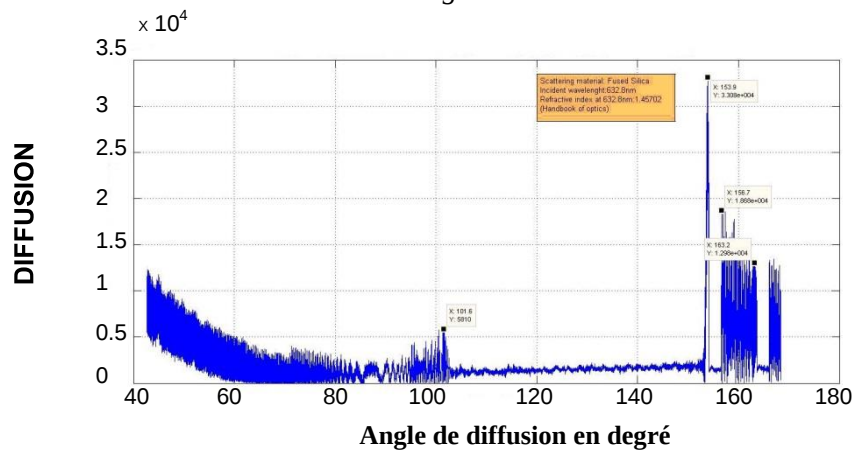


Fig.3.43- Spectre d'intensité du quartz de diamètre 2.03 mm dans la plage angulaire 45° - 180°

*** Cas 2 : Champ électrique perpendiculaire à l'axe du cylindre**

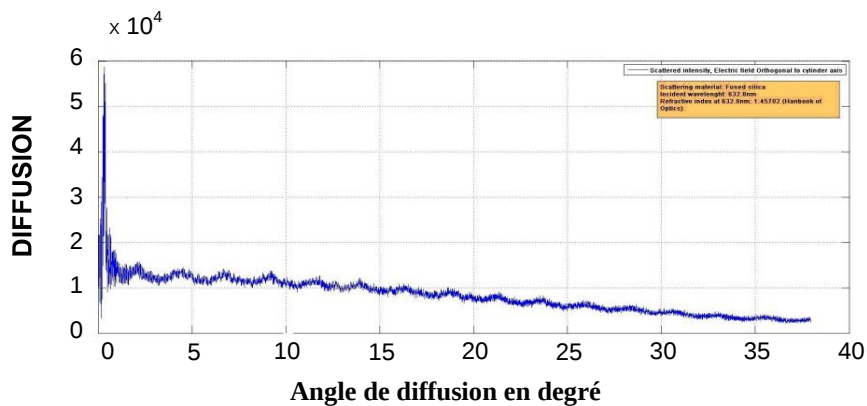


Fig.3.44- Spectre d'intensité du quartz de diamètre 2.03 mm dans la plage angulaire 0° - 40°

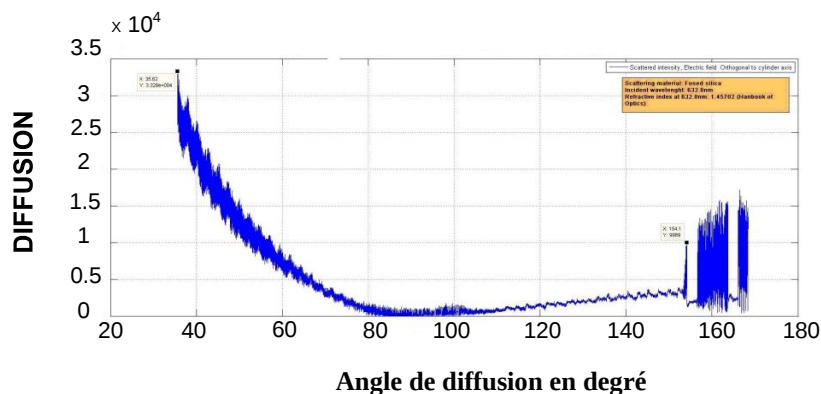


Fig.3.45- Spectre d'intensité du quartz de diamètre 2.03 mm dans la plage angulaire 40° - 180°

Nous remarquons à partir des spectres d'intensité du quartz que le pas de diffraction n'est pas constant, il est plus large aux angles faibles (fig.3.42 et fig.3.44) et devient plus resserré aux angles de 'diffraction' plus élevés (fig.3.43 et fig. 3.45). Le phénomène de battements de l'intensité analogue à une modulation angulaire de l'intensité ; ces modulations ont tendance à se rétrécir au fur et à mesure que l'on s'approche de la direction de 0°.

L'enveloppe de la courbe n'affiche pas une décroissance rapide comme c'est le cas d'une diffraction pure.

Arc en ciel monochromatique

La zone d'accumulation d'intensité lumineuse correspondant à un phénomène analogue à celui de l'arc en ciel naturel ; mais en lumière

monochromatique. Sa position sur la courbe expérimentale correspond à la position prédite par la théorie géométrique de Descartes. Sa largeur angulaire, par contre n'est pas prédite par cette dernière. A partir de la figure 3.43 nous identifions la bande sombre d'Alexandre entre l'arc en ciel primaire (à la position angulaire 154°) et l'arc en ciel secondaire (à 101°).

Un autre résultat intéressant, prédit par les calculs théoriques, et confirmé par l'expérience, est l'écart entre les spectres de diffusion dans la zone d'arc-en-ciel pour les deux polarisations transverse électrique et transverse magnétique auxquelles ils sont associés.

3.4.2.2 Quartz amorphe étiré thermiquement, de diamètre 0.44mm (microscopie)

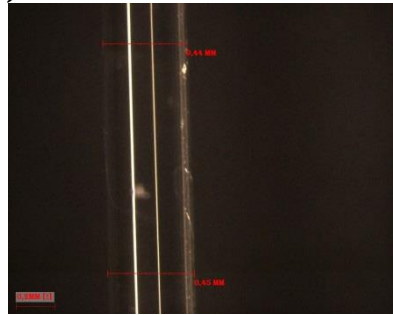


Fig.3.46- Quartz amorphe étiré thermiquement, de diamètre 0.44 mm (microscopie)

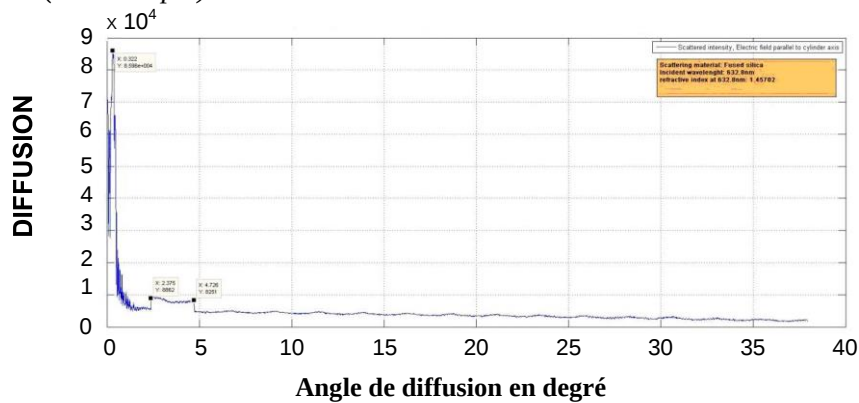


Fig.3.47- Spectre d'intensité du quartz étiré thermiquement de diamètre 0.44 mm dans la plage angulaire $0^\circ - 40^\circ$

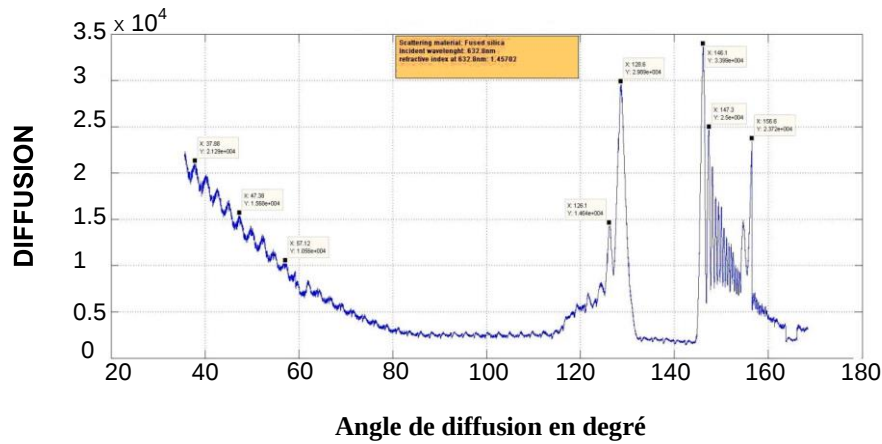


Fig. 3.48 Spectre d'intensité du quartz étiré thermiquement de diamètre 0.44 mm dans la plage angulaire 40° - 180°

A partir des figures 3.47 et 3.48 nous remarquons le même comportement que pour quartz amorphe de 2.03 mm de diamètre. Nous observons tout autant vers l'avant une succession de raies brillantes et sombres qui s'apparentent à des raies de diffraction. Le pas angulaire des raies est quasi constant dans ce domaine mais il a changé en le comparant avec la figure 3.42 pour un cylindre de diamètre plus grand. Ces résultats sont à comparer aux spectres théoriques simulés à l'aide du modèle de Lorentz-Mie. Conformément à ces derniers, on observe la présence de la position de l'arc-en-ciel primaire et de la position de l'arc-en-ciel secondaire et aussi la bande sombre d'Alexandre. Cependant, leurs positions ont été changées. Ceci peut être expliqué par la modification des propriétés de la surface. En effet, le substrat en quartz a subi un traitement thermique pour l'étirement, qui pourrait modifier les propriétés optiques de la surface d'où la modification du spectre de diffusion dans la région de l'arc-en-ciel.

3.4.2.3 Cylindre de quartz revêtu d'une couche de Nickel

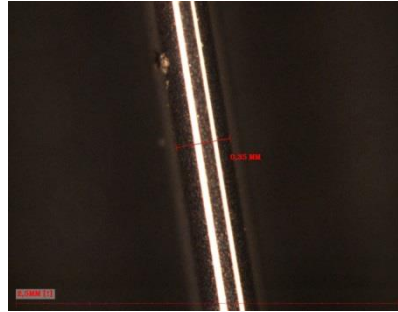


Fig.3.49- Cylindre en quartz revêtu d'une couche de Nickel (épaisseur Nickel 1.00 μm). Diamètre total 0.35 mm

*** Cas 1 : Champ électrique parallèle à l'axe du cylindre**

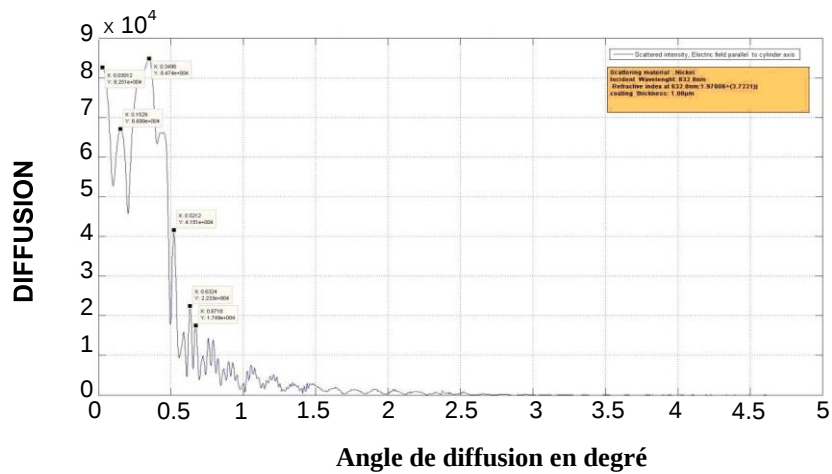


Fig.3.50- Spectre d'intensité mesuré du cylindre en quartz revêtu d'une couche de Nickel diamètre 0.35 mm dans la plage angulaire 0° - 5°

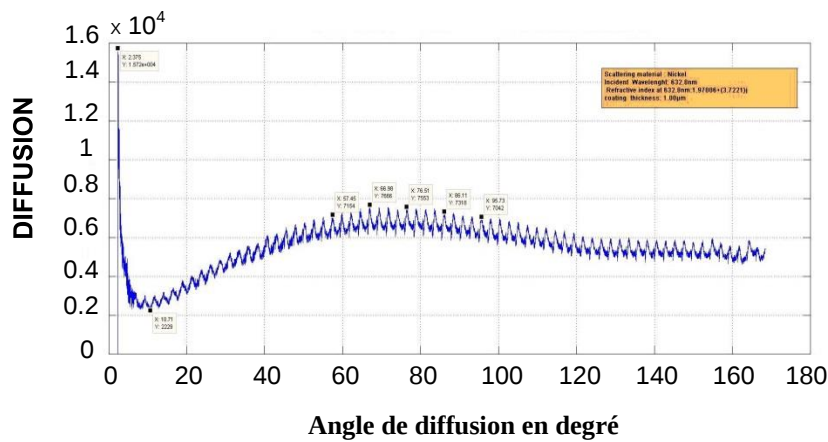


Fig.3.51– Spectre d'intensité mesuré du cylindre en quartz revêtu d'une couche de Nickel de diamètre 0.35 mm dans la plage angulaire 5° - 180°

Nous observons un spectre différent de celui du quartz simple sans coating, notamment la présence vers l'arrière d'une intensité lumineuse non négligeable. Vers l'avant, dans la plage comprise entre 0° et 5° de part et d'autre de l'axe de symétrie du faisceau Laser ce qui pourrait s'apparenter à des raies de diffraction en tenant compte du fait que les rayons réfléchis sous la même émergence viennent se superposer à ces raies de diffraction et créer ainsi des interférences.

* Cas 2 : Champ électrique perpendiculaire à l'axe du cylindre

Suite de l'expérience précédente, mais cette fois avec une polarisation horizontale par rapport à l'axe du cylindre (le champ électrique est perpendiculaire à l'axe du cylindre).

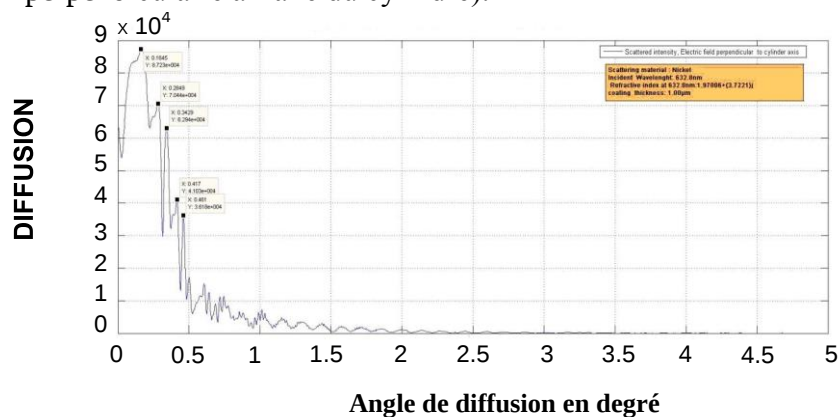


Fig.3.52– Spectre d'intensité mesuré du cylindre en quartz revêtu d'une couche de Nickel de diamètre 0.35 mm dans la plage angulaire 0° - 5°

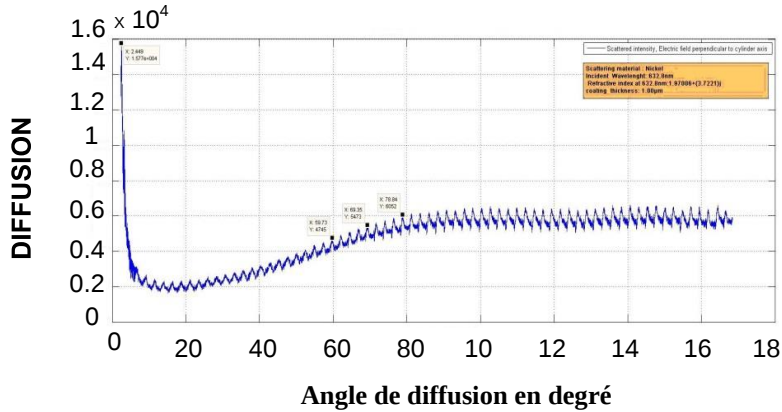


Fig.3.53– Spectre d'intensité mesuré du cylindre en quartz revêtu d'une couche de Nickel de diamètre 0.35 mm dans la plage angulaire 5° - 180°

Nous observons une bonne correspondance entre les deux branches uniquement dans la plage comprise entre 0° et 5°. Au-delà de cette plage les deux branches quoique affichant une allure globale identique, montrent un écart entre les deux polarisations.

3.4.2.4 Cylindres concentriques (SiO + Ni)

* Cas 1 : Champ électrique parallèle à l'axe du cylindre

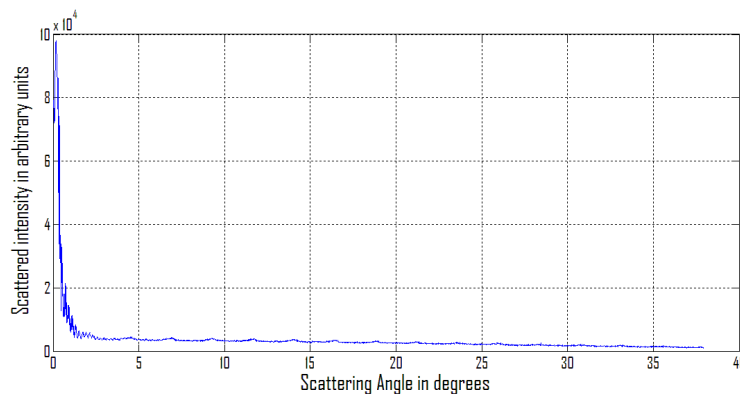


Fig.3.54– Spectre d'intensité du quartz traité par une couche de SiO (140 nm) et une couche de Ni (5 nm) de diamètre total 0.35 mm dans la plage angulaire 0° - 40°

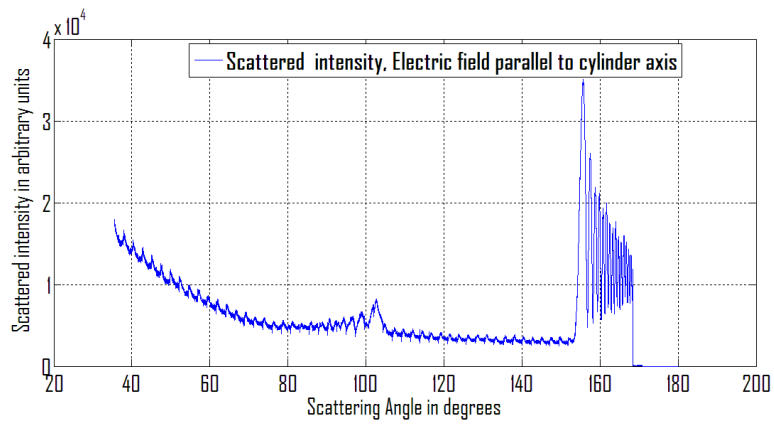


Fig.3.55– Spectre d'intensité du quartz traité par une couche de SiO (140 nm) et une couche de Ni (5 nm) de diamètre total 0.35 mm dans la plage angulaire 40° - 180°

*** Cas 2 : Champ électrique perpendiculaire à l'axe du cylindre**

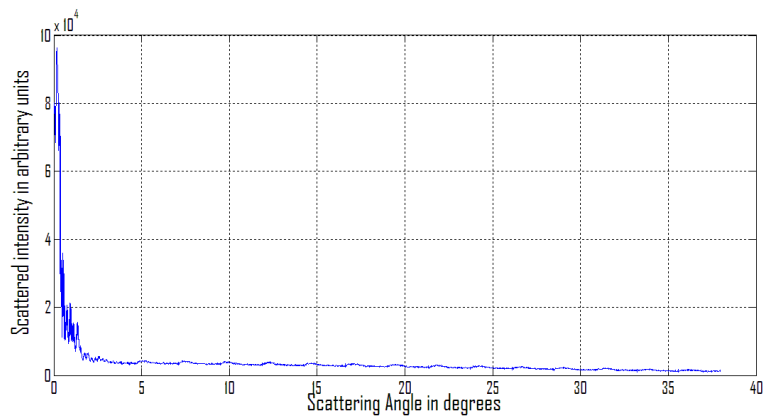


Fig.3.56– Spectre d'intensité du quartz traité par une couche de SiO (140 nm) et une couche de Ni (5 nm) de diamètre total 0.35 mm dans la plage angulaire 0° - 40°

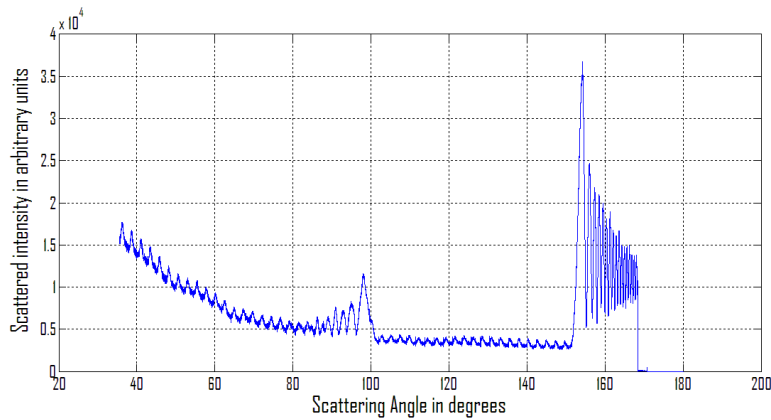


Fig.3.57– Spectre d'intensité du quartz traité par une couche de SiO (140 nm) et une couche de Ni (5 nm) de diamètre total 0.35 mm dans la plage angulaire 40° - 180°

Le comportement des spectres de diffusion de la lumière est quasi-similaire pour les deux polarisations électrique et transverse avec un peu d'écart pas trop prononcé.

Nous observons vers l'avant une succession de raies brillantes et sombres qui s'apparentent à des raies de diffraction. Nous remarquons aussi la décroissance de l'enveloppe des raies et un pas angulaire des raies quasi constant comme dans le cas d'une diffraction classique.

On observe aussi la présence de la position de l'arc-en-ciel primaire et de la position de l'arc-en-ciel secondaire et aussi la bande sombre d'Alexandre. Leurs positions sur la courbe expérimentale correspondent à la position prédite par la théorie géométrique de Descartes.

Pour ce qui est de la diffusion de la lumière vers l'arrière, l'enveloppe des deux courbes théoriques et expérimentales montre des fluctuations et des oscillations importantes.

Nous attribuons ces ondulations aux réflexions multiples provenant des multicouches présents sur la surface du cylindre, qui pouvant induire des phénomènes d'interférences, pour des ondes émergeant dans une même direction mais ayant suivi des parcours de réflexions différentes.

3.4.3 Conclusion

Les distributions angulaires de l'intensité obtenues expérimentalement ont été comparées avec celles fournies par la théorie de Lorenz-Mie.

Nous avons effectué des calculs sur la base du modèle théorique réalisé (cfr thèse T. Mabiala). Nous avons utilisé le logiciel MATLAB pour effectuer une simulation pour les cylindres diélectriques non magnétiques exposés à des ondes électromagnétiques planes en incidence normale.

Quelques caractéristiques clés sont respectées, en particulier le signal d'arc en ciel à la position attendue annoncée par la loi de Snell et prouvé par les résultats expérimentaux. On observe également une forte dépendance de la polarisation des ondes principales.

Cette comparaison permet de se rendre compte de l'adéquation du formalisme de Mie. Les structures multicouches analysées sont simples ; il s'agit de cylindres homogènes sur lesquels est déposée une couche supplémentaire ou des bicouches en guise de revêtement. Elles constituent un point de départ important pour la compréhension des multicouches plus complexes ; celles-ci seront étudiées dans le cadre des recherches ultérieures.

Chapitre 4

Contrôle de la fluorescence dans des multicouches

La nature a toujours fourni aux hommes de science une source d'inspiration sans commune mesure. S'inspirant de celle-ci les scientifiques ont toujours essayé, après observation de tenter de reproduire certaines propriétés affichées par des structures naturellement existantes.

Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser aux propriétés affichées par le papillon *Troïdes magellanus* qui porte sur ses ailes un système d'émission optique élaboré. Ainsi, quand la lumière du soleil frappe les ailes, elle est transformée en lumière fluorescente. Les ailes de ce papillon hébergent un cristal photonique naturel avec un pigment interne qui absorbe certaines longueurs d'ondes de la lumière et émet une fluorescence avec une longueur d'onde plus grande.

L'analyse morphologique réalisée montre que les ailes du papillon sont formées d'une structure complexe et un pigment responsable à la coloration attractive.

Nous allons répliquer ce phénomène de fluorescence avec une structure multicouche, formée de deux lames en verre poli traitées et un fluorophore pour voir dans quelle mesure le Fabry-Pérot modifie le spectre de fluorescence.

4.1 Fluorescence naturelle

Notre travail est inspiré d'une étude expérimentale de la fluorescence d'un échantillon biologique ; il s'agit du *Troïdes magellanus* (fig.4.1). Ce papillon est originaire de l'écozone Australie-Indomalayenne et appartient à la famille des *Papilionidae*. Les ailes postérieures présentent trois caractéristiques contribuant à son attractivité visuelle particulière (fig.4.1) :

- 1- une coloration jaune uniforme très brillante (sous illumination naturelle)
- 2- dû à un effet d'iridescence, cette coloration change en un éclat blanc connoté de teintes bleues-vertes lorsque l'aile est regardée de manière rasante et illuminée de manière particulière
- 3- la structure des écailles de l'aile forme un cristal photonique naturel tridimensionnel.

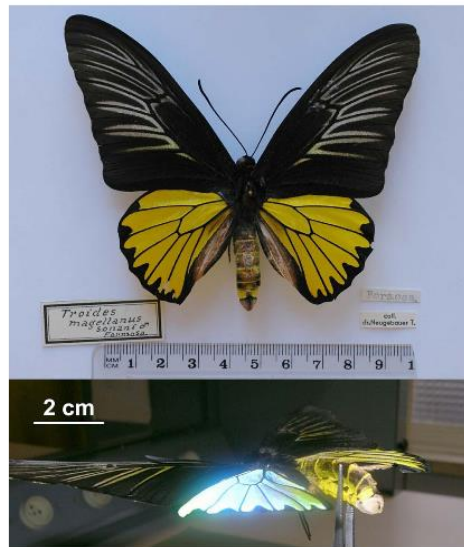


Fig.4.1– Troïdes magellanus mâle. Image de haut : coloration jaune de ses ailes postérieures sous illumination normale naturelle. Image de bas : éclat bleu-vert lorsque l'aile est observée de manière rasante [62]

L'analyse morphologique réalisée montre que les ailes du papillon sont formées d'une membrane de chitine sur laquelle sont fixées de part et d'autre des écailles, ordonnées comme des tuiles sur un toit. Ces écailles sont inclinées en moyenne de 10° par rapport à la membrane. Chaque écaille est composée d'une membrane de base sur laquelle se trouve un ensemble de stries parallèles. Ces stries présentent une section triangulaire et forment un premier réseau unidimensionnel. Les images par microscopie électronique à balayage nous montrent que ces stries sont creuses, et les côtés de ces stries triangulaires sont inclinés de 60° par rapport à la membrane de base et sont distribués en formant un second réseau unidimensionnel (fig.4.2).

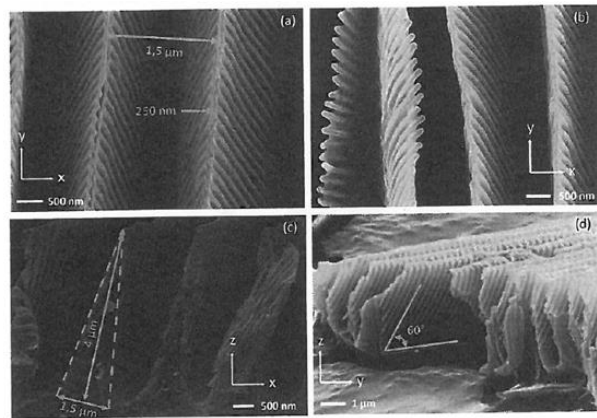


Fig.4.2- Image de microscopie électronique à balayage d'une écaille de l'aile postérieure du papillon. (a) Des stries parallèles recouvrent la membrane basale de l'écaille. Les arêtes sont périodiquement distribuées le long des côtés de ces stries. (b) Ces stries sont vides. (c) Section triangulaire des stries. (d) Inclinaison des arêtes sur les côtés des stries. [63]

La coloration attractive de cet insecte est due aussi à la présence d'un pigment, appelé "papiliochrome" [64]. Ce pigment se trouve également dans d'autres Papilionidaes, dans de nombreuses régions du monde. Le composé chimique actif libérant une couleur jaune brillante est fluorescent : sous la lumière d'une lampe de Wood qui contribue le plus à 350 nm, la couleur jaune – vert émise par les ailes postérieures est facile à voir dans l'obscurité.

Comme le montre la figure 4.3, la couleur de la fluorescence apparaît près de 540 nm et chevauche la coloration jaune d'origine pigmentaire. En fait, l'effet visuel produit par la fluorescence est très proche de l'effet obtenu dans les encres fluorescentes artificielles, où la coïncidence de la couleur pigmentaire et la conversion de la lumière bleue et ultraviolette conduit à un fort renforcement de la brillance de la couleur.

Le spectre de la lampe de Wood utilisée comme source de lumière est présenté en pointillés, et le spectromètre accumule la réponse spectrale dans la région visible et ultraviolette de l'aile en mode "scope", c'est à dire sans la normalisation de l'énergie accumulée. La réponse spectrale en ligne continu sur la fig.4.3, saturé à 0,45, contient à la fois l'émission spectrale de la source et de la nouvelle bande, à proximité de 540 nm, qui correspond à la fluorescence de papiliochrome.

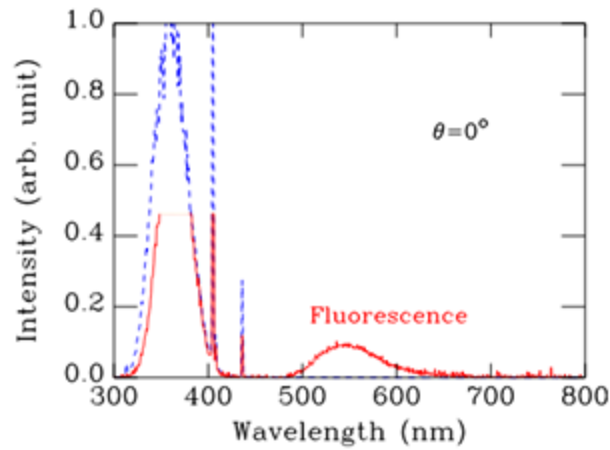


Fig.4.3- Spectre de fluorescence du *Troides magellanus* . La source d'éclairage est une lampe de Wood avec un spectre limité à des longueurs d'onde plus courtes que 450 nm présentée comme une ligne en pointillés, à titre de comparaison. La ligne continue est la lumière réfléchie par une zone jaune sur l'aile postérieure. Notons que la fluorescence est dans la région jaune-vert.[62]

La mesure de la bande de fluorescence permet d'identifier le second composant des spectres de rétrodiffusion: quel que soit l'angle d'incidence, la longueur d'onde dominante dans cette région est très proche de 540 nm, de sorte qu'une grande partie de cette bande peut être expliquée par une fluorescence du pigment. Un fait intéressant, qui se manifeste dans le chevauchement des régions « diffractés » et « fluorescence » dans la figure 4.4, est que la fluorescence augmente parallèlement à l'augmentation de la lumière bleu-vert diffractée. La corrélation entre l'amélioration de la fluorescence et la diffraction est une autre caractéristique remarquable des ailes de papillon qui demande d'autres études et explications.

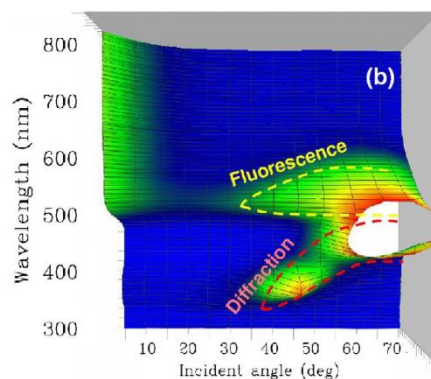


Fig.4.4- Observation expérimentale de la rétrodiffusion de lumière sur les ailes de papillon. La région intitulée "diffraction" correspond aux intensités diffractées. La région intitulée «fluorescence» correspond à la longueur d'onde de la fluorescence du papiliochrome.

En outre, la difficulté de l'interprétation dans ce cas, c'est de savoir où se situe le fluorophore dans la structure, et les travaux qui ont été réalisés ne permettent pas de répondre à cette question.

4.2 Fluorescence artificielle bioinspirée dans des multicouches

Dans notre travail, nous avons voulu apporter une meilleure compréhension à ce phénomène de fluorescence naturelle en mettant en place une structure simple ; une cellule Fabry-Perot, limitée par deux lames en verre polis mis en parallèle, distantes de 3mm, et un fluorophore (rhodamine 6G) qui est excité par un laser femtoseconde ($\lambda = 393\text{nm}$), pour voir dans quelle mesure le Fabry-Perot modifie le spectre de fluorescence.

Nous avons préparé 4 types d'échantillons différents :

- 2 lames en verre sans coating (référence)
- 2 lames en verre (substrats) avec un multicouche constitué de 3 périodes, chaque période étant formée d'une couche de SiO d'épaisseur 170 nm et d'une couche de nickel d'épaisseur 5 nm
- 2 lames en verre (substrats) avec un multicouche constitué de 4 périodes, chaque période étant formée d'une couche de SiO d'épaisseur 170 nm et d'une couche de nickel d'épaisseur 5 nm

- 2 lames en verre (substrats) avec un multicouche constitué de 6 périodes, chaque période étant formée d'une couche de SiO d'épaisseur 170 nm et d'une couche de nickel d'épaisseur 5 nm

Lorsqu'on illumine avec le laser femtoseconde, on excite le fluorophore, et la lumière fluorescente devra, pour l'objectif de notre recherche, se trouver dans la zone spectrale de la bande interdite.

4.2.1 Mise au point expérimentale

Le dispositif expérimental que nous allons présenter dans ce paragraphe permet à la fois d'effectuer des mesures de la fluorescence plus précises et de garantir de plus la reproductibilité des résultats.

4.2.1.1 Principe de la mesure

L'objectif de ce montage expérimental est d'exciter un colorant sur une gamme de concentrations en mesurant le signal émis par celui-ci. Pour cela, pour chaque concentration du colorant, on mesure la puissance du faisceau laser incident, et le signal de fluorescence émis par la solution. La solution en question est, tout d'abord, le colorant de référence dont le rendement est connu, puis la même expérience, dans les mêmes conditions géométriques, est effectuée avec une cellule multicouche.

4.2.1.2 Montage expérimental

Le montage de mesure présente plusieurs parties : la partie optique, la partie détection des signaux optiques, la partie fluide et l'interface informatique. (Fig. 4.6)

a. Le laser

Nous avons pu utiliser ce que l'on appelle le doublage de fréquence ou génération de second harmonique (apparition d'une onde à 2ν), en utilisant des impulsions très intenses d'un laser femtoseconde (fig.4.5).

Ce processus peut être interprété dans le cadre de la théorie corpusculaire de la lumière, où une onde de fréquence est représentée par un ensemble de particules, d'énergie $h\nu$, appelées photons (h est la constante de Planck). Ainsi le doublage de fréquence correspondra à

la fusion de deux photons d'énergie $h\nu$ pour former un nouveau photon d'énergie $2h\nu$, et donc de fréquence 2ν .

Nous avons généré un faisceau bleu à 400 nm à partir d'un faisceau rouge à 790 nm fourni par un laser femtoseconde.

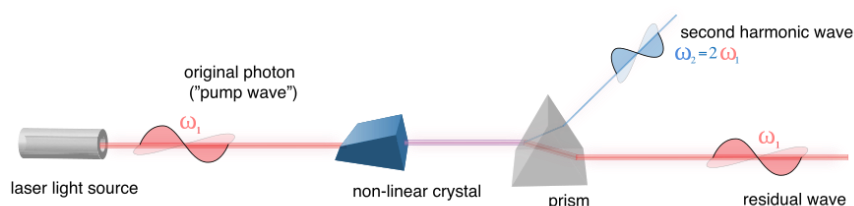


Fig.4.5 - Schéma explicatif du doublage de fréquence. Une impulsion de fréquence ω arrive sur un cristal non linéaire qui génère une onde résiduelle à ω et une onde à 2ω .

Il s'agit d'un laser Ti:S Coherent. Sa longueur d'onde est de 790 nm et sa puissance moyenne est de 0.7 W stable dans le temps. C'est un laser femtoseconde délivrant des impulsions de 200 fs. Le diamètre du faisceau de sortie du laser est de 800 μm et a une divergence de 1.5 mrad.

Le taux de répétition des impulsions est de 76 MHz, la puissance crête est d'environ 50 kW.

La table 4.1 présente les spécifications du laser femtoseconde dont nous disposons au laboratoire.

SPECIFICATIONS	
Pump laser	Innova 310
Pump power	8 Watts
Typical Tuning ranges	
SW optics set	720 – 810 nm
MW optics set	800 – 910 nm
LW optics set	890 – 990 nm
Average power	
SW	500 mW
MW	500 mW
LW	270 mW
Autocorrelation	200 fs
Repetition rate	76 MHz

Peak power	50 KW
Noise	<2%
Beam diameter	0.8 mm
Divergence	1.5 mrad
Spacial mode	TEM ₀₀
Polarization	Horizontal

Table 4.1– Caractéristiques du laser femtoseconde TiS Coherent

Il faut tout d'abord fixer les paramètres géométriques du montage, c'est-à-dire les miroirs et les diaphragmes, pour que le trajet du faisceau laser à travers la cellule et les détecteurs soit toujours le même.

b. La partie détection des signaux optiques

La détection des signaux a été faite à l'aide du spectromètre à haute résolution (0.1 nm) StellarNet EPP2000-HR UV-visible (190 - 850 nm) à fibre optique en utilisant une source laser décrite précédemment.

c. La partie fluide du montage

Le point important de cette partie est le choix d'une cellule de fluorescence. Tout d'abord, cela permet de faire varier la concentration de la solution dans la cellule sans la déplacer, donc sans faire varier les paramètres géométriques du montage. Il suffit de partir d'une solution concentrée et ensuite aspirer cette solution du réservoir pour injecter d'autres solvants plus dilués tout en gardant les mêmes conditions d'expérience.

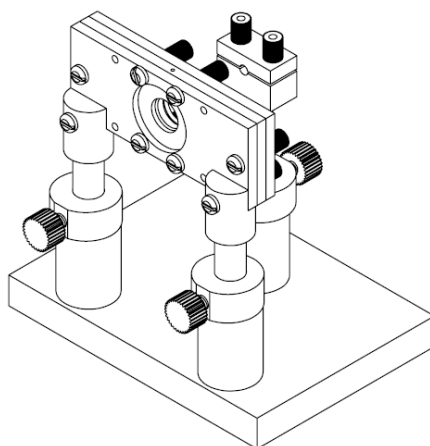


Fig.4.6– Cellule pour la mesure de la fluorescence

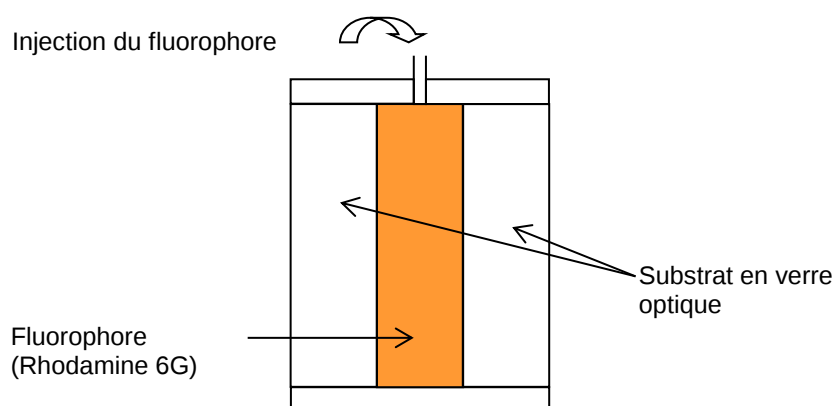


Fig.4.7- Schéma vue de côté de la cellule de fluorescence

4.2.2 Effet de la concentration du fluorophore sur le spectre d'émission de la fluorescence

Nous avons préparé trois solutions de fluorophore Rhodamine 6G, avec des concentrations différentes : C_1 (solution mère), $C_1/2$ et $C_1/4$. Pour cette raison, nous avons préparé une première solution étalon appelée solution mère avec une concentration $C_1 = 101.6$ ppm de

colorant Rhodamine 6G, ensuite à partir de cette solution mère, nous avons préparé des solutions étalons. Les concentrations de ces solutions ont été déterminées par le facteur de dilution ($C_{\text{solution mère}}/C_{\text{solution diluée}}$)

Nous avons ensuite placé deux lames de verre polies dans la cellule de la fluorescence, et nous avons mesuré en premier lieu le spectre de transmission du laser femtoseconde à travers la cellule.

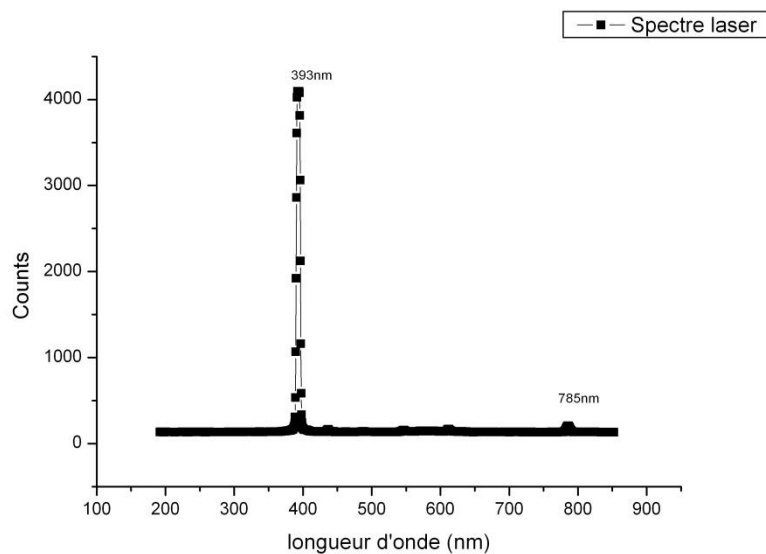


Fig.4.8- Spectre de transmission du laser femtoseconde qui émet une longueur d'onde de 393 nm (faisceau bleu)

Ensuite, nous avons mesuré les spectres de la fluorescence des différentes solutions colorées.

Lorsque la concentration diminue, la fluorescence commence par augmenter pour atteindre un maximum. Cette forme de courbe est due à la fenêtre de fluorescence de la cellule : lorsque la solution est concentrée, une grande partie de l'excitation est absorbée par le fluorophore ; les particules ou molécules se trouvant devant la fenêtre sont donc peu excitées, ce qui donne un signal de fluorescence faible (unquenching).

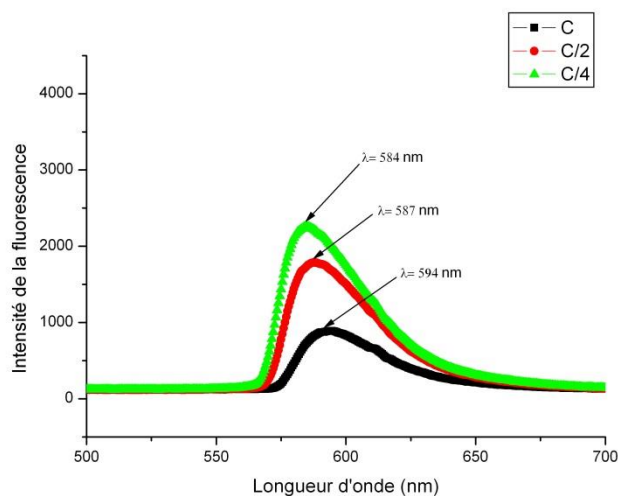


Fig.4.9– Spectres de fluorescence des différents fluorophores avec des différentes concentrations

Nous remarquons d'après la figure 4.9, que la concentration a un effet sur le spectre la fluorescence ; effectivement, lorsque la concentration du fluorophore diminue, le spectre d'émission du fluorophore est déplacé vers les petites longueurs d'onde.

4.2.3 Effet du multicouche sur la fluorescence

4.2.3.1 Détermination des nouveaux paramètres du multicouche

Nous avons déposé sur les lames de verre polies, un multicouche périodique tel que décrit précédemment dans ce manuscrit (cfr 2.1).

L'analyse spectrale de ce multicouche nous a donné une longueur d'onde dominante de réflexion à 667 nm qui est cependant loin de la fenêtre spectrale de la fluorescence.

Le but de ce travail est de contrôler la fluorescence pour renforcer l'émission fluorescente et accroître l'absorption de la lumière incidente ultraviolette ainsi que de la lumière visible et infrarouge, favorisant ainsi les phénomènes de fluorescence.

Par conséquent, nous avons adapté les épaisseurs du multicouche pour ramener la bande interdite dans la gamme spectrale de la fluorescence

en appliquant l'équation 1.24 qui représente la longueur d'une dominante en réflexion.

Pour une période composée de deux de deux couches, l'une d'épaisseur l_1 et d'indice de réfraction n_1 , l'autre d'épaisseur l_2 et d'indice de réfraction n_2 , l'indice de réfraction moyen du multicouche est facilement évalué à partir de la formule suivante

$$\bar{n}^2 = \frac{l_1 n_1^2 + l_2 n_2^2}{l_1 + l_2} \quad (4.1)$$

Pour adapter les épaisseurs du multicouche avec la longueur d'onde de la fluorescence $\lambda = 585 \text{ nm}$, nous avons pris $n_1 = n_{\text{SiO}} = 1.9$, $n_2 = n_{\text{Ni}} = 1.85$, $l_2 = l_{\text{Ni}} = 5 \text{ nm}$ à incidence normale ($\theta = 0^\circ$) et $m=1$ (spectre dans le visible), et nous avons calculé l'épaisseur de la couche de SiO qu'il faut déposer ($l_1 = l_{\text{SiO}} = 140 \text{ nm}$).

4.2.3.2. Analyse spectrale

- Pour le multicouche :

Nous avons mesuré la réflectance des multicouches périodiques formés de l'oxyde de silicium et le nickel avec différentes périodes de couches et nous avons remarqué qu'effectivement, après adaptation des épaisseurs du multicouche, nos prédictions théoriques confirment les mesures expérimentales. Les spectres de réflectance du multicouche à incidence normale ont été décalés vers les courtes longueurs d'onde comme l'indique la figure 4.10.

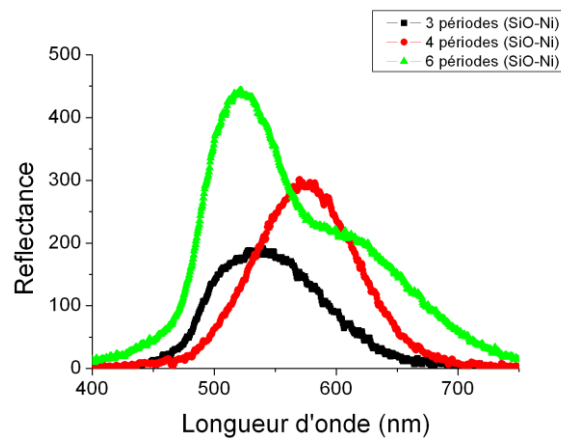


Fig.4.10- Spectres de réflectance à incidence normale mesurés d'un multicouche formé de SiO et de Ni avec différentes périodes de couches

- Pour la structure :

Nous avons mesuré ensuite l'émission fluorescente de la structure comprenant les multicouches et le fluorophore pour différentes périodes de couches.

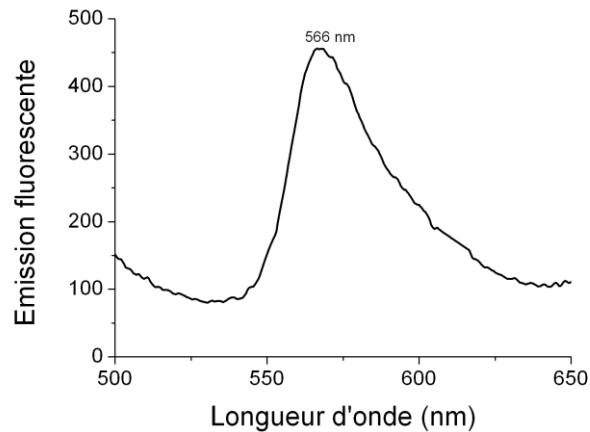


Fig.4.11- Spectre de fluorescence à incidence normale mesuré d'un multicouche formé de SiO et de Ni (3+3 couches) déposé sur un substrat de verre poli

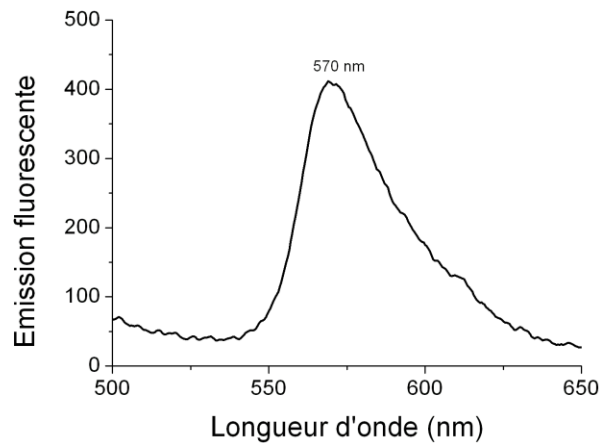


Fig.4.12- Spectre de fluorescence à incidence normale mesuré d'un multicouche formé de SiO et de Ni (4+4 couches) déposé sur un substrat de verre poli

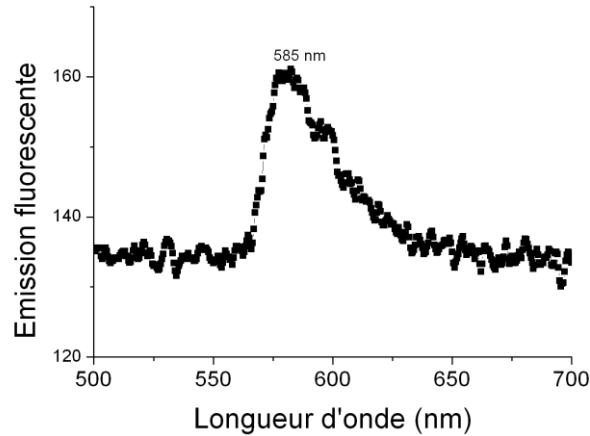


Fig.4.13- Spectre de fluorescence à incidence normale mesuré d'un multicouche formé de SiO et de Ni (6+6 couches) déposé sur un substrat de verre poli

D'après les spectres ci-dessous, nous remarquons un décalage spectral vers les grandes longueurs d'onde quand la période du multicouche augmente, et l'intensité de la fluorescence diminue à cause du phénomène d'absorption métallique due à la présence des couches de nickel.

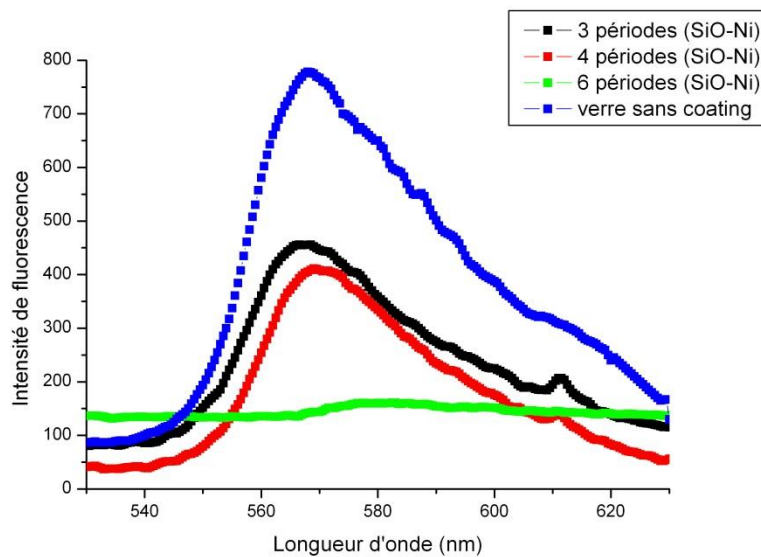
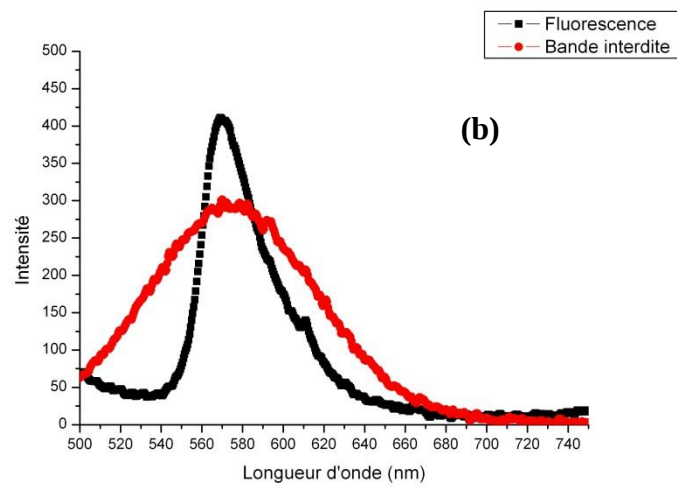
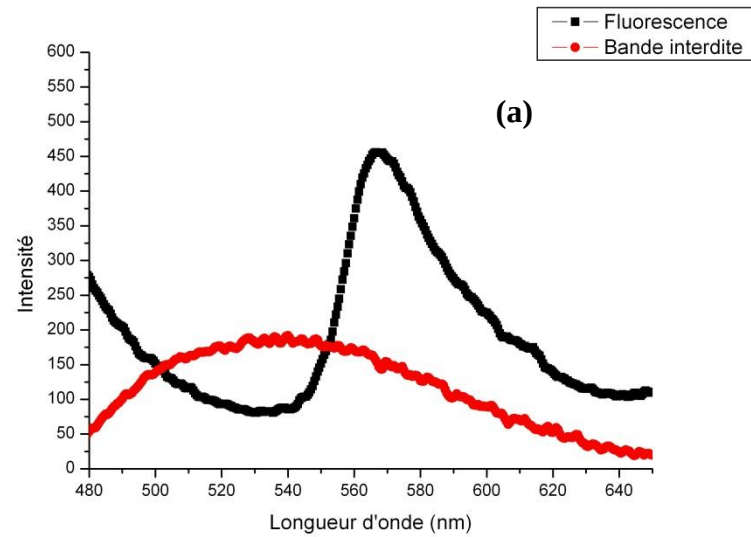


Fig.4.14- Spectres de la fluorescence à incidence normale mesuré d'un multicouche formé de SiO et de Ni avec différentes périodes de couches

Il existe en conséquence un effet du coating sur le spectre d'émission de fluorescence.



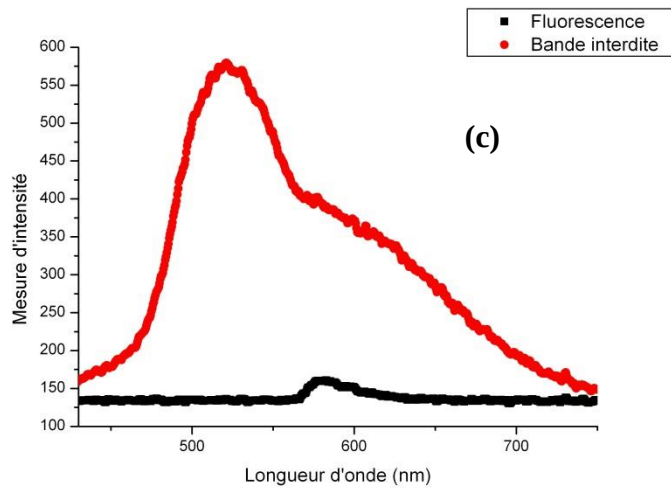


Fig.4.15– Spectres d'émission de fluorescence et de réflectance à incidence normale de la cellule bioinspirée avec différentes périodes de couches : (a) 3 périodes (SiO-Ni), (b) 4 périodes (SiO-Ni) et (c) 6 périodes(SiO-Ni)

Les résultats des mesures spectrales révèlent l'existence d'un gap complet qui englobe le spectre d'émission de fluorescence pour le cas d'une structure à 4 périodes SiO-Ni. Cette organisation complexe permet d'optimiser deux fonctions vitales pour la cellule : l'absorption du rayonnement incident représenté dans nos expériences par un faisceau bleu qui provenait de la seconde harmonique du laser femtoseconde. Par l'émission, le multicouche influence fortement l'émission de fluorescence, à la fois dans sa répartition spatiale et sa composition spectrale.

D'un point de vue spatial, l'émission de fluorescence est privilégiée selon des directions bien particulières, près de la normale de la cellule et à très fortes incidences. D'un point de vue spectral, lorsque les fréquences des ondes émises se trouvent dans le gap de la structure, leur propagation dans la cellule est fortement freinée, et l'émission hors plan (vers l'extérieur) favorisée. À l'inverse, les longueurs d'onde hors gap peuvent se propager dans la cellule où elles seront fortement absorbées.

4.3 Conclusion

Les mesures de fluorescence effectuées par le spectromètre UV-visible ont montré qu'il existe un shift des spectres de fluorescence vers les grandes longueurs d'onde quand la concentration du

fluorophore augmente. L'analyse spectrale nous a confirmé l'effet du multicouche sur le spectre d'émission du fluorophore. En effet, il y a un glissement spectral vers les grandes longueurs d'onde lorsque le nombre des périodes du multicouche augmente pour les spectres de réflectance et aussi les spectres de l'émission fluorescente. Notons que nous avons réalisé les acquisitions des spectres UV-visible dans les mêmes conditions sur les différents échantillons.

Cette étude de l'influence d'un multicouche et de la concentration du fluorophore sur ses propriétés d'absorption et d'émission a permis de mettre en évidence son caractère bi-fonctionnel. Cette structure a deux fonctions à la fois différentes et complémentaires : accroître l'absorption de la lumière incidente, favorisant ainsi les phénomènes de fluorescence et renforcer l'émission fluorescente dans certaines directions de l'espace. Cette deuxième fonction joue le rôle de filtre passe-bande, sélectionnant ainsi les longueurs d'onde émises.

De telles structures multifonctionnelles, optimisées « en moyenne », pourraient par exemple améliorer les rendements de panneaux photovoltaïques, de diodes électroluminescentes ou de détecteurs.

Conclusion générale

La diffusion sélective du rayonnement électromagnétique par des films micro et nanostructurés suscite une attention croissante, car ce processus physique complexe pourrait être à la base de développements techniques importants. Pour n'en citer que quelques-uns: (1) la coloration de l'acier, du verre, du plastique, des textiles, du papier, (2) les revêtements antireflets à large bande; (3) les réflecteurs sélectifs; (4) l'extraction efficace de la lumière des sources solides; (5) l'optimisation des rendements des dispositifs photovoltaïques (6), le contrôle de l'émission thermique sélective; (7) la détection optique de gaz, de vapeurs et de liquides... D'autre part, les biologistes connaissent de nombreux organismes vivants qui ont développé des nanostructures dans le but reconnu de contrôler la distribution spatiale et spectrale de la lumière et de la chaleur. L'approche « biomimétique » de la propagation de la lumière dans les milieux complexes est la synthèse de ces deux opportunités. Elle consiste à examiner les structures d'organismes vivants existants, qui se sont développées par sélection naturelle et à enrichir notre connaissance de la propagation dans les milieux hétérogènes complexes. De nouvelles structures optiques ont ainsi été découvertes chez les insectes, les oiseaux, les araignées, les reptiles ou les animaux marins. L'ingénierie inverse des systèmes biologiques fournit l'inspiration pour étendre les propriétés optiques et thermiques des structures artificielles.

Les structures naturelles d'organismes vivants sont spécialement intéressantes parce que la sélection naturelle a pu les perfectionner en exploitant plusieurs centaines de millions d'années d'évolution. Les structures naturelles ont tendance à produire leurs effets visuels ou thermique avec des géométries très complexes, mais ne paraissent disposer que d'un choix très limité de classes de matériaux biosynthétisables. Au contraire, les structures artificielles ont tendance à présenter des géométries simples, mais peuvent compter sur une très grande variété de matériaux organiques et inorganiques. Les structures artificielles qui combinent la complexité des systèmes photoniques naturels et la grande variété des composants de synthèse constituent encore une terre inconnue pour les réponses optiques. Les simulations et le calcul de la propagation des ondes lumineuses dans les structures inhomogènes à l'échelle de la longueur d'onde joueront un rôle essentiel dans la connaissance de ces systèmes.

Ce travail de thèse vise à développer des méthodes de réalisations d'échantillons sur base de structures naturelles dont les propriétés optique sont intéressantes. Il vise en particulier, à analyser le rôle de la rugosité des surfaces. L'idée est d'analyser le comportement des surfaces avec des rugosités allant de l'échelle millimétrique jusqu'à l'échelle micro et nanométrique.

Nous avons réalisé en laboratoire, des surfaces micro et nanostructurées dont les propriétés sont semblables à celles des structures naturelles. Ces échantillons ont ensuite été étudiés. Les modélisations numériques ont confirmé que les structures observées étaient bien responsables du phénomène d'iridescence.

Dans un premier temps, nous avons commencé notre étude par la fabrication des échantillons à une échelle millimétrique, des substrats en laiton avec des surfaces structurées périodiquement, usinées avec un même outil, en l'occurrence une fraise à mord, à la même vitesse de rotation mais des vitesses d'avance différentes de l'outil. La mesure spectrale de ces surfaces a permis de quantifier les perceptions visuelles et confirme le phénomène d'iridescence. Il s'agit aussi d'un décalage spectral vers les courtes longueurs d'onde lorsque la rugosité des surfaces augmente ce qui confirme le rôle de la structuration des surfaces pour le changement de la coloration. La modélisation de ces structures a pu confirmer le rôle de ces structures dans les réponses optiques. Le modèle fournit des spectres de réflectance semblables aux spectres mesurés et nous a permis de vérifier la bonne compréhension de la structure colorée. Cependant, nous avons été contraints au niveau de la simulation de la surface structurée vu que le programme est limité en nombre de facettes, ce qui nous a permis de simuler juste une portion restreinte de la surface. Pour dépasser cette contrainte, nous avons créé des morphologies périodiques contrôlées fabriquées par microstructuration photolithographique afin de lever l'incertitude sur l'angle et le profil et qui est plus aisée à modéliser.

Deux nouvelles structures bioinspirées ont été élaborées: la première, un réseau de pyramides inversées périodiques, et la seconde, des cavités hémisphériques. Nous avons présenté l'ensemble des techniques expérimentales qui ont été mises en œuvre et optimisées afin de réaliser ces micro-nanostructures. Cette partie a pris une grande place dans le développement de mon travail de thèse qui a été

mené dans les salles propres de la plate-forme de micro- et nanofabrication de l'UCL Winfab.

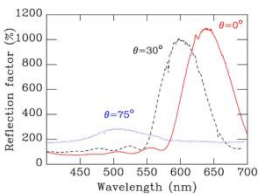
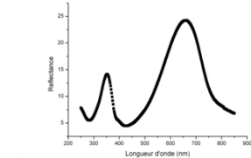
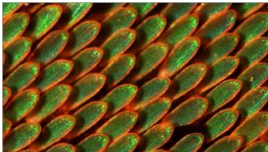
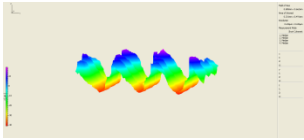
Ces échantillons ont été examinés au moyen de trois outils performants : un interféromètre à lumière blanche, un microscope optique et un BRDF développé au sein du département du physique appliquée, à l'université de Groningen au Pays-Bas. Ce dernier permet l'analyse spectrale par la mesure de la distribution spatiale de la lumière diffusée par les structures que nous avons fabriquées, tandis que l'interféromètre et le microscope, dont le principe de fonctionnement et les spécificités sont données dans le premier chapitre, permettent de faire l'analyse morphologique des échantillons afin de mesurer leur topographie. Ces données topographiques ont permis d'alimenter la modélisation rigoureuse qui a donné un excellent accord avec les mesures optiques expérimentales. En effet, le programme de simulation ray-tracing utilisé est basé sur l'approche des matrices de transfert, à l'aide des mesures topographiques 3D par l'interféromètre en lumière blanche. Nous pouvons dire avoir compris le mécanisme de coloration de ces surfaces avec des microstructures périodiques réfléchissantes.

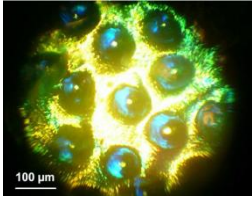
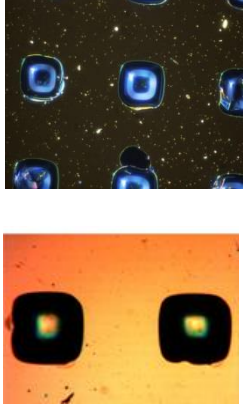
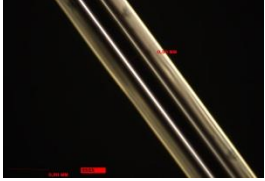
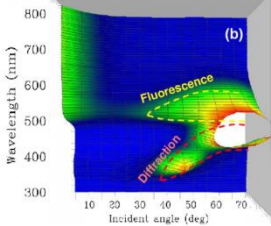
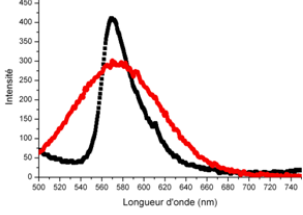
Pour élargir notre domaine de recherche pour la conception de nouvelles structures iridescentes bioinspirées, nous avons décidé de comprendre les mécanismes mis en jeu dans l'interaction structurales entre les multicouches cylindriques et la lumière, mais aussi la maîtrise de leur synthèse artificielle. La compréhension des modes véhiculés par des telles structures peut permettre d'améliorer des dispositifs multicouches existants, qui trouvent beaucoup d'applications en interférométrie et en télécommunications optiques. Par ailleurs le développement de ces matériaux à coloration physique peut ouvrir une nouvelle voie dans la coloration de certains dispositifs, en s'affranchissant de la contrainte de l'utilisation des pigments chimiques dont l'impact environnemental n'est pas toujours négligeable. Une autre voie est celle de la conception des matériaux à propriétés optiques modulables en fonction des contraintes externes. Le volet expérimental de cette partie était l'élaboration des fibres avec différents diamètres et la maîtrise de dépôt sur des matrices cylindriques en s'inspirant des précédents travaux. Le développement d'un code basé sur l'approche Lorenz-Mie qui utilise l'approche des ondes électromagnétiques est bien adapté pour décrire l'interaction de la lumière avec des cibles à symétries sphériques et cylindriques. Il montre des résultats probants, en accord avec les résultats

expérimentaux. Les structures multicouches analysées sont simples ; il s’agit des cylindres homogènes sur lesquels est déposée une couche supplémentaire ou des bicouches en guise de revêtement. Elles constituent un point de départ important pour la compréhension des multicouches plus complexes ; celles-ci seront étudiées dans le cadre des recherches ultérieures.

Enfin, dans la dernière étude réalisée, nous nous sommes intéressés aux propriétés affichées par le papillon *Troïdes magellanus* qui porte sur ses ailes un système d’émission optique élaboré. L’analyse morphologique réalisée montre que la coloration est originaire de la fluorescence. Nous avons reproduit ce phénomène avec une structure Fabry-Pérot, formée de deux lames en verre poli traitées par un multicouche périodique et un fluorophore. L’étude de l’influence du multicouche et de la concentration du fluorophore sur ses propriétés d’absorption et d’émission a permis de mettre en évidence son caractère bi-fonctionnel, à savoir accroître l’absorption de la lumière incidente, favorisant ainsi les phénomènes de fluorescence et son caractère réfléchissant due à la présence du multicouche. Cette fonction joue le rôle de filtre passe-bande, sélectionnant ainsi les longueurs d’onde émises.

Le tableau ci-dessous représente une synthèse des structures réalisées :

STRUCTURE NATURELLE	STRUCTURE ARTIFICIELLE	ACCORD
 <i>Chrysochroa vittata</i>		- Le multicouche artificiel plat élaboré reproduit le même rendement visuel observé sur l’insecte (phénomène d’iridescence)
 <i>Papilio macharon</i>		- Structure bioinspirée corruguée à la fraiseuse en forme de toit d’usine qui préserve le phénomène d’iridescence - Modèle théorique en accord avec les résultats expérimentaux malgré quelques différences qui sont dues à des irrégularités de surfaces fraisées.

 <i>Calidea panaethiopica</i>		- Elaboration d'une structure bioinspirée en forme hémisphérique donnant naissance à deux coloration à incidence normale : une couleur provenant de la surface plate originaire du multicouche, et une deuxième couleur provenant des multiples réflexions à l'intérieur de la cavité hémisphérique, en adéquation avec la structure naturelle
 <i>Pamphobeteus antinous</i>		- Application de la théorie de Lorenz-Mie a permis de comprendre le comportement des structures cylindriques bioinspirées fabriquées par des substrats en quartz. - La modélisation est en bon accord avec les résultats de mesures pour les cylindres homogènes et concentriques.
 <i>Troïdes magellanus</i>		- Etude a permis de reproduire les propriétés optiques des <i>Troïdes magellanus</i> avec une structure artificielle simple à double fonctionnalité : réflexion et fluorescence, dont le but est de contrôler cette dernière dans le multicouche.

Au terme de cette dissertation, il apparait clairement que la nature dispose d'une large diversité de structures reproduisant des effets visuels intéressants. En réponse aux attentes des défis énergétiques et industriels, cette thèse peut être une source d'inspiration pour les ingénieurs afin de réaliser de nouveaux dispositifs aux propriétés surprenantes. Ce travail a un autre but que la présentation de la recherche dont il est question : montrer la nécessité pour les physiciens de collaborer entre eux et, plus encore, l'importance de la multidisciplinarité. Sans cela, nous pensons que jamais un tel travail n'aurait pu être réalisé.

Annexe

Théorie de Lorenz-Mie appliquée à la diffusion sur un cylindre

Nous avons considéré un milieu extérieur sans charges ni courants. Dans ce cas les équations de Maxwell s'écrivent :

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = 0 \quad (\text{A.1})$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{H} = 0 \quad (\text{A.2})$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{H} = \varepsilon \left(\frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \right) \quad (\text{A.3})$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\mu \left(\frac{\partial \vec{H}}{\partial t} \right) \quad (\text{A.4})$$

Les équations de Maxwell (A.3) et (A.4) en régime harmonique s'écrivent :

$$\vec{\nabla} \times \vec{H} = ikm^2 \vec{E} \quad (\text{A.5})$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -ik \vec{H} \quad (\text{A.6})$$

Où (k) désigne la longueur d'onde dans le vide de l'onde incidente, et (m) est l'indice de réfraction complexe du milieu diffusant. Il est donné par :

$$m^2 = \varepsilon - i \left(\frac{4\pi\sigma}{\omega} \right) \quad (\text{A.7})$$

L'expression de l'équation d'onde est la même que dans le cas des sphères, sauf que la symétrie du problème suggère l'emploi des coordonnées cylindriques ; on écrit alors l'équation d'onde scalaire en régime harmonique :

$$\Delta\psi + k^2 m^2 \psi = 0 \quad (\text{A.8})$$

Où (Ψ est une fonction en r , θ , et φ).

L'équation de Helmholtz s'écrit alors pour la fonction d'onde scalaire, en coordonnées cylindriques de la façon suivante :

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + k^2 m^2 \psi = 0 \quad (\text{A.9})$$

Les fonctions vectorielles auxiliaires $\vec{M}_\psi$ et $\vec{N}_\psi$ reliées à ψ et qui permettent de reconstruire les champs (E) et (H) pour les champs incidents, interne et diffusé sont exprimés en coordonnées cylindriques de la manière suivante :

$$\vec{M}_\psi = \vec{\nabla} \times (\vec{a}_z \psi) = \vec{a}_r \frac{1}{r} \frac{\partial \psi}{\partial \phi} - \vec{a}_\phi \frac{\partial \psi}{\partial r} \quad (\text{A.10a})$$

$$\vec{N}_\psi = \frac{1}{mk} (\vec{\nabla} \times \vec{M}_\psi) = \vec{a}_r \frac{\partial^2 \psi}{\partial z \partial r} + \vec{a}_\phi \frac{1}{r} \frac{\partial^2 \psi}{\partial z \partial \phi} - \vec{a}_z \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} \right] \quad (\text{A.10b})$$

Où , $\vec{a}_r, \vec{a}_\phi$ et $\vec{a}_z$ sont des vecteurs unitaires dans les directions correspondantes en coordonnées cylindriques.

Elles sont reliées à (E) et (H) par les relations :

$$\vec{E} = \vec{M}_\psi + i \vec{N}_\psi \quad (\text{A.11a})$$

$$\vec{H} = m(-\vec{M}_\psi + i \vec{N}_\psi) \quad (\text{A.11b})$$

Avec (u) et (v) , deux solutions orthogonales de l'équation d'onde scalaire (A.11), tels que définis dans le problème de la diffusion sur une sphère.

L'équation d'onde scalaire (A.12) peut être résolue par séparation des variables et donne une solution avec la fonction d'onde scalaire définie comme suit :

$$\psi(r, \phi, z) = R(r) \Phi(\phi) Z(z) \quad (\text{A.12})$$

Elle donne une équation différentielle de la forme de l'équation de Bessel; de plus comme le milieu est homogène et isotrope tout champ électromagnétique peut être représenté par une combinaison linéaire des fonctions d'ondes élémentaires. Les solutions élémentaires de l'équation (A.9) ont donc la forme suivante :

$$\psi_n(r, \phi, z) = \exp(i\omega t) Z_n(jr) \exp(in\phi) \exp(-ihz) \quad (\text{A.13})$$

Où (h) est une constante arbitraire, (n) un entier, $h = k \sin \alpha$, et Z_n n'importe quelle fonction de Bessel d'ordre n.

1. Solutions de Mie pour la diffusion sur un cylindre

Il faut à ce stade, reconstruire les fonctions d'ondes vectorielles auxiliaires, (M) et (N) qui vont alors nous permettre de déterminer les

composantes du champ interne et du champ diffusé. Le champ incident étant défini par la source de rayonnement et le milieu externe au cylindre.

Cela passe par la détermination des fonctions scalaires réduites (u) et (v) et des coefficients de Mie

Comme le cylindre est supposé être infiniment long, le champ doit être périodique dans la direction des (z). Les deux solutions u et v de l'équation (A.11) contiennent $\cos(n\phi)$ et $\sin(n\phi)$, respectivement. En vertu des équations (A.10) et (A.11), les équations (A.11a et b) peuvent être alors explicitement exprimé par :

$$\vec{E} = \vec{a}_r \left(-\frac{in}{r} v + \frac{h}{mk} \frac{\partial u}{\partial r} \right) + \vec{a}_\phi \left(-\frac{\partial v}{\partial r} - \frac{inh}{mkr} u \right) + \vec{a}_z \left(-\frac{i(m^2 k^2 - h^2)}{mk} u \right) \quad (\text{A.14a})$$

$$\vec{H} = \vec{a}_r \left(\frac{inm}{r} u + \frac{h}{k} \frac{\partial v}{\partial r} \right) + \vec{a}_\phi \left(m \frac{\partial u}{\partial r} - \frac{inh}{kr} v \right) + \vec{a}_z \left(-\frac{i(m^2 k^2 - h^2)}{k} v \right) \quad (\text{A.14b})$$

En utilisant le théorème d'addition bien connue des fonctions de Bessel [65] et notant que $x = r \cos \alpha$, le champ incident (d'amplitude unité) peut être exprimé de la façon suivante :

$$\psi^i = \exp[i\omega t - ik(x \cos \alpha + z \sin \alpha)] = \sum_n F_n J_n(lr) \quad (\text{A.15})$$

Où

$$F_n = (-i)^n \exp[i(\omega t + n\phi - hz)], h = k \sin \alpha, l = k \cos \alpha$$

La sommation étant faite pour $n \in]-\infty, +\infty[$.

Comme il a été dit plus haut nous allons considérer deux cas séparément. Le premier, le champ électrique est parallèle au plan (xz) ($v^i = 0$). Ceci est souvent appelé le mode TM. Nous obtenons alors deux solutions pour l'équation d'onde scalaire à l'intérieur et à l'extérieur du cylindre.

a) Caractéristiques du champ incident

Elles sont encore une fois définies par les caractéristiques de la source, à savoir une onde électromagnétique plane, monochromatique et harmonique se propageant dans le plan (xz) et faisant un angle (alpha) avec l'axe des (z).

$$\psi^i = \exp[i\omega t - ik(x \cos \alpha + z \sin \alpha)] = \sum_n F_n J_n(lr) \quad (\text{A.15})$$

Ses fonctions scalaires réduites sont respectivement :

Pour le cas TM $u^i = \sum_n F_n J_n(lr) ; (v^i = 0)$ (A.16a)

et pour le cas TE $v^i = \sum_n F_n J_n(lr) ; (u^i = 0)$ (A.16b)

avec $r > a$

b) Caractéristiques et coefficients du champ diffusé

Les fonctions d'ondes scalaires réduites du champ diffusé sont données par :

Pour le cas TM

$$u^s = \sum_n -b_{n1} F_n H_n^{(2)}(lr); \quad v^s = \sum_n -a_{n1} F_n H_n^{(2)}(lr) \quad (A.17a)$$

Et pour le cas TE

$$v^s = \sum_n -a_{n2} F_n H_n^{(2)}(lr); \quad u^s = \sum_n -b_{n2} F_n H_n^{(2)}(lr) \quad (A.17b)$$

avec $r > a$

Pour les ondes diffusées Z_n est la fonction de Hankel de seconde espèce $H_n^{(2)}(lr)$ qui assure le comportement adéquat du champ à l'infini.

c) Caractéristique du champ interne

Ses fonctions d'ondes scalaires réduites sont données par :

Pour le cas TM $u^t = \sum_n -d_{n1} F_n J_n(jr) ; \quad v^t = \sum_n -c_{n1} F_n J_n(jr)$

Et pour le cas TE $u^t = \sum_n d_{n2} F_n J_n(jr) ; \quad v^t = \sum_n c_{n2} F_n J_n(jr)$

avec $r < a$

Pour les ondes internes au cylindre (champ interne) la fonction radiale Z_n est la fonction de Bessel de première espèce $J_n(jr)$, qui est retenu afin de satisfaire la condition que le champ est fini à l'origine autrement dit en $r = 0$;

Les indices supérieurs i, s, et t désignent respectivement les champs incidents, diffusés et internes. Il doit être noté que même si $(v^i = 0)$, v^s et v^t ne sont pas nulles à cause de l'incidence oblique.

On peut aussi remarquer que les cas I et II ne diffèrent que par les conditions initiales $(v^i = 0)$ et $(u^i = 0)$.

d) Détermination des coefficients de Mie

La dernière étape pour la détermination des composantes du champ diffusé, et donc de l'intensité diffusée autour du cylindre passe par la détermination des coefficients de diffusion. Comme dans le cas des particules sphériques, on exploite alors les conditions des continuités des composantes du champ électrique et magnétique à la surface du cylindre.

Elles sont traduites par les relations :

$$E_{\phi}^i + E_{\phi}^s = E_{\phi}^t; \quad H_{\phi}^i + H_{\phi}^s = H_{\phi}^t \quad (\text{A.18a})$$

$$E_z^i + E_z^s = E_z^t; \quad H_z^i + H_z^s = H_z^t \quad (\text{A.18b})$$

avec $r = a$

En vertu des équations (A.14) et (A.16), (A.14) et (A.17) respectivement, nous obtenons deux systèmes d'équations linéaires de quatre équations à quatre inconnues a_n , b_n , c_n et d_n , et ce pour chacune de deux polarisations.

Après quelques calculs algébriques, on obtient les coefficients de diffusion a_n et b_n qui nous intéressent :

$$b_{n1} = P_n \frac{Q_n^2 + A_n(\eta_1)B_n(\eta_2)}{Q_n^2 + A_n(\eta_1)A_n(\eta_2)} \quad (\text{A.19a})$$

$$a_{n2} = P_n \frac{Q_n^2 + B_n(\eta_1)A_n(\eta_2)}{Q_n^2 + A_n(\eta_1)A_n(\eta_2)} \quad (\text{A.19b})$$

$$a_{n1} = -b_{n2} = P_n Q_n \frac{A_n(\eta_1) - B_n(\eta_1)}{Q_n^2 + A_n(\eta_1)A_n(\eta_2)} \quad (\text{A.19c})$$

Avec

$$A_n(\eta_{1,2}) = j \frac{H_n^{(2)'}(la)}{H_n^{(2)}(la)} - \eta_{1,2} \frac{J_n'(ja)}{J_n(ja)}; \quad B_n(\eta_{1,2}) = j \frac{J_n'(la)}{J_n(la)} - \eta_{1,2} \frac{J_n'(ja)}{J_n(ja)};$$

$$\eta_1 = 1; \quad \eta_2 = m^2$$

Les indices inférieures (1) et (2) sur les coefficients font référence aux cas I (mode TM) et au cas II (mode TE) respectivement.

Il est à remarquer que ces coefficients dépendent de l'indice de réfraction complexe et du paramètre d'échelle

2. Intensité du champ diffusée pour le cas TE et TM

A ce stade, les solutions pour les coefficients de diffusion sont complètes. La substitution des fonctions réduites avec leurs coefficients de diffusion respectifs permet de déterminer les composantes du champ diffusé dans le cas le plus général. Cependant dans la situation du présent travail nous nous intéressons à l'expression en champ lointain.

2.1 Intensité à champ lointain

Dans ce cas la fonction de Hankel prend sa forme asymptotique :

$$H_n^{(2)}(z) \cong \sqrt{2/\pi z} \exp(-i\omega t + ikz), \quad z = lr \rightarrow \infty \quad (\text{A.20})$$

Des équations (A.16) et (A.17), nous obtenons directement les valeurs de (v^s) et (u^s) à grande distance :

$$u^s \cong \sqrt{\frac{2}{\pi lr}} \exp \left[i(\omega t - hz - lr) - \frac{i3\pi}{4} \right] \sum_n b_{n1} \cos(n\varphi) \quad (\text{A.21a})$$

$$v^s \cong \sqrt{\frac{2}{\pi lr}} \exp \left[i(\omega t - hz - lr) - \frac{i3\pi}{4} \right] \sum_n a_{n1} \sin(n\varphi) \quad (\text{A.21b})$$

En négligeant les termes de degré supérieurs à $\left(\frac{1}{r}\right)^{\frac{1}{2}}$, nous pouvons exprimer les trois composantes du champ électrique à grande distance à partir de l'équation (A.16) et valent :

$$E_r^s \cong -(iksina\cos\alpha)u^s \quad (\text{A.22a})$$

$$E_\phi^s \cong (ik\cos\alpha)v^s \quad (\text{A.22b})$$

$$E_z^s \cong (ik\cos^2\alpha)u^s \quad (\text{A.22c})$$

2.2 Expression de la matrice des intensités

L'intensité à une distance R supposée très grande par rapport au rayon du cylindre est alors déduite des composantes à champ lointain du champ diffusé, à partir de la relation $I \sim \langle Re(\vec{E}^*) \cdot Re(\vec{E}) \rangle$.

La symétrie du problème fait apparaître des termes non diagonaux dans la matrice des intensités.

On a alors

Pour le cas TM :

$$I_{11} = \frac{I_0}{\pi k R} i_{11} \quad \text{et} \quad I_{12} = \frac{I_0}{\pi k R} i_{12} \quad (\text{A.23})$$

Pour le cas TE :

$$I_{22} = \frac{I_0}{\pi k R} i_{22} \quad \text{et} \quad I_{21} = \frac{I_0}{\pi k R} i_{21} \quad (\text{A.24})$$

Avec

$$\begin{aligned} i_{11} &= |b_{01} + 2 \sum_n b_{n1} \cos(n\phi)|^2 ; i_{22} = |a_{02} + 2 \sum_n a_{n2} \cos(n\phi)|^2 ; \\ i_{12} &= |2 \sum_n a_{n1} \sin(n\phi)|^2 ; i_{21} = |2 \sum_n b_{n2} \sin(n\phi)|^2 \\ \text{et} \quad i_{12} &= i_{21}. \end{aligned}$$

I_{11} et I_{22} sont les intensités diffusées qui résident dans le même plan que les intensités incidentes, alors que les intensités I_{12} et I_{21} sont les intensités exprimant le champ de dépolarisation apparaissant à cause de l'obliquité de l'incidence. Elles ont des directions perpendiculaires aux intensités incidentes.

Les coefficients d'intensités i_{ij} ($i, j = 1 ; 2$) ont la même signification que les termes d'intensité du cas des particules sphériques.

2.3 Champs de diffusion à incidence normale

Les relations développées précédemment se simplifient très fortement dans le cas d'une incidence normale. Dans ce cas précis l'intensité diffusée se trouve confinée dans le plan perpendiculaire à l'axe du cylindre et contenant l'onde incidente.

Nous avons donc pour $\alpha = 0$:

$$a_{n1} = b_{n2} = 0 \quad (\text{A.25})$$

Ce qui se traduit par la disparition des termes croisés dans la matrice des intensités, autrement dit par la disparition des champs de dépolarisation.

Remarque :

Bien que les solutions proposées ici soient valables pour des cylindres infiniment longs, elles peuvent, en pratique s'appliquer, avec une très bonne exactitude, à un cylindre de dimension finie dont la longueur est de loin plus grand que le diamètre.

Dans l'évaluation des termes de l'amplitude complexe, surtout lorsqu'on essaie de programmer une simulation, il n'est pas nécessaire de faire la sommation des termes jusqu'à l'infini mais on choisit une valeur finie n_{max} de termes pour laquelle la valeur calculée, ce nombre a été proposée par Wiscombe et al. [66], et vaut : Où x désigne le paramètre d'échelle.

Références

- [1] J.P.Vigneron, M.Rassart, C. Vandenbem, V. Lousse, O. Deparis, L.P Biró, D. Dedouaire, A. Cornet, P. Defrance, « Spectral filtering of visible light by the cuticle of metallic woodboring beetles and microfabrication of a matching bioinspired material. »,Phys. Rev. E 73, 041905, 2005
- [2] A. Deraoui, K. Mallat, A. Cornet, P. Defrance, "Optical Properties of Micro and Nanostructured Bioinspired Materials", International Journal of Optics and Applications, 2014; 4(2): 31-39
- [3] Wyszecki, G., "The Measurement of Brightness and Color", Metrologia, 2, 3: 111-125 (1966)
- [4] S. Berthier, Iridescences, les couleurs physiques des insectes (Springer-Verlag, Paris,2003)
- [5] E. J. Denton, "Reflectors in fishes", Sci. Am. 224, 64-72 (1971)
- [6] P. Yeh, A. Yariv and C.-S. Hong, "Electromagnetic propagation in periodic stratified media. I. General theory", J. Opt. Soc. Am. 67, 423-438 (1977)
- [7] P. Yeh, Optical Waves in Layered Media, 2nd ed. (Wiley, Hoboken N.J., 2005)
- [8] Ph. Lambin, J. P. Vigneron, A. A. Lucas and A. Dereux, "Electrodynamics of a Plane-Stratified Medium, with Applications to Electron-Energy-Loss Spectroscopy, Infrared Reflectivity Measurement and Attenuated Total Reflection", Phys. Scr. 35, 343-353 (1987)
- [9] A. Dereux, J. P. Vigneron, Ph. Lambin and A. A. Lucas, « Polaritons in semiconductor multilayered materials », Phys. Rev. B 38, 5438-5452 (1988)
- [10] C. Kittel, Physique de l'état solide (Dunod 2005)
- [11] W. Shockley, « On the Surface States Associated with a Periodic Potential », Phys. Rev. 56, 317-323 (1939)
- [12] I. Tamm, "Über eine mögliche Art der Elektronenbindung an Kristalloberflächen", Phys. Z. Sowjetunion 1, 733-746 (1932)
- [13] G. Videen, "Light scattering from a sphere behind a surface", J. Opt. Soc. Am. A 10, 110-117 (1993)
- [14] S. Ismat Shah, D. Glocker, "Handbook of Thin Film Process Technology", *Institute of Physics Publishing Bristol & Philadelphia*, (1995)

- [15] O. Joubert et al, "*Etching of polymers by oxygen plasmas: Influence of viscoelastic properties*", Appl. Phys. Lett., 58/9, (1991), 959-961
- [16] Won Ick Jang, "*Fabrication of MEMS devices by using anhydrous HF gas-phase etching with alcoholic vapor*", J. Micromech. Microeng. 12, (2002), 297–306
- [17] R. Maboudian et al, "*Critical review: adhesion in surface micromechanical structures*", J. Vac. Sci. Technol., B 15, (1997), 1-20
- [18] O. Joubert et al, "*Etching of polymers by oxygen plasmas: Influence of viscoelastic properties*", Appl. Phys. Lett., 58/9, (1991), 959-961
- [19] Won Ick Jang, "*Fabrication of MEMS devices by using anhydrous HF gas-phase etching with alcoholic vapor*", J. Micromech. Microeng. 12, (2002), 297–306
- [20] R. Maboudian et al, "*Critical review: adhesion in surface micromechanical structures*", J. Vac. Sci. Technol., B 15, (1997), 1-20
- [21] F. Laermer et al, "*Method of Anisotropically Etching Silicon*", US-Patent No.5501893
- [22] H. Mahfoz-Kotb et al, "*Polycrystalline silicon thin films for MEMS applications*, Thin Solid Films", 427, (2003), 422–426
- [23] J. Kiihamäki et al, "*Plug-up- a new concept for fabricating SOI MEMS devices*", Microsystem Technologies, 10/5, (2004), 346–350
- [24] Nicodemus F. E., Richmond J. C., Hsia J. J., Ginsbir I. W., Limperis T.: Geometrical Considerations and Nomenclature for Reflectance. NBS Monograph 160, U. S. Dept. of Commerce, 1977.
- [25] A.S. Glassner. Principles of digital image synthesis. 1. The Morgan Kaufmann Series in Computer Graphics and Geometric Modeling. Morgan Kaufmann, 1995.
- [26] D. G. Stavenga, S. Stowe, K. Siebke, J. Zeil, and K. Arikawa, "Butterfly wing colours: scale beads make white pierid wings brighter," Proc. R. Soc. Lond. B 271, 1577-1584 (2004).
- [27] I. Tamm, "Über die mögliche Art der Elektronenbindung an Kristalloberflächen", Phys. Z. Sowjetunion 1, 733-746 (1932)
- [28] S. Berthier, Iridescences, les couleurs physiques des insectes (Springer-Verlag, Paris, 2003)
- [29] E.D. Palik. Handbook of optical Optical Constants of Solids. Academic Press, Inc., Boston, 1985
- [30] Paul A. Opler & James Wilson Tilden (1999). "Old World Swallowtail Papilio machaon". A Field Guide to Western Butterflies.

Volume 2 of Peterson field guide series (2nd ed.). Houghton Mifflin Harcourt. pp. 132–133.

[31] Won Ick Jang, “Fabrication of MEMS devices by using anhydrous HF gas-phase etching with alcoholic vapor”, *J. Micromech. Microeng.* 12, (2002), 297–306

[32] H. Lorenz, M. Despont, N. Fahrni, J. Brugger, P. Vettiger, P. Renaud, “High-aspect-ratio, ultrathick, negativetone near-UV photoresist and its applications for MEMS,” *Sens. Actuators A* 1998, 64, 33–39.

[33] G.M. Whitesides, E. Ostuni, S. Takayama, X. Jiang, D.E. Ingber, “Soft lithography in biology and biochemistry.” *Annu. Rev. Biomed. Eng.* 2001, 3, 335–373.

[34] W. Menz, J. Mohr, O. Paul, *Microsystems Technology*; Wiley-VCH: Weinheim, 2001.

[35]. 57 G.T. A. Kovacs, *Micromachined Transducers Sourcebook*; McGraw-Hill: New York, 1998

[36] A. Heuberger, *Mikromechanik*; Springer: Berlin, 1991.

[37] M. Madou, *Fundamentals of Microfabrication*; CRC Press: Boca Raton, FL, 1997.

[38] G.T. A. Kovacs, N. I. Maluf, K. E. Petersen, “Bulk micromachining of silicon,” *Proc. IEEE* 1998, 86, 1536–1551.

[39] Y. Arimoto, H. Horie, N. Higaki, M. Kojima, F. Sugimoto and T. Ito, *J. Electrochem. Soc.*, 140, 1138 (1993).

[40] Q.-Y. Tong, D. Feijoo, G. Cha, H.-M. You and U. Gösele, *Proc. of 5th Int. Symp. Silicon-on-Insulator Techn. and Devices*, PV 92-13, The Electrochem. Soc., 384 (1992).

[41] P. Simonis, A. Bay, V.L. Welch, J-F Colomer and J.P. Vigneron, “Cylindrical Bragg mirrors on leg segments of the male Bolivien blueleg tarantula *Pamphobeteus antinous*”, *Optics Express*. 21, 1, p. A179-A189, 2013

[42] Jacobs, G. H. and Nathans, J. (2009). The evolution of Primate color vision. *Scientific American*, 56- 63.

[43] D. G. Stavenga, S. Stowe, K. Siebke, J. Zeil, and K. Arikawa, "Butterfly wing colours: scale beads make white pierid wings brighter," *Proc. R. Soc. Lond. B* 271, 1577-1584 (2004).

[44] Bagnara, J. T., Fernandez, P. J. & Fujii, R. (2007). On the blue coloration of vertebrates. *Pigment Cell Research* 20, 14–26

[45] Hamdorf, K., Schwemer, J., Gogala, IV[: Insect visual pigment sensitive to ultra- violet light. *Nature (Lond.)* 281, 458--459 (1971)

[46] Silberglied. R.E. 1979. Communication in the ultraviolet. *Ann. Rev. Ecol. Syst.* 10: 373-389

- [47] Hawryshyn, C. W. (1992). Polarization vision in fish. *Am. Scient.* 80, 164–175
- [48] Innes C. Cuthill, Martin Stevens, Jenna Sheppard, Tracey Maddocks, C. Alejandro Párraga & Tom S. Troscianko. 2005 Disruptive coloration and background pattern matching. *Nature*. 434, 72–74;
- [49] Lim MLM, Li D. Behavioural evidence of UV sensitivity in jumping spiders (Araneae: Salticidae). *J Comp Physiol A Neuroethol Sens Neural Behav Physiol* 2006a;192:871-878.
- [50] Endler JA, 1978. A predator's view of animal color patterns. *Evol Biol* 11:319-364.),
- [51] J.A. Endler, Frequency-dependent predation, crypsis, and aposematic coloration, *Phil. Trans. R. Soc. London B*, 319 (1988), pp. 505–523
- [52] Endler JA, 1991. Variation in the appearance of guppy color patterns to guppies and their predators under different visual conditions. *Vision Res* 31:587-608.
- [53] M. Shikida, K. Sato, K. Tokoro, D. Uchikawa, “Differences in anisotropic etching properties of KOH and TMAH solutions.” *Sens. Actuators A* 2000, 80, 179–188.
- [54] U. Münch, “Industrial CMOS Technology for Thermal Imagers.” PhD Thesis, No. 13801; ETH Zurich, 2000.
- [55] Won Ick Jang, “Fabrication of MEMS devices by using anhydrous HF gas-phase etching with alcoholic vapor”, *J. Micromech. Microeng.* 12, (2002), 297–306
- [56] G. K. Fedder, “Structured design of integrated MEMS.” In: *Proc. IEEE Int. Micro Electro Mechanical Systems Conference (MEMS 1999)*; 1999, pp. 1–8.
- [57] B. Maheu, G. Gouesbet, G. Gréhan, *J Opt (Paris)*, 19 (1988), pp. 59–67
- [58] Kuo-Nan Liou, Electromagnetic Scattering by Arbitrarily Oriented Ice Cylinders, *Applied Optics*, Vol. 11, Issue 3, pp. 667-674 (1972)
- [59] Van de Hulst, H.C., 1957. *Light scattering by small particles*, chapter 15, John Wiley & Sons, Inc., New York.
- [60] Thèse Toto Mabiala Masiala, Université de Kinshasa 2014
- [61] J. A. Stratton, *Electromagnetic Theory*, p. 356. New York and London: McGraw-Hill Book Company, 1941.
- [62] Jean Pol Vigneron, Krisztián Kertész, Zofia Vértesy, Marie Rassart, Virginie Lousse, Zsolt Bálint, László P. Biró, Correlated diffraction and fluorescence in the backscattering iridescence of the

- male butterfly *Troides magellanus* (Papilionidae), Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics (2008)
- [63] Thèse E. Van Hooijdonk , UNamur 2012
- [64] Cockayne, E. A. C. 1924. The distribution of fluorescent pigments in Lepidoptera. Trans Ent Soc Lond (A) Pts 1:1–19.
- [65] J. A. Stratton, Electromagnetic Theory, p. 356. New York and London: McGraw-Hill Book Company, 1941.
- [66] Wiscombe WJ. Improved Mie scattering algorithms. Appl Opt 1980;19:1505-09