

## Procédé sol - gel : la chimie douce au service de l'optique

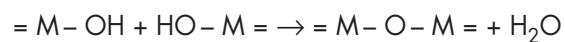
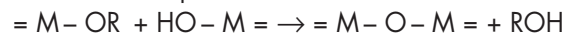
### ■ LA SYNTHÈSE SOL - GEL DE SOLUTIONS TRAITANTES

Le procédé sol-gel est connu depuis longtemps [7], [8]. Il offre de nombreux atouts pour produire des matériaux de plus grandes homogénéité et pureté, à des températures inférieures à celles des méthodes conventionnelles. Ce procédé ne fait pas appel à la fusion ou au frittage de poudres pour produire des céramiques, mais il utilise une solution contenant des précurseurs réactifs tels que les alcoxydes ou les sels métalliques. Le procédé de synthèse se décompose en deux principales étapes qui sont l'hydrolyse (*action de l'eau*) et la condensation (*formation d'un réseau covalent*).

L'étape d'hydrolyse se schématise par la réaction :



L'étape de condensation se représente comme suit :



où M représente un cation métallique tel que le silicium, le titane, le zirconium, etc. ; et R, un groupe organique alkyl.

Le "sol", ou suspension colloïdale, est constitué d'une phase solide, de granulométrie comprise entre un nanomètre et un micromètre, dispersée dans un liquide. La stabilité rhéologique de cette dispersion est généralement assurée par la présence d'une charge électrique de surface et est imposée par les conditions catalytiques du milieu réactionnel (*stabilité par effet électrostatique*)

## LA TRANSITION SOL-GEL ET SES PRODUITS

Si le sol-gel permet d'obtenir des matériaux de grandes pureté et homogénéité à compositions variées, voire exotiques, la voie liquide d'élaboration autorise également une mise en forme très diversifiée. À partir d'une même solution et en fonction du mode de séchage du gel, le matériau final prend des formes très différentes : matériaux massifs (*monolithes de verres ou de céramiques*), poudres, aérogels (*séchage supercritique*), fibres, composites, gels poreux ou membranes, et, bien entendu, films ou couches minces (*figure E3*) [18].

Plusieurs inconvénients (*temps de processus longs, coût de production parfois élevé, maîtrise du procédé souvent délicate*) font qu'actuellement le sol-gel reste d'un emploi marginal dans l'industrie et ne fait l'objet que d'une très faible diffusion commerciale. Cependant, l'élaboration de couches minces à propriétés mécanique ou climatique,

électrique ou électronique, magnétique ou optique, est sûrement la voie la plus prometteuse pour l'émancipation d'un tel procédé dans la mesure où les inconvénients cités sont alors minimisés [19].

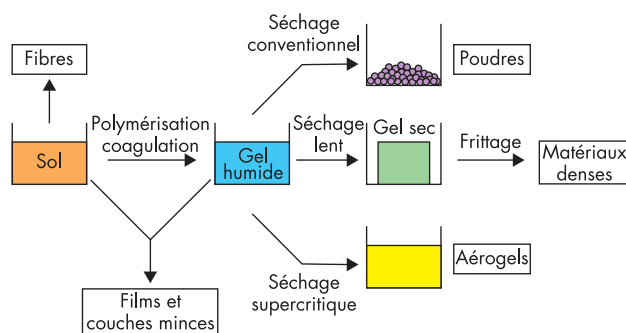


FIGURE E3  
La transition sol-gel et ses produits.

## LES TECHNIQUES DE DÉPÔT EN SOLUTION

Parmi les nombreuses techniques de dépôt en solution disponibles, seules trois, jusqu'à présent, nous ont permis de réaliser des couches minces optiques avec un contrôle adéquat de l'épaisseur déposée. Les deux procédés les plus connus sont le trempage-retrait, et l'enduction centrifuge. Un troisième a été mis au point au CEA en partenariat industriel et est baptisé "enduction laminaire" [20] (*figure E4*). Tous trois sont utilisés à température ambiante et pression ordinaire. Les épaisseurs des films sont contrôlées par variation de la vitesse de dépôt.

L'épaisseur de film déposée,  $e$ , est une fonction des paramètres physico-chimiques suivants :

- la vitesse de dépôt  $v$  ;
- la viscosité de la solution  $\eta$  ;
- la tension d'interface liquide-vapeur  $\gamma_{LV}$  ;
- la densité (*concentration*) de la solution  $\rho$  ;
- le taux d'évaporation  $r$ .

Dans le cas du trempage-retrait, la relation de Landau et Levich donne une épaisseur déposée proportionnelle à la vitesse de dépôt  $v$  à la puissance  $2/3$ , tandis que, pour l'enduction centrifuge, la modélisation de Meyerhofer donne une épaisseur de film inversement proportionnelle à la vitesse de rotation  $\omega$  à la puissance  $2/3$ . Les dépôts réalisés par

enduction laminaire ont un comportement similaire à ceux réalisés par trempage-retrait.

$$e = 0,94 (\eta v)^{2/3} / \gamma_{LV}^{1/6} (\rho g)^{1/2}$$

Relation de Landau-Levich [21]

$$e = (1 - m^0/m) (3\eta r / 2m^0 \omega^2)^{1/3}$$

Relation de Meyerhofer [22]

- $m$  est la masse de solvant volatil par unité de volume, (valeur initiale  $m^0$ )
- $r$ , le taux d'évaporation en  $\text{g.s}^{-1}.\text{cm}^{-2}$  ;
- $\omega$ , la vitesse de rotation.

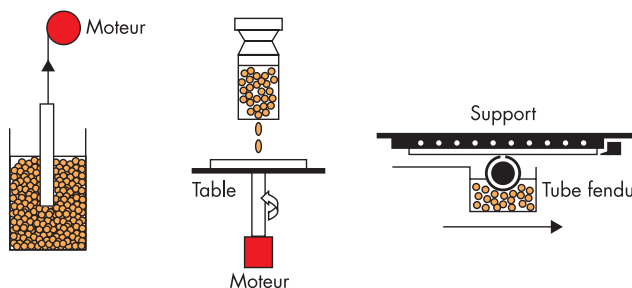


FIGURE E4  
Les techniques de dépôt en milieu liquide.

De gauche à droite :  
trempage-retrait, enduction centrifuge, et enduction laminaire.

Après condensation, la solution évolue vers la formation d'un système de plus grande complexité moléculaire emprisonnant le solvant, c'est-à-dire le "gel". Ce gel sera converti en verre ou en céramique cristalline selon la séquence de vieillissement, de séchage, et de traitement thermique, choisie (*encadré 4*).

Sur la base des mêmes réactions (*hydrolyse, condensation*) et des mêmes précurseurs, le procédé sol-gel est couramment utilisé pour fabriquer des matériaux très variés constitués de colloïdes, de polymères, de nanocomposites, ou de matériaux hybrides organiques/inorganiques. Leurs propriétés optiques, électriques, mécaniques ou chimiques sont développées pour une utilisation précise.

### ■ LA MAÎTRISE DES PROPRIÉTÉS OPTIQUES À PARTIR DE LA CHIMIE

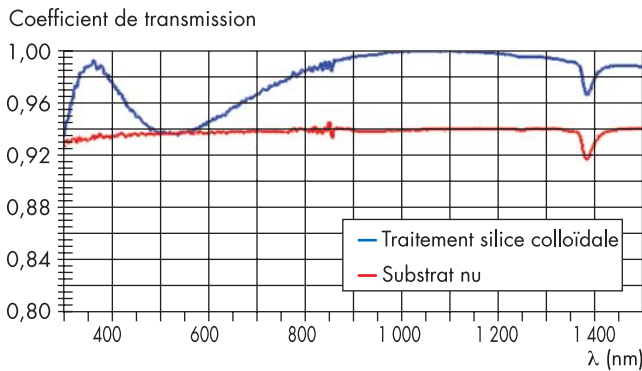
La plupart des films optiques sont à base d'oxydes métalliques et sont préparés selon deux modes de synthèse sol-gel distincts [9] :

- la voie polymérique, qui consiste à élaborer une solution de matériau précurseur sous forme monomérique ou oligomérique (*une ou quelques entités moléculaires*). Ce matériau est converti en oxyde après application sur le substrat. Un film dense, à haut indice de réfraction et résistant mécaniquement, est ainsi obtenu. La perte de masse implicite engendre fréquemment des contraintes dans le dépôt pour des épaisseurs dépassant quelques centaines de nanomètres ;
- la voie colloïdale, où la conversion en oxyde est réalisée chimiquement en solution avant le dépôt sur le substrat. Les couches obtenues sont poreuses, à bas indice de réfraction, fragiles mécaniquement, mais elles sont sans contraintes internes.

### ■ LES REVÊTEMENTS ANTIREFLETS POUR LASERS DE PUISSANCE

Pour une utilisation à haute tenue au flux laser, et particulièrement pour réaliser des revêtements antireflets, c'est la voie colloïdale qui est privilégiée. Elle est facile à mettre en œuvre (*pas de traitement thermique*) et offre d'excellentes performances (*encadré 5*).

Un "antireflet" est un revêtement en couche mince dont la fonction est de réduire, voire d'annuler, la réflexion spéculaire parasite de la lumière. Un dépôt antireflet est constitué d'une ou de plusieurs couches d'épaisseurs submicroniques de matériaux judicieusement choisis pour éliminer la réflexion par effet d'interférences destructives. Le traitement antireflet le plus couramment utilisé pour les lasers de puissance est le traitement monocouche colloïdal, composé de nanoparticules (20 nm) de silice amorphe formant un film poreux à bas indice de réfraction ( $n = 1,22$ ).



**FIGURE 10**  
Spectre en transmission d'un revêtement antireflet sol - gel monocouche.

Application aux composants de la LIL travaillant à 1 053 nm.

La présence d'une telle porosité limite, à 0,1 % par face traitée, les pertes en réflexion du faisceau transmis, avec une seule couche déposée à température et pression ambiantes (figure 10). Réalisé en salle blanche (classe 100 ou 1 000), le dépôt issu d'un "sol" de silice de grande pureté satisfait les exigences de tenue au flux laser, surpassant ainsi d'un facteur deux à trois les tenues au flux des traitements classiques sous vide. L'autre atout du revêtement colloïdal est son "effaçabilité". La couche colloïdale est mécaniquement fragile, un simple nettoyage chimique suffit à restaurer le poli

initial de la surface. Dans ce cas nous réalisons l'économie d'un nouveau surfacage des composants. Dans le cadre du projet Laser Mégajoule (LMJ) et de sa chaîne laser de qualification (LIL), les lentilles, les hublots, les lames anti-éclats, les réseaux et les lames de phase recevront ce traitement antireflet dont la résistance mécanique a été améliorée grâce à un post-traitement chimique à l'ammoniac [10].



**FIGURE 11**  
Lame pare-éclats de la LIL traitée antireflet large bande par trempage.

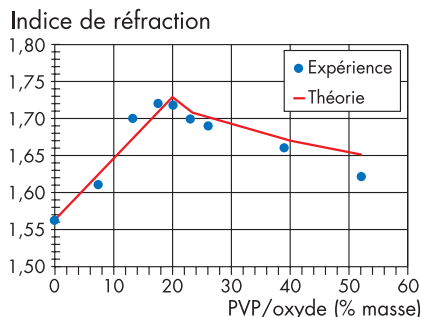
Un autre intérêt du procédé sol-gel est le traitement de composants de grandes dimensions. Ainsi, un revêtement antireflet à large bande et résistant à l'abrasion [11] a été développé pour les lames pare-éclats de l'amplificateur laser (lames de 1,80 m x 0,70 m) (figure 11). Ce revêtement bicouche à base de matériaux polymériques procure un effet large-bande spectral (450 à 900 nm), ainsi qu'un gain d'amplification calculé de 6 % pour le LMJ par rapport à la même configuration sans traitement sol-gel.

L'ensemble des revêtements antireflets des installations LIL et LMJ seront déposés avec la technique du trempage-retrait grâce à la simultanéité de dépôt sur les deux faces. Des installations de trempage en grandes dimensions seront nécessaires. Après avoir démontré la faisabilité sur prototype à l'échelle 1, le CEA a transféré industriellement son procédé de traitement pour satisfaire aux besoins de production de la LIL et du LMJ. Cela constitue le premier atelier industriel sol-gel français.

## ■ LES REVÊTEMENTS RÉFLÉCHISSANTS POUR LASER DE PUISSANCE

Pour des raisons de tenue au flux laser, les miroirs métalliques, qui absorbent de façon significative aux longueurs d'onde utilisées, sont exclus de ces installations. Par conséquent, nous utilisons des miroirs constitués de matériaux diélectriques (oxydes) transparents, déposés en couches alternées, de bas et de haut indices de réfraction.

Dans un miroir diélectrique multicouche, pour accroître le pouvoir réflecteur à une longueur d'onde désirée, nous jouons sur le nombre de couches unitaires pour obtenir une addition en phase des interférences lumineuses. De plus, pour un nombre de couches équivalent, le coefficient de réflexion d'un empilement sera d'autant plus fort que le rapport d'indice des matériaux constitutifs sera élevé. Il est donc important de préparer une couche colloïdale à fort indice. Une des solutions augmentant l'indice de couches colloïdales consiste à incorporer à la suspension un liant polymérique soluble [12]. En amplifiant la teneur en liant dans un système colloïdal, nous accroissons l'indice de réfraction du



**FIGURE 12**  
Indice de réfraction d'un film oxyde/polymère.

Variations expérimentale (•) et modélisée (—) de l'indice de réfraction du mélange  $ZrO_2$ /PVP en fonction de la quantité de polymère.

film. Le rapport massique liant/oxyde va déterminer l'indice de réfraction du mélange hybride, et donc du film mince correspondant. *La figure 12* illustre la variation d'indice du mélange composite  $ZrO_2/PVP$  (oxyde de zirconium – polyvinyle pyrrolidone) en fonction de la quantité de polymère introduite dans le mélange.

Pour la réalisation des miroirs multidiélectriques du LMJ, les matériaux constitutifs de l'empilement réfléchissant sont le  $ZrO_2/PVP$  en tant que matériau haut indice ( $n_{1,053} = 1,72$ ) et la silice colloïdale pour le matériau bas indice ( $n_{1,053} = 1,22$ ). Afin de satisfaire à une réflexion supérieure à 99 %, vingt couches sont déposées grâce à la technique d'enduction laminaire [13] (figure en tête d'article et encadré 5).

## ■ LES REVÊTEMENTS OPTIQUES SOL - GEL POUR D'AUTRES APPLICATIONS

Si le procédé sol-gel offre de nombreux avantages pour la fabrication de couches minces optiques pour les lasers de puissance, il répond également aux besoins des applications professionnelles ou "grand public".

Dans ce domaine, le CEA a développé un procédé de traitement pour le revêtement de fibres optiques (figure 13). Pour le compte de l'installation Memphis du CEA (expérience d'enrichissement isotopique par laser), un traitement sol - gel spécifique a été mis au point afin d'augmenter la capacité de transmission des fibres optiques assurant le transport des faisceaux lasers vers la chambre d'ionisation. Après une étape de démonstration de faisabilité du procédé, 130 extrémités de fibres optiques d'un millimètre de diamètre et de 35 mètres de long ont été traitées. Soumise à un éclairage crête de  $150 \text{ MW/cm}^2$ , chaque face traitée transmet ainsi 2 % de lumière supplémentaire.

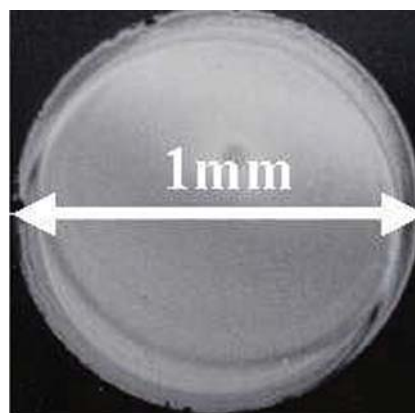


FIGURE 13  
Extrémité de fibre optique traitée antireflet sol - gel.

## Analyse comparative des deux procédés d'élaboration

Afin de faire ressortir les intérêts de chacune des deux méthodes d'élaboration de couches minces décrites dans cet article, une comparaison par critères est présentée dans le tableau 1. Nous en dégageons les principaux domaines d'utilisation et les conditions de mise en œuvre les mieux adaptées pour ces deux procédés.

## Conclusion

Les procédés par dépôts PVD fournissent actuellement la quasi-totalité des traitements optiques commercialisés en autorisant un dépôt sur des substrats dont la taille varie de un centimètre à un mètre. Les films minces à propriétés optiques se présentent sous la forme d'une couche unique (par exemple, une couche antireflet), mais, le plus souvent, les propriétés recherchées ne sont obtenues que grâce à des architectures plus complexes de type multicouche. Par leur grande flexibilité et par la large gamme de matériaux pouvant être déposés, les techniques PVD sont particulièrement adaptées à ce type de réalisation.

	Dépôt PVD	Dépôt sol-gel
Élaboration de matériaux		
• oxydes	***	***
• métaux	***	*
• composites	***	***
Réalisation de multicouches ou d'empilements complexes	***	**
Traitement de grandes surfaces	*	***
Performances optiques	***	***
Performances mécaniques	***	***
Performances lasers	*** (miroir)	*** (antireflet)
Géométries de substrats et formes complexes	*	***
Maturité industrielle	***	*
Technologie propre (déchets, effluents)	***	*
Coûts du traitement et de l'investissement faibles	*	***

TABLEAU 1  
Comparaison par critère des deux méthodes d'élaboration de couches minces.

\*\*\* technologie bien adaptée  
\*\* technologie utilisable  
\* technologie peu adaptée

Encore jeune et peu utilisée industriellement, la technologie par voie liquide sol - gel apporte une alternative intéressante pour un grand nombre d'applications comme, en particulier, le traitement de grands composants (*quelques mètres carrés*) à géométrie complexe, pour des coûts d'équipement et de processus largement inférieurs à ceux des techniques conventionnelles, et ceci en respectant un niveau élevé de performances.

## Références

- [1] H.A. MACLEOD, "Thin - Film Optical Filters", Adam Hilger Ltd, Bristol (1986).
- [2] M. FIRON, É. MONTERRAT (CEA), J. MONNOT (ALM), "Filtre pour éclairage chirurgical et procédé de fabrication de ce filtre", Brevet N° 99 14 896.
- [3] É. MONTERRAT, H. PIOMBINI, T. LANTERNIER, S. MAINGUY, *Chocs*, ce numéro.
- [4] "Transparent Conducting Oxides", *MRS Bulletin*, **25**, n° 8 (Août 2000).
- [5] C.G. GRANQVIST, "Handbook of Inorganic Electrochromic Materials", Elsevier, Amsterdam (1995), p.13.
- [6] C. BRIGOULEIX, P. TOPART, E. BRUNETON, F. SABARY, G. NOUHAUT, G. CAMPET, "Roll-to-roll pulsed DC magnetron sputtering deposition of WO<sub>3</sub> for electrochromic windows", *Electrochimica Acta*, **46**, 1931 (2001).
- [7] J. EBELMEN, "Untersuchungen über die Verbindung der Borsäure und Kieselsäure mit Aether", *Ann. Chim. Phys.*, Sér. 3, **57**, 319-355 (1846).
- [8] W. GEFFCKEN, E. BERGER, "Verfahren zur Änderung Reflexionsvermögens Optischer Gläser", Deutsches Reichspatent 736 411, assigned to Jenaer Glaswerk Schott & Gen., Jena (1939).
- [9] H. FLOCH, P. BELLEVILLE, J.-J. PRIOTTON et al, "Sol-gel optical coatings for lasers, I, II, and III", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **74**, n° 10, 11, 12 (1995).
- [10] P. BELLEVILLE, H. FLOCH, "Procédé de fabrication de couches minces présentant des propriétés optiques et de résistance à l'abrasion", Brevet français n° 93 03 987, déposé par le CEA.
- [11] P. BELLEVILLE, H. FLOCH, P. PRENÉ, "Matériau polymérique inorganique à base d'oxyde de tantale notamment à indice de réfraction élevé, mécaniquement résistant à l'abrasion, son procédé de fabrication et matériau optique comprenant ce matériau", Brevet français n° 97 01 486, déposé par le CEA.
- [12] H. FLOCH, P. BELLEVILLE, "Matériau composite à indice de réfraction élevé, procédé de fabrication de ce matériau composite et matériau optiquement actif comprenant ce matériau composite", Brevet français n° 93 08 762, déposé par le CEA.
- [13] P. BELLEVILLE, P. PRENÉ, C. BONNIN, Y. MONTOUILLOUT, "Use of sol-gel hybrids for laser optical thin films", *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **726** (2002).
- [14] C.F. BOHREN, D.R. HUFFMAN, "Absorption and scattering of light by small particles", J. Wiley & Sons (1983).
- [15] S. BERTHIER, "Optique des milieux composites", Polytechnica (1993).
- [16] H.B. LIAO, R.F.XIAO, J.S. FU, P.YU, G.K.L.WONG, Ping SHENG, "Large third-order optical nonlinearity in Au : SiO<sub>2</sub> composite films near the percolation threshold", *Appl. Phys. Lett.* **70**, 1 (1997).
- [17] S. DEBRUS, J. LAFAIT, M. MAY, N. PINÇON, D. PROT, C. SELLA, J. VENTURINI, "Z-scan determination of the third-order optical nonlinearity of gold : silica nanocomposites", *J. Appl. Phys.* **88**, 4 469 (2000)
- [18] C. J. BRINKER, G. W. SCHERER, "Sol-Gel Science", Academic Press, New York (1990).
- [19] L. C. KLEIN, "Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics and Speciality Shapes", Noyes Publications (1988).
- [20] H. FLOCH, P. BELLEVILLE, "Procédé de fabrication de couches minces présentant des propriétés optiques", Brevet français n° 92 08 524, déposé par le CEA.
- [21] L.D. LANDAU, B.G. LEVICH, *Acta Physiochim*, U.R.S.S., **17** (1942), p. 42 - 54.
- [22] D. MEYERHOFER, *J. Appl. Phys.*, **49** (1978), p. 3993-3997.