



**HAL**  
open science

# Etudes des propriétés physico-chimiques de revêtements sol-gel par spectroscopie, optoacoustique et endommagement laser

Jérémy Avice

► **To cite this version:**

Jérémy Avice. Etudes des propriétés physico-chimiques de revêtements sol-gel par spectroscopie, optoacoustique et endommagement laser. Matériaux. Le Mans Université, 2018. Français. NNT: . tel-02152341v1

**HAL Id: tel-02152341**

**<https://theses.hal.science/tel-02152341v1>**

Submitted on 11 Jun 2019 (v1), last revised 25 Jun 2020 (v2)

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# THESE DE DOCTORAT DE

LE MANS UNIVERSITE  
COMUE UNIVERSITE BRETAGNE LOIRE

ECOLE DOCTORALE N° 596  
*Matière, Molécules, Matériaux*  
Spécialité : « *Sciences des Matériaux* »

Par

**Jérémy AVICE**

**Etudes des propriétés physico-chimiques de revêtements sol-gel par spectroscopie, optoacoustique et endommagement laser**

Thèse présentée et soutenue au Mans, le 3 décembre 2018  
Unité de recherche : CEA Le Ripault / IMMM - Université du Mans  
Thèse N° : 2018LEMA1028

## Rapporteurs avant soutenance :

José Bico            Maitre de conférences, PMMH, ESPCI  
Bernard Perrin     Directeur de Recherche, INSP, UPMC

## Composition du Jury :

Président :	Clément Sanchez	Professeur, Collège de France
Examineurs :	Iryna Gozhyk	Ingénieure de recherche, Saint-Gobain
	George Fytas	Professeur, Max Planck Institute
Directeur de thèse	Pascal Ruello	Professeur, Le Mans Université
Encadrants de thèse	Hervé Piombini	Ingénieur de recherche, CEA Le Ripault
	Gwenaëlle Vaudel	Ingénieure de recherche, Le Mans Université

## Invité(s)

Guillaume Brotons	Maitre de conférences, Le Mans Université
François Flory	Professeur, Ecole Centrale Marseille
Laurent Pinard	Ingénieur de recherche, LMA, IN2P3
Philippe Belleville	Directeur de recherche, CEA Le Ripault

**Titre :** Etudes des propriétés physico-chimiques de revêtements sol-gel par spectroscopie, optoacoustique et endommagement laser

**Mots clés :** sol-gel, durcissement ammoniac, renforcement mécanique, faïençage, diffusion optique

Dans le cadre du projet simulation, le Commissariat à l'énergie atomique (CEA) vise à reproduire les conditions de pression et de température d'une fusion thermonucléaire avec le laser Mégajoule (LMJ). Certains composants optiques du LMJ, en particulier certaines lentilles de focalisation, sont revêtus d'une couche antireflet (AR) réalisée par un procédé sol-gel. Ces films sont composés de nanoparticules de silice de 10 nm de diamètre avec 55% de porosité. Pour augmenter la résistance mécanique de ces couches, les films sont exposés aux vapeurs d'eau et d'ammoniac pendant un post-procédé. Ce post-traitement crée des liaisons covalentes entre les nanoparticules de silice et renforce ainsi le film colloïdal. Afin de donner toutes les qualités d'un revêtement optique, outre les

propriétés optiques clés, nous nous sommes donnés comme objectif de comprendre la stabilité mécanique de ces nanomatériaux. En particulier, nous avons souhaité, dans le cadre de cette thèse, avoir une meilleure compréhension du procédé de durcissement ammoniac et pour cela nous avons entrepris une étude complète des paramètres physiques et chimique qui gouvernent l'élasticité de cet assemblage de nanoparticules. Dans un second temps, nous avons mis en évidence l'apparition d'un faïençage de surface provoquant de la diffusion optique et une diminution du renforcement mécanique durant le post-procédé. Dans le but de minimiser, voire supprimer ces fissurations de surface, nous avons réalisé une étude paramétrique pour dégager les éléments responsables de ce faïençage.

**Title :** Studies of the physico-chemicals properties of sol-gel coatings by spectroscopy, optoacoustic and laser damage

**Keywords :** sol-gel, ammonia curing, mechanical strengthening, surface cracking, optical diffusion

Within the framework of the simulation project, the Atomic Energy Commission (CEA) aims to reproduce the pressure and temperature conditions of a thermonuclear fusion with the Megajoule laser (LMJ). Some of the optical components of the LMJ, in particular some focusing lenses, are coated with an antireflective (AR) layer made by a sol-gel process. These films are composed of silica nanoparticles 10 nm in diameter with 55% porosity. To increase the mechanical strength of these layers, the films are exposed to water and ammonia vapors during a post-process. This post-treatment creates covalent bonds between the silica nanoparticles and thus strengthens the colloidal film. In order to give all the qualities of an optical coating,

besides the key optical properties, we have set ourselves the objective of understanding the mechanical stability of these nanomaterials. In particular, we wanted, in the context of this thesis, to have a better understanding of the ammonia hardening process and for that we undertook a complete study of the physical and chemical parameters that govern the elasticity of this assembly of nanoparticles. In a second step, we highlighted the appearance of surface cracking causing optical diffusion and a decrease in mechanical reinforcement during the post-process. In order to minimize or even eliminate these surface cracks, we performed a parametric study to identify the elements responsible for this cracking.

# Remerciements

Je tiens à remercier en premier lieu les rapporteurs Dr José Bico et Dr Bernard Perrin pour leur travail de relecture. Merci également au jury de thèse, qui a accepté et pris de son temps pour évaluer mon travail effectué sur ces trois années.

Ce manuscrit de thèse est le résultat d'un travail d'équipe entre mes encadrants et moi-même. Pour les citer, Pascal Ruello en tant que directeur de thèse, Gwenaëlle Vaudel du côté de l'Université du Mans et Hervé Piombini, Christophe Boscher du côté du CEA. Je vous remercie particulièrement pour les réunions agitées et pour le temps immensurable que vous m'avez accordé. Au final, au bout de trois ans à vos côtés, j'ai beaucoup appris tant d'un point de vue scientifique que personnel. Je ne vous remercierai jamais assez de m'avoir fait profiter de vos compétences et pour votre relecture efficace de ce manuscrit. J'aimerais également remercier Guillaume Brotons pour ses conseils avisés qui ont fait avancer ma thèse.

Je remercie également Philippe Belleville et Clément Sanchez qui ont régulièrement suivi l'avancée de mes travaux et qui ont pu me procurer des conseils et orientations pertinentes. Un grand merci à Vincent Juvé pour son aide sur les expériences d'acoustique picoseconde.

J'ai eu la chance de pouvoir collaborer avec des laboratoires extérieurs qui se sont beaucoup investis dans ce travail de thèse. Je pense notamment à Cédric Boissière du Laboratoire CMCP, Christophe Méthivier du LRS et Marc Ducquennoy de l'Université de Valenciennes.

Je remercie également tous les gars du foot, dont il m'est difficile de citer tous les noms sans en oublier, mais sachez que tous les mercredis midis vous étaient réservés.



Ayant beaucoup vogué entre les laboratoires, je tiens à remercier tous ceux dont j'ai croisé la route. Donc merci aux personnes logées aux services : Pascal, Nicolas, François, Guillaume, Karine, Catherine et Didier.

Merci également aux collègues du laboratoire : Jean-Hugues, Karins, Olivier, David, Sébastien, Frédéric, Bertrand, Catherine, Michaël, Luc, Karine, Jean-Luc, Daniel, Anne-Lise, Eric et Philippe.

Un grand merci aux personnes du sol-gel avec qui j'ai travaillé une bonne partie de mon temps. Yves, merci pour les pizzas et je te promets qu'un jour, quand je reviendrai, le PSG gagnera ! Fred, heureusement que tu étais là pour animer mes pauses clopes. Seb, je te laisse représenter la Sarthe tout seul donc fais le bien ! Chachou, reste comme tu es et je compte sur toi pour choisir le nom de l'équipe au TIS 2020, tu le cries tellement bien. Colin, bonne chance pour la suite et bon courage pour le boulot, je ne suis personnellement pas aussi doué que toi pour la peinture. Et enfin Joffrey, tu resteras bien plus qu'un collègue pour moi.

Enfin, j'en viens à mes compères thésards, stagiaires et post-doc ! J'ai passé en votre compagnie, dans et en dehors du centre, de très bons moments. Tout d'abord, ceux qui sont partis : Julien, Xavier, Anne-Laure et Audrey, merci pour tout !

Merci Jean-Louis, mon collègue de bureau qui m'a laissé m'étendre sans jamais rien me dire. Merci Marjo, avec qui les matchs de Coupe du Monde étaient encore plus plaisants à regarder. Juju, camarade de sport, merci de m'avoir remotivé à retrouver mon gainage d'antan ! Ptit Louis, pour les prochaines fois, merci d'éviter de refaire l'arrosoir en ma compagnie ! Marie, Julien, Thomas, Geoffroy et Jean-Louis, merci pour tout et bon courage pour votre thèse.

Je remercie en dernier lieu ma famille, pour son soutien de plus de 27 ans.

Merci à tous.

# Introduction générale

L'installation laser MégaJoule basée au CEA/CESTA est formée de composants optiques aux caractéristiques techniques particulières qui permettent de formater le faisceau et le transporter jusqu'à la cible tout en lui assurant des propriétés très précises. Pour cela, ces optiques sont revêtues de matériaux spécifiques appliqués en couche mince permettant d'assurer leurs différentes fonctions (antireflet, polarisantes, réfléchissantes...).

Concernant la réalisation des traitements antireflets, la technique sol-gel est l'une des plus adaptées pour les composants en transmission. En effet, ce procédé dit de "chimie douce" permet la réalisation de traitement antireflet à la longueur d'onde souhaitée sans recourir à des procédés de traitements thermiques pour l'optique ou le revêtement et ceci via l'application d'un seul dépôt, donc de moindre coût.

Cependant, les revêtements antireflets à base de sol-gel présentent une faible adhérence mécanique, ce qui rend délicat la manutention d'optiques mesurant  $400 \times 400$  mm. Une procédure parvient à solidifier la couche mince en impactant très faiblement ces propriétés optiques et la rend plus adhésive aux composants optiques. Cette procédure est appelée "durcissement ammoniac" permet grâce à l'exposition des composants revêtus à des vapeurs d'ammoniac, de renforcer mécaniquement la couche mince. Industriellement, ce procédé est coûteux en temps puisqu'il demande une exposition nominale de 17 heures à ces vapeurs. Une des problématiques du travail présenté dans ce manuscrit est de suivre l'évolution des propriétés physico-chimiques des composants optiques, à l'échelle du laboratoire, au cours du traitement ammoniac. La deuxième problématique abordée dans cette étude est le phénomène de fissuration des couches minces induit par ce procédé de durcissement. Nous montrerons en effet dans ces travaux que les vapeurs d'ammoniac peuvent conduire à du faïençage en surface des couches minces

qui pourrait réduire les seuils d'endommagements sous flux laser de haute énergie.

Pour présenter cette étude, ce manuscrit s'articule en quatre chapitres. Le premier chapitre reviendra sur les descriptions de l'installation Laser MégaJoule et du procédé sol-gel. Nous présenterons également les études déjà mises en œuvre quant au rôle du durcissement ammoniac sur les couches minces antireflets. Le chapitre 2 abordera les méthodes de caractérisation utilisées durant nos travaux. Le chapitre 3 présentera les résultats sur l'évolution des propriétés physico-chimiques des antireflets au cours du durcissement ammoniac et abordera l'étude du processus de faïençage et son influence sur les propriétés des couches traitées. Enfin, le chapitre 4 caractérisera l'impact des couches sol-gel et de leur micro-fissurations sur la tenue au flux laser. Nous terminerons ce manuscrit par une conclusion générale suivie de perspectives à ce travail.

# Table des matières

<b>1</b>	<b>Élaboration de revêtements antireflets en couches minces par procédé sol-gel pour lasers de puissance</b>	<b>21</b>
1.1	Le Laser MégaJoule (LMJ) . . . . .	21
1.2	Description du procédé sol-gel . . . . .	26
1.3	Application : Préparation de couches minces . . . . .	32
1.4	Technique de dépôt . . . . .	35
1.4.1	L'enduction centrifuge (spin coating) . . . . .	35
1.4.2	Le trempage-retrait (dip coating) . . . . .	36
1.4.3	L'enduction laminaire . . . . .	37
1.5	Propriétés antireflets d'une monocouche mince sol-gel . . . . .	38
1.6	Post-traitement : durcissement ammoniac . . . . .	42
1.6.1	Fragilité des couches minces . . . . .	42
1.6.2	Intérêt du durcissement ammoniac sur le seuil d'endommagement laser en réduisant la contamination . . . . .	45
1.7	Façonnage des couches minces . . . . .	46
1.8	Conclusion . . . . .	50
1.9	Bibliographie . . . . .	51
<b>2</b>	<b>Matériels et Méthodes</b>	<b>59</b>
2.1	Introduction . . . . .	59
2.2	Spectroscopie UV/Visible . . . . .	60
2.2.1	Etude des propriétés optiques des couches minces . . . . .	61
2.3	Spectroscopie Infrarouge . . . . .	65
2.4	Acoustique picoseconde . . . . .	67
2.4.1	Le laser . . . . .	69
2.4.2	L'oscillateur paramétrique optique (OPO) . . . . .	69

2.4.3	La chaine de modulation . . . . .	70
2.4.4	La ligne à retard : acquisition en mode stroboscopique . . . . .	71
2.5	Banc de caractérisation du faïençage des couches minces par microscopie en champs noir . . . . .	73
2.5.1	Etude de la caméra utilisée et de l'éclairage . . . . .	74
2.5.2	Caractérisation du faïençage par traitement d'images . . . . .	77
2.5.3	Automatisation du banc expérimental : focalisation automatique . . . . .	80
2.6	Banc laser expérimental de tenue au flux MISTRAL . . . . .	84
2.6.1	Montage et caractérisation du faisceau . . . . .	84
2.6.2	Méthode de détection de l'endommagement laser . . . . .	90
2.7	Conclusion . . . . .	93
2.8	Bibliographie . . . . .	94
<b>3</b>	<b>Propriétés physico-chimiques des couches antireflets</b>	<b>97</b>
3.1	Introduction . . . . .	97
3.2	Revêtements antireflet et post-traitement . . . . .	97
3.3	Description physico-chimiques du renforcement mécanique . . . . .	100
3.3.1	Caractérisation du retrait de la couche mince par spectroscopie UV/Visible . . . . .	100
3.3.2	Évaluation du renforcement de la couche antireflet : mesure d'acoustique picoseconde . . . . .	102
3.3.3	Énergie de surface : mesure d'angle de contact . . . . .	109
3.3.4	Caractérisation par spectroscopie Infrarouge . . . . .	114
3.3.5	Conclusion intermédiaire . . . . .	120
3.4	Etude paramétrique du faïençage . . . . .	121
3.4.1	Imagerie des défauts . . . . .	121
3.4.2	Effet de l'épaisseur . . . . .	123
3.4.3	Effet de l'empilement de film <i>AR</i> . . . . .	128
3.4.4	Effet des interactions entre colloïdes . . . . .	131
3.4.5	Effet du diamètre des particules . . . . .	133
3.5	Conclusion . . . . .	138
3.6	Bibliographie . . . . .	141

<b>4</b>	<b>Caractérisation sous flux laser des couches antireflets</b>	<b>144</b>
4.1	Introduction . . . . .	144
4.2	Les mécanismes d'endommagement laser . . . . .	144
4.2.1	Les effets thermiques . . . . .	145
4.2.2	Les effets électromagnétiques . . . . .	150
4.3	Présentation des moyens et modes d'analyses de mesures de tenue au flux	154
4.4	La déflexion photothermique . . . . .	161
4.5	Suivi de l'endommagement laser des couches AR . . . . .	170
4.5.1	Conclusion . . . . .	173
4.6	Bibliographie . . . . .	175

# Liste des tableaux

2.1	Attributs de la caméra <i>Digital Interface</i> DFW-V500. . . . .	75
2.2	Plages de déplacement en fonction du grandissement de l'objectif de microscope. . . . .	82
3.1	Energie de surface de liquides en [ $mJ.m^{-2}$ ] pour différents solvant : eau, glycérole et cyclohexane. . . . .	112
3.2	Angle de contact avec différents solvants de la silice, d'une couche <i>AR</i> native, d'une couche <i>AR</i> durcie 2h et d'une couche <i>AR</i> durcie 24h. Les mesures d'angle ont été répétées 3 fois pour chaque solvant. . . . .	113
3.3	Energie de surface du solide en [ $mJ.m^{-2}$ ] pour la silice et des couches <i>AR</i> native, durcie 2h et 24h. . . . .	114
3.4	Paramètres calculés pour appliquer le fit numérique sur les deux courbes en fonction de l'épaisseur. . . . .	125
3.5	Épaisseurs avant et après durcissement ammoniac, vitesses du son et modules élastiques des couches <i>AR</i> en fonction du nombre de couches dans l'empilement. . . . .	130
4.1	Energie et fluence seuil de quelques métaux irradiés par un faisceau laser de rayon du waist = 1 cm, avec $\Delta T = T_f - T_{amb}$ et $T_{amb}=20^{\circ}C$ . . . . .	146
4.2	Pentes expérimentales des mesures d'absorption sur les différents échantillons. . . . .	168
4.3	Valeurs de l'indice $n$ , de l'absorption $A$ , du coefficient d'absorption $k$ à 355 nm, de l'épaisseur traversée par la sonde $e$ , du coefficient d'extinction $k_{ext}$ et de l'atténuation pour un échantillon de BK7, de silice, d'une couche AR non durcie (SILCOL ND) et une couche AR durcie 17h (SILCOL D17h). . . . .	170

# Table des figures

1.1	Fusion nucléaire à partir d'atomes de Deutérium et de Tritium. . . . .	22
1.2	Représentation schématique de l'attaque indirecte par laser de la micro-bille revêtue d'une couche d'or. . . . .	22
1.3	Schéma de l'installation du LMJ avec ses 3 éléments fondamentaux. . .	23
1.4	Système de Conversion de Fréquence (SCF) et de Focalisation du LMJ.	24
1.5	Représentation schématique des composants et du chemin optique du LMJ.	24
1.6	Méthode de fabrication d'un réseau de diffraction. . . . .	25
1.7	Miroir diélectrique composé d'une alternance de couches Haut (HI) et Bas Indice (BI). . . . .	26
1.8	Voies de synthèse des matériaux sol-gel [27]. . . . .	28
1.9	Cinétiques d'hydrolyse (H), de condensation (C) et de dépolymérisation (D) du TEOS en fonction du pH [31]. . . . .	29
1.10	Réaction d'hydrolyse en milieu basique. . . . .	30
1.11	Protonation du précurseur en milieu acide. . . . .	30
1.12	Réaction d'hydrolyse en milieu acide. . . . .	31
1.13	a) Réaction de condensation en catalyse basique, b) Réaction de condensation en catalyse acide avec M=Si [30]. . . . .	31
1.14	Préparation de couches minces par procédé sol-gel. . . . .	33
1.15	Répartition en taille des nanoparticules de silice. Le diamètre moyen $d_m$ est de 10 nm réalisées au cours de cette thèse. . . . .	34
1.16	Schéma représentatif de la silice colloïdale (SILCOL). . . . .	34
1.17	Représentation schématique de l'enduction centrifuge. . . . .	36
1.18	Représentation schématique du trempage-retrait. . . . .	36
1.19	Représentation schématique de l'enduction laminaire [44]. . . . .	37



1.20	<b>a)</b> Représentation schématique d'un empilement interférentiel, <b>b)</b> Réflectivité simulée, sous incidence normale, pour trois empilements interférentiels différents [47]. . . . .	38
1.21	<b>a)</b> Image MEB et représentation schématique d'un matériau nanostructuré à gradient d'indice [50], <b>b)</b> Image faite en microscopie électronique à balayage (MEB) d'un revêtement antireflet à saut d'indice avec un profil d'indice quintique (facteur 5) modifié [51–53]. . . . .	39
1.22	Représentation schématique d'une monocouche antireflet. . . . .	40
1.23	Formation des couches minces antireflets. . . . .	43
1.24	Préparation du revêtement Flucosil en multi-étapes [66]. . . . .	44
1.25	Principe du durcissement ammoniac. . . . .	44
1.26	<b>a)</b> Spectre de réflexion spéculaire d'un revêtement antireflet en silice avant a) et après b) contamination par des vapeurs d'huile, <b>b)</b> spectre de réflexion spéculaire d'un revêtement antireflet en silice avec traitement ammoniac + HMDS avant a) et après b) contamination par des vapeurs d'huile [72]. . . . .	46
1.27	Image en microscopie électronique à balayage pour une couche mince de SILCOL ( $\approx 20nm$ ) déposée par spin-coating à 25% en <b>a)</b> d'humidité et à 52% d'humidité en <b>b)</b> [80]. . . . .	47
1.28	Représentation schématique de colloïdes de silice présentant des fissures de quelques Å [80]. . . . .	48
1.29	Taux d'humidité en fonction du diamètre moyen des pores pour laquelle il se produit le mécanisme de condensation capillaire [80]. . . . .	49
1.30	Indice optique et épaisseur physique d'une couche mince antireflet réalisée avec les mêmes paramètres de dépôt en fonction du taux d'humidité [80].	49
2.1	Schéma du système optique du Lambda 900 [1] . . . . .	60
2.2	Spectroscopie en transmission en fonction de la longueur d'onde pour un échantillon non durci. En bleu : la courbe expérimentale $T_{1face-exp}$ , en pointillé rouge : la courbe numérique $T_{1face-fit}$ et en vert : la courbe expérimentale du substrat de silice sur une face. . . . .	64
2.3	Spectroscopie en transmission en fonction de la longueur d'onde pour un échantillon durci 5h. . . . .	65
2.4	Représentation schématique du mode de fonctionnement d'un FTIR. . . . .	66

2.5	Spectre FTIR en transmission sur silicium poli deux faces d'une couche de SILCOL. . . . .	66
2.6	<b>a)</b> Schéma de principe de la méthode de mesure en acoustique picoseconde. <b>b)</b> Changement de réflectivité induite par faisceau laser dans un film d'épaisseur 220 nm de $As_2Te_3$ [21]. . . . .	67
2.7	Montage expérimental d'acoustique picoseconde utilisé pour ces travaux de thèse. . . . .	68
2.8	Représentation schématique de la perturbation du signal sonde par le biais du signal pompe décalé temporellement. . . . .	72
2.9	Réflectivité transitoire du système SILCOL(210nm)/Chome/Silicium. Le film métallique de chrome est utilisé comme transducteur mécanique . . . . .	73
2.10	Banc expérimental : microscope et ses platines motorisées. . . . .	74
2.11	Gain mesuré et gain théorique de la caméra <i>Digital Interface</i> DFW-V500. . . . .	76
2.12	Temps d'intégration expérimental et théorique de la caméra <i>Digital Interface</i> DFW-V500. . . . .	77
2.13	a) Image non saturée ( $n_{mini}=0$ et $n_{maxi}=168$ ) b) Image saturée ( $n_{mini}=30$ et $n_{maxi}=255$ ). . . . .	78
2.14	Image recombinaison ( $N_{mini}=30$ et $N_{maxi}=6350$ ). . . . .	78
2.15	Nombre de pixels ayant un niveau de pixel $N$ en a) pour l'image recombinaison en figure 2.14 avec de petits défauts locaux et en b) pour une image recombinaison avec des grands défauts locaux. . . . .	79
2.16	Profilométrie de substrats de silicium à $0^\circ$ et $90^\circ$ . . . . .	81
2.17	Profondeur de focalisation théorique et mesurée de nos objectifs de microscope. . . . .	81
2.18	Principe de la focalisation automatique : l'objectif se déplace par pas de $1 \mu m$ sur $5 \mu m$ . Ici, l'Image 3 correspond à la focalisation. . . . .	83
2.19	Comparaison des images obtenues après autofocalisation entre notre méthode (CEA) et la méthode de Brenner à différents grossissements (x20, x50 et x100). En a) CEA x20 Shutter 2048, en b) Brenner x20 Shutter 2048, en c) CEA x50 Shutter 2028, en d) Brenner x50 Shutter 2028, en e) CEA x100 Shutter 2000 et en f) Brenner x100 Shutter 2000. . . . .	84
2.20	Représentation schématique du banc expérimental MISTRAL . . . . .	85

2.21	Chronogramme représentant la variation d'énergie laser en fonction du décalage temporel entre le signal des lampes flashes et le signal de l'oscillateur laser. Dans la configuration 2, l'énergie du signal de sortie laser est plus importante. . . . .	86
2.22	Energie mesurée à l'aide d'un calorimètre situé au bout du banc laser et tension mesurée grâce au couple photodiode $PD_1$ /détection synchrone (DS) en fonction du décalage temporel introduit par le générateur d'impulsion. La tension de la DS est ajustée à l'énergie du calorimètre grâce à un facteur multiplicatif $k = 6.654 J.V^{-1}$ . . . . .	87
2.23	Profil temporel du faisceau MISTRAL pour un décalage $\tau = 250, 270, 290,$ et $350 \mu s$ . La durée d'impulsion (à la largeur à mi-hauteur) est de 7.5 ns. . . . .	87
2.24	<b>a)</b> Représentation 2D du profil spatial du faisceau. Profil spatial en <b>b)</b> selon l'axe x. <b>c)</b> Profil spatial selon l'axe y. . . . .	88
2.25	Fluctuation de l'énergie du faisceau en fonction du temps. . . . .	89
2.26	<b>a)</b> Répartition spatiale du faisceau de forme ellipsoïdale. Somme pondérée d'impact laser en <b>b)</b> selon l'axe x et en <b>c)</b> selon l'axe y. . . . .	89
2.27	<b>a)</b> Représentation schématique du montage optique pour identifier les endommagements induits par le laser MISTRAL. <b>b)</b> Image de fond induite par les réflexions parasites. Le pixel de cette image 8-bits est rectangulaire ( $19 \times 12.9 \mu m^2$ ) à cause de l'angle de $45^\circ$ entre la caméra et l'échantillon. . . . .	90
2.28	Microscopie en champs noir d'un impact à faible fluence sur une couche mince de chrome. . . . .	91
2.29	<b>a)</b> Microscopie en champs noir de 600 impacts laser MISTRAL à basse fluence sur une couche mince de chrome. <b>b)</b> Simulation de 600 impacts laser en prenant en compte la fluctuation du faisceau UV. . . . .	92
2.30	Evolution de l'endommagement laser sur chrome en fonction du nombre d'impulsions. Le tracé rouge représente une courbe d'ajustement pour un seuil = 100. . . . .	93
3.1	Représentation schématique d'une couche antireflet. . . . .	98
3.2	Réponse spectrale UV/Visible de traitements antireflets $AR1\omega$ et $AR3\omega$ . . . . .	98
3.3	Représentation schématique de l'évolution des liaisons chimiques entre nanoparticules durant le durcissement ammoniac. . . . .	99

3.4	Moyen expérimental de durcissement ammoniac. . . . .	99
3.5	Réponse spectrale UV/Visible d'un antireflet $1\omega$ avant durcissement en rouge et après durcissement 45 min en bleu. . . . .	100
3.6	<b>a)</b> Retrait , <b>b)</b> indice optique et <b>c)</b> coefficient d'extinction du film antireflet en fonction du temps de durcissement. . . . .	101
3.7	Principe de la mesure d'acoustique picoseconde. L'énergie du faisceau pompe est absorbée par le chrome générant ainsi des ondes acoustiques conduisant à la mise en résonance mécanique de la couche AR. . . . .	102
3.8	Mesure typique de la réflectivité transitoire du système Silicium/Chrome/Antireflet durci 10h. <b>a)</b> Signal sur une large gamme temporelle, <b>b)</b> Zoom aux temps courts avec $\lambda_{sonde}=580$ nm et $\lambda_{pompe}=830$ nm. . . . .	103
3.9	a) Évolution de la résonance du film antireflet lorsque la nature des nano-contacts change de Van der Waals (VdW) à covalents + hydrogènes (CV-H). b) Transformée de Fourier révélant les deux premiers modes propres de la résonance. . . . .	104
3.10	Module élastique du film antireflet à $H_{1\omega}$ et $H_{3\omega}$ en fonction du temps de durcissement ammoniac. . . . .	105
3.11	Représentation schématique de l'interaction entre deux sphère de mêmes rayons. . . . .	107
3.12	Énergie de surface calculée théoriquement à partir des résultats expérimentaux réalisés par acoustique picoseconde en fonction du temps de durcissement. . . . .	108
3.13	Angle de contact en fonction du temps de durcissement (croix bleue et rouge pour les couches AR $1\omega$ et AR $3\omega$ respectivement). L'angle de contact obtenu sur substrat de silice dans vapeurs d'eau (croix cyan), dans des vapeurs d'eau + ammoniac (croix noire) et dans l'air, est également reporté. . . . .	110
3.14	Mesure XPS sur une couche antireflet sans durcissement $NH_3$ à gauche et avec durcissement $NH_3$ de 24h à gauche. <i>Mesures faites au laboratoire de réactivité de surface (LRS), UMPC, Paris VI.</i> . . . . .	110
3.15	Représentation schématique des forces appliquées sur une goutte déposée sur une surface solide. Si $\theta > 90^\circ$ , la surface est hydrophobe et si $\theta < 90^\circ$ , la surface est hydrophile. . . . .	111

3.16	Régression d'Owens-Wendt pour la silice (en rouge), une couche <i>AR</i> native (en bleue), durcie 2h (en verte) et 24h (en noire). . . . .	113
3.17	Spectroscopie infrarouge d'une couche antireflet avant et après 30 minutes, 17 heures de durcissement. . . . .	115
3.18	Représentation schématique des modes de vibrations de l'oxygène (atome noir) par rapport aux atomes de silicium (gris) : en <b>a</b> ) et <b>b</b> ) mouvement de balance perpendiculaire au plan Si-O-Si ( $TO_1$ ), en <b>c</b> ) et <b>d</b> ) mouvement d'élongation symétrique de l'atome d'oxygène parallèle à la ligne Si-Si ( $TO_2$ ) et en <b>e</b> ) et <b>f</b> ) mouvement d'élongation antisymétrique de l'atome d'oxygène perpendiculaire à la ligne Si-Si ( $TO_3$ ) [13]. . . . .	116
3.19	Schéma des différentes liaisons silanol (Si-OH), <b>a</b> ) les silanols isolés, <b>b</b> ) germinaux et en <b>c</b> ) vicinaux. . . . .	116
3.20	Représentation schématique d'un cycle à 4 Si-O (4-fold siloxane ring). . . . .	117
3.21	<b>a</b> ) Spectroscopie infrarouge sur l'intervalle $900-1300\text{ cm}^{-1}$ d'une couche mince avant et après durcissement ammoniac pendant 30 min et 17 h. Décomposition de la bande principal Si-O-Si et de la bande Si-OH en 8 gaussiennes pour une couche native en <b>b</b> ) et durcies 17 h <b>c</b> ). . . . .	118
3.22	Représentation schématique des nanoparticules et de leurs interactions en considérant les résultats obtenus par FTIR pour une couche native en <b>a</b> ) et pour une couche durcie 17h en <b>b</b> ). . . . .	119
3.23	Mesure AFM des surfaces d'une couche mince AR $1\omega$ native en a) et après durcissement 17h en b). . . . .	122
3.24	Profil AFM d'une couche AR $1\omega$ native et durcie 17h avec texture, profil moyen et rugosité RMS. . . . .	122
3.25	Image de microscopie optique en champ noir pour plusieurs épaisseurs de couches antireflets sur substrat de silicium chromé. En a) $H = 80\text{ nm}$ , en b) $H = 210\text{ nm}$ , en c) $H = 240\text{ nm}$ et en d) $H = 285\text{ nm}$ . . . . .	123
3.26	Diffusion normalisée pour deux temps de durcissement (0h et 17h) en fonction de l'épaisseur de la couche <i>AR</i> , à 116, 151, 221, 257 et 294 pour les couches natives et à 75, 127, 171, 211, 234 et 275 nm pour les couches durcies. . . . .	124
3.27	Réflexion spectrale diffuse de couches <i>AR</i> durcies 17h pour plusieurs épaisseurs (91, 127, 171, 211, 234 et 275 nm). . . . .	126

3.28	Dérivée de la réflectivité transitoire des couches natives en <b>a)</b> et durcie 17h en <b>b)</b> . Pour des épaisseurs supérieures à 300 nm, il est difficile d'obtenir une période entière du signal du fait de la limite spatiale de la ligne à retard. . . . .	127
3.29	Module élastique de la couche <i>AR</i> en fonction de l'épaisseur pour deux temps de post-procédé. Les mesures d'acoustiques picosecondes ont été réalisées deux ans après dépôts. . . . .	128
3.30	Diffusion normalisée pour une couche <i>AR</i> $1\omega$ en fonction du temps de durcissement. . . . .	128
3.31	Microscopie en champ sombre d'une monocouche nominale (épaisseur de 275 nm) en <b>a)</b> , d'une couche <i>AR</i> déposée en deux fois (243 nm) en <b>b)</b> et d'une couche <i>AR</i> déposée en quatre fois (235 nm) <b>c)</b> après un durcissement ammoniac sur l'empilement fini, voir le tableau 3.5. . . . .	129
3.32	Spectroscopie infrarouge d'une couche <i>AR</i> nominale murie 3 semaines non durcie (en noire), durcie 17h (en bleue) et murie 11 mois non durcie (en rouge). . . . .	132
3.33	Microscopie en champ noir d'une couche nominale durcie 17h en <b>a)</b> et d'une couche <i>AR</i> avec une solution murie 11 mois en <b>b)</b> . . . . .	133
3.34	Répartition en taille des nanoparticules de silice. Le diamètre moyen $d_m$ est de 23 nm. . . . .	134
3.35	Comparaison de spectre UV/Vis de couches <i>AR</i> de mêmes épaisseurs (270 nm) avec des particules de $d_m = 10nm$ (en rouge) et de $d_m = 23nm$ (en bleu) après durcissement pendant 17h. . . . .	135
3.36	Microscopie en champ sombre une couche nominale durcie 17h en <b>a)</b> et d'une couche <i>AR</i> avec un diamètre moyen $d_m$ des particules de 23 nm en <b>b)</b> . . . . .	135
3.37	Condensation capillaire calculée pour une répartition des diamètres de pores en <b>a)</b> de 4 à 21 nm (diamètre moyen de 10 nm) et en <b>b)</b> de 13 à 60 nm (diamètre moyen de 23 nm). . . . .	136
3.38	Pression capillaire calculée pour une répartition des diamètres de pores de 4 à 21 nm. . . . .	137
3.39	Bilan des caractérisations physico-chimiques réalisées en fonction du temps de durcissement. . . . .	139

4.1	Evolution du seuil d'endommagement laser en fonction de la durée d'impulsion du laser [15]. . . . .	146
4.2	Ondes de chocs générées dans le matériau par faisceau laser provoquant des endommagements en face arrière [12]. . . . .	147
4.3	Représentation schématique de la création des ondes "N" acoustiques non-linéaires responsables de l'endommagement des composants optiques en face arrière. . . . .	148
4.4	Fluence d'endommagement laser en fonction du rayon d'une particule d'aluminium avec $A = 0.05$ , $\rho.C_p = 2.44*10^{-6} J.m^{-3}.K^{-1}$ , $T_c = 4230 K$ , $D = 6.5*10^{-7} m^2.s^{-1}$ avec un faisceau d'une durée d'impulsion $\tau=12$ ns pour du KDP [3]. . . . .	149
4.5	Fluence seuil d'endommagement en fonction <b>a)</b> du rayon des particules de Al et <b>b)</b> de la durée d'impulsion laser pour des particules de 10 nm et 1000 nm d'Al, aux longueurs d'ondes 351 nm et 1063 nm [17]. . . . .	150
4.6	Représentation schématique des processus de photoionisation selon différentes valeurs du paramètre de Keldysh : (a) ionisation multiphotonique (MPI, $\gamma \gg 1$ ) et (b) ionisation par effet tunnel (TI, $\gamma \ll 1$ ) [20]. A gauche, sont représentés de manière schématique le passage de la bande de valence à la bande conduction pour l'absorption multiphotonique (MPI) et pour l'effet tunnel (TI). Et à droite, les processus de ionisation sont présentés sous forme de potentiel atomique. . . . .	152
4.7	– Représentation schématique de l'ionisation par avalanche. Un électron libre absorbe linéairement plusieurs photons menant à l'ionisation par impact d'un autre électron. Ces effets se réalisent en cascade induisant la multiplication du nombre de porteurs libres. [20]. . . . .	153
4.8	Champ électrique d'un faisceau gaussien de rayon 1 cm en fonction de l'énergie du laser dans l'air. . . . .	154
4.9	<b>a)</b> Emplacement des sites irradiés par laser. En <b>b)</b> , <b>c)</b> et <b>d)</b> sont représentés les fluences vues par chaque site en procédure 1-on-1, S-on-1 et R-on-1 respectivement. . . . .	155
4.10	Probabilité d'endommagement en fonction de la fluence. . . . .	156

4.11	Probabilité d'endommagement en fonction de la fluence en <b>a)</b> avec une densité de dommages $d = 50 \text{ dom}/\text{mm}^2$ (un défaut tous les $280 \mu\text{m}$ ) pour un rayon du waist $r = 100, 200$ et $500 \mu\text{m}$ et en <b>b)</b> avec un rayon $r = 200 \mu\text{m}$ pour une densité de dommages $d = 0, 50$ et $200$ pour un substrat de silice avec une fluence seuil de $15 \text{ J.cm}^{-2}$ . Dans cette simulation, les défauts sont considérés comme ponctuels. . . . .	157
4.12	<b>a)</b> Montée en température et <b>b)</b> en contraintes d'un substrat de BK7 ayant un coefficient d'absorption de $0.27 \text{ m}^{-1}$ en fonction du rayon du waist du faisceau laser à fluence constante. . . . .	158
4.13	Principe du test RasterScan sur une zone $x \times y$ d'un échantillon. . . . .	158
4.14	<b>a)</b> Profil spatial du faisceau MELBA. <b>b)</b> Cartographie en microscopie des dommages induits par laser [27]. . . . .	160
4.15	Probabilité d'endommagement laser en fonction de la fluence MISTRAL pour des substrats de silice de $5 \text{ mm}$ d'épaisseur avec et sans revêtements AR. . . . .	161
4.16	Différence et somme de tensions mesurées par la photodiode deux cadrans en fonction de la position du faisceau. . . . .	162
4.17	<b>a)</b> Schéma du montage des mesures de déflexions photothermiques, <b>b)</b> Principe de la déflexion photothermique. . . . .	163
4.18	<b>a)</b> Profil spatial d'un faisceau laser uniforme de puissance totale $P_0$ , de rayon $r_1$ et de puissance intégrée $P(r)$ . <b>b)</b> Représentation schématique d'un substrat semi-transparent irradié par un faisceau laser. . . . .	164
4.19	Profil de montée en température d'un substrat de BK7 de conductivité thermique $1.1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ cylindrique soumis à une irradiation laser avec une puissance de $59.5 \text{ W}$ et un rayon de $1 \text{ mm}$ . . . . .	166
4.20	Ecart de température entre le centre et le bord d'un substrat de BK7 et de silice en fonction de la puissance laser. On considère que l'absorption de la silice est la même que celle du BK7 pour un même diamètre et une même épaisseur. . . . .	166
4.21	Différence de marche du faisceau sonde pour un substrat de BK7 et de silice en fonction de la puissance laser. On considère que l'absorption de la silice est la même que celle du BK7. . . . .	167



4.22	Absorption mesurée en déflexion photothermique en fonction de l'énergie du faisceau pompe MISTRAL pour un substrat de BK7 (en bleu), un substrat de silice (en rouge), une couche AR non durcie sur silice (en noir) et une couche AR durcie 17h sur silice (en vert). . . . .	168
4.23	Microscopie en champ clair d'un endommagement induit par le laser MISTRAL en face arrière d'un substrat de silice. . . . .	171
4.24	<b>a)</b> Image 8-bits d'un endommagement laser sur la face arrière (RF) d'un substrat de silice durant les premiers tirs laser. <b>b)</b> Image 8-bits de l'endommagement après propagation vers la face avant (FF) de la silice. . .	171
4.25	Représentation schématique de l'écaillage par laser. Les impuretés dans la silice absorbe le faisceau laser et génère des ondes de chocs se réfléchissant sur la surface arrière libre créant des endommagements. . . . .	172
4.26	Evolution de la surface endommagée de la silice en fonction du nombre de tirs laser MISTRAL. . . . .	173

# Chapitre 1

## Élaboration de revêtements antireflets en couches minces par procédé sol-gel pour lasers de puissance

### 1.1 Le Laser MégaJoule (LMJ)

Depuis l'arrêt des essais nucléaires en 1996, la Direction des Applications Militaires (DAM) a mis en place le programme Simulation qui vise à garantir la fiabilité, la sûreté et les performances des armes nucléaires [1, 2]. Afin de certifier le bon fonctionnement des armes nucléaires, ce programme se divise en trois phases :

- La physique de base : mettre en place des modèles prédictifs pour une modélisation fine de tous les phénomènes physiques mis en jeu dans l'activité d'une arme.
- La simulation numérique : reproduire par des moyens de calcul les différentes étapes du fonctionnement d'une arme. Les supercalculateurs de type TERA (actuellement TERA 1000-2, capable de réaliser dix millions de milliards d'opérations par seconde ( $10 \text{ Petaflops} = 10^{16}$  opérations par seconde)), garantissent le bon fonctionnement des armes depuis 2011.
- La validation expérimentale : confronter les résultats des calculs aux mesures recueillies lors des essais nucléaires passés ainsi qu'aux expériences de validation réalisées sur les installations Epure sur le site de Valduc et Laser MégaJoule (LMJ) sur le site du CESTA appartenant au CEA.

Le LMJ est donc une installation majeure du programme Simulation. Il permet de reproduire sur une cible millimétrique, à l'aide de faisceaux laser, les conditions de pression et de température similaires à celles atteintes lors d'une fusion thermonucléaire.

La méthode utilisée sur l'installation LMJ pour produire la fusion du Deutérium et du Tritium (voir la figure 1.1) est la fusion par confinement inertiel [3, 4].

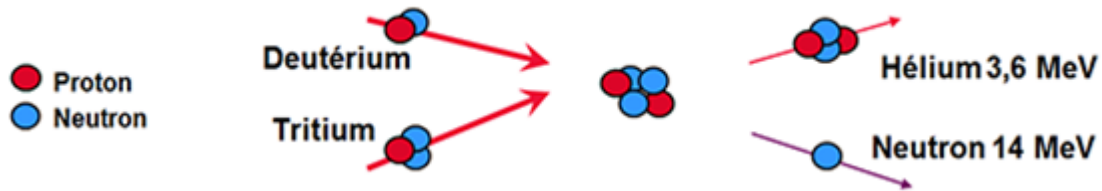


FIGURE 1.1 – Fusion nucléaire à partir d'atomes de Deutérium et de Tritium.

Cette technique consiste à produire des réactions de fusion à partir d'un mélange de Deutérium et de Tritium, encapsulé dans une microbille d'or, voir figure 1.2.

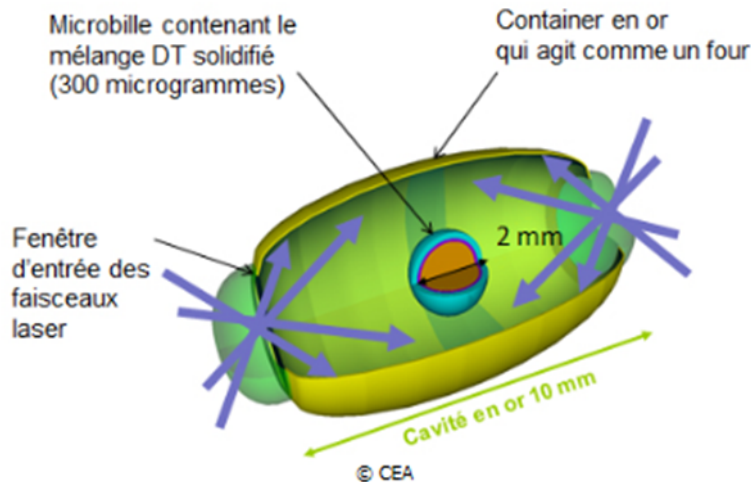


FIGURE 1.2 – Représentation schématique de l'attaque indirecte par laser de la microbille revêtue d'une couche d'or.

En comprimant ce mélange dans un temps très court à l'aide de 176 faisceaux laser délivrant une énergie totale de 1,4 MJ dans l'UV [5] ( $\lambda_{3\omega}=351$  nm), des températures ( $\approx 100 \times 10^6$  K [6]) et des pressions très élevées ( $\approx 200$  GPa [7]) sont atteintes au centre de la microbille, déclenchant alors la fusion nucléaire.

Les 176 faisceaux du LMJ sont répartis en 22 chaînes lasers regroupant chacune 8 faisceaux [1]. Une chaîne laser est composée de 3 éléments (voir la figure 1.3) :

- Le pilote suivi de sa chaîne pré-amplificatrice
- La chaîne amplificatrice
- La fin de chaîne

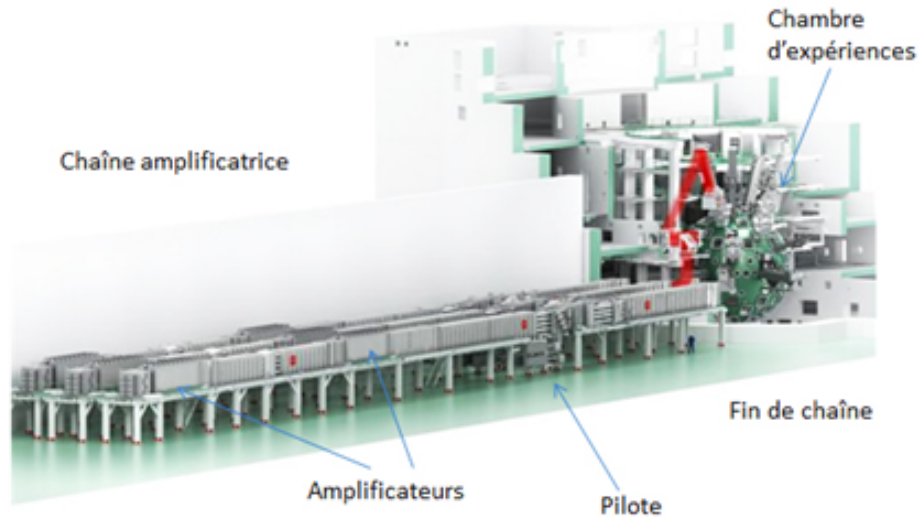


FIGURE 1.3 – Schéma de l'installation du LMJ avec ses 3 éléments fondamentaux.

Le pilote génère l'impulsion lumineuse initiale via 4 dispositifs opto-électroniques qui délivrent des photons. Le faisceau faiblement énergétique a une longueur d'onde  $\lambda_{1\omega}=1053$  nm, une durée d'impulsion d'environ 3 ns et a un profil spatial carré (40 mm  $\times$  40 mm) après pré-amplification. En sortie de pilote, les modules préamplificateurs (MPA) augmentent l'énergie du faisceau de quelques nanojoules à 1 joule.

Le faisceau subit ensuite 4 passages dans la section amplificatrice, permettant d'atteindre une énergie de 15-25 kJ à  $1\omega$  et une taille de 400 mm  $\times$  400 mm afin d'obtenir l'énergie nécessaire aux expériences. Les faisceaux amplifiés sont alors transportés vers la chambre d'expérience à l'aide de miroirs. Chaque faisceau traverse un système de conversion de fréquence et de focalisation (SCF) où la fréquence du faisceau est triplée ( $\lambda_{3\omega} = 351$  nm) et la taille du faisceau atteint quelques centaines de micromètres sur la cible, voir la figure 1.4.

Du pilote à la chambre d'expérience, les faisceaux laser sont amplifiés, transportés et déformés dans le but d'atteindre l'énergie suffisante pour déclencher la fusion nucléaire. Pour cela, chaque faisceau traverse des lentilles, de blocs amplificateurs, une cellule

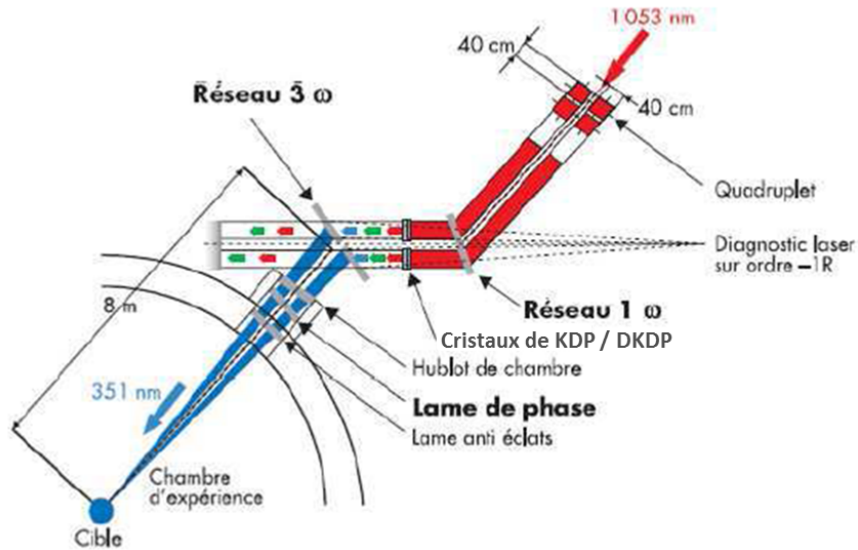


FIGURE 1.4 – Système de Conversion de Fréquence (SCF) et de Focalisation du LMJ.

de Pockels, un polariseur, des réseaux de diffractions, des cristaux convertisseurs de fréquence, un hublot et une lame anti-débris, voir figure 1.5 [8].

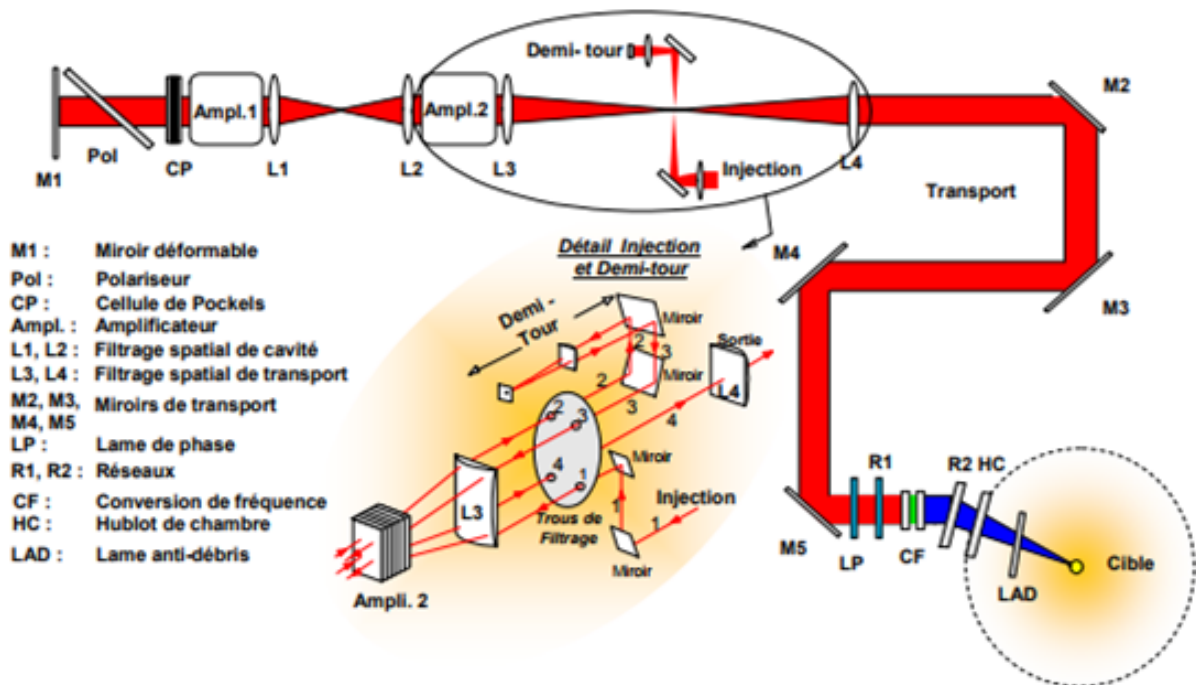


FIGURE 1.5 – Représentation schématique des composants et du chemin optique du LMJ.

Les lentilles convergentes en silice transportent les images et permettent le filtrage spatial du faisceau laser.

Les blocs amplificateurs sont composés de verres dopés au néodyme et pompés par des lampes flashes au xénon.

L'association cellule de Pockels/polariseur forme un système de "porte optique" permettant de laisser passer la lumière pendant la phase d'amplification et d'agir comme un système opaque après cette phase. La cellule de Pockels est composée d'un cristal biréfringent de dihydrogénophosphate de potassium [12] ( $KH_2PO_4$  ou KDP) PEPC [9, 10] qui induit un retard sur la phase contrôlé par un champ électrique externe appliqué au cristal faisant tourner la polarisation horizontale en polarisation verticale.

Les cristaux convertisseurs de fréquence [11] sont également des cristaux biréfringents de KDP. Ces cristaux permettent de convertir le faisceau de l'infrarouge à l'ultraviolet. La longueur d'onde passe alors de  $\lambda_{1\omega}=1053$  nm à  $\lambda_{3\omega}=351$  nm en 2 étapes par l'intermédiaire de cristaux doubleurs KDP et tripleurs DKDP de fréquence. Le DKDP est une version partiellement deutérée du KDP ( $KH_{2x}D_{2(x-1)}PO_4$ ).

Les réseaux de diffraction jouent un grand rôle dans le système SCF. Ils permettent le filtrage des résidus  $1\omega$  et  $2\omega$  sortant du DKDP et la focalisation du faisceau vers la chambre d'expérience. Ces réseaux sont faits de silice dont l'une des faces reçoit, par holographie dans une résine, un motif d'épaisseur périodique variable, source de l'effet diffractant, voir figure 1.6 [13].

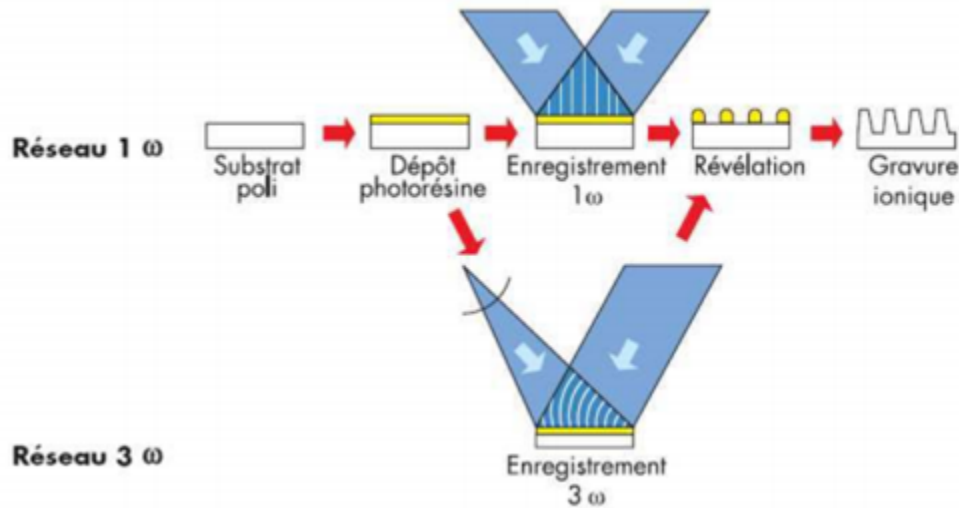


FIGURE 1.6 – Méthode de fabrication d'un réseau de diffraction.

Le miroir M1 [14, 15] (figure 1.5) est composé d'une plaque de verre borosilicate (B270) collée sur des actionneurs mécaniques permettant à l'optique d'être déformée et ainsi de réaliser une correction de la surface d'onde. Les autres miroirs, M2-5, sont

constitués d'un matériau similaire mais ne sont pas déformables. Les miroirs sont revêtus d'un empilement multidiélectrique, composé de couches à bas indice (BI) et à haut indice de réfraction (HI), voir figure 1.7.

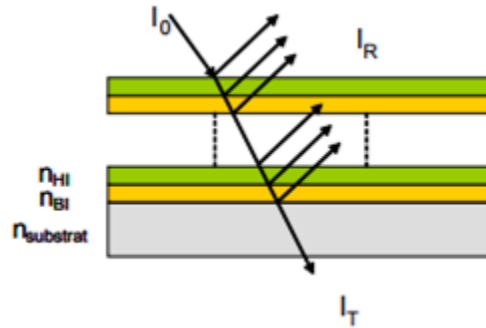


FIGURE 1.7 – Miroir diélectrique composé d'une alternance de couches Haut (HI) et Bas Indice (BI).

Dans le cadre du LMJ, la couche haut indice est un film d'oxyde d'hafnium  $HfO_2$  et la couche bas indice est de la silice  $SiO_2$  [16, 17].

Ces travaux de thèse s'inscrivent dans ce projet du LMJ et plus particulièrement sur les traitements antireflets des lentilles convergentes. Ces revêtements sont réalisés à partir du procédé sol-gel.

## 1.2 Description du procédé sol-gel

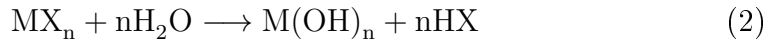
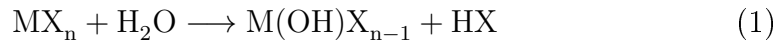
Le procédé sol-gel est une technique d'élaboration de matériaux permettant la synthèse de verres, de céramiques et de composés hybrides organo-minéraux, à partir de précurseurs organométalliques de type alcoxydes  $M(OR)_n$  (où R est un groupement alkyl ( $C_nH_{2n+1}$ )) ou de sels métalliques  $M(X)_n$  (où X peut être  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $F^-$ ,  $Br^-$ ,  $CN^-$ ) en solution. Il permet de réaliser des couches minces constituées d'empilements de nanoparticules d'oxydes métalliques de composition stoechiométrique (tels que  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $SiO_2$ ,  $TaO_2$ ...). Ce procédé s'effectue dans des conditions dites de chimie douce, à des températures nettement plus basses que celles des voies classiques de synthèse chimique. Ces conditions offrent également la possibilité d'associer des espèces organiques et minérales pour former de nouvelles familles de composés hybrides organo-minéraux, possédant des propriétés inédites. Ce procédé est très utilisé dans différents domaines

tels que l'encapsulation [18–21] et l'élaboration de matériaux à porosité contrôlée [22,23] mais c'est dans la réalisation de dépôts en couche mince [24–29] qu'il trouve sa principale application en optique.

Dans ce procédé, deux réactions sont mises en jeu : l'hydrolyse et la condensation.

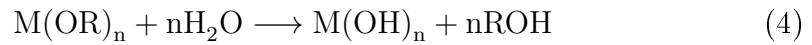
1. L'hydrolyse est une réaction de substitution nucléophile correspondant à l'action de l'eau sur les précurseurs métalliques pour former des groupements hydroxyles -OH.

— Si le précurseur est un sel  $M(X)_n$ , la réaction s'écrit :



Où M est le cation métallique et X l'anion associé ( $X=Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $F^-$ ,  $Br^-$ ,  $CN^- \dots$ )

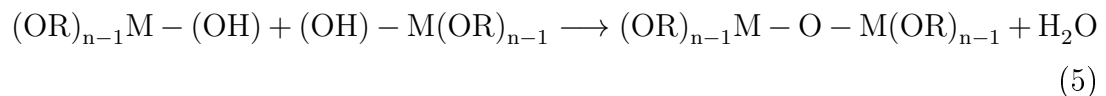
— Si le précurseur est un alcoxyde  $M(OR)_n$ , la réaction s'écrit :



Où R est un groupement alkyl. L'équation 3 représente la réaction d'oxolation et la 4 montre la réaction d'alcoxolation.

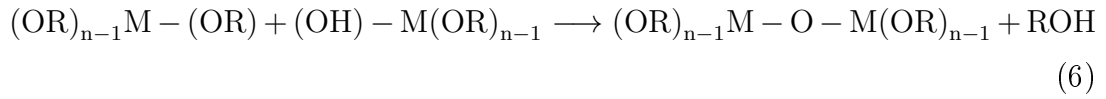
Il y a alors formation de groupements hydroxyles sur le métal.

2. La condensation est une réaction qui lie deux molécules partiellement hydrolysées comme décrit ci-dessous :





ou



Par définition, les réactions de condensation libèrent une petite molécule, par exemple ici de l'eau ou de l'alcool. Ces réactions sont également à l'origine de la polymérisation inorganique par création de liaisons métal-oxygène-métal. Elles se poursuivront tant qu'il y aura des groupes condensables, on peut alors parler de polycondensation inorganique. Cette polycondensation est reliée à la fonctionnalité des espèces formées lors de l'étape d'hydrolyse. La fonctionnalité, notée  $f$ , est le nombre de liaisons qu'un monomère peut former. Par exemple : un monomère de type  $M(OR)(OH)_3$  a une fonctionnalité  $f=3$ . Lorsque  $f>2$ , la formation d'un réseau tridimensionnel est possible où la taille du polymère n'est pas limitée et le solvant (eau, alcool) est emprisonné. Il y a alors transformation du sol en un gel.

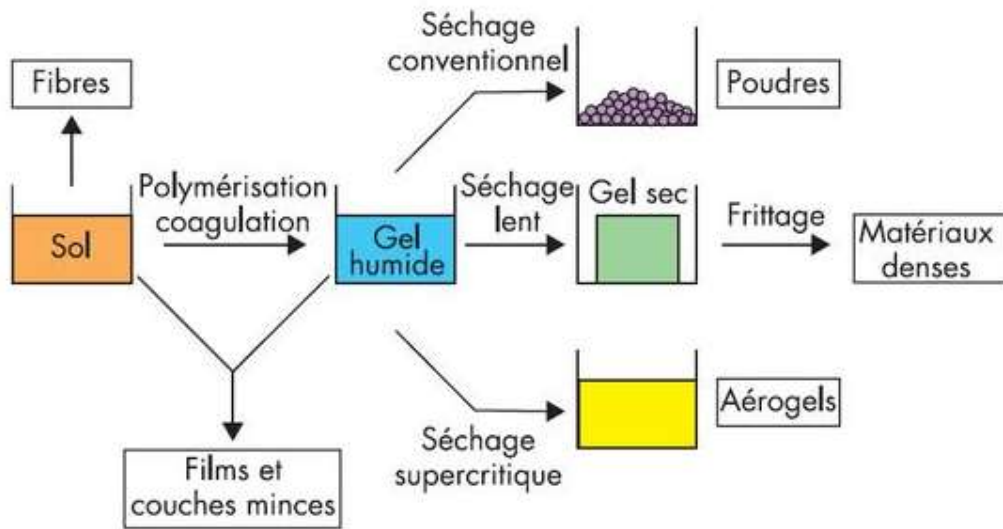


FIGURE 1.8 – Voies de synthèse des matériaux sol-gel [27].

À partir de ce gel et en fonction du mode de séchage, le matériau final prend des formes très différentes. La figure 1.8 montre les différentes voies de synthèse des matériaux à partir du sol ou du gel humide. Ce gel conduit à la formation de différents matériaux en fonction de son mode de séchage.

L'ajout d'un catalyseur acide ou basique rend possible le contrôle des réactions d'hydrolyse et de condensation qui, couplées aux conditions de synthèse (pH, choix des précurseurs, concentration, température, nature des solvants, viscosité...) permet de contrôler la structure et la taille des particules recherchées [30]. Le mode de catalyse permet la synthèse de deux voies de préparation : la voie polymérique en catalyse acide et la voie colloïdale en catalyse basique. Le pH influe directement sur les vitesses de réactions d'hydrolyse et de condensation comme le montre la figure 1.9 dans le cas du TEOS [31] (orthosilicate de tétraéthyle).

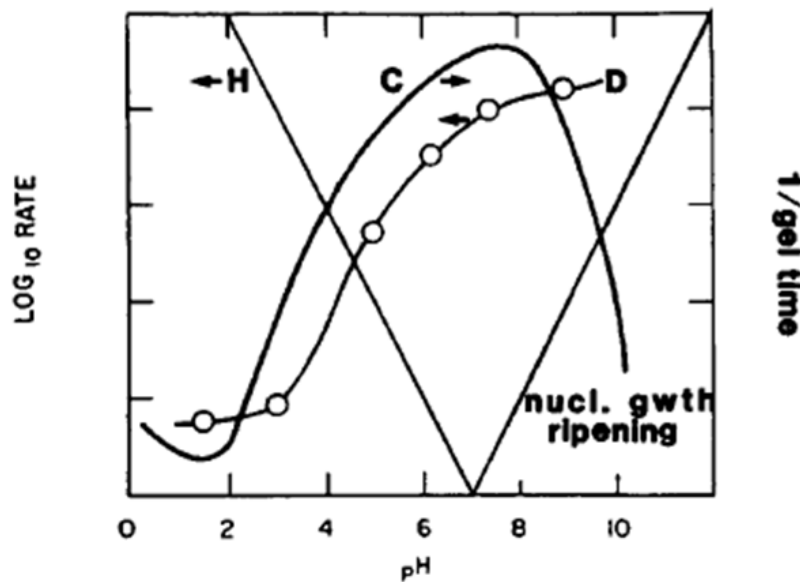


FIGURE 1.9 – Cinétiques d'hydrolyse (H), de condensation (C) et de dépolymérisation (D) du TEOS en fonction du pH [31].

La cinétique d'hydrolyse est minimale pour un pH de 7 correspondant à des concentrations de  $[H^+]$  et  $[OH^-]$  très faibles. C'est pourquoi, on peut en déduire que ces deux ions catalysent la réaction d'hydrolyse. La cinétique de condensation est minimale pour un pH voisin de 2. Pour un  $pH > 8$ , il y a également une chute de la cinétique de condensation. Ceci peut être expliqué par la compétition avec la redissolution de la silice, c'est à dire la cassure des ponts siloxane Si-O-Si ; il y a alors dépolymérisation.

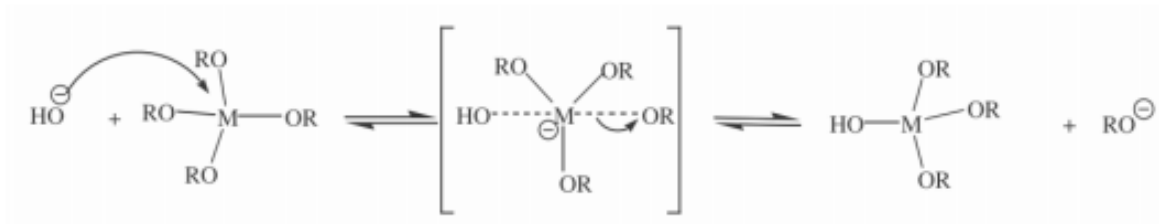


FIGURE 1.10 – Réaction d’hydrolyse en milieu basique.

En milieu basique, l’ion  $OH^-$  se substitue à l’eau comme agent nucléophile du fait de sa plus grande réactivité, voir la figure 1.10.

À chaque étape de la réaction d’hydrolyse, la réactivité du précurseur augmente du fait de la forte charge négative portée par le silicium dans l’intermédiaire réactionnel qui se trouve stabilisée dans le cas de groupements attracteurs d’électrons tels que les hydroxy (-OH). Dans cette réaction, l’ion  $RO^-$  formé réagit aussi avec l’eau pour régénérer le catalyseur.

La catalyse acide permet quant à elle une meilleure protonation des groupes alcoxydes comme le montre la figure 1.11.



FIGURE 1.11 – Protonation du précurseur en milieu acide.

L’ajout d’ions  $H^+$  va donc permettre la formation d’un meilleur groupe partant en protonant un des groupements alcoxydes. La réaction d’hydrolyse est donc accélérée, voir la figure 1.12.

L’ion  $ROH_2^+$  formé à la fin de la réaction peut transférer son proton à un groupe alcoxyde ou à une molécule d’eau pour régénérer le catalyseur. L’hydrolyse donne un intermédiaire réactionnel  $M(OR)_3OH_2^+$  chargé positivement, qui est de moins en moins stable à mesure que les groupements alcoxydes sont remplacés par des groupes hydroxydes. En effet, les groupements -OH appauvrissent le métal en électron, ce qui défavorise la formation de l’intermédiaire positivement chargé.

Nous avons vu précédemment, dans les équations 5 et 6, les mécanismes de réactions de condensation. L’influence du pH sur ces deux réactions de condensation est

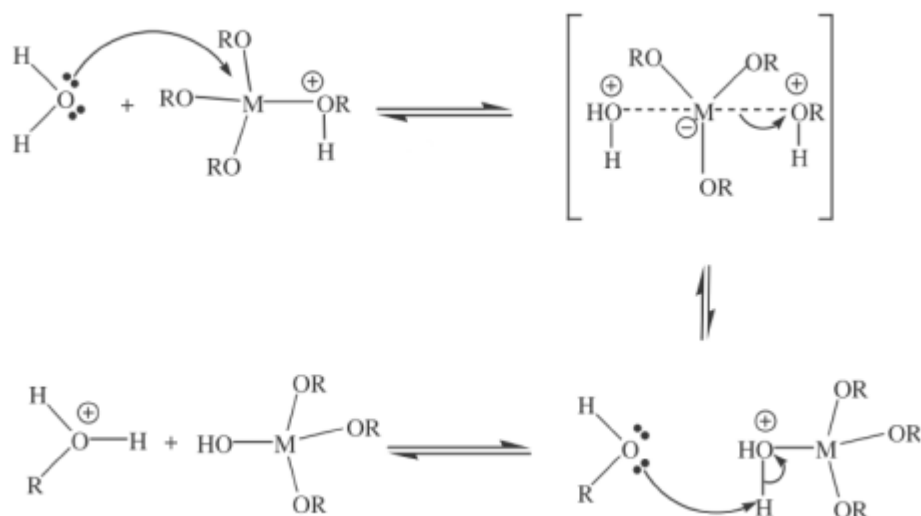


FIGURE 1.12 – Réaction d’hydrolyse en milieu acide.

similaire à l’étape d’hydrolyse. Il s’agit de réactions de substitutions nucléophiles qui s’accompagnent du départ d’une molécule d’eau (oxolation) ou d’alcool (alcoxolation).

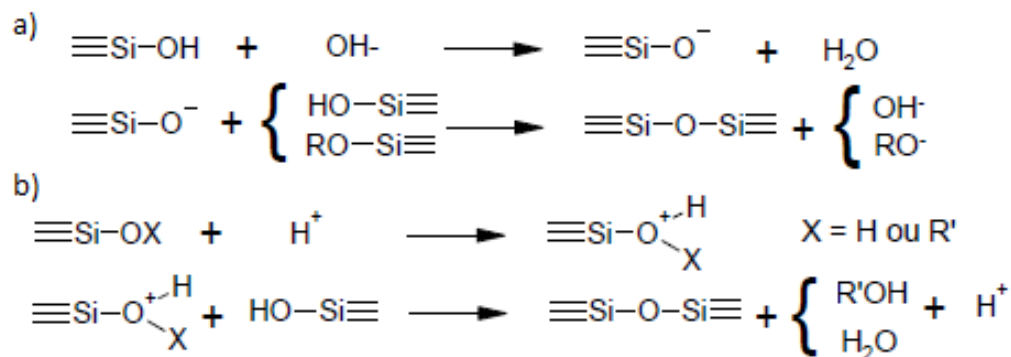


FIGURE 1.13 – a) Réaction de condensation en catalyse basique, b) Réaction de condensation en catalyse acide avec M=Si [30].

Il existe trois domaines de pH pour lesquels le mécanisme de formation des particules est sensiblement différent :  $\text{pH} < 2$ ,  $2 < \text{pH} < 7$  et  $\text{pH} > 7$ .

— Polymérisation à  $2 < \text{pH} < 7$

La vitesse de condensation est proportionnelle à la concentration de  $\text{OH}^-$  suivant le mécanisme en figure 1.13 a). La condensation a lieu entre les espèces les plus acides (les plus condensées) et les monomères qui sont neutres [30]. La

dimérisation est lente mais une fois les dimères formés, ils vont réagir préférentiellement avec les monomères pour former des trimères qui à leur tour formeront des tétramères. La croissance se poursuit par addition de monomères et par agrégation des espèces condensées pour former des chaînes et des particules. Dans ce domaine de pH, la solubilité des espèces est faible, la croissance s'arrête lorsque les particules atteignent une taille de 2-4 nm.

— Polymérisation à  $\text{pH} > 7$

Le même processus faisant intervenir les ions  $\text{OH}^-$  mène la réaction de condensation dans cette gamme de pH. Cependant, les espèces formées sont plus ionisées et sont de ce fait répulsives entre elles. Alors, la croissance a surtout lieu par addition de monomères et très peu par agrégation. Les particules sont très rapidement formées et ont une taille de 1-2 nm. À  $\text{pH} > 7$ , la solubilité de la silice est plus forte, la taille des particules devient alors dépendante de la solubilité [30]. La croissance se poursuit alors par murissement d'Ostwald [32] et la taille des particules dépend alors de la température [34-36].

— Polymérisation à  $\text{pH} < 2$

Finalement, un pH acide favorise la formation de chaînes linéaires peu ramifiées car la protonation des groupes alcoxo et hydroxo est d'autant plus facile que les espèces sont peu condensées (charge négative des groupes OR et OH plus faible) [30], voir la figure 1.13 b).

### 1.3 Application : Préparation de couches minces

Deux types de couches minces peuvent ainsi être réalisées à partir du procédé sol-gel : la voie colloïdale et la voie polymérique.

Les films colloïdaux sont issus d'une suspension de nanoparticules sphériques avec une répartition quasi mono-disperse. Les films obtenus sont très poreux et fragiles mécaniquement. Les films polymériques sont quant à eux issus d'une solution d'oligomères (quelques unités ou dizaines de monomères condensés). Une couche mince dense et plus

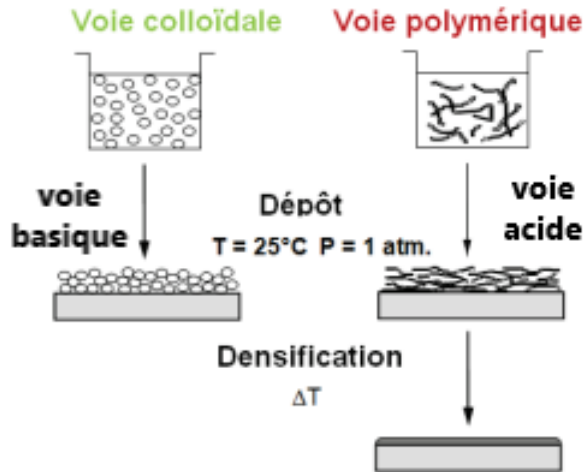


FIGURE 1.14 – Préparation de couches minces par procédé sol-gel.

résistante mécaniquement peut être ainsi obtenue.

Dans la suite de cette thèse, les deux principaux dépôts sol-gel en couches minces que nous allons étudier sont : la silice colloïdale et la silice polymérique.

- La synthèse de la silice colloïdale la plus couramment utilisée est décrite par Stöber [33]. Cette synthèse permet le contrôle de la taille des nanoparticules et l’obtention d’une répartition quasi mono-disperse de ces particules, voir la figure 1.15.

Le mécanisme de formation de la silice colloïdale consiste en l’hydrolyse/condensation d’un alcoxyde : le tétraéthoxyorthosilicate (TEOS –  $SiC_8H_{20}O_4$ ) dans l’éthanol en milieu basique. Comme nous l’avons vu précédemment, le milieu basique favorise la condensation et assure la formation de nanoparticules sphériques.

Le milieu basique est assuré par l’ajout d’une solution d’ammoniaque pour obtenir un pH environ égal à 9 au papier pH. En contrôlant les conditions de synthèse (concentration de l’ammoniaque (catalyseur), de l’eau (taux d’hydrolyse), température, temps de mûrissement...) la croissance des particules est possible. Pour faire mûrir, à température ambiante, des nanoparticules d’environ 10 nm dans une solution de 1 L, le mélange de 702 g d’éthanol et de 92 g de TEOS est agité pendant 30 min. Le rajout goutte-à-goutte de 26.7 g de solution d’ammoniaque (28% massique) est ensuite réalisé puis agitée pendant 30 min. Le temps de mûrissement de 3 semaines assure alors la stabilisation et l’équilibre du sol.

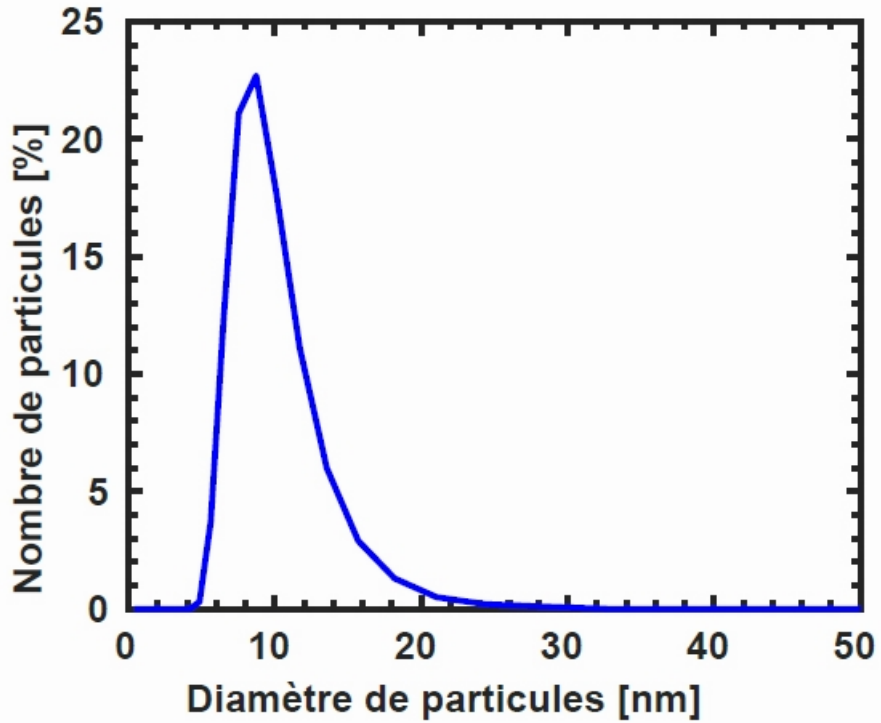


FIGURE 1.15 – Répartition en taille des nanoparticules de silice. Le diamètre moyen  $d_m$  est de 10 nm réalisées au cours de cette thèse.

Au final, le sol est neutralisé en éliminant l’ammoniaque résiduel par une mise en reflux sous air jusqu’à pH 6 ( $\approx 4$  h). Ce sol est alors appelé SILCOL (SILice COLloïdale) au CEA. Une fois la SILCOL appliquée en couche mince par les techniques de dépôt décrites ci-après, le solvant (éthanol) s’évapore.

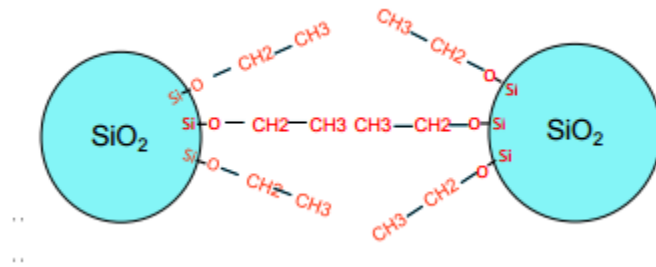


FIGURE 1.16 – Schéma représentatif de la silice colloïdale (SILCOL).

Les dépôts de SILCOL en couche mince sont utilisés pour leurs propriétés optiques. Nous allons voir dans une prochaine partie que la répartition aléatoire de la porosité lors du dépôt permet le traitement antireflet de composants optiques à la longueur d’onde choisie.

— La synthèse de la silice polymérique en milieu acide favorise quant à elle l'hydrolyse et la formation de chaînes polymériques. À l'instar de la synthèse de la SILCOL, les réactions d'hydrolyse/condensation sont sensiblement les mêmes. Le précurseur reste le TEOS dans un solvant (éthanol), mais le milieu acide est assuré par l'acide chlorhydrique (HCl). Un taux d'hydrolyse égale à 12 ( $\frac{n_{eau}}{n_{TEOS}}$ ) et un pH voisin de 2 permettent la synthèse de la silice polymérique [37]. Comme pour la SILCOL, un mûrissement de trois semaines est nécessaire pour permettre la complète formation d'espèces oligomériques (petites chaînes polymériques) et polymériques. Cette solution de silice polymérique est appelée SILPOL au CEA. Après dépôt en couche mince, un traitement thermique permet la densification de celle-ci et donc une meilleure tenue mécanique.

## 1.4 Technique de dépôt

Il existe principalement trois techniques de dépôt associées aux solutions sol-gel. Il s'agit de l'enduction centrifuge [38, 39] (spin coating), du trempage-retrait [39] (dip-coating) et de l'enduction laminaire [40] (laminar-flow coating). Ces trois techniques permettent un bon contrôle de l'épaisseur de la couche mince et garantissent une bonne homogénéité.

### 1.4.1 L'enduction centrifuge (spin coating)

L'enduction centrifuge est une technique de dépôt de couche mince permettant d'obtenir des dépôts allant de quelques nanomètres à quelques micromètres.

Ce procédé consiste alors à injecter quelques mL de solution sur un substrat maintenu par du vide sur un plateau en rotation. Cette technique s'appuie alors sur la force centrifuge afin d'étaler la solution de manière homogène sur le substrat, voir la figure 1.17.

L'épaisseur du dépôt ( $e_{spin}$ ) est donnée par la relation de Meyerhofer [38] :

$$e_{spin} = \left(1 - \frac{m_0}{m}\right) \times \left(\frac{3\eta r}{2m_0\omega^2}\right)^{\frac{1}{3}} \quad (1.1)$$

avec  $m$  la masse volumique du solvant,  $m_0$  la masse volumique initiale du solvant volatile,  $r$  le taux d'évaporation,  $\omega$  la vitesse de rotation et  $\eta$  la viscosité cinématique de la



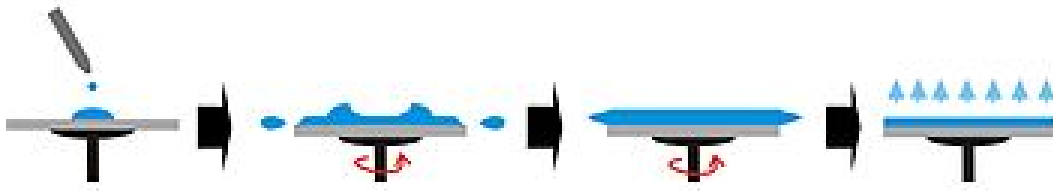


FIGURE 1.17 – Représentation schématique de l'enduction centrifuge.

solution considérée comme un fluide Newtonien.

Ainsi, en connaissant les paramètres physico-chimiques de la solution sol-gel à déposer, nous pouvons contrôler l'épaisseur du dépôt en faisant varier la vitesse de rotation.

Cette technique présente de nombreux avantages, notamment par le fait qu'il faut très peu de quantité de solution pour effectuer un dépôt. Elle est également très rapide et peu coûteuse. Cependant, cette technique est viable sur de petite surface. Il peut également avoir apparition de "comètes" provoquée par la présence de particules ou de pollution sur le substrat lors du dépôt [41]. La présence de stries et de radialités peut également être constatée [42].

#### 1.4.2 Le trempage-retrait (dip coating)

Le procédé de trempage-retrait consiste à immerger un substrat dans une solution puis de le retirer à vitesse constante pour former une couche mince. La figure 1.18 reprend le mécanisme de formation d'un film mince par trempage-retrait.

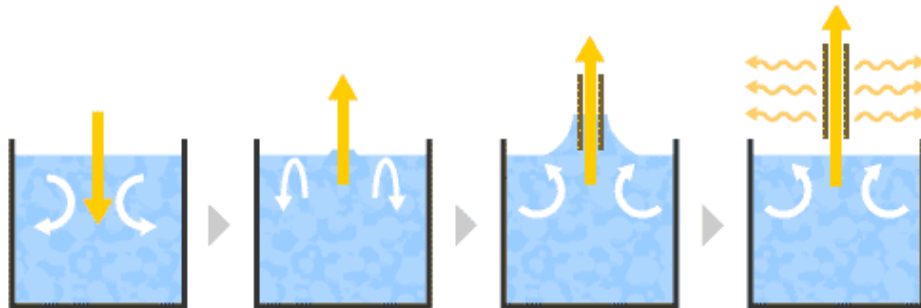


FIGURE 1.18 – Représentation schématique du trempage-retrait.

Cette méthode permet le traitement des deux faces du substrat en un seul passage et assure le revêtement de substrats aux formes et dimensions complexes. Contrairement

à l'enduction centrifuge où quelques mL de solution suffisent, ce procédé requiert de grandes quantités (400 L dans le procédé actuel lié au projet du LMJ).

L'épaisseur du dépôt ( $e_{dip}$ ) est donnée par la relation Landau-Levich [43] :

$$e_{dip} = 0,94 \frac{(\eta V)^{\frac{2}{3}}}{\gamma^{\frac{1}{6}} (\rho g)^{\frac{1}{2}}} \quad (1.2)$$

avec  $\rho$  la masse volumique du sol,  $\gamma$  la tension superficielle du sol,  $g$  l'accélération du champ de pesanteur,  $\eta$  la viscosité et  $V$  la vitesse de retrait.

Le contrôle de la vitesse de retrait du substrat et la connaissance des paramètres physico-chimiques du sol permettent de maîtriser l'épaisseur du dépôt.

### 1.4.3 L'enduction laminaire

L'enduction laminaire est une technique de dépôt pour laquelle la solution est déposée par capillarité sur un substrat maintenu à l'horizontale à travers un tube fendu. Le tube, alimenté en solution en permanence, permet le dépôt sur le substrat plat grâce à des mouvements de translation à vitesse constante voir la figure 1.19.

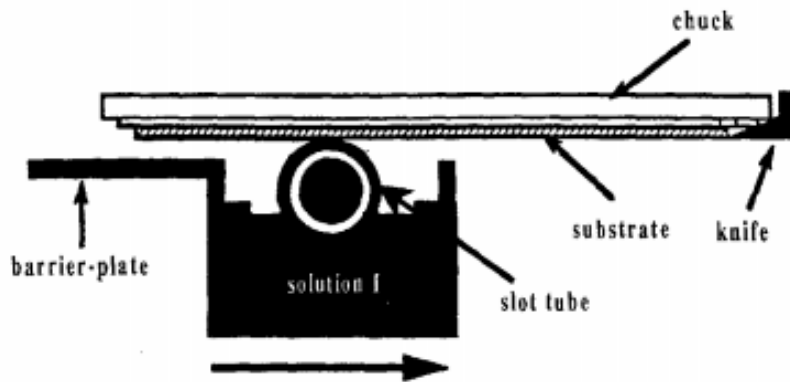


FIGURE 1.19 – Représentation schématique de l'enduction laminaire [44].

Cette technique requiert peu de quantité de solution (quelques litres) et est adaptée aux dépôts multi-couches.

L'épaisseur du dépôt  $e_{lami}$  est donnée par l'équation 1.3 [44] et est similaire à celle du trempage-retrait.

$$e_{lami} = kV^{\frac{2}{3}} \quad (1.3)$$

Le paramètre  $k$  est principalement une fonction de la viscosité, des tensions de surface et de la masse volumique du fluide utilisé. Le solvant s'évapore ensuite et la couche mince est alors réalisée.

## 1.5 Propriétés antireflets d'une monocouche mince sol-gel

Il existe deux types d'approche pour réaliser un revêtement antireflet sur un substrat. La première méthode est dite "interférentielle". Elle exploite, à l'aide d'une superposition de couches de haut et bas indices, les interférences destructives entre les faisceaux réfléchis sur les multiples couches [45, 46].

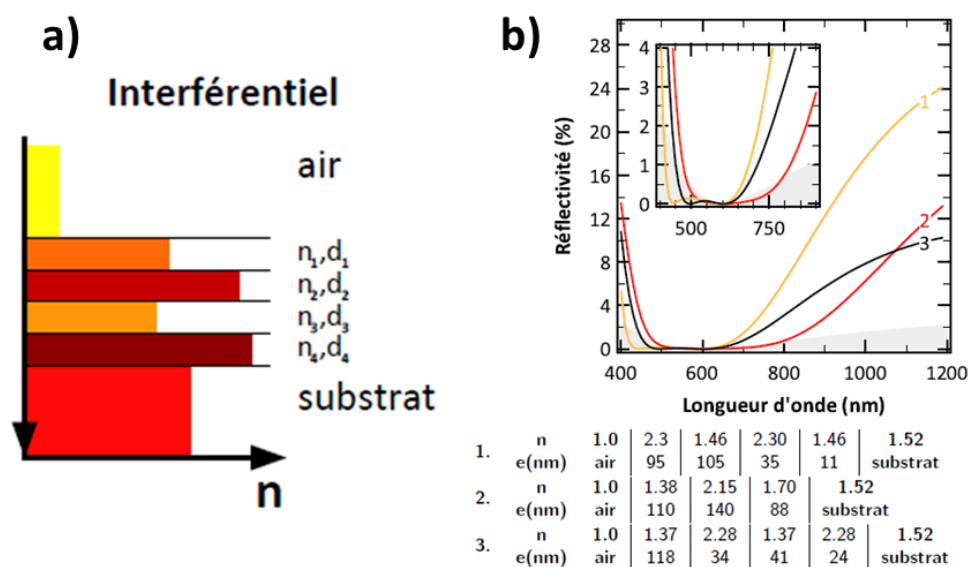


FIGURE 1.20 – **a)** Représentation schématique d'un empilement interférentiel, **b)** Réflectivité simulée, sous incidence normale, pour trois empilements interférentiels différents [47].

La figure 1.20 représente schématiquement un empilement interférentiel en **a)** et en **b)** quelques exemples d'empilements antireflets sont présentés pour certaines gammes de longueurs d'ondes.

La seconde méthode de production d'un revêtement antireflet est réalisée à partir d'un gradient d'indice, voir figure 1.21. L'antireflet à gradient d'indice se base sur l'adaptation

progressive de l'indice optique d'une couche hétérogène entre l'air et le substrat [48]. En pratique, la variation d'indice peut-être réalisée grâce à des revêtements nanostructurés [49, 50], voir la figure 1.21.

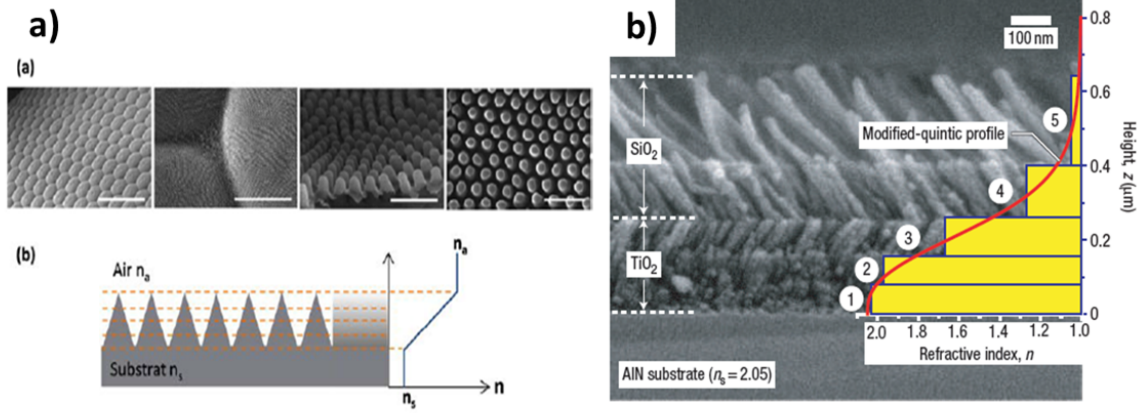


FIGURE 1.21 – **a)** Image MEB et représentation schématique d'un matériau nanostructuré à gradient d'indice [50], **b)** Image faite en microscopie électronique à balayage (MEB) d'un revêtement antireflet à saut d'indice avec un profil d'indice quintique (facteur 5) modifié [51–53].

En effet, ces nanostructures périodiques permettent de garantir l'effet antireflet grâce à leur géométrie et induisent donc une augmentation progressive de l'indice optique. Une autre méthode consiste à discrétiser la variation d'indice par la réalisation d'empilements de couches homogènes dont l'indice de réfraction est de plus en plus grand à l'approche du substrat [47, 51]. De manière générale, pour un revêtement antireflet de  $M$  couches, l'indice optique de la  $m^{\text{ème}}$  couche est calculé de la manière suivante [54] :

$$n_m = n_0^{\left(\frac{M+1-m}{M+1}\right)} n_s^{\left(\frac{m}{M+1}\right)} \quad (1.4)$$

Avec  $n_0$  l'indice de l'air et  $n_s$  l'indice optique du substrat.

Le cas le plus simple et qui nous intéresse dans cette thèse est l'antireflet en une seule couche, schématisé en figure 1.22.

Un faisceau lumineux monochromatique de longueur d'onde  $\lambda_0$  et d'intensité  $I$  se propageant dans l'air d'indice  $n_a$ , est transmis dans la couche antireflet d'indice  $n_c$  d'épaisseur  $e_c$  et traverse un substrat semi-infini d'indice  $n_s$ . Le faisceau est alors réfléchi

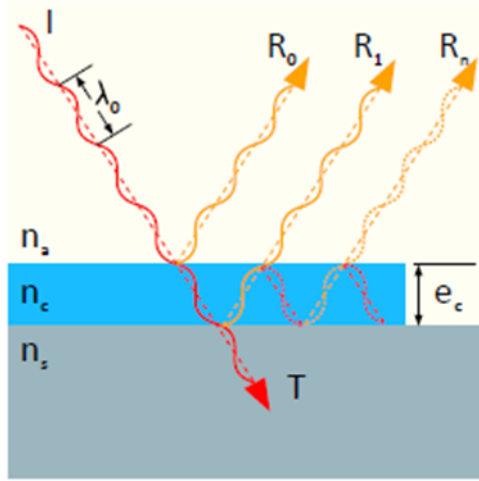


FIGURE 1.22 – Représentation schématique d’une monocouche antireflet.

par la surface libre (air/antireflet) et par l’interface antireflet/substrat. Le faisceau est aussi en partie guidé dans la couche et donne lieu à des réflexions multiples  $R_0$  à la surface libre et  $R_1, R_2 \dots R_n$ . Le coefficient de réflexion du champ électrique entre deux milieux 0 et 1 s’écrit :

$$r_{01} = \frac{n_0 - n_1}{n_0 + n_1} \quad (1.5)$$

En incidence normale, le faisceau en  $R_1$  subit une différence de marche par rapport à  $R_0$  de :

$$\delta = 2n_c e_c \quad (1.6)$$

Pour réaliser un antireflet, il faut que les interférences entre faisceaux réfléchis soient destructives, donc déphasées de  $\pi$ . Cette condition est respectée si l’épaisseur optique est égale à :

$$e_c n_c = \left(p + \frac{1}{2}\right) \frac{\lambda_0}{2} \quad (1.7)$$

Ce premier résultat donne la première condition sur l’épaisseur optique pour obtenir des interférences destructives. L’autre condition à respecter vise à minimiser l’intensité du champ réfléchi  $E_r$  à l’infini, dont l’expression est :

$$E_r = E_0 r_{ac} + E_0 (1 - r_{ac}) r_{cs} (1 - r_{ca}) e^{2i\pi\delta/\lambda_0} + E_0 (1 - r_{ac}) r_{cs} r_{ca} r_{cs} (1 - r_{ca}) e^{4i\pi\delta/\lambda_0} + [\dots] \quad (1.8)$$

d’où

$$E_r = E_0 r_{ac} + E_0 (1 - r_{ac})(1 - r_{ca}) \sum_{n=1}^{+\infty} r_{cs}^n r_{ca}^{n-1} e^{2ni\pi\delta/\lambda_0} \quad (1.9)$$

$$= E_0 r_{ac} + E_0 \frac{(1 - r_{ac})(1 - r_{ca})}{r_{ca}} \sum_{n=1}^{+\infty} r_{cs}^n r_{ca}^n e^{2ni\pi\delta/\lambda_0} \quad (1.10)$$

Comme  $r_{ca} = -r_{ac}$ , on peut écrire :

$$\frac{E_r}{E_0} = \frac{1}{r_{ac}} - \frac{(1 - r_{ac}^2)}{r_{ac}} \sum_{n=0}^{+\infty} r_{cs}^n r_{ca}^n e^{2ni\pi\delta/\lambda_0} \quad (1.11)$$

$$= \frac{1}{r_{ac}} - \left( \frac{1 - r_{ac}^2}{r_{ac}} \right) \left( \frac{1 - (r_{cs} r_{ca} e^{2i\pi\delta/\lambda_0})^{n+1}}{1 - r_{cs} r_{ca} e^{2i\pi\delta/\lambda_0}} \right) \quad (1.12)$$

Lorsque  $n \rightarrow +\infty$

on a :

$$\frac{E_r}{E_0} = \frac{1}{r_{ac}} - \left( \frac{1 - r_{ac}^2}{r_{ac}} \right) \left( \frac{1}{1 - r_{cs} r_{ca} e^{2i\pi\delta/\lambda_0}} \right) \quad (1.13)$$

Pour des interférences destructives, on a  $E_r = 0$  et en respectant les conditions vues en équations 1.6 et 1.7, on a  $e^{2i\pi\delta/\lambda_0} = -1$

donc

$$\frac{1}{r_{ac}} = \frac{(1 - r_{ac}^2)}{r_{ac}} \frac{1}{1 - r_{cs} r_{ac}} \quad (1.14)$$

d'où

$$1 - r_{ac}^2 = 1 - r_{cs} r_{ac} \quad (1.15)$$

ce qui donne :

$$r_{ac} = r_{cs} \quad (1.16)$$

En reprenant 1.5, on obtient :

$$\frac{n_a - n_c}{n_a + n_c} = \frac{n_c - n_s}{n_c + n_s} \quad (1.17)$$

La condition sur l'indice optique de la couche antireflet est donc :

$$n_c = \sqrt{n_s n_a} \quad (1.18)$$

Lors du dépôt de la solution SILCOL sur un substrat de silice, les nanoparticules de silice se répartissent de manière aléatoire, ce qui permet d'obtenir une porosité d'environ 55% [29, 55, 56]. Grâce aux bonnes propriétés transparentes de la silice dans la gamme de fréquences qui nous intéressent [57, 58], de leur bonne tenue au flux laser [59–62] et aux faibles indices des dépôts de SILCOL, les traitements antireflets en monocouche à base de silice sont déjà utilisés dans le projet du LMJ. En fait, l'indice optique est lié au taux de porosité des dépôts de SILCOL par l'équation suivante [63] :

$$n_c^2 = n_{SiO_2}^2(1 - P) + n_0^2P \quad (1.19)$$

avec  $n_c$  l'indice optique de la couche antireflet,  $n_{SiO_2}$  l'indice optique de la silice massive et  $P$  la fraction volumique en pourcentage des inclusions remplies d'air. Donc, avec 55% de porosité, l'indice optique de la couche antireflet est de  $n_c = 1.22$ . Sur substrat de silice avec  $n_s = 1.45$ , la condition 1.18 est respectée. Il suffit alors de contrôler l'épaisseur du revêtement via les différentes techniques de dépôt pour définir la longueur d'onde  $\lambda_0$  pour laquelle le maximum de transmission est atteint selon l'équation 1.7.

## 1.6 Post-traitement : durcissement ammoniac

Lors du dépôt par l'une des 3 trois techniques que nous avons vues précédemment, les nanoparticules de silice se répartissent de manière aléatoire sur le substrat [29, 55, 56]. Les interactions entre les nanoparticules et entre nanoparticules et le substrat sont de type Van der Waals donc très faibles, voir figure 1.23.

### 1.6.1 Fragilité des couches minces

Les couches antireflets réalisées par sol-gel sont peu adhérentes donc facilement effaçables. En effet, ces revêtements sont irréversiblement endommagés lorsqu'ils sont physiquement touchés ou essuyés. Cette faible adhésion de la couche mince peut se présenter comme un avantage car elle permet, si le revêtement s'endommage, un retrait facile et rapide de la couche sans passer par une étape de repolissage des composants optiques fastidieuse et onéreuse. Cependant, la fragilité du traitement antireflet rend toute étape de manutention des composants optiques du LMJ risquée pour le revêtement antireflet.

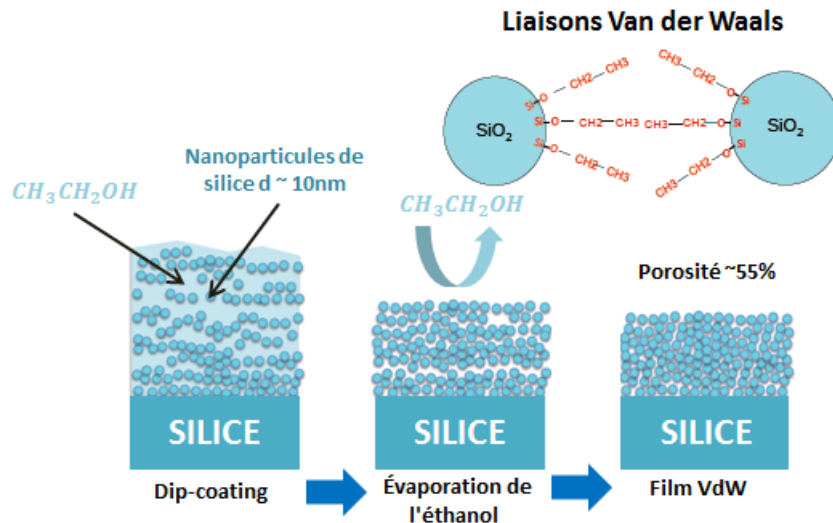


FIGURE 1.23 – Formation des couches minces antireflets.

Pour augmenter l'adhésion au substrat et la résistance à l'abrasion, les travaux de Thomas [64] ont montré qu'il était possible d'incorporer un liant siloxane dans le sol de colloïdes de silice. Thomas a alors réalisé des mélanges sol/liant en variant le pourcentage de liants siloxanes dans la solution finale. Dans cette étude, il a été montré qu'en plus d'augmenter significativement la résistance à l'abrasion, l'augmentation du taux de liants dans la solution augmentait l'indice optique de la couche mince déposée et ainsi diminuait le taux de porosité.

Musket *et al* [65] ont également rapporté que l'adhérence de revêtements de silice poreuse antireflet sur des substrats de type verre pourrait être améliorée par irradiation par des ions d'hélium énergétiques.

Des techniques multicouches réalisées par P. Belleville et H. G. Floch [66], par le biais des dépôts nommés Flucosil présentés en figure 1.24 ont montré une grande augmentation de la résistance à l'abrasion et une meilleure tenue au flux laser par rapport à un substrat de silice.

Wu *et al* [67] ont, quant à eux, réalisé le mélange de sols catalysés par méthodes basiques et acides en deux étapes. Ils ont déposé ce mélange en couche mince et ont procédé à un post-traitement qui consiste à mettre l'échantillon dans une atmosphère saturée en eau et en ammoniac tout en chauffant à 400°C. De ce fait, ils ont remarqué que la couche mince était remarquablement renforcée grâce à la formation de liaisons Si-O-Si favorisées par l'atmosphère basique comme vu en figure 1.13.

Le CEA a, quant à lui, opté pour l'utilisation d'une solution colloïdale de silice décrite



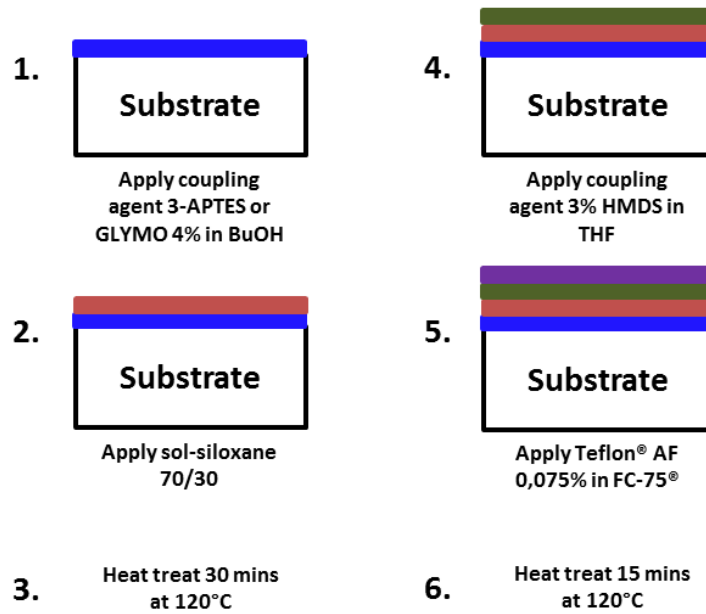


FIGURE 1.24 – Préparation du revêtement FlucoSil en multi-étapes [66].

par Stober qui, après dépôt en couche mince, subit un post-traitement dans une atmosphère saturée en eau et en ammoniac à température ambiante [24,68], voir en figure 1.25.

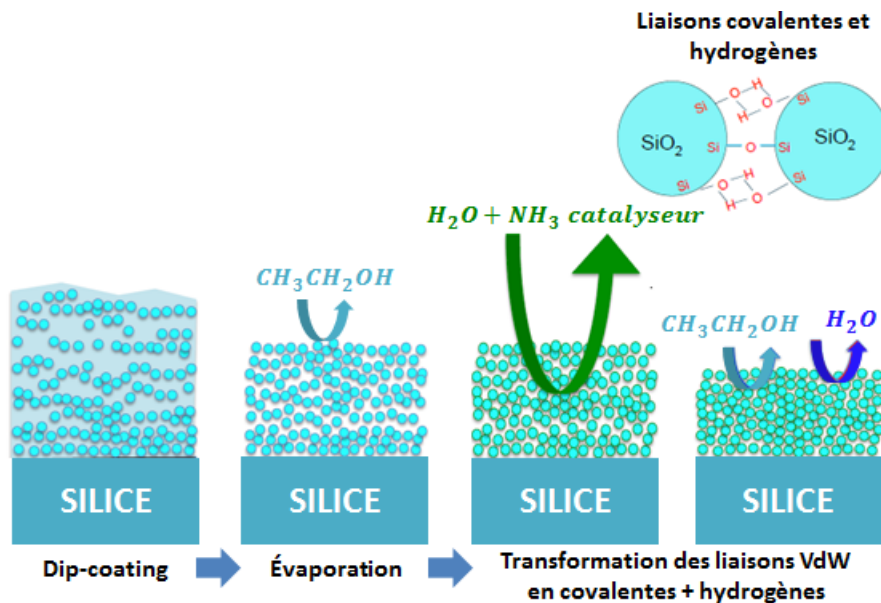


FIGURE 1.25 – Principe du durcissement ammoniac.

Après dépôt en couche mince, l'éthanol situé dans les pores du films subit une évaporation laissant place à de l'air. Les liaisons sont alors initialement de type Van der

Waals (VdW). L'atmosphère saturée en eau et en ammoniac permet de renforcer le film antireflet en créant des liaisons de types covalentes et hydrogènes (CV-H). En effet, les liaisons pendantes de surface éthoxy ( $CH_3CH_2OH$ ) des nanoparticules subissent une substitution nucléophile (équation 3) avec l'eau pour former des groupements hydroxyles -OH. Par réaction de condensation, des ponts siloxane peuvent se créer entre les nanoparticules et avec le substrat au cours du post-traitement, et ainsi augmenter la résistance à l'abrasion [24, 69, 70], voir schéma d'un nanocontact sur la figure 1.25. Cette technique permet également d'éviter un traitement thermique et donc augmenter la tenue mécanique de film sol-gel sur substrat souple en polymère sans le dégrader [71]. Nous verrons au chapitre 3 une étude plus approfondie des ces transformations physico-chimiques des nanocontacts par spectroscopie infrarouge.

### 1.6.2 Intérêt du durcissement ammoniac sur le seuil d'endommagement laser en réduisant la contamination

En plus de son effet anti-abrasif, ce post-procédé joue un rôle protecteur à la contamination organique. En effet, les travaux de Thomas [29] ont montré que plusieurs substrats revêtus d'une couche antireflet dans un dessiccateur chauffé à 110°C avec plusieurs types de polluants auquel un composant optique serait susceptible d'être exposé comme le dioctylphthalate (plastifiant) ou des huiles de moteur de pompe à vide, subissaient une contamination importante dégradant leurs propriétés optiques. Ces pollutions étaient chauffées pour augmenter leur pression de vapeur saturante et ainsi accélérer le processus de contamination. Il s'avère, via cette étude, que les films antireflets les moins impactés par cette pollution sont ceux ayant subi un traitement ammoniac. Des études semblables ont été menées sur la contamination des couches antireflets par des vapeurs d'huile de moteur de pompe à vide [72], des huiles de polysiloxane (DMS) [56] et des hydrocarbures (squalane et DOP) [73]. Il est montré dans ces études que le durcissement ammoniac couplé à un traitement aux vapeurs de hexaméthylidisilazane (HMDS) permettant le remplacement des groupements pendants hydroxy ( $-OH$ ) en groupements triméthylsiloxy ( $-O(CH_3)_3$ ), impacte très légèrement les propriétés optiques du revêtement antireflet, voir en figure 1.26.

Cette contamination organique des couches minces peut mener à des dommages précoces des composants optiques sous flux laser en-dessous de leur seuil d'endommagement (LIDT – Laser-induced damage threshold) [74]. Pour des lasers à haute

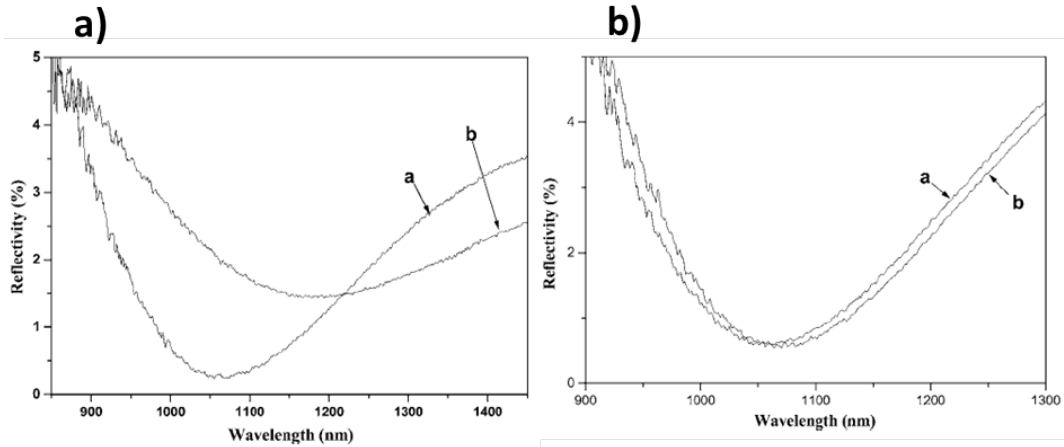


FIGURE 1.26 – **a)** Spectre de réflexion spéculaire d'un revêtement antireflet en silice avant **a)** et après **b)** contamination par des vapeurs d'huile, **b)** spectre de réflexion spéculaire d'un revêtement antireflet en silice avec traitement ammoniac + HMDS avant **a)** et après **b)** contamination par des vapeurs d'huile [72].

énergie comme le LMJ ou le NIF (National Ignition Facility) [75] avec des impulsions de quelques nanosecondes, les effets d'endommagement sont principalement liés à des défauts à la surface ou dans le volume des composants. Les équipes de Pareek *et al* [72] et de Li et Shen [56] ont montré qu'une couche antireflet ayant subi un post-traitement aux vapeurs ammoniac/HMDS présentait un meilleur LIDT après exposition à des vapeurs de contaminants organiques. Ce post-procédé permet d'augmenter l'hydrophobie des couches minces et de ce fait, réduire la physisorption des contaminants organiques absorbant dans l'UV pouvant provoquer une rupture thermo-mécanique [76].

De plus, la morphologie des dépôts de polluant organique peut aussi être responsable d'endommagement laser. En effet, K. Bien-Aimé *et al* et A. Pereira *et al* ont rapporté dans leurs travaux [77–79] que la contamination organique faiblement absorbante à  $\lambda = 351nm$  provoquait également un LIDT plus faible que le composant nu. Ceci est expliqué par les propriétés électrostrictives de ces contaminants générant des micro-lentilles pouvant endommager les composants optiques par focalisation.

## 1.7 Faïençage des couches minces

Nous avons vu que les couches antireflets réalisées à base de solution sol-gel offrent de nombreux avantages, notamment grâce aux moyens de déposition reproductibles,

à faibles coûts et faciles à mettre en place. Cependant, lors du dépôt, les couches antireflets peuvent présenter des micro-craquelures de l'ordre de 100-200 nm [80,81] que nous appellerons dorénavant « faïençage ». En effet, les études de Suratwala *et al* [1] ont montré que le taux d'humidité lors du dépôt jouait un rôle sur le faïençage de la couche mince, voir la figure 1.27.

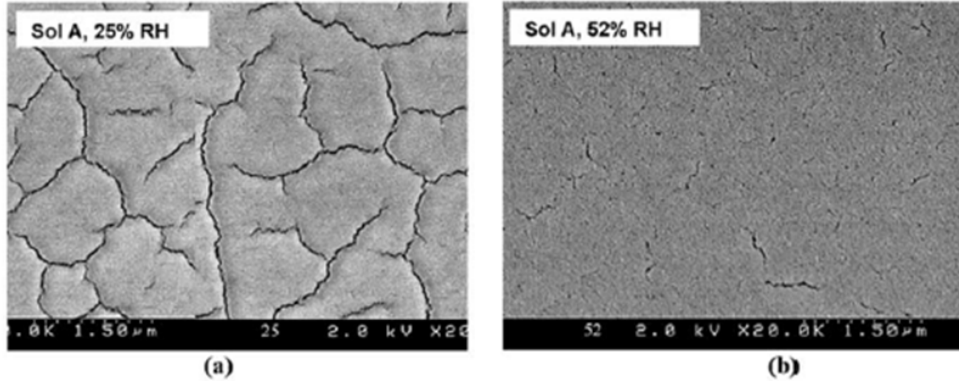


FIGURE 1.27 – Image en microscopie électronique à balayage pour une couche mince de SILCOL ( $\approx 20nm$ ) déposée par spin-coating à 25% en **a**) d'humidité et à 52% d'humidité en **b**) [80].

Ils ont remarqué qu'à faible taux d'humidité, les dépôts de SILCOL étaient moins épais et présentaient du faïençage alors qu'à haut taux d'humidité les couches n'en présentaient pas. Leurs couches minces de SILCOL étaient composées de solutions monodisperses de nanoparticules de silice d'environ 20 nm de diamètre dans le solvant éthanol présentant des fissures de quelques angströms (1-10 Å), voir en figure 1.28.

Pendant la phase de dépôt, le film atteint un point d'équilibre où la masse de silice déposée est fixe. Puis, pendant l'étape de séchage, l'éthanol va s'évaporer plus vite que l'eau à cause de sa pression de vapeur à l'équilibre plus grande, ce qui explique que la majorité des pores sont remplis d'eau ( $P_{vap}(NH_3) = 480 \text{ mbar}$  et  $P_{vap}(H_2O) = 23.4 \text{ mbar}$  à 20 °C). Et lorsque l'eau s'évapore des pores, ceci provoque une pression capillaire ( $P_c$ ) donnée par :

$$P_c = \frac{2\gamma \cos(\theta)}{d_m} \quad (1.20)$$

Avec  $\gamma$ , la tension superficielle de l'eau ( $72 \times 10^{-3} \text{ N.m}^{-1}$ ),  $\theta$ , l'angle de contact entre l'eau et la surface de la nanoparticule et  $d_m$ , le diamètre moyen des pores.

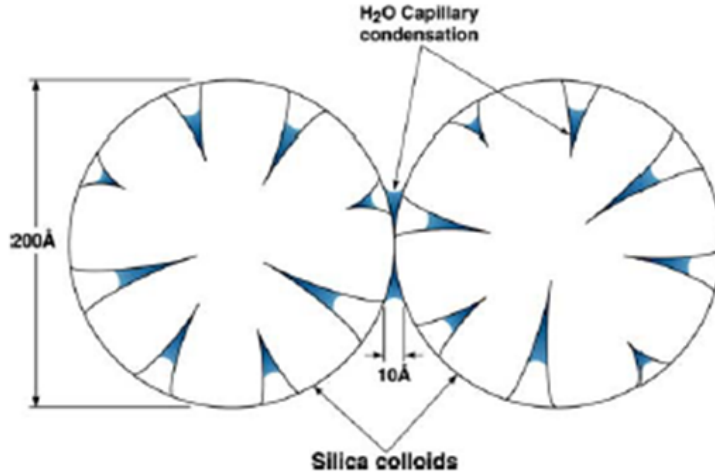


FIGURE 1.28 – Représentation schématique de colloïdes de silice présentant des fissures de quelques Å [80].

L’humidité environnante joue alors un rôle majeur dans l’apparition du faïençage car elle permet, au-dessus d’un certain taux, de retenir l’eau en phase liquide dans les pores nanométriques par « condensation capillaire » [82]. C’est un mécanisme qui permet de condenser un liquide dans un matériau poreux à une pression inférieure à la pression de vapeur saturante du gaz.

Cette condition d’équilibre est décrite par l’équation de Kelvin [83] :

$$R_H = \frac{P}{P_0} = \exp\left(\frac{-2\gamma V_{H_2O} \times \cos(\theta)}{d_m RT}\right) \quad (1.21)$$

Avec  $R_H$ , l’humidité relative,  $P$  la pression de vapeur saturante de l’eau à la température  $T$  et  $V_{H_2O}$  le volume molaire de l’eau ( $18 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ). La figure 1.29 représente l’humidité en fonction du diamètre moyen des pores pour laquelle il se produit le mécanisme de condensation capillaire pour  $\theta = 20^\circ$ , à  $T = 25^\circ\text{C}$ .

Le point rouge en figure 1.29 représente l’humidité (35-40%) nécessaire à la condensation capillaire de pores de 1 nm de diamètre. Au-dessus de ce taux d’humidité, les pores du film mince sont imprégnés d’eau en phase liquide. Avec le temps, la réaction de condensation de la silice se produit et le film se renforce mécaniquement. Lorsque le séchage se produit, la couche consolidée permet aux pores remplis d’air de ne pas s’écrouler. Cependant en-dessous de ce taux d’humidité, l’eau condensée après évaporation quitte les pores de la couche mince et la pression capillaire engendrée par cette évaporation fait s’écrouler les nanoparticules de silice, provoquant un retrait la couche mince

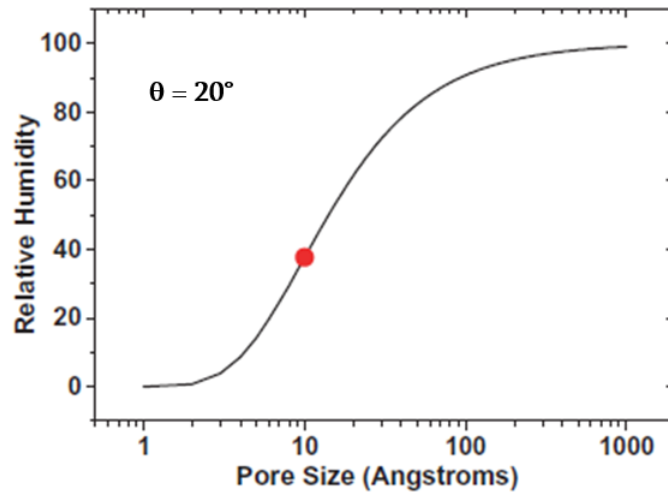


FIGURE 1.29 – Taux d’humidité en fonction du diamètre moyen des pores pour laquelle il se produit le mécanisme de condensation capillaire [80].

en épaisseur, une augmentation d’indice optique et une apparition de faïençage, voir la figure 1.30.

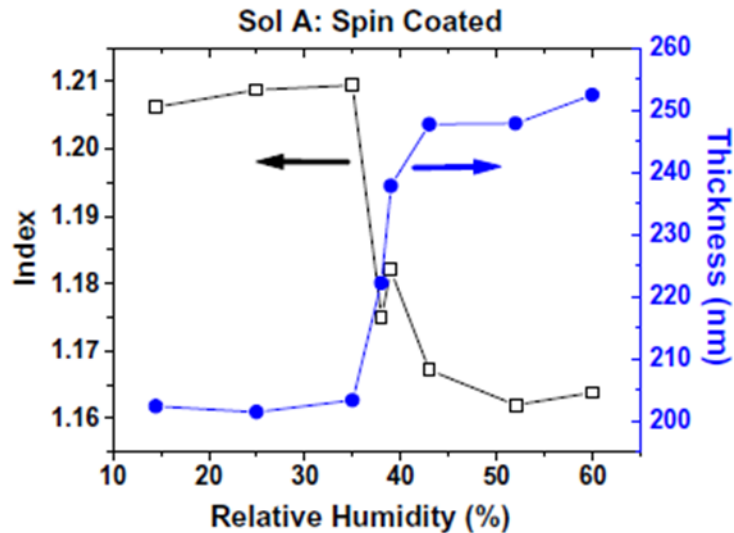


FIGURE 1.30 – Indice optique et épaisseur physique d’une couche mince antireflet réalisée avec les mêmes paramètres de dépôt en fonction du taux d’humidité [80].

De plus, nous avons remarqué dans nos travaux [81] que l’épaisseur de la couche mince et le durcissement ammoniac contribuaient très largement à l’augmentation du taux de faïençage. Nous reviendrons sur ces résultats dans la suite de ce manuscrit de thèse.

## 1.8 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons vu l'intérêt du CEA/DAM de garantir la réalisation et la fabrication de bons composants optiques dans le cadre du projet Laser MégaJoule, l'un des piliers de la validation expérimentale du programme Simulation. Tous les composants optiques de cette installation fonctionnant en transmission sont revêtus d'une couche antireflet réalisée par procédé sol-gel dont nous avons donné la description et les méthodes de déposition.

L'intérêt de cette étude se porte sur les couches antireflets des lentilles et hublots du LMJ. Et notamment, nous nous sommes penchés plus spécifiquement sur le durcissement ammoniac que subissent ces composants pour renforcer le revêtement antireflet. Cette procédure de durcissement est déjà industrialisée et demande de manière nominale 17h d'exposition aux vapeurs d'eau et d'ammoniac.

La problématique à résoudre lors de ce travail est alors de diminuer ce temps de post-traitement en utilisant et en développant des moyens de caractérisation afin de minimiser les coûts d'une telle procédure pour le CEA. Pour cela, il faut comprendre les mécanismes réactionnels microscopiques qui influent sur les propriétés de films (optiques, mécaniques...). D'autre part, ces optiques ont pour but de transporter l'énergie d'un tir laser à pleine puissance. Afin d'éviter au maximum les endommagements laser liés aux absorptions des défauts surfaciques, point faible des couches minces, nous avons étudié un moyen de réduire au mieux l'apparition du faïçage.

Le prochain chapitre présentera les méthodes de caractérisation utilisées au cours de cette thèse.

## 1.9 Bibliographie

- [1] <http://www-lmj.cea.fr/>
- [2] M. L. André, "The French megajoule laser project (LMJ)", *Fusion Engineering and Design*, 44, 43-49 (1999).
- [3] J. Lindl, "Development of the indirect-drive approach to inertial confinement fusion and the target physics basis for ignition and gain", *American Institute of Physics*, 2, 3933 (1995).
- [4] S. H. Glenzer, B. J. MacGowan, P. Michel, N. B. Meezan, L. J. Suter, S. N. Dixit, J. L. Kline, G. A. Kyrala and D. K. Bradley, "Symmetric Inertial Confinement Fusion Implosions at Ultra-High Laser Energies", *American Institute of Physics*, 2, 3933 (1995).
- [5] J.-L. Miquel, E. Volant, "Overview of the Laser Megajoule First Experiments", *Proc. IAEA IFE1/1* (2016).
- [6] G. H. Miller, E. I. Moses and C. R. Wuest, "The National Ignition Facility : enabling fusion ignition for the 21<sup>st</sup> century", *Nucl. Fusion*, 44, S228-238 (2004).
- [7] O. A. Hurricane, and ICF Program, "Overview of Progress and Future Prospects in Indirect drive implosions on the National Ignition Facility", *J. Phys. Conf. Ser.* 717, 012005 (2016).
- [8] Thèse de Nicolas Marchet, "Synthèse et stabilisation de suspensions colloïdales d'oxydes en milieu organique : application à la préparation de matériaux hybrides organiques-inorganiques pour des revêtements à très haute tenue au flux laser", Ecole doctorale SST, thèse dirigée par P. Prené (2008).
- [9] J. Gardelle and E. Pasini, "A simple operation of a plasma-electrode pockel's cell for the laser megajoules", *Journal of Applied Physics* 91, 2631 (2002).



- [10] Z. Xiaojun, G. Wenqiong, Z. Xiongjun, S. Zhan and W. Dengsheng, "One-dimensional model of a plasma-electrode optical switch driven by one-pulse process", 14, 7, 2880-2887 (2006).
- [11] C. Sauteret, "La conversion de fréquence", Rapport CEA-R-5383 (1987).
- [12] S. Mainguy, J-P. Airiau, T. Bart, V. Beau, E. Bordenave *etal*, « Update of Laser Mégajoule large optics wavefront performance requirements », Proc. SPIE 8602, High Power Lasers for Fusion Research II, 86020G (2013).
- [13] Habilitation à diriger des recherches de Jérôme Néauport, "Procédés de fabrication optiques pour composants lasers de puissance", Ecole doctorale de Sciences physiques et de l'ingénieur (2010).
- [14] C. Grosset-Grange, J-N. Barnier, C. Chappuis and H. Cortey, "Design principle and first results obtained on the LMJ deformable mirror prototypee," Proc. SPIE 6584, Adaptive Optics for Laser Systems and Other Applications, 658403 (2007).
- [15] J. Ebrardt, JM. Chapput, "LMJ project status", The fifth International Conference on Inertial Fusion Sciences and Applications (IFSA2007), Journal of Physics IV : Conference Series 112, 032005 (2008).
- [16] A. Fornier, C. Cordillot, D. Bernardino, Odile Lam, Andre Roussel, B. Pinot, B. Geenen, H. Leplan and W. Alexandre, "Characterization of HR coatings for the megajoule laser transport mirrors," Proc. SPIE 2966, Laser-Induced Damage in Optical Materials : (1996).
- [17] B. Pinot, H. Leplan, F. Houbre, E. Lavastre, J-C. Poncetta and G. Chabassier, "Laser megajoule 1.06 $\mu$  mirror production with very high laser damage threshold," Proc. SPIE 4679, Laser-Induced Damage in Optical Materials : (2001).
- [18] B.C. Dave, B. Dunn, J. S. Valentine, J. I. Zink, "Sol-gel encapsulation methods for biosensors", Anal. Chem., 66, 22, 1120A–1127A (1994).
- [19] Ellerby, Lisa M ; Nishida, Clinton R ; et al. "Encapsulation of Proteins in Transparent Porous Silicate Glasses Prepared by the Sol-Gel Method", Science 255, 5048 : 1113 (1992).
- [20] Y. Wei, J. Xu, Q. Feng, H. Dong, M. Lin, "Encapsulation of enzymes in mesoporous host materials via the nonsurfactant-templated sol-gel process", Materials Letters, 44, 1, 6–11 (2000).

- [21] S. A. Yamanaka, F. Nishida, L. M. Ellerby, C. R. Nishida, B. Dunn, J. S. Valentine, J. I. Zink, "Enzymatic activity of glucose oxidase encapsulated in transparent glass by the sol-gel method", *Chem. Mater.*, 4, 3, 495–497 (1992).
- [22] B. G. Trewyn, I. I. Slowing, S. Giri, H.-T. Chen, V. S.-Y. Lin, "Synthesis and Functionalization of a Mesoporous Silica Nanoparticle Based on the Sol–Gel Process and Applications in Controlled Release", *Acc. Chem. Res.*, 40, 9, 846–853 (2007).
- [23] C. J. Brinker, R. Sehgal, S. L. Hietala, R. Deshpande, D. M. Smith, D. Loy, C. S. Ashley, "Sol-gel strategies for controlled porosity inorganic materials", *Journal of Membrane Science*, 94, 1, 85–102 (1994).
- [24] P. F. Belleville, H. G. Floch, "Ammonia hardening of porous silica antireflective coatings", *Proc. SPIE 2288, Sol-Gel Optics III*, 25 (1994).
- [25] C. J. Brinker, M. S. Harrington, "Sol-gel derived antireflective coatings for silicon", *Solar Energy Materials*, 5, 2, 159–172 (1981).
- [26] Thèse de Florence Benoit, "Développement de cristaux photoniques par voie sol-gel pour des applications laser de puissance", Ecole doctorale EMSTU, thèse dirigée par P. Belleville (2015).
- [27] Thèse de François Compoin, "Développement de revêtements optiques hybrides organiques-inorganiques pour limiter l'endommagement laser", Ecole doctorale EMSTU, thèse dirigée par P. Belleville (2015).
- [28] Thèse de Xavier Dieudonné, "Étude d'empilements multicouches colloïdaux préparés par voie sol-gel : Propriétés optiques et mécaniques", Ecole doctorale SST, thèse dirigée par P. Belleville (2011).
- [29] I. M. Thomas, A. K. Burnham, J. R. Ertel, and S. C. Frieders, "Method for Reducing the Effect of Environmental Contamination of Solgel Optical Coatings", *Third International Conference on Solid State Lasers for Application to Inertial Confinement*, SPIE Vol. 3492 (1999).
- [30] C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-Gel Science, "The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, (1990).
- [31] C. J. Brinker, "Hydrolysis and condensation of silicates : Effects on structure", *Non-Cryst. Solids.*, Vol. 100, pp. 31–50 (1988).
- [32] P. W. Voorhees, "The theory of Ostwald ripening", *Journal of Statistical Physics*, 38, 1, 231–252 (1985).

- [33] W. Stöber, A. Fink, "Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range ", *Journal of Colloid and Interface Science*, 26, 1, 62-69 (1968).
- [34] A. Van Blaaderen, J. Van Geest, A. Vrij, "Monodisperse colloidal silica spheres from tetraalkoxysilanes : Particle formation and growth mechanism", *Journal of Colloid and Interface Science*, 154, 2, 481-501 (1992).
- [35] C.G. Tan, B.D. Bowen, N. Epstein, "Production of monodisperse colloidal silica spheres : Effect of temperature", *Journal of Colloid and Interface Science*, 118, 1, 290-293 (1987).
- [36] R. Lindberg, G. Sundholm, B. Pettersen, J. Sjöblom, S. E. Friberg, "Multivariate analysis of the size dependence of monodisperse silica particles prepared according to the sol-gel technique", *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 123–124, 549-560 (1997).
- [37] P. Prené, J.-J. Priotton, L. Beaurain, P. Belleville, "Preparation of a Sol-Gel Broad-band Antireflective and Scratch-Resistant Coating for Amplifier Blastshields of the French Laser LIL", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 19, 1, 533–537 (2000).
- [38] D. Meyerhofer, "Characteristic of resist films produced by spinning", *Journal of Applied Physics*, 49, 3993 (1978).
- [39] L. E. Scriven, "Physics and applications of dip coating and spin coating", *MRS proceedings*, 121 (1988).
- [40] P. Belleville, C. Bonnin, J.-J. Priotton, "Room-Temperature Mirror Preparation Using Sol-Gel Chemistry and Laminar-Flow Coating Technique", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 19, 1, 223–226 (2000).
- [41] M. Sato, I. Fujii, U.S. Patent No. 4,113,492. Washington, DC : U.S. Patent and Trademark Office (1978).
- [42] H. Kozuka, M. Hirano, "Radiative Striations and Surface Roughness of Alkoxide-Derived Spin Coating Films", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 19, 1, 501–504 (2000).
- [43] L. D. Landau, B. G. Levich, "Dragging of a Liquid by a Moving Plate", *Acta Physicochim. URSS* 17, 41 (1942).
- [44] P. Belleville, H. G. Floch, "A New Room-Temperature Deposition Technique for Optical Coatings", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 3, 23-29 (1994).

- [45] T. Murata, H. Ishizawa and A. Tanaka, "High-performance antireflective coatings with a porous nanoparticle layer for visible wavelengths", *App. Opt.*, 50, 9, C403-C407 (2011).
- [46] D. Chen, "Anti-reflection (AR) coatings made by sol-gel processes : A review", *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 68, 313-336 (2001).
- [47] Thèse de François Guillemot, "Couches poreuses de silice structurées par des latex : structure, propriétés mécaniques et applications optiques", Ecole Polytechnique X, thèse co-dirigée par T. Gacoin et E. Barthel (2010).
- [48] M. F. Ouellette, R. V. Lang, K. L. Yan, R. W. Bertram, R. S. Owles and D. Vincent, « Experimental studies of inhomogeneous coatings for optical applications », *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films*, 9, 1188 (1991).
- [49] J. A. Dobrowolski, D. Poitras, P. Ma, H. Vakil and M. Acree, "Toward perfect antireflection coatings : numerical investigation", *App. Opt.*, 41, 16 (2002).
- [50] Thèse de Mickael Boudot, "Elaboration et caractérisation d'un vernis antireflet sol-gel innovant pour application dans les systèmes d'écrans embarqués en aéronautique", Ecole Chimie-Physique, thèse dirigée par D. Grosso (2014).
- [51] J.-Q. Xi, M. F. Schubert, J. K. Kim, E. F. Schubert, M. Chen, S.-Y. Lin, W. Liu and J. A. Smart, "Optical thin-film materials with low refractive index for broadband elimination of Fresnel reflection", *Nature Photonics*, 1, 176–179 (2007).
- [52] W. H. Southwell, "Gradient-index antireflection coatings", *Opt. Lett.*, 8, 584-586 (1983).
- [53] W. H. Southwell, "Pyramid-array surface-relief structures producing antireflection index matching on optical surfaces", *J. Opt. Soc. Am. A*, 8, 549-553 (1991).
- [54] C. E. Valdivia, E. Desfonds, D. Masson, S. Fafard, A. Carlson, J. Cook, T. J. Hall and K. Hinzer, "Optimization of antireflection coating design for multijunction solar cells and concentrator systems", *Proc. SPIE 7099, Photonics North 2008*, 709915 (2008).
- [55] X. Li, M. Gross, B. Oreb and J. Chen, "Increased Laser-Damage Resistance of Sol-Gel Silica Coating by Structure Modification", *J. Phys. Chem. C*, 166, 18367-18371 (2012).
- [56] X. Li and J. Chen, "The stability of sol-gel silica coatings in vacuum with organic contaminants", *J. Sol-Gel. Sci. Technol.*, 59, 539–545 (2011).

- [57] H. Hosono, M. Mizuguchi, H. Kawazoe and T. Ogawa, "Effects of fluorine dimer excimer laser radiation on the optical transmission and defect formation of various types of synthetic SiO<sub>2</sub> glasses", *Appl. Phys. Lett.*, 74, 2755 (1999).
- [58] R. Kitamura, L. Pilon and M. Jonasz, "Optical constants of silica glass from extreme ultraviolet to far infrared at near room temperature", *Appl. Opt.*, 46, 33, 8118-8133 (2007).
- [59] M. A. Stevens-Kalceff, A. Stesman, and J. Wong, "Defects induced in fused silica by high fluence ultraviolet laser pulses at 355 nm", *Appl. Phys. Lett.* 80, 758 (2002).
- [60] J. Neauport, L. Lamaignere, H. Bercegol, F. Pilon and J.-C. Birolleau, "Polishing-induced contamination of fused silica optics and laser induced damage density at 351 nm", *Opt. Express*, 13, 25, 10163-10171 (2005).
- [61] R. A. Negres, M. A. Norton, D. A. Cross and C. W. Carr, "Growth behavior of laser-induced damage on fused silica optics under UV, ns laser irradiation", *Opt. Express*, 18, 19, 19966-19976 (2010).
- [62] H. Bercegol, L. Lamaignere, B. Le Garrec, M. Loiseau and P. Volto, "Self-focusing and rear surface damage in a fused silica window at 1064 nm and 355 nm", *Laser-Induced Damage in Optical Materials*, Proc. SPIE 4932 (2002).
- [63] B.E. Yoldas, "Investigations of porous oxides as an antireflective coating for glass surfaces", *Appl. Opt.* 19, 1425 (1980).
- [64] I. M. Thomas, "Method for the preparation of porous silica antireflection coatings varying in refractive index from 1.22 to 1.44", *Appl. Opt.*, 31, 6145 (1992).
- [65] R. G. Musket, L M. Thomas, and J. G. Wilder, "Enhanced adhesion at oxide/oxide interfaces by ion beam stitching", *Appl. Phys.lett.* 52, 5 (1988).
- [66] H.G. Floch and P.F. Belleville, "A Scratch-Resistant Single-Layer Antireflective Coating by a Low Temperature Sol-Gel Route", *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 1 :293-304 (1994).
- [67] G. Wu, J. Wang, J. Shen, T. Yang, Q. Zhang, B. Zhou, Z. Deng, Fan Bin, D. Zhou and F. Zhang, "Properties of sol-gel derived scratch-resistant nano-porous silica films by a mixed atmosphere treatment", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 275, 3, 169-174 (2000).
- [68] H. G. Floch and P. F. Belleville, "Procédé de fabrication de couches minces présentant des propriétés optiques", French Patent 92-08524 (1992), assigned to CEA.

- [69] Y. J. Guo, X. T. Zu, X. D. Jiang, X. D. Yuan, S. Z. Xu, H. B. Lv and B. Y. Wang, "Effect of ammonia treatment on laser-induced damage of nano-porous silica film", *Optik* 120, 437–441 (2009).
- [70] Z. Gu, P. Liang, X. Liu, W. Zhang and Y. Le, "Characteristics of Sol-Gel SnO<sub>2</sub> Films Treated by Ammonia", *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 18, 159–166 (2000).
- [71] M. Boudot, V. Gaud, M. Louarn, M. Selmane, and D. Grosso, "Sol-Gel Based Hydrophobic Antireflective Coatings on Organic Substrates : A Detailed Investigation of Ammonia Vapor Treatment", *Chem. Mater.*, 26, 1822-1833 (2014).
- [72] R. Pareek, M. N. Kumbhare, C. Mukherjee, A. S. Joshi and P. D. Gupta, "Effect of oil vapor contamination on the performance of porous silica sol-gel antireflection-coated optics in vacuum spatial filters of high-power neodymium glass laser", *Optical Engineering* 47, 2, 023801 (2008).
- [73] D. S. Hobbs, B. D. MacLeod, E. Sabatino, J. A. Britten and C. J. Stolz, "Contamination resistant antireflection nano-textures infused silica for laser optics," *Proc. SPIE 8885, Laser-Induced Damage in Optical Materials*, 88850J (2013).
- [74] A. L. Rigatti, D. J. Smith, "Status of optics on the OMEGA laser after 18 months of operation," *Proc. SPIE 2966, Laser-Induced Damage in Optical Materials* : (1996).
- [75] J. D. Lindl, P. Amendt, R. L. Berger, S. G. Glendinning, S. H. Glenzer, S. W. Haan, R. L. Kauffman, O. L. Landen and L. J. Suter, "The physics basis for ignition using indirect-drive targets on the National Ignition Facility", *Physics of Plasmas* 11, 339 (2004).
- [76] L. Bruel, "Environmental effects on optical component aging," *Proc. SPIE 4932, Laser-Induced Damage in Optical Materials : 2002 and 7th International Workshop on Laser Beam and Optics Characterization* (2003).
- [77] K. Bien-Aimé, C. Belin, L. Gallais, P. Grua, E. Fargin, J. Néauport, I. Tovenapecault, « Impact of storage induced outgassing organic contamination on laser induced damage of silica optics at 351 nm”, *Opt. Express*, 17, 21 (2009).
- [78] K. Bien-Aimé, J. Néauport, I. Tovenapecault, E. Fargin, C. Labrugère, C. Belin and M. Couzi, "Laser induced damage of fused silica polished optics due to a droplet forming organic contaminant", *App. Opt.*, 48, 12 (2009).

- [79] A. Pereira, J.-G. Coutard, S. Becker, I. Tovená, P. Bouchut, G. Ravel, "Impact of organic contamination on 1064-nm laser-induced damage threshold of dielectric mirrors," Proc. SPIE 6403, Laser-Induced Damage in Optical Materials : (2006).
- [80] T. Suratwala, M.L. Hanna and P. Whitman, "Effect of humidity during the coating of Stöber silica sols", Journal of Non-Crystalline Solids, 349, 368–376 (2004).
- [81] J. Avice, C. Boscher, P. Voarino, G. Brotons, and H. Piombini, "Quantitative estimation of crazing in sol-gel layers by automated optical microscopy analysis.," Opt. Express 25, 28851-28869 (2017).
- [82] L. D. Gelb, K. E. Gubbins, R. Radhakrishnan and M. Sliwiska-Bartkowiak, "Phase separation in confined systems", Rep. Prog. Phys. 62, 1573 (1999).
- [83] L. R. Fisher and J. N. Israelachvili, "Direct experimental verification of the Kelvin equation for capillary condensation", Nature, 277, 548–549 (1979).

# Chapitre 2

## Matériels et Méthodes

### 2.1 Introduction

Dans l'étude des couches minces antireflets, l'épaisseur et l'indice de réfraction sont des éléments essentiels à la compréhension de leurs propriétés optiques. La technique la plus utilisée pour mesurer ces paramètres reste la spectroscopie UV/Visible. C'est pourquoi, dans un premier temps, nous allons revenir sur le principe de la mesure ainsi que sur l'algorithme que nous avons mis en œuvre pour remonter aux informations utiles.

Le travail de cette thèse consiste à suivre l'évolution des interactions entre colloïdes d'une couche mince pendant un procédé de renforcement mécanique. Pour cela, il est nécessaire de présenter les moyens de caractérisation mis en place pour mesurer les propriétés chimiques et mécaniques le long de ce procédé. La spectroscopie infrarouge, l'angle de contact et des mesures d'acoustique picoseconde ont été réalisées pour mettre en évidence ces modifications.

Nous avons vu dans la partie précédente que les couches minces pouvaient présenter du faïençage en surface. Pour cela, nous avons mis en oeuvre un banc de caractérisation permettant de réaliser des cartographies en microscopie champs noir révélant les composants diffusants (défauts).

Pour finir, nous allons présenter un second banc dédié à la caractérisation des propriétés optiques sous flux laser de haute puissance.





Le faisceau lumineux est orienté (M3) vers un filtre (FW) et une fente (SA) qui permettent un filtrage du domaine spectral et une collimation du faisceau avant de le diriger (M4-M5) dans le premier monochromateur (Monochromator I). Pour obtenir un rayonnement monochromatique avec une plus grande pureté spectrale et minimiser les rayonnements parasites, le faisceau passe dans un deuxième monochromateur (Monochromator II).

Le faisceau est ensuite orienté avec les miroirs M6, M7, M8 et M9 vers un chopper (C) permettant de laisser passer la lumière ou de la réfléchir alternativement. Il y a création de deux faisceaux : le faisceau référence (réfléchi par M10) et le faisceau signal passant à travers l'échantillon (réfléchi par M10').

Ensuite, le faisceau référence (R) et le faisceau signal (S) sont dirigés par les miroirs M11, M12, M13, M14 et M11', M12', M13', M14 respectivement vers les détecteurs appropriés. Un photomultiplicateur (PM) est utilisé dans l'UV/Visible tandis qu'un détecteur en sulfure de plomb (PbS) est utilisé dans la gamme proche infrarouge. Une sphère d'intégration peut également être ajoutée pour inclure le flux diffusé par l'échantillon dans la mesure [2].

### 2.2.1 Etude des propriétés optiques des couches minces

Les dépôts antireflets que nous étudions étant réalisés par dip-coating sur substrat de silice, les deux faces du substrat ont été recouvertes et sont notées face 1 et face 2. Nous avons donc mesuré sur la plage [200-1500nm] la transmission sur les deux faces du substrat revêtu  $T_{2faces}$  ainsi que celle du substrat seul  $T_{substrat}$ . En dip-coating, les couches minces de chaque face sont supposées identiques, nous assumons donc que les deux faces ont la même transmission  $T_{1face}$ .

La courbe expérimentale de  $T_{1face-exp}$  peut être alors déterminée à partir de la mesure expérimentale sur un substrat revêtu sur les deux faces  $T_{2faces-exp}$ , en utilisant la relation 2.1 applicable pour un substrat transparent.

$$\frac{1}{T_{1face-exp}} = \frac{1}{2} \times \left( \frac{1}{T_{2faces-exp}} + 1 \right) \quad (2.1)$$

Grâce à la méthode des enveloppes [3], nous avons pu alors ajuster un modèle sur nos mesures expérimentales  $T_{1face-exp}(\lambda)$  suivant les paramètres :

- H, l'épaisseur de la couche mince

- $n(\lambda)$ , l'indice optique de la couche mince
- $k(\lambda)$ , le coefficient d'extinction de la couche mince

La transmission théorique  $T_{1face-fit}(\lambda)$  obtenue est alors donnée par l'équation 2.2 [3] :

$$T_{1face-fit} = \frac{16n_0n_s(\lambda) (n(\lambda)^2 + k(\lambda)^2) \alpha(\lambda)}{A(\lambda) + B(\lambda)\alpha(\lambda)^2 + 2\alpha(\lambda) \left( C(\lambda) \cos\left(\frac{4\pi n(\lambda)H}{\lambda}\right) + D(\lambda) \sin\left(\frac{4\pi n(\lambda)H}{\lambda}\right) \right)} \quad (2.2)$$

avec

$$A(\lambda) = ((n(\lambda) + n_0)^2 + k(\lambda)^2) ((n(\lambda) + n_s(\lambda))^2 + k(\lambda)^2) \quad (2.3)$$

$$B(\lambda) = ((n(\lambda) - n_0)^2 + k(\lambda)^2) ((n(\lambda) - n_s(\lambda))^2 + k(\lambda)^2) \quad (2.4)$$

$$C(\lambda) = 4k(\lambda)^2 n_0 n_s(\lambda) - (n(\lambda)^2 - n_0^2 + k(\lambda)^2) (n(\lambda)^2 - n_s(\lambda)^2 + k(\lambda)^2) \quad (2.5)$$

$$D(\lambda) = 2k(\lambda) n_s(\lambda) (n(\lambda)^2 - n_0^2 + k(\lambda)^2) + 2k(\lambda) n_0 (n(\lambda)^2 - n_s(\lambda)^2 + k(\lambda)^2) \quad (2.6)$$

$$\alpha(\lambda) = \exp\left(-\frac{4\pi k(\lambda)H}{\lambda}\right) \quad (2.7)$$

en calculant  $n_s(\lambda)$  à partir la mesure expérimentale d'un spectre UV/Visible en transmission d'un substrat  $T_{substrat-exp}$  :

$$n_s(\lambda) = \frac{2 - T_{substrat-exp}(\lambda) + 2\sqrt{1 - T_{substrat-exp}(\lambda)}}{T_{substrat-exp}} \quad (2.8)$$

avec  $n_0$  et  $n_s(\lambda)$  les indices optiques de l'air et du substrat respectivement,  $\lambda$  est la longueur d'onde.

Le coefficient d'extinction du substrat de silice  $k_s(\lambda)$  est très faible ( $k_s(1064nm) \approx 10^{-6}$ ) [4] et est considéré comme nul sur la plage [200-1500nm].

Un modèle de Cauchy a été employé pour les expressions de  $n(\lambda)$  et  $k(\lambda)$  de la couche mince :

$$n(\lambda) = A_0 + \frac{A_1}{\lambda^2} + \frac{A_2}{\lambda^4} \quad (2.9)$$

$$k(\lambda) = B_0 + \frac{B_1}{\lambda^2} + \frac{B_2}{\lambda^4} \quad (2.10)$$

La courbe théorique a été ajustée à la courbe expérimentale par la méthode des moindres carrés couplée à la méthode d'ajustement de Newton-Raphson, voir l'équation

2.11. Pour commencer, nous sommes partis de la formule de Taylor-Lagrange d'ordre 1 :

$$T_{1face-fit}(\lambda) = T_0(\lambda) + dT_{1face-fit}(\lambda) \quad (2.11)$$

avec  $T_0$  l'itéré initial et

$$dT_{1face-fit}(\lambda) = \gamma_0(\lambda)dA_0 + \gamma_1(\lambda)dA_1 + \gamma_2(\lambda)dA_2 \\ + \delta_0(\lambda)dB_0 + \delta_1(\lambda)dB_1 + \delta_2(\lambda)dB_2 + \theta(\lambda)dH \quad (2.12)$$

Les  $\gamma$ ,  $\delta$  et  $\theta$  sont donnés par les formules :

$$\gamma_i(\lambda) = \frac{\partial T_{1face-fit}(\lambda)}{\partial A_i} = \frac{\partial T_{1face-fit}(\lambda)}{\partial n} \times \frac{\partial n}{\partial A_i} = \gamma(\lambda) \frac{\partial n}{\partial A_i} \quad (2.13)$$

$$\delta_i(\lambda) = \frac{\partial T_{1face-fit}(\lambda)}{\partial A_i} = \frac{\partial T_{1face-fit}(\lambda)}{\partial k} \times \frac{\partial k}{\partial A_i} = \delta(\lambda) \frac{\partial k}{\partial A_i} \quad (2.14)$$

$$\theta_i(\lambda) = \frac{\partial T(\lambda)}{\partial H} \quad (2.15)$$

Or d'après les équations 2.9 et 2.10, on a :

$$\frac{\partial n}{\partial A_0} = 1, \frac{\partial n}{\partial A_1} = \frac{1}{\lambda^2} \text{ et } \frac{\partial n}{\partial A_2} = \frac{1}{\lambda^4} \quad (2.16)$$

$$\frac{\partial k}{\partial B_0} = 1, \frac{\partial k}{\partial B_1} = \frac{1}{\lambda^2} \text{ et } \frac{\partial k}{\partial B_2} = \frac{1}{\lambda^4} \quad (2.17)$$

donc

$$\gamma_0(\lambda) = \gamma(\lambda), \gamma_1(\lambda) = \frac{\gamma(\lambda)}{\lambda^2} \text{ et } \gamma_2(\lambda) = \frac{\gamma(\lambda)}{\lambda^4} \quad (2.18)$$

Pour minimiser la différence entre les courbes théoriques et expérimentales sur la plage  $[\lambda_1; \lambda_2]$ , la fonction de mérite est définie par :

$$Merit = \sum_{\lambda_1}^{\lambda_2} (T_{1face-exp} - T_{1face-fit})^2 \quad (2.19)$$

Cette expression est minimisée lorsque :

$$\frac{\partial Merit}{\partial X} = (T_{1face-exp}(\lambda) - T_{1face-fit}(\lambda)) \frac{\partial T_{1face-fit}(\lambda)}{\partial X} \quad (2.20)$$

$$= [T_{1face-exp}(\lambda) - (T_0(\lambda) - dT_{1face-fit}(\lambda))] \frac{\partial T_{1face-fit}(\lambda)}{\partial X} = 0 \forall \lambda \quad (2.21)$$

avec  $X = A_0, A_1, A_2, B_0, B_1, B_2$  ou  $H$  les variables de notre système.

D'après 2.21, on a alors :

$$dT_{1face-fit} \frac{\partial T_{1face-fit}(\lambda)}{\partial X} = (T_{1face-exp}(\lambda) - T_0(\lambda)) \frac{\partial T_{1face-fit}(\lambda)}{\partial X} \quad (2.22)$$

L'équation 2.22 représente un système de 7 équations à 7 inconnues et est résolu par inversion de matrice. La variation de la variable  $X$  est calculée pour chaque  $\frac{\partial T_{1face-fit}(\lambda)}{\partial X}$  et est réinjectée dans l'équation à chaque itération dans le but de minimiser la fonction de mérite  $Merit$ . Si pendant la procédure, la fonction de mérite augmente, l'intervalle de variation de  $\frac{\partial T_{1face-fit}(\lambda)}{\partial X}$  est divisé par 2.

Les courbes expérimentales et leurs ajustements sont montrés en figure 2.2 pour un échantillon revêtu non durci, et en figure 2.3 pour un échantillon durci 5h.

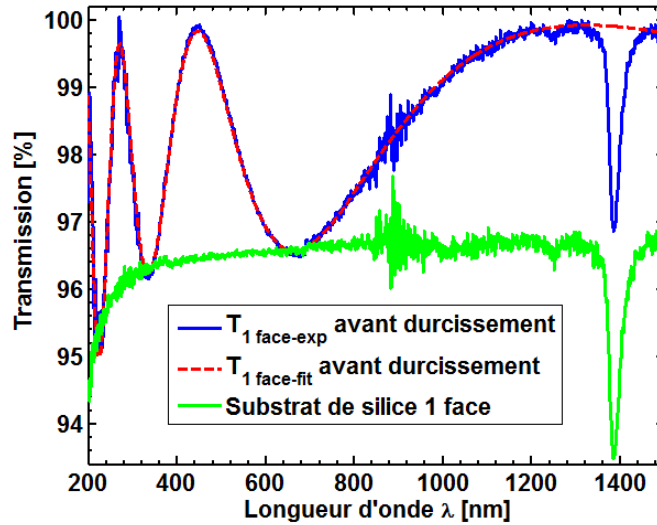


FIGURE 2.2 – Spectroscopie en transmission en fonction de la longueur d'onde pour un échantillon non durci. En bleu : la courbe expérimentale  $T_{1face-exp}$ , en pointillé rouge : la courbe numérique  $T_{1face-fit}$  et en vert : la courbe expérimentale du substrat de silice sur une face.

Les figures 2.2 et 2.3 montrent le résultat de mesures spectroscopiques UV/Visible d'un substrat avec une couche de SILCOL antireflet sur les 2 faces. Grâce aux systèmes d'équations présentés précédemment, il nous a été possible de calculer l'indice optique, le coefficient d'extinction et l'épaisseur de chaque couche mince étudiée pendant cette thèse.

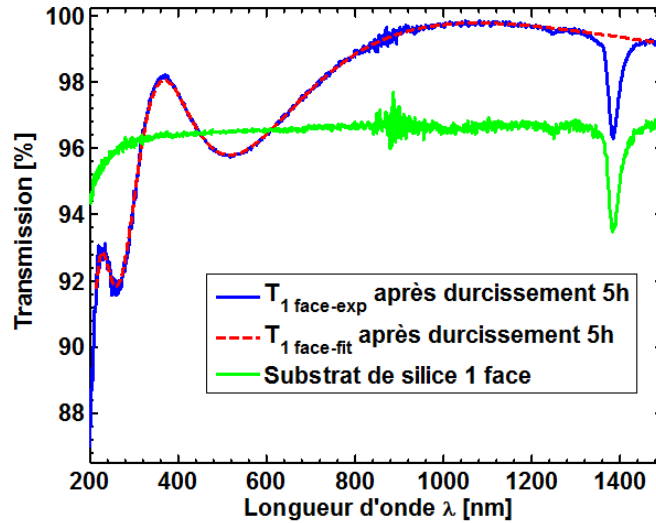


FIGURE 2.3 – Spectroscopie en transmission en fonction de la longueur d’onde pour un échantillon durci 5h.

## 2.3 Spectroscopie Infrarouge

La spectroscopie infrarouge permet de mesurer l’absorption provoquée par le matériau analysé à l’aide de rayonnement infrarouge. Cette technique est très couramment utilisée dans plusieurs domaines car elle permet l’identification des liaisons chimiques d’un composé [6–9]. Elle est basée sur l’absorption du rayonnement IR par les modes de vibrations (actifs IR) des molécules. L’appareil utilisé dans ces travaux est un spectromètre à transformée de Fourier (FTIR) PerkinElmer Spectrum two. Cet appareil de mesure permet un balayage en longueur d’onde de  $2.5$  à  $22.2 \mu\text{m}$ , c’est-à-dire de  $450$  à  $4000 \text{ cm}^{-1}$  en nombre d’onde. Au lieu d’enregistrer la quantité d’énergie absorbée par l’échantillon lorsque la fréquence de la lumière infrarouge change (à l’instar de la spectroscopie UV-Visible), la lumière passe par un interféromètre de Michelson [10], voir la figure 2.4.

L’interféromètre de Michelson utilisé pour la mesure est formé d’une lame séparatrice semi-transparente qui divise en deux le faisceau issu de la source. L’un est réfléchi vers un miroir fixe, l’autre transmis vers un miroir mobile. Le miroir mobile, perpendiculaire au miroir fixe, bouge à une vitesse constante le long de son axe. La phase des ondes sur ces deux trajets optiques est donc modifiée en déplaçant le miroir mobile. Ces deux faisceaux se recombinent alors sur la lame séparatrice, le signal sortant de l’interféromètre résulte alors en ces deux faisceaux interférant entre eux, donnant lieu à un interférogramme. Le signal sortant est ensuite envoyé sur un détecteur pyroélectrique MIR (Infrarouge

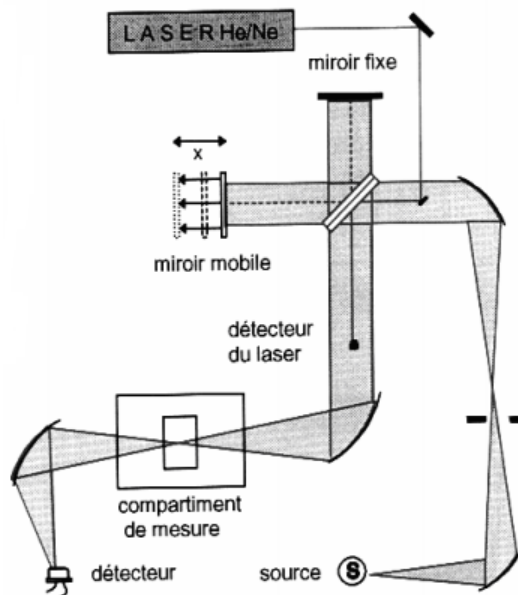


FIGURE 2.4 – Représentation schématique du mode de fonctionnement d'un FTIR.

moyen) haute performance à température ambiante au tantalate de lithium ( $LiTaO_3$ ). Le tracé de l'intensité lumineuse en fonction du nombre d'onde est alors possible grâce à un traitement mathématique, la transformée de Fourier, voir la figure 2.5.

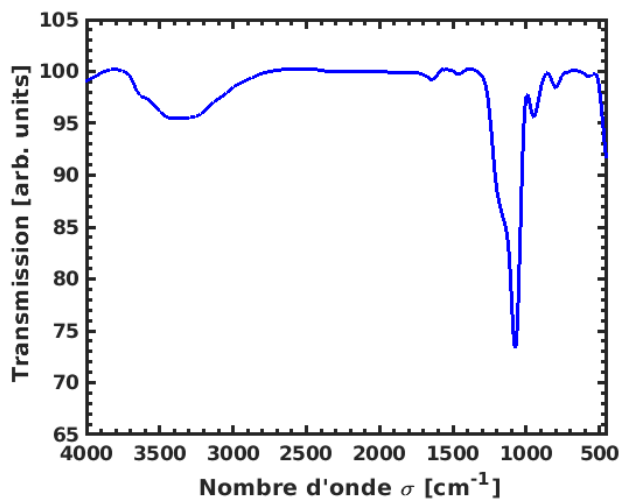


FIGURE 2.5 – Spectre FTIR en transmission sur silicium poli deux faces d'une couche de SILCOL.

Nous disposons de plusieurs équipements modulables permettant l'acquisition de mesures en transmission, réflexion ou en ATR (réflectance totale atténuée).

## 2.4 Acoustique picoseconde

L'acoustique picoseconde est connue comme une puissante technique pour évaluer l'élasticité de matériaux à l'échelle nanométrique et a déjà été utilisée pour sonder des matériaux nanostructurés [12–16] et des nanostructures colloïdales [17–20]. Cette méthode a été mise en œuvre pour la première fois par Thomsen *et al* [21] en 1986. Dans cette partie, nous allons décrire le montage optique qui nous a permis de réaliser ces expériences d'acoustique picoseconde. Très généralement, ce dispositif expérimental est basé sur l'excitation d'un film absorbant (transducteur mécanique : transfert d'énergie thermique en énergie mécanique) par un faisceau laser pompe menant à la création, par chauffage, d'ondes acoustiques qui se propagent dans l'épaisseur du matériau absorbant, voir la figure 2.6 a).

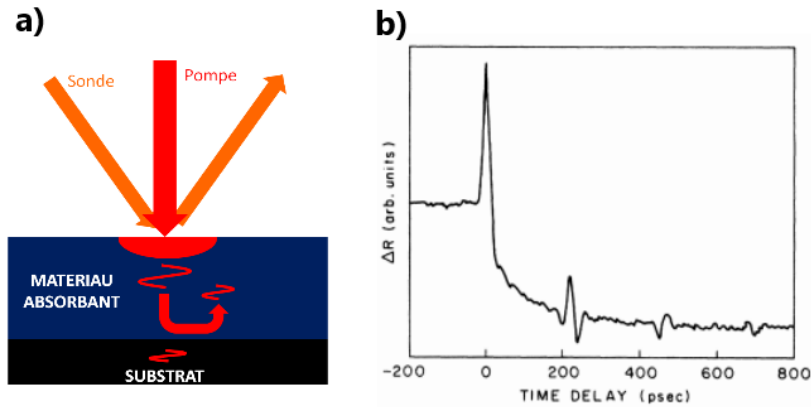


FIGURE 2.6 – a) Schéma de principe de la méthode de mesure en acoustique picoseconde. b) Changement de réflectivité induite par faisceau laser dans un film d'épaisseur 220 nm de  $As_2Te_3$  [21].

A l'interface matériau absorbant/substrat, une partie de ces ondes acoustiques est réfléchi et revient à la surface libre que l'on appelle un "écho acoustique". Un second faisceau laser sonde superposé au faisceau pompe va alors détecter les changements de réflectivité  $\Delta R$  provoqués par la perturbation de l'indice optique et du déplacement de la surface libre lors du retour des échos acoustiques. Une modification de l'intensité du faisceau sonde réfléchi induite par les ondes acoustiques présentes est alors mesurée par une photodiode.

Les travaux de l'équipe de Thomsen *et al* [21] sont montrés en figure 2.6 b). Ils représentent la propagation d'ondes acoustiques dans du Tellure d'Arsenic ( $As_2Te_3$ ),





spatialement grâce à un miroir dichroïque et focalisés sur l'échantillon à étudier. Le faisceau sonde réfléchi par l'échantillon est envoyé vers un photo-détecteur. Par acquisition en mode stroboscopique, nous reconstruisons la réflectivité optique transitoire.

Nous allons maintenant revenir plus en détail sur le rôle de certains éléments principaux.

### 2.4.1 Le laser

Le laser utilisé dans nos expériences est un laser impulsionnel de classe 4 (Chameleon Ultra II Laser System de la société Coherent), à milieu amplificateur solide composé d'un cristal de saphir dopé aux ions  $Ti^{3+}$ . L'inversion de population se fait grâce au pompage par un laser continu solide à semi-conducteur  $Nd : YV_4$  doublé en fréquence émettant à 532 nm. Le taux de répétition des impulsions dans le laser est de 80 MHz et leur largeur à mi-hauteur est d'environ 150 fs. Le laser émet des longueurs d'onde allant du visible (680nm) au proche infrarouge (1080nm). Dans nos expériences, la longueur d'onde  $\lambda$  est fixée à 830 nm pour une puissance moyenne à 3.5W environ.

La génération d'impulsions ultra-courtes est garantie par le blocage de mode (mode-locking) par effet Kerr [22]. En effet, dans la cavité laser, se trouve une fente permettant de laisser passer les pics de fortes intensités et de faibles sections. Le milieu amplificateur solide agit alors comme une lentille lorsque ces fortes intensités traversent le matériau, cette lentille peut alors être considérée comme un absorbant saturable très rapide écartant la lumière de faible intensité et caractérisé par des pertes faibles aux intensités élevées. La modulation d'intensité induite par auto-focalisation privilégie le mode impulsionnel au détriment du continu.

### 2.4.2 L'oscillateur paramétrique optique (OPO)

L'OPO (OPO Chameleon de la société APE/Coherent) que nous utilisons est pompé par le laser Chameleon décrit précédemment. A partir de la longueur d'onde de la pompe, l'OPO produit deux ondes de fréquences inférieures donc de longueurs d'onde plus grandes grâce au phénomène d'amplification paramétrique dans un cristal. Ces deux faisceaux comprennent le signal que nous récupérons et son signal complémentaire appelé idler, dont la somme des fréquences est égale à la fréquence de la pompe. Ceci est imposé par la loi de conservation d'énergie. Le signal en sortie du cristal paramétrique va de 1000 à 1600 nm et la longueur d'onde de l'idler est de 3-4  $\mu m$ . Un second

cristal, un triborate de lithium (LBO), est utilisé comme cristal doubleur de fréquence avec couplage de phase non critique dû à son rendement de conversion élevé. Ce cristal est un matériau non-linéaire qui permet un doublement de fréquence du laser. Il est alors possible, en contrôlant la température du cristal LBO, d'avoir une large gamme de longueur d'onde dans le visible (de 500 à 800 nm environ). Cependant, l'ensemble des composants optiques composant la cavité de l'OPO ainsi que leur revêtement associé réduisent la plage de longueur d'onde utile à 520-650 nm. A l'instar du laser Chameleon, le taux de répétition des impulsions dans l'OPO est de 80 MHz et leur durée est d'environ 150-200 fs. Dans nos expériences, la longueur d'onde  $\lambda$  est fixée autour de 580 nm, pour une température du cristal LBO à 55°C environ.

### 2.4.3 La chaîne de modulation

Lorsque nous voulons mesurer des phénomènes ultra-brefs et de très faibles amplitudes, la présence de bruits permanents se pose comme un problème majeur à la détection des signaux qui nous intéressent. Alors, pour prélever le signal que l'on souhaite, le faisceau pompe est modulé et un amplificateur à détection synchrone est utilisé pour la détection/démodulation. Ce principe de détection permet alors de s'affranchir des fluctuations laser et des perturbations extérieures à l'impact de la pompe. La détection synchrone (7280 DSP Lock-in amplifier, Signal Recovery) est un système utilisé lorsque l'on souhaite extraire un signal utile noyé dans du bruit. On utilise principalement cette technique avec des signaux de très faibles amplitudes. On retrouve cette technique pour :

- Mesurer de faibles signaux noyés dans du bruit comme dans le cas d'utilisation de capteurs ou de chaînes de mesure et de transmission
- Mesurer des signaux très basses fréquences, en bande étroite, qui peuvent être considérés comme quasi-constants

Pour la modulation, nous utilisons un modulateur électro-optique (Conoptics). La fréquence de modulation a été choisie en fonction de la bande passante des différents éléments de détection. Dans nos expériences nous utilisons une photodiode Nirvana dont la fréquence de coupure est de 125 kHz. C'est pourquoi, nous avons choisi de fixer la fréquence de modulation à 80 kHz dans le cadre de nos expérimentations.

En modulant le faisceau pompe, c'est-à-dire l'excitation, la réponse que l'on recherche à détecter est ainsi, aussi modulée. C'est pourquoi, en indiquant à la détection synchrone la fréquence de modulation comme fréquence de référence, il est alors possible de ne récupérer que les signaux de sonde modulés à cette fréquence. Ainsi, la détection synchrone s'appuie sur la modulation de la source d'excitation pour une détection dans une zone de bruit minimum.

Soit  $V_s$  le signal qui atteint la photodiode :

$$V_s = s_0 \cos(\omega_0 t) + b(t) \quad (2.23)$$

avec  $s_0$  l'amplitude du signal,  $\omega_0$  la fréquence de modulation et  $b(t) \gg s_0$  est considéré comme un bruit. Le signal « porteur » s'écrit :

$$V_p = \cos(\omega_0 t) \quad (2.24)$$

En sortie, la détection synchrone multiplie les signaux selon :

$$V = V_s * V_p = (s_0 \cos(\omega_0 t) + b(t)) * \cos(\omega_0 t) \quad (2.25)$$

$$= s_0 \cos^2(\omega_0 t) + b(t) \cos(\omega_0 t) \quad (2.26)$$

$$= s_0 \frac{1 + \cos(2\omega_0 t)}{2} + b(t) \cos(\omega_0 t) \quad (2.27)$$

$$= \frac{s_0}{2} + \frac{s_0 \cos(2\omega_0 t)}{2} + b(t) \cos(\omega_0 t) \quad (2.28)$$

avec  $\frac{s_0}{2}$  la composante continue du signal,  $\frac{s_0 \cos(2\omega_0 t)}{2}$  la pulsation en  $2\omega_0$  et  $b(t) \cos(\omega_0 t)$  le bruit centré en  $\omega_0$ .

En appliquant un filtre passe-bas à ce signal, nous ne gardons que la composante continue ( $s_0$ ), permettant de ce fait de s'affranchir du bruit.

#### 2.4.4 La ligne à retard : acquisition en mode stroboscopique

La ligne à retard est composée d'un rétroréflexeur de type coin de cube sur une platine de translation motorisée. Elle est reliée à une unité de commande (Newport, Motion controller) permettant de manière automatisée le contrôle du déplacement du rétroréflexeur.

Du fait de la rapidité de propagation des ondes acoustiques que l'on veut observer ( $\approx 10^{-9} - 10^{-12}$ s) et du temps de réponse de la photodiode ( $10^{-6}$ s), il est impossible

de suivre la propagation des ondes acoustiques dans l'échantillon en un seul passage. Le taux de répétition du laser étant de 80 MHz, le phénomène est répété 80 millions de fois en une seconde. Il suffit alors, avec l'aide de la ligne à retard, de sonder l'échantillon perturbé par les ondes acoustiques à des instants décalés et donc réaliser une acquisition de la réflectivité de l'échantillon en mode stroboscopique. En connaissant la vitesse de la lumière, nous pouvons directement convertir le changement de la longueur du chemin optique en retard temporel. Une représentation schématique de ce moyen de suivi de la réflectivité est donnée en figure 2.8.

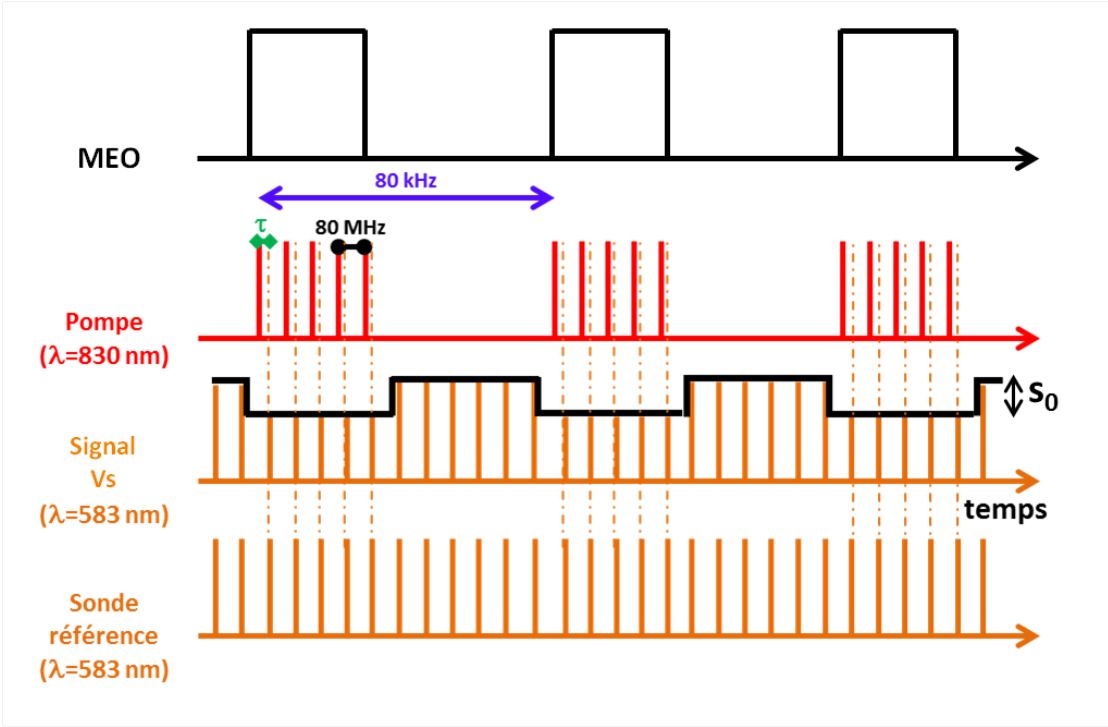


FIGURE 2.8 – Représentation schématique de la perturbation du signal sonde par le biais du signal pompe décalé temporellement.

Chaque impulsion pompe va perturber le système modifiant ainsi sa réflectivité optique et donc l'amplitude du faisceau sonde réfléchi et envoyé dans le détecteur. Le signal  $V_s$  recueilli par la photodiode est la différence entre la composante de la sonde "référénc", ne subissant pas les perturbations provoquées par la pompe et la composante de la sonde réfléchi par l'échantillon (voir en figure 2.7). Ce signal  $V_s$  est donc modulé à 80 kHz par le MEO et peut être traité par la détection synchrone par le biais de l'équation 2.28 pour ne garder que partie filtrée basse fréquence  $s_0$ , comme représenté en figure 2.8. Il suffit donc de faire varier le décalage  $\tau$  entre les impulsions des faisceaux pompe et sonde et donc réduire le chemin optique de la pompe pour

recomposer de manière stroboscopique les variations de réflectivité du système étudié  $s_0(\tau)$  provoquées par la pompe.

La précision de la ligne à retard étant de l'ordre du micromètre, c'est la durée d'impulsion laser qui définit la résolution (200 fs) de la mesure.

Une mesure typique de la réflectivité transitoire  $s_0(\tau)$ , obtenue en acoustique picoseconde est présentée en figure 2.9.

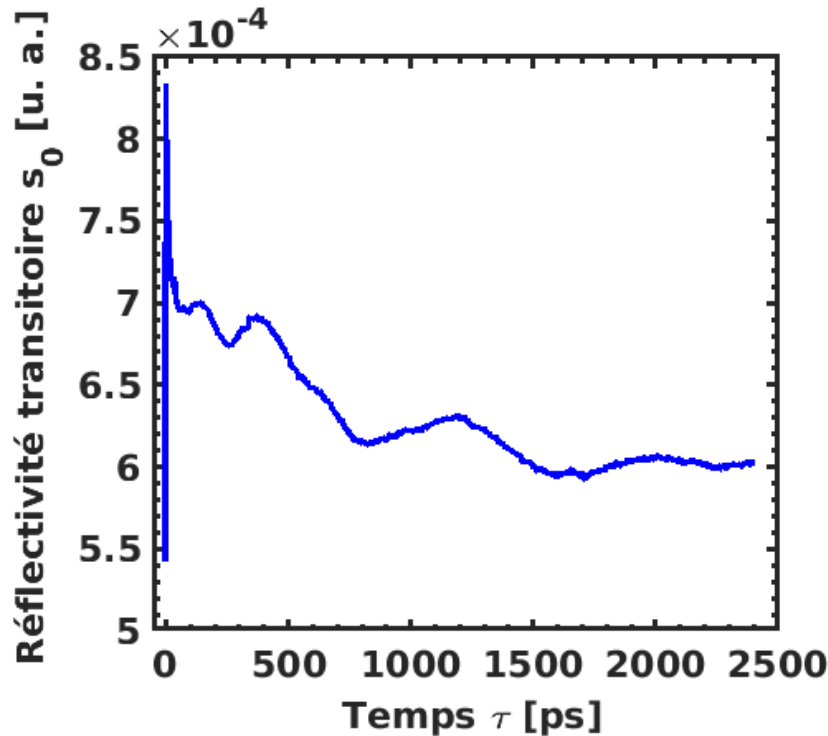


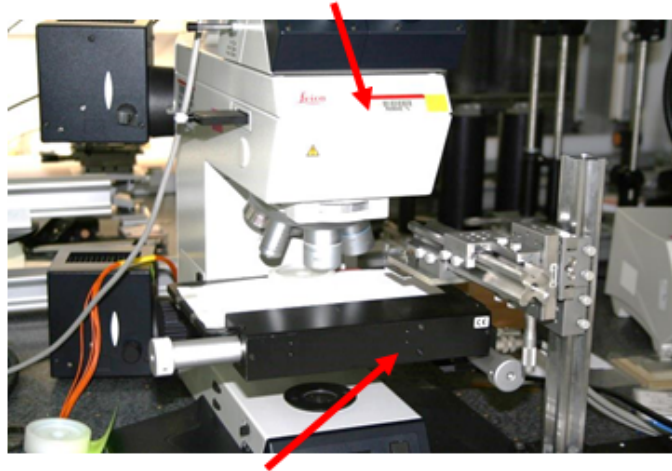
FIGURE 2.9 – Réflectivité transitoire du système SILCOL(210nm)/Chome/Silicium. Le film métallique de chrome est utilisé comme transducteur mécanique

L'interprétation de ce signal sera réalisée plus précisément dans le prochain chapitre où nous décrirons plus en détail les oscillations de nature acoustique.

## 2.5 Banc de caractérisation du faïencage des couches minces par microscopie en champs noir

Pour caractériser le faïencage des couches antireflets, nous avons développé un moyen expérimental d'imagerie basé sur un microscope Leica DM-RME équipé d'une platine "scanning" et d'une caméra *Digital Interface* DFW-V500, voir en figure 2.10.

## Microscope Leica DM-RME



## Platines X&Y Motorisées

FIGURE 2.10 – Banc expérimental : microscope et ses platines motorisées.

Ce banc d'expérimentation permet de pouvoir faire la cartographie surfacique d'un échantillon et grâce à la réalisation d'une focalisation automatique et d'un programme de traitement d'image, de pouvoir quantifier l'intensité lumineuse diffusée par les défauts de surface.

### 2.5.1 Etude de la caméra utilisée et de l'éclairage

La caméra numérique comporte un certain nombre d'attributs (paramètres) qui permettent d'influer sur la réponse du pixel à un éclairement donné, que nous appellerons niveau de pixel  $n$ . Il est donc important de connaître et de fixer l'ensemble de ces paramètres qu'il faut étudier préalablement pour avoir une mesure reproductible. La caméra employée a 640x480 pixels de  $7,4 \times 7,4 \mu m^2$ . Les attributs de cette caméra sont donnés en tableau 2.1.

Pour étudier les variations de ces paramètres, l'éclairage et l'objectif ( $X5$ ) de notre microscope sont fixés et les images sont analysées en fonction de ces paramètres. L'observation d'un échantillon de silice polie est faite en champ clair. Pour chaque image, nous déterminons le maximum, le minimum, la moyenne des niveaux de pixels et le volume  $V$  défini en équation 2.29 :

Attribut	Valeur nominale	Minimum	Maximum
Brightness (luminosité)	128	0	255
Auto exposure (auto-exposition)	128	0	255
Sharpness (netteté)	50	1	255
Hue (teinte)	128	0	255
Saturation (saturation)	128	0	255
Gamma	130	128	130
Optical Filter (filtre optique)	0	0	1
Shutter (temps d'exposition)	2048	1952	2575
Gain (gain)	0	0	18

TABLE 2.1 – Attributs de la caméra *Digital Interface* DFW-V500.

$$V = \sum_{i=1}^{C_i=640} \sum_{j=1}^{L_j=480} n_{i,j} \quad (2.29)$$

avec  $n_{i,j}$  le niveau de pixel situé à l'intersection de la colonne  $i$  et de la ligne  $j$  de l'image caméra.  $n_{i,j}$  est compris entre 0 et 255 en codage 8 bits.  $C_i$  et  $L_j$  sont respectivement le nombre de colonnes et le nombre de lignes du capteur utilisé.

Nous ne présentons ici que l'étude du gain et du shutter qui sont les paramètres que nous utiliserons par la suite puisqu'ils sont essentiels au bon contrôle et à la bonne résolution du contraste nécessaire à la visualisation des éléments diffusants.

Le gain notamment gère l'amplification du signal de sortie de la CCD, ce qui a pour effet de permettre le contrôle de l'intensité d'éclairement de l'image. Le gain expérimental  $G_{exp}$  est donné par l'équation 2.30 :

$$G_{exp}[dB] = 10 \log \left( \frac{V_{G_{att}}}{V_{G_{0-att}}} \right) \quad (2.30)$$

avec  $V_{G_{att}}$  le volume de l'image en faisant varier l'attribut du gain de 0 à 18,  $V_{G_{0-att}}$  le volume de l'image pour l'attribut du gain à 0. La figure 2.11 représente le gain expérimental  $G_{exp}$  et théorique  $G_{th}$  en fonction de la valeur de l'attribut du gain.

Le niveau du shutter S, quant à lui représente le temps d'intégration  $\tau$  de la CCD. Ce paramètre a pour effet de contrôler de manière précise le taux d'éclairement qui atteint la caméra. De plus, en diminuant le temps d'exposition, il est possible d'éviter



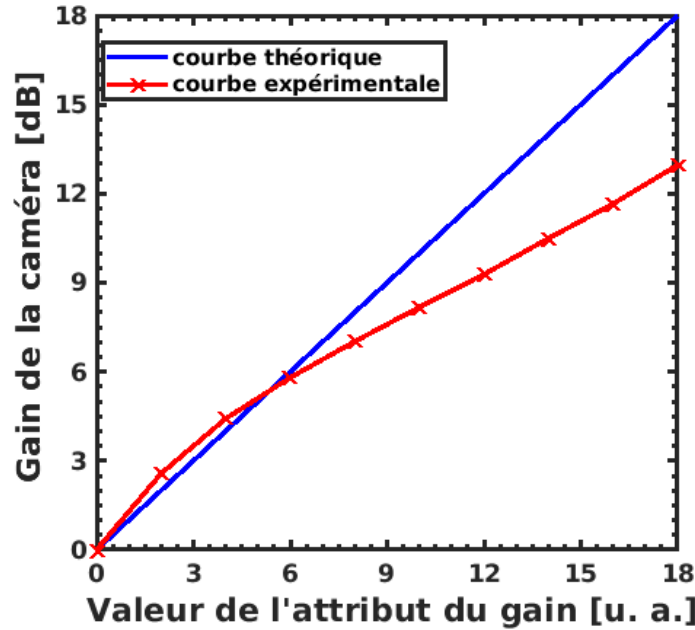


FIGURE 2.11 – Gain mesuré et gain théorique de la caméra *Digital Interface* DFW-V500.

la saturation de la caméra. La relation, fournie par le fournisseur de la caméra, entre le shutter  $S$  et le temps d'intégration  $\tau$  est donnée par l'équation 2.31 :

$$\begin{cases} \tau = \frac{2573.6-S}{15734.3} \text{ si } S > 2048 \\ \tau = \frac{2048-S}{30} \text{ si } S < 2048 \end{cases} \quad (2.31)$$

Expérimentalement,  $\log \tau$  est donné par l'équation 2.32 :

$$\log \tau = \log \frac{V_{shutter \text{ en } \tau}}{V_{shutter \text{ en } \tau_0}} \times \tau_0 \quad (2.32)$$

avec  $\tau_0$  la valeur du plus grand temps d'exposition qui ne sature pas la caméra ( $n_{i,j} < 255$ ). Ici,  $\tau_0=0.633s$  ( $S=2029$ ).

Le temps d'intégration en fonction de la valeur de l'attribut du shutter est donné en figure 2.12.

Après la valeur 2048 du shutter, il y a une différence entre les courbes théorique et expérimentale qui est liée à un éclairage insuffisant pour les faibles temps d'intégration. Nous verrons par la suite que la définition expérimentale de ces deux attributs rentrera en compte dans les calculs permettant la caractérisation du faïençage de nos couches

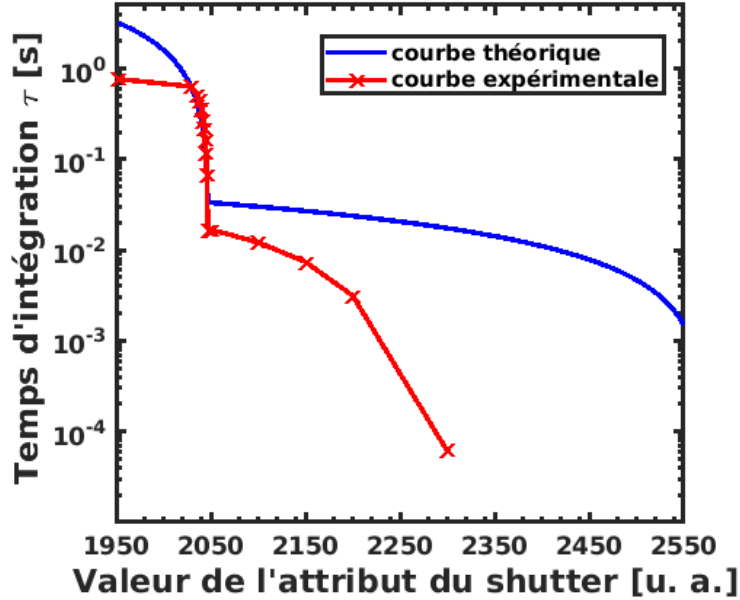


FIGURE 2.12 – Temps d'intégration expérimental et théorique de la caméra *Digital Interface* DFW-V500.

minces.

Pour avoir des résultats répétables et reproductibles, nous avons mis en place un moyen de calibration permettant de toujours travailler dans les mêmes conditions d'éclairage de la lampe tungsten du microscope. Les attributs caméra étant nominaux, nous faisons en sorte, en réglant le niveau d'éclairage, d'obtenir une image en microscopie en champ clair d'un même substrat de silice poli en grandissement  $X5$  avec un volume numérique  $V = 6 \times 10^{-6}$  ayant une tolérance de 2%. Ainsi, ce système de calibration permet de comparer de manière quantitative les résultats d'expériences pour différents substrats.

## 2.5.2 Caractérisation du faïençage par traitement d'images

Généralement, les couches minces possèdent des défauts locaux (poussières, rayures, amas...) [23, 24] qui ont l'inconvénient de diffuser la lumière, saturant ainsi les pixels de la caméra. Ceci nous empêche de visualiser le faïençage de notre couche mince en champ noir. Pour différencier ce faïençage des défauts locaux, nous faisons varier le gain et le shutter de la caméra. Deux images sont enregistrées, avec des paramètres pour lesquels l'image est non saturée puis saturée, voir la figure 2.13.

Après l'enregistrement, les deux images sont recombinaées pour créer une nouvelle

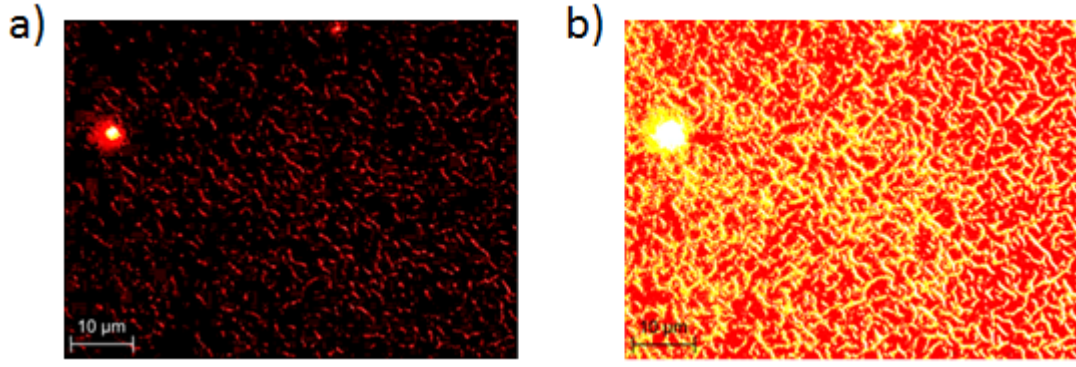


FIGURE 2.13 – a) Image non saturée ( $n_{mini}=0$  et  $n_{maxi}=168$ ) b) Image saturée ( $n_{mini}=30$  et  $n_{maxi}=255$ ).

image, voir en figure 2.14.

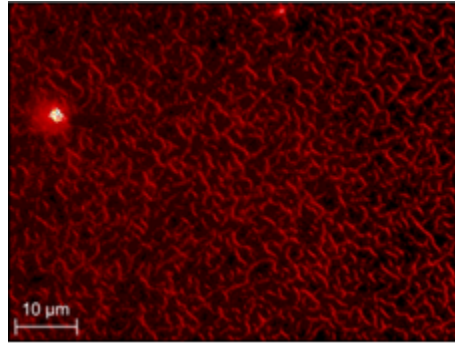


FIGURE 2.14 – Image recombinaée ( $N_{mini}=30$  et  $N_{maxi}=6350$ ).

L'équation 2.33, développée et publiée au cours de cette thèse [25], permet de calculer les pixels  $N_{i,j}$  qui forment cette nouvelle image :

$$\begin{cases} N_{i,j} = n_{i,j} \text{ si } n_{i,j} < 250 \\ N_{i,j} = \frac{n_{i,j}^S \times (255 - n_{i,j}^S) + \frac{\tau^S G^S}{\tau^{NS} G^{NS}} \times n_{i,j}^{NS} \times (n_{i,j}^S - 250)}{5} \text{ si } 250 < n_{i,j}^S < 255 \end{cases} \quad (2.33)$$

avec  $(\tau, n_{i,j}, G)^{NS \text{ ou } S}$  le temps d'intégration, le niveau de pixel et le gain pour l'image Non Saturée (NS) ou Saturée (S).

Dans le cas présenté en figure 2.14, la dynamique de l'image a été augmentée d'un facteur 38  $\left(\frac{N_{maxi}}{n_{maxi}^S}\right)$ . Ainsi, l'image reconstituée possède un contraste suffisant pour quantifier le faïençage. Ensuite, on s'affranchit des défauts locaux en appliquant un

seuil déterminé comme deux fois la valeur moyenne des niveaux de pixels de l'image reconstituée, voir la figure 2.15.

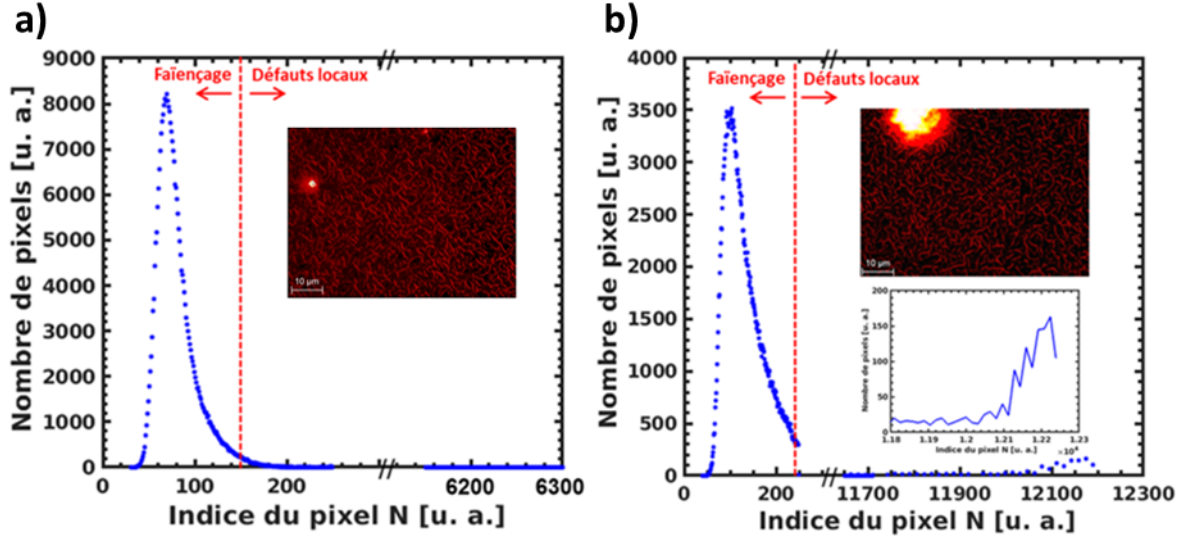


FIGURE 2.15 – Nombre de pixels ayant un niveau de pixel  $N$  en a) pour l'image reconstituée en figure 2.14 avec de petits défauts locaux et en b) pour une image reconstituée avec des grands défauts locaux.

Ainsi, au-dessus de ce seuil, on considère qu'il s'agit de défauts locaux et en-dessous de faïençage. Le volume  $V$  de la diffusion observée en champ noir est séparé en deux parties  $V_{diffusion} = V_{défauts\ locaux} + V_{faïençage}$ . Ces termes sont explicités en équations 2.34 et 2.35 :

$$V_{défauts\ locaux} = \sum_{i=1}^{N_i=640} \sum_{j=1}^{N_j=480} N_{i,j} \quad (2.34)$$

avec  $N_{i,j} = N_{i,j}$  si  $N_{i,j} > Seuil$  et  $N_{i,j} = 0$  si  $N_{i,j} < Seuil$ .

$$V_{faïençage} = \sum_{i=1}^{N_i=640} \sum_{j=1}^{N_j=480} N_{i,j} \quad (2.35)$$

avec  $N_{i,j} = N_{i,j}$  si  $N_{i,j} < Seuil$  et  $N_{i,j} = 0$  si  $N_{i,j} > Seuil$ .

La surface des défauts  $S_{défauts\ locaux}$  est déterminée par le nombre de pixels ayant un niveau supérieur au seuil choisi. Ainsi, le niveau moyen du faïençage  $N_{Moy}$  est calculé suivant l'équation 2.36 :

$$N_{Moy} = \frac{V_{faïençage}}{C_i L_j - S_{défauts\ locaux}} \quad (2.36)$$

avec  $C_i L_j$ , le nombre de pixels de la caméra.

Pour d'obtenir une meilleure représentativité de nos échantillons, nous réalisons une matrice d'images ( $X \times Y$ ) grâce aux platines "scanning". Pour chaque point de la cartographie, les étapes de 2.33 à 2.36 sont réalisées. Grâce à ce moyen, nous pouvons remonter à l'intensité lumineuse diffusée par la surface de l'échantillon du fait exclusivement du faïençage apparaissant au cours du post-traitement (durcissement ammoniac).

### 2.5.3 Automatisation du banc expérimental : focalisation automatique

Nos échantillons revêtus sont réalisés avec des substrats qui sont soit de la silice polie soit des wafers de silicium. Les substrats de silice présentent une bonne planéité et une bonne rugosité (planéité  $< \frac{\lambda}{4}$  et rugosité  $< 0.5$  nm RMS). Pour les wafers de silicium, la planéité n'est pas excellente, voir en figure 2.16. Cette figure donne différentes mesures effectuées avec un profilomètre Dektak sur plusieurs wafers de silicium le long de leur diamètre dans deux directions perpendiculaires. Nous constatons des fluctuations de quelques microns que nous devons prendre en compte quand nous faisons des cartographies avec notre microscope.

En effet, avec un objectif de microscope de fort grandissement (X50, X100 ou X150), la profondeur de focalisation est plus faible que les écarts de planéité observés. La profondeur de focalisation  $d_{total}$  pour un objectif est donnée en équation 2.37 [26] :

$$d_{total} = \frac{\lambda \times n}{O.N.^2} + \frac{n}{O.N. \times M} \times p \quad (2.37)$$

avec  $n$  l'indice du milieu (ici  $n=1$ ),  $O.N.$  est l'ouverture numérique,  $M$  est le grandissement de l'objectif et  $p$  est la plus petite distance qui peut être résolue par la caméra (3 fois la taille d'un pixel soit  $p=22.2 \mu m$ ). La longueur d'onde est  $\lambda=0.55 \mu m$ .

La figure 2.17 représente la profondeur de focalisation théorique et expérimentale en fonction du grandissement de l'objectif du microscope.

Les cartographies expérimentales effectuées sont toutes réalisées en grandissement x100 sur tout type de substrats. Nous avons donc mis en place un système de mise au

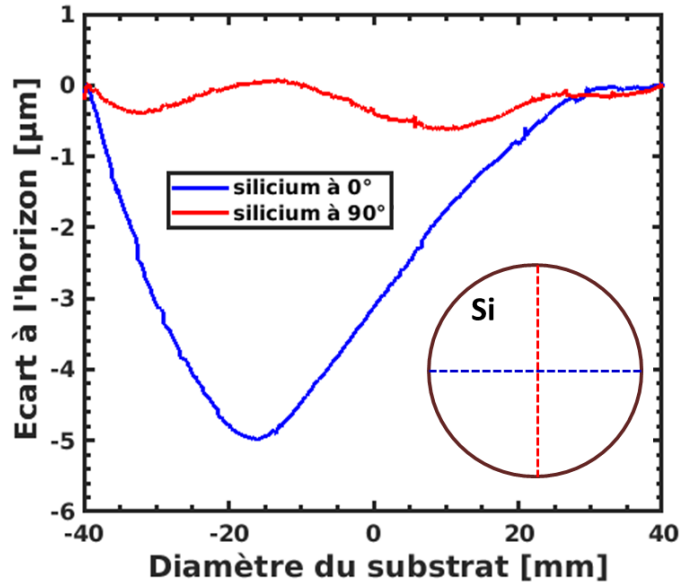


FIGURE 2.16 – Profilométrie de substrats de silicium à  $0^\circ$  et  $90^\circ$ .

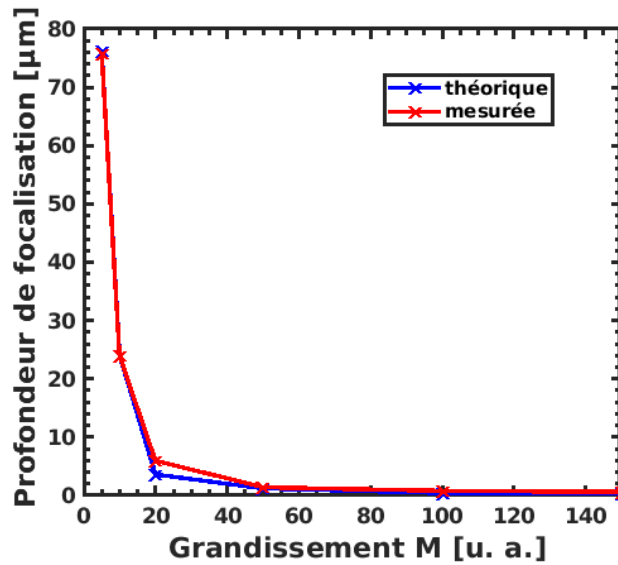


FIGURE 2.17 – Profondeur de focalisation théorique et mesurée de nos objectifs de microscope.

point automatique. L'une des méthodes de focalisation les plus efficaces dans la littérature est la méthode de Brenner [27]. Elle consiste à maximiser la somme quadratique des pixels d'une image obtenue après l'application du filtre de Brenner d'ordre 3. Ce filtre correspond à un filtrage horizontal et donc à la soustraction d'une image translaturée de deux pixels selon l'horizontale avec elle-même.

Ce filtre est donné en équation 2.38 :

$$\text{Filtre de Brenner} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.38)$$

Dans notre cas, nous avons fixé une plage de déplacement dans laquelle se trouve la position de focalisation. Ces plages de déplacement en fonction du grandissement de l'objectif de microscope sont données en table 2.2.

<b>Grandissement</b>	<b>Plage de déplacement en <math>\mu m</math></b>
<b>x5</b>	400
<b>x10</b>	100
<b>x20</b>	25
<b>x50</b>	8
<b>x100</b>	2
<b>x150</b>	2

TABLE 2.2 – Plages de déplacement en fonction du grandissement de l'objectif de microscope.

Ensuite, on se déplace par pas dans cette plage divisée par le nombre d'images prises lors de nos expérimentations ( $pas = \frac{\text{Plage de déplacement}}{\text{nombre d'images}}$ , voir en figure 2.18). À chaque position, on enregistre deux images, une saturée avec un temps d'exposition  $\tau^S$  grand et une non saturée avec un  $\tau^{NS}$  faible. Ainsi, nous pouvons calculer la dynamique  $D$  de l'image grâce à l'équation 2.39 :

$$D = n_{max}^S - n_{min}^{NS} \quad (2.39)$$

avec  $n_{max}^S$  le niveau de pixel maximal de l'image saturée et  $n_{min}^{NS}$  le niveau de pixel minimal de l'image non saturée.

La dynamique de l'image est maximale lorsque la surface de l'échantillon est au point de focalisation de l'objectif microscope. La figure 2.18 illustre le principe de cette focalisation automatique avec 5 images sur une plage de déplacement de  $5\mu m$ .

Quelques comparaisons ont été effectuées en champ noir entre notre méthode (CEA) et la méthode de Brenner. Elles sont illustrées par la figure 2.19 avec différents gran-

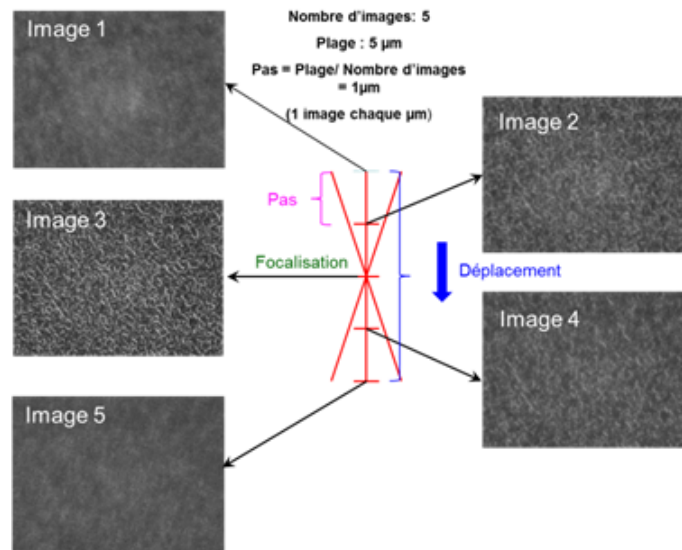


FIGURE 2.18 – Principe de la focalisation automatique : l'objectif se déplace par pas de 1  $\mu\text{m}$  sur 5  $\mu\text{m}$ . Ici, l'Image 3 correspond à la focalisation.

dissements avec une plage de déplacement (voir le tableau 2.2) parcourue en 11 étapes équivalentes correspondant à 11 images analysées.

Malgré ces résultats encourageants, des comparaisons doivent encore être menées (étude du taux d'échec et de succès avec différents grandissements, champ clair, contraste interférentiel, éclairage, paramètres de la caméra, ...) pour valider entièrement la méthode et choisir la plus adaptée à notre cas d'étude dans l'avenir.



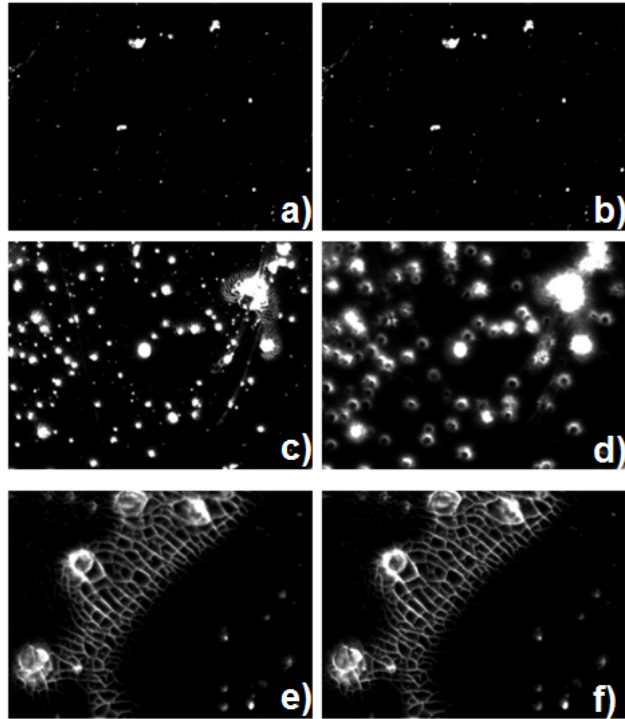


FIGURE 2.19 – Comparaison des images obtenues après autofocalisation entre notre méthode (CEA) et la méthode de Brenner à différents grossissements (x20, x50 et x100). En a) CEA x20 Shutter 2048, en b) Brenner x20 Shutter 2048, en c) CEA x50 Shutter 2028, en d) Brenner x50 Shutter 2028, en e) CEA x100 Shutter 2000 et en f) Brenner x100 Shutter 2000.

## 2.6 Banc laser expérimental de tenue au flux MISTRAL

### 2.6.1 Montage et caractérisation du faisceau

Nous avons mis en place au CEA Le Ripault un banc optique MISTRAL afin d'évaluer le seuil d'endommagement des composants optiques revêtus de couche antireflet Sol-Gel par laser UV à  $\lambda_{3\omega} = 355nm$ . Un module permettant de mesurer l'absorption par effet mirage colinéaire de ces optiques a également été installé afin de les caractériser sous flux laser. Dans cette partie, nous tacherons de présenter le montage du banc principal MISTRAL ainsi que la méthodologie pour caractériser le faisceau.

Ce banc de caractérisation présenté en figure 2.20 est basé sur un laser Nd-YAG (Powerlite Precision II 9050, Continuum Company) triplé en fréquence pompé par des lampes flashes. La durée d'impulsion (à la largeur à mi-hauteur) est de 7.5 ns avec un taux de

répétition de 50 Hz. En sortie de tête laser, le faisceau possède un diamètre de 8 mm selon le constructeur.

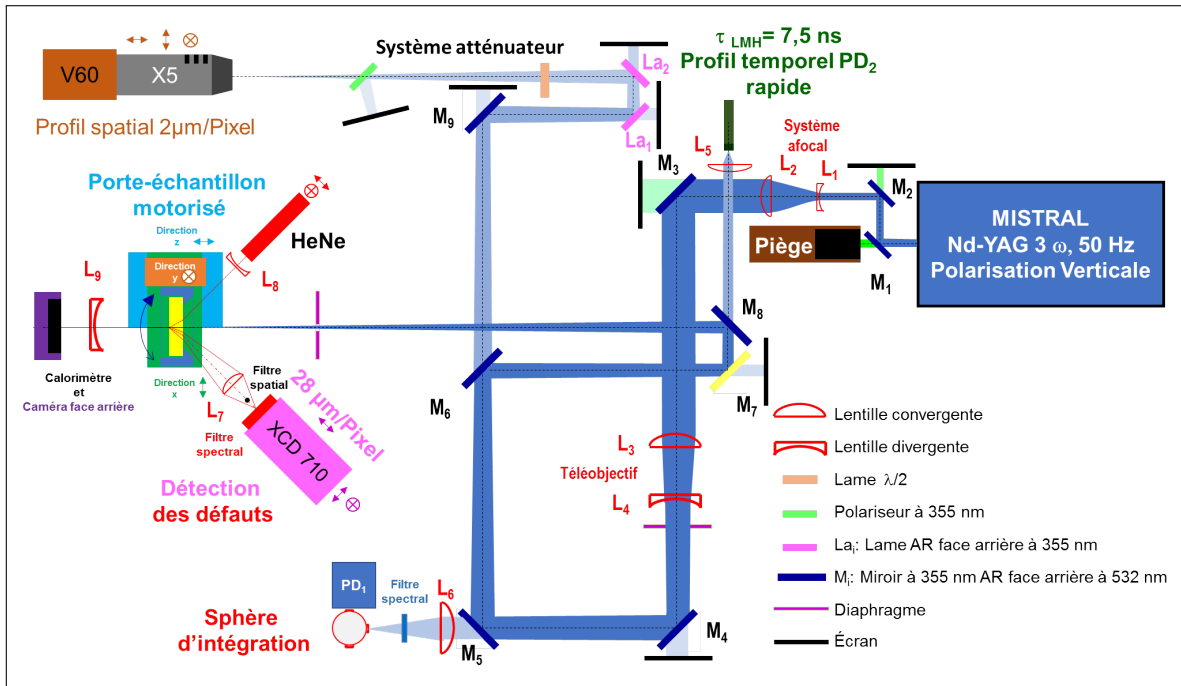


FIGURE 2.20 – Représentation schématique du banc expérimental MISTRAL

Les miroirs  $M_1$  et  $M_2$  sont placés en sortie de laser de manière à ajuster le faisceau vers le composant à caractériser. Un piège à lumière est placé derrière un premier miroir pour bloquer le résidu  $2\omega$  (532 nm) contenu dans le faisceau de sortie. Pour protéger les composants optiques le long du faisceau, le faisceau laser a été étendu en utilisant un système afocal. Nous avons choisi un système de téléobjectif (système lentille divergente-convergente) à très longue focale (supérieur à 4,5m) afin d'éviter la création d'un plasma dans l'air. Le faisceau est focalisé sur un échantillon monté sur un support motorisé dans les directions  $x$ ,  $y$  et  $z$  avec une résolution de  $1 \mu m$  et en  $\theta$  avec une résolution de  $10^{-6}$  rad.

Afin de contrôler l'énergie de l'impulsion, nous avons couplé le laser à un générateur d'impulsions et de délais DG535 de la société Standard Research. Comme nous pouvons le voir sur le chronogramme en figure 2.21, en contrôlant le décalage temporel entre le signal des lampes flashes et le signal de l'oscillateur laser, nous pouvons maîtriser l'énergie de l'impulsion laser par la multiplication de ces deux signaux. L'énergie délivrée par le laser est alors contrôlée via LabVIEW en déplaçant le décalage des signaux flashes/DG535 sur une gamme allant de  $230 \mu s$  à  $360 \mu s$  pour obtenir un maxima de la

puissance laser vers  $290\mu\text{s}$ , voir la figure 2.22.

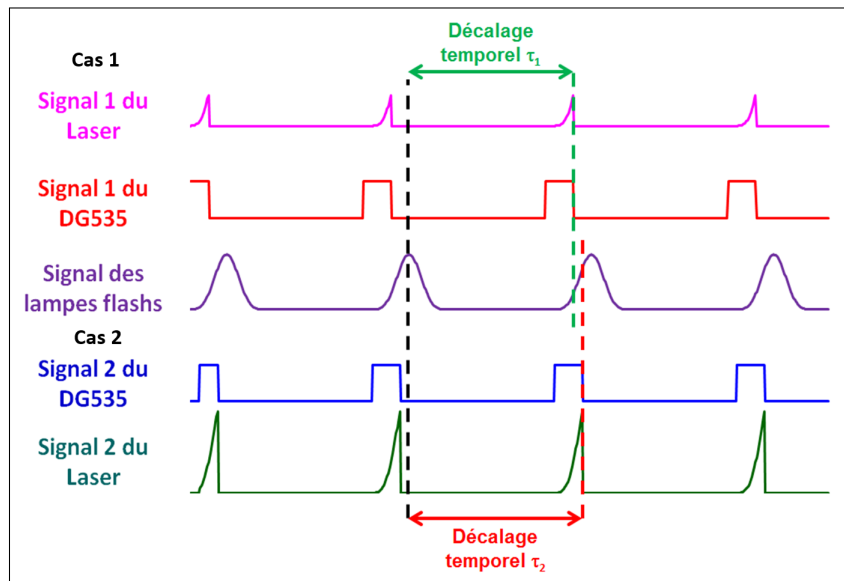


FIGURE 2.21 – Chronogramme représentant la variation d'énergie laser en fonction du décalage temporel entre le signal des lampes flashes et le signal de l'oscillateur laser. Dans la configuration 2, l'énergie du signal de sortie laser est plus importante.

Pour évaluer l'énergie du laser, nous avons mis en place deux moyens de mesure travaillant en parallèle. Un calorimètre est placé derrière l'échantillon à étudier et est protégé par la lentille divergente  $L_9$  qui élargit le faisceau. Le calorimètre permet la mesure directe de l'énergie moyenne du faisceau laser mais ne permet pas de travailler à 50 Hz à cause de son temps de montée de 6 secondes. Nous avons donc placé une photodiode  $PD_1$  couplée à une sphère d'intégration et à un filtre interférentiel à 355 nm derrière le miroir  $M_5$ . Le signal de la photodiode est envoyé dans une détection synchrone (SR830 de Standard Research System). En figure 2.22 est présentée l'énergie mesurée par le calorimètre et par la photodiode. Un facteur correctif  $k$  permet de superposer les deux courbes, ce qui permet de remonter à l'énergie du faisceau impact par impact synchronisé à 50 Hz grâce au signal donné par la photodiode.

Le profil temporel de l'impulsion laser a été mesuré à l'aide d'une photodiode  $PD_2$  rapide (UPD-40-UVIR, Alphas Company) placée derrière le miroir  $M_8$  et d'un oscilloscope (DS06102, Agilent Company) ayant une bande passante de 500 MHz. La figure 2.23 représente le signal temporel d'une impulsion laser.

Notons que le signal est très bruité du fait que l'injection de notre laser est tombée en panne au cours des expériences. Néanmoins, nous pouvons contrôler l'énergie totale par

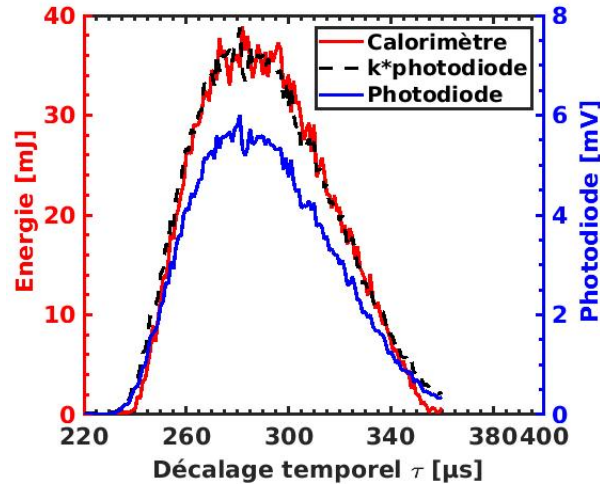


FIGURE 2.22 – Energie mesurée à l’aide d’un calorimètre situé au bout du banc laser et tension mesurée grâce au couple photodiode  $PD_1$ /détection synchrone (DS) en fonction du décalage temporel introduit par le générateur d’impulsion. La tension de la DS est ajustée à l’énergie du calorimètre grâce à un facteur multiplicatif  $k = 6.654 \text{ J.V}^{-1}$ .

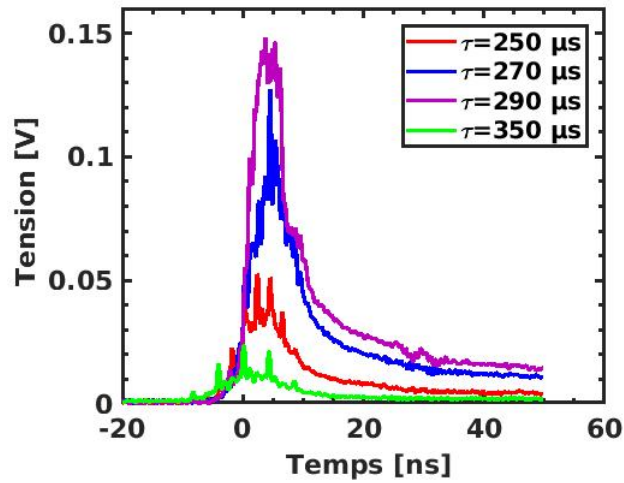


FIGURE 2.23 – Profil temporel du faisceau MISTRAL pour un décalage  $\tau = 250, 270, 290, \text{ et } 350 \mu\text{s}$ . La durée d’impulsion (à la largeur à mi-hauteur) est de 7.5 ns.

impulsion, paramètre clef pour nos expériences. Le profil spatial du faisceau est analysé par une caméra numérique XCD V60. Pour éviter de la saturer, la caméra est placée après le miroir  $M_6$  ainsi que deux lames de silice  $La_1$  et  $La_2$  revêtues d’un antireflet à 355 nm en face arrière pour éviter les réflexions parasites. De plus, un système atténuateur composé d’une lame à retard  $\lambda/2$  montée sur une platine de rotation motorisée et

d'un polariseur à 355 nm permet d'avoir une protection en plus pour ne pas saturer la caméra. Un objectif de microscope  $\times 5$  est ajouté sur la caméra pour agrandir la tache laser sur son CCD, la taille du pixel représente une surface de  $2 \times 2 \mu m$  sur l'image réelle après étalonnage préalable du pixel. La figure 2.24 représente le profil spatial de notre faisceau mistral.

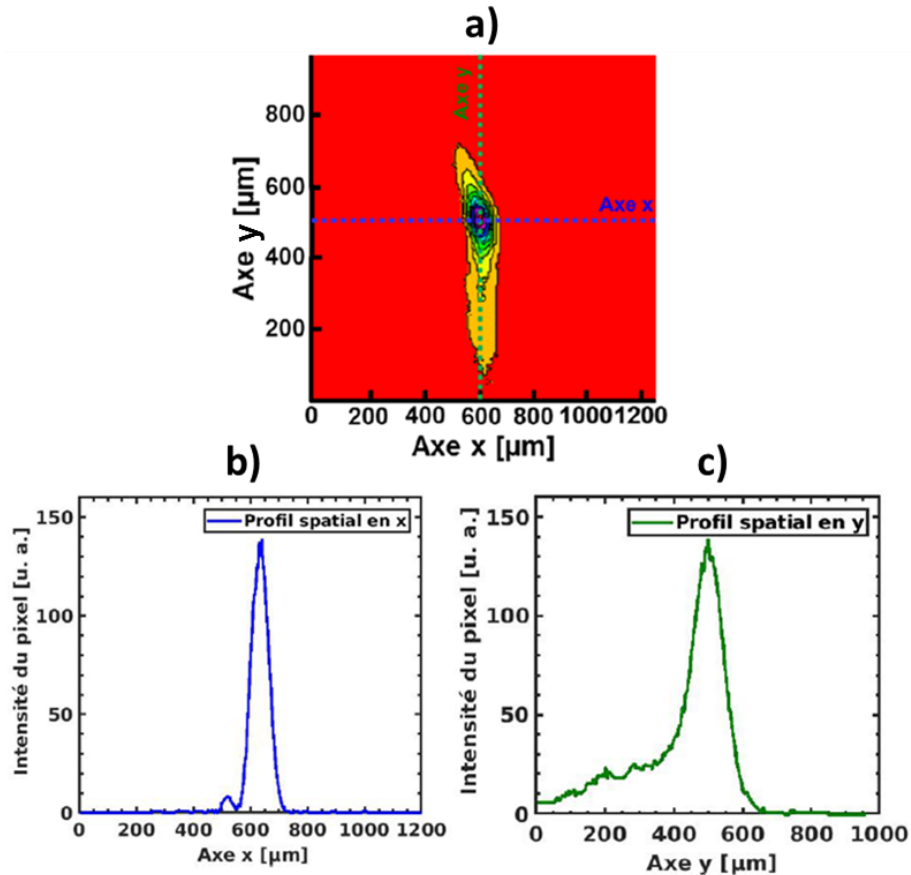


FIGURE 2.24 – a) Représentation 2D du profil spatial du faisceau. Profil spatial en b) selon l'axe x. c) Profil spatial selon l'axe y.

Ce faisceau a un diamètre (à la largeur à mi-hauteur) de  $68 \mu m$  selon l'axe x et  $104 \mu m$  selon l'axe y. La fluctuation crête à crête de l'énergie du faisceau mesurée grâce à  $PD_1$  est de 28% et représentée en figure 2.25.

La fluctuation spatiale du centre de gravité est quant à elle mesurée grâce à la caméra XCD V60. Cette instabilité spatiale est liée aux fluctuations du faisceau le long de son parcours et aux changements de mode de la cavité au cours du temps. En assumant une distribution gaussienne de la position du faisceau en fonction du temps selon les axes x et y, nous pouvons définir une répartition spatiale ellipsoïdale à  $2\sigma$  avec

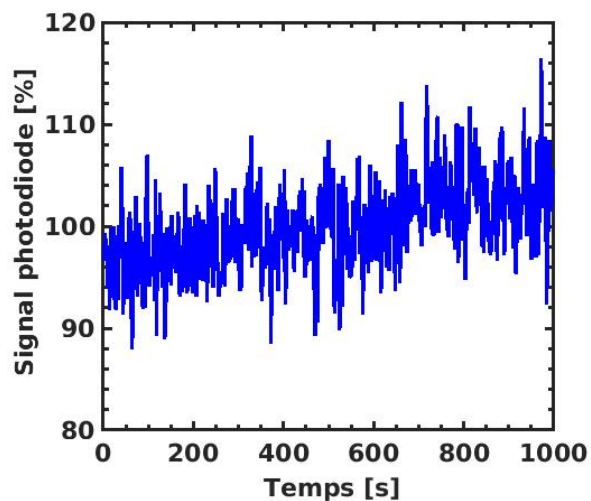


FIGURE 2.25 – Fluctuation de l'énergie du faisceau en fonction du temps.

$R_{spatial} = 52 \mu m$  selon x et  $r_{spatial} = 29 \mu m$  selon y, voir la figure 2.26.

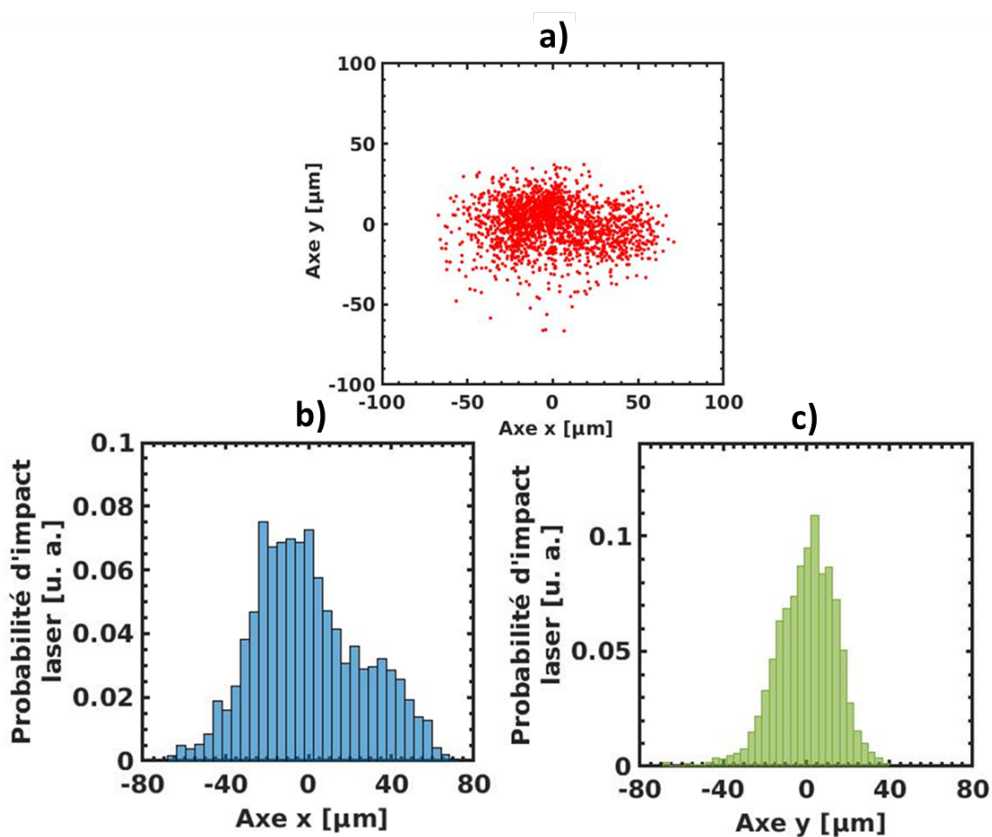


FIGURE 2.26 – a) Répartition spatiale du faisceau de forme ellipsoïdale. Somme pondérée d'impact laser en b) selon l'axe x et en c) selon l'axe y.

## 2.6.2 Méthode de détection de l'endommagement laser

Dans notre système, la détection de l'endommagement par laser UV MISTRAL est faite grâce à un faisceau Hélium-Néon ( $\lambda = 633\text{nm}$ ) et une caméra numérique XCD-710 de Sony. Le faisceau He-Ne est dans un premier temps agrandi grâce à une lentille divergente  $L_8$  pour permettre un meilleur chevauchement entre le faisceau He-Ne et le faisceau MISTRAL. Ce faisceau est envoyé sur l'échantillon étudié avec un angle d'incidence de  $45^\circ$  et est réfléchi par sa surface libre. Pour les substrats transparents en silice avec des propriétés géométriques presque parfaites (parallélisme, planéité...), le rayon laser est réfléchi par les deux surfaces libres puis est focalisé grâce à une lentille convergente  $L_7$  sur un cache en chrome de dimension  $2\text{ mm} \times 0.5\text{ mm} \times 200\text{ nm}$ . Le but de ce cache est de couper la réflexion spéculaire et de permettre une non-saturation de la caméra, voir en figure 2.27 a). Un filtre interférentiel à  $633\text{ nm}$  est ajouté devant la caméra pour éviter que le faisceau pompe ou de la lumière parasite ne viennent perturber la caméra.

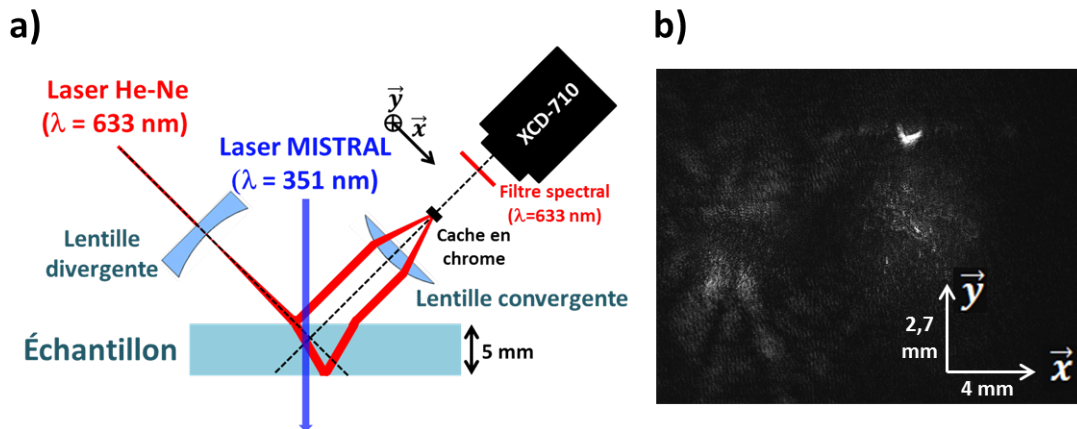


FIGURE 2.27 – a) Représentation schématique du montage optique pour identifier les endommagements induits par le laser MISTRAL. b) Image de fond induite par les réflexions parasites. Le pixel de cette image 8-bits est rectangulaire ( $19 \times 12.9\ \mu\text{m}^2$ ) à cause de l'angle de  $45^\circ$  entre la caméra et l'échantillon.

Même si le cache coupe la majorité de la réflexion spéculaire, il est possible que quelques rayons lumineux atteignent la caméra. Pour cela, il est essentiel de soustraire l'image de fond (sans le faisceau MISTRAL) à l'image avec faisceau MISTRAL, voir figure 2.27 b). Ainsi, après que le dommage soit apparu, le faisceau est diffusé et imagé, au-delà du cache en chrome, sur la caméra. Avec ce système, un très petit changement

d'aspect de la surface de l'échantillon étudié peut-être visualisé par l'augmentation de la diffusion de la lumière He-Ne sur la caméra.

Afin de calibrer spatialement notre moyen de détection, nous avons placé un échantillon fait d'un substrat de silice revêtu d'une couche de 200 nm de chrome sur la face arrière. Nous fixons l'énergie du laser à quelques milliJoules afin d'éviter la création d'endommagement laser sur le substrat. Cependant, la couche métallique est très absorbante dans l'UV provoquant la montée de température de la structure. Nous avons alors envoyé sur l'échantillon une impulsion MISTRAL que nous avons analysée en microscopie optique en champs noir, voir figure 2.28 de l'impact du faisceau sur une couche de chrome. Nous pouvons constater une bonne correspondance des distributions spatiales entre l'image microscopique et le profil spatial du faisceau présenté en figure 2.24 a).

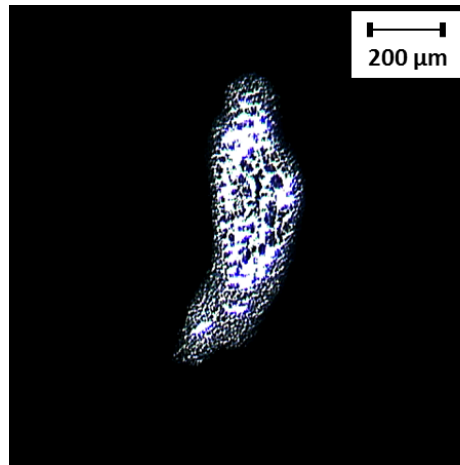


FIGURE 2.28 – Microscopie en champs noir d'un impact à faible fluence sur une couche mince de chrome.

Lorsque nous accumulons les impulsions laser sur l'échantillon, il est nécessaire de prendre en compte la fluctuation du faisceau MISTRAL. Nous avons donc envoyé expérimentalement 600 impulsions laser à basse fluence sur l'échantillon chromé dont l'image prise en microscopie en champs sombre est représentée en figure 2.29 a). En parallèle, grâce à un programme LabVIEW, nous avons simulé l'action de 600 impacts laser soumis à la fluctuation spatiale du faisceau MISTRAL. Pour cela, nous avons utilisé l'image présentée en figure 2.28 que nous avons translatée aléatoirement en respectant les coordonnées d'une ellipse ( $R_{spatial}$  en  $x$ ,  $r_{spatial}$  en  $y$ ). Nous rappelons que la divergence du faisceau MISTRAL est de forme ellipsoïdale avec  $R_{spatial} = 52 \mu m$  selon  $x$  et  $r_{spatial} = 29 \mu m$  selon  $y$ , voir en figure 2.26. L'image simulée est alors présentée en



figure 2.29 b).

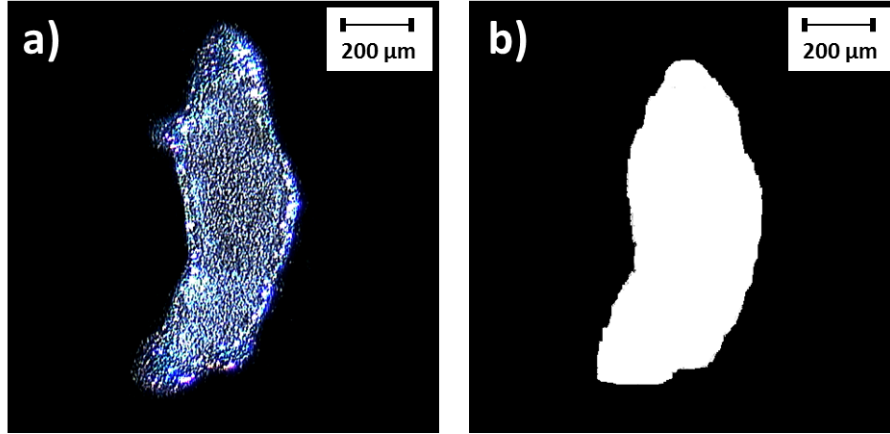


FIGURE 2.29 – **a)** Microscopie en champs noir de 600 impacts laser MISTRAL à basse fluence sur une couche mince de chrome. **b)** Simulation de 600 impacts laser en prenant en compte la fluctuation du faisceau UV.

La surface expérimentale calculée pour 600 tirs laser est de  $S_{600 \text{ impacts}}^{exp} = 0.21 \text{ mm}^2$ . Et pour la surface simulée, nous trouvons  $S_{600 \text{ impacts}}^{sim} = 0.22 \text{ mm}^2$ .

Avec notre méthode de visualisation par diffusion du laser He-Ne, nous calculons la surface des impacts laser en prenant une image numérique sur 8-bits (768x1024 pixels) toutes les 3 impulsions laser. Pour calibrer notre système de mesure, nous avons défini le nombre de pixels ( $N_p$ ) ayant un niveau  $l_{(i,j)}$  ( $0 \leq l_{(i,j)} \leq 255$ ) à la ligne  $i$  et à la colonne  $j$  plus grand qu'un seuil  $Seuil = 100$  pour chaque image, voir l'équation 2.40 :

$$N_p = \sum_{i=1}^{N_i} \sum_{j=1}^{N_j} p_{i,j} \quad (2.40)$$

avec  $p_{(i,j)}=0$  si  $l_{(i,j)} \leq 100$ , sinon  $p_{(i,j)} = 1$ .  $N_i$  et  $N_j$  sont les nombres de lignes et de colonnes respectivement.

La surface du pixel  $S_p = 19 \times 12.9 = 2.45 \times 10^{-4} \text{ mm}^2$ , nous pouvons déterminer la surface de l'endommagement laser  $S_D$  en équation 2.41

$$S_D = S_p \times N_p \quad (2.41)$$

Comme on peut le voir sur la figure 2.30, la surface endommagée  $S_D$  augmente durant les 50 premières impulsions laser. Ainsi, le seuil  $Seuil$  a été fixé à 100 pour que

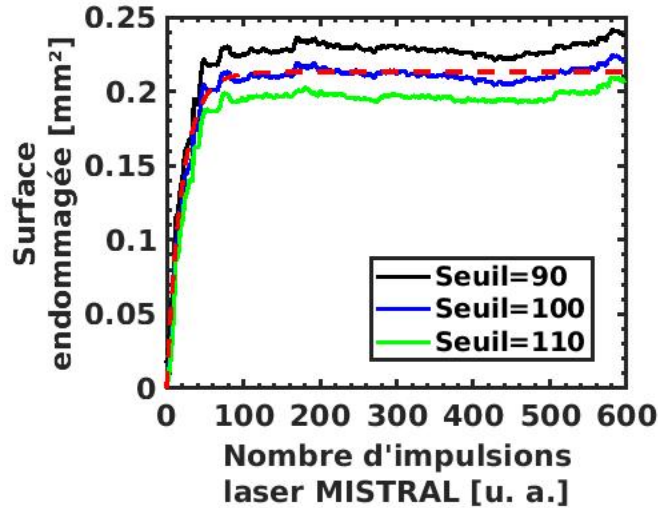


FIGURE 2.30 – Evolution de l’endommagement laser sur chrome en fonction du nombre d’impulsions. Le tracé rouge représente une courbe d’ajustement pour un seuil = 100.

la surface endommagée à saturation  $S_D^{sat} = 0.21 \text{ mm}^2$ . Grâce à cette technique, nous retrouvons les mêmes valeurs de surface d’endommagement qu’en microscopie optique de manière totalement automatisée et synchronisée à 50Hz. De plus nous verrons par la suite que cette méthode de visualisation permet l’imagerie des défauts en profondeur, selon l’axe  $z$ .

## 2.7 Conclusion

Nous avons vu dans ce chapitre les méthodes de caractérisation que nous allons utiliser dans la suite de cette thèse. Ces techniques permettront l’évaluation des paramètres physico-chimiques en fonction du temps de post-procédé. Deux bancs d’expérimentations ont été mis en place au cours de cette thèse : un banc de cartographie en microscopie caractérisant le faïencage des couches minces  $AR$  et un banc laser permettant de mesurer la tenue au flux de ces films et un banc laser pompe/sonde, bien qu’existant déjà à l’Institut des Molécules et Matériaux du Mans avant nos travaux, a été adapté à nos types d’échantillons. Dans le prochain chapitre, nous détaillerons les mesures des propriétés physico-chimiques de couches  $AR$ .

## 2.8 Bibliographie

- [1] Lambda 800/900 User's Guide, Perkin-Elmer.
- [2] D. G. Goebel, "Generalized Integrating-Sphere Theory", *App. Opt.*, 6, 1, 125-128 (1967).
- [3] J. Mouchart, G. Lagier and B. Pointu, "Détermination des constantes optiques  $n$  et  $k$  de matériaux faiblement absorbants", *App. Opt.*, 24, 12 (1985).
- [4] P. Y. Baurès and C. N. Man, "Measurements of optical absorption at  $1.06 \mu m$  in low-loss materials, *Opt. Mat.* 2, 241-247 (1993).
- [5] J. L. Rood, "Some Properties of Thin Evaporated Films on Glass", *Journal of the Optical Society of America*, 39, 10, 854-859 (1949).
- [6] H. Wong, B. L. Yang, Y. C. Cheng, "Chemistry of silicon oxide annealed in ammonia", *Applied Surface Science* 72, 49-54 (1993).
- [7] P. Innocenzi, P. Falcaro, D. Grosso, F. Babonneau, "Order-Disorder Transitions and Evolution of Silica Structure in Self-Assembled Mesostructured Silica Films Studied through FTIR Spectroscopy", *J. Phys. Chem. B*, 107, 4711-4717 (2003).
- [8] A. La Spina, M. Burton, P. Allard, S. Alparone, F. Muré, "Open-path FTIR spectroscopy of magma degassing processes during eight lava fountains on Mount Etna", *Earth and Planetary Science Letters*, 413, 123-134 (2015).
- [9] J. Schmitt, H.-C. Flemming, "FTIR-spectroscopy in microbial and material analysis", *International Biodeterioration and Biodegradation*, 41, 1, 1-11 (1998).
- [10] R. S. Sternberg, J. F. James, "A new type of Michelson interference spectrometer", *Journal of Scientific Instruments*, 41, 4(AAAAAAA).

- [11] C. Mechri, P. Ruello, V. Gusev, "Confined coherent acoustic modes in a tubular nanoporous alumina film probed by picosecond acoustics methods", *New. J. Phys.*, 14, 023048 (2012).
- [12] A. M. Lomonosov, A. Ayouch, P. Ruello, G. Vaudel, M. R. Baklanov, P. Verdonck, L. Zhao, V. E. Gusev, "Nanoscale Noncontact Subsurface Investigations of Mechanical and Optical Properties of Nanoporous Low-k Material Thin Film", *ACS Nano*, 6, 2, 1410–1415 (2012).
- [13] M. Hettich, A. Bruchhausen, S. Riedel, T. Geldhauser, S. Verleger, D. Issenmann, O. Ristow, R. Chauhan, J. Dual, A. Erbe, E. Scheer, P. Leiderer, T. Dekorsy, "Modification of vibrational damping times in thin gold films by self-assembled molecular layers", *Applied Physics Letters*, 98, 261908 (2011).
- [14] L. Rouaï, B. Bonello, G. Louis, B. Perrin and P. Peretti, "Elasticity of ultrathin copper-phthalocyanine Langmuir-Blodgett films by picosecond ultrasonics", *Journal of Applied Physics*, 85, 12 (1999).
- [15] C. Coupeau, P. Goudeau, L. Belliard, M. George, N. Tamura, F. Cleymand, J. Colin, B. Perrin and J. Grilhé, "Evidence of plastic damage in thin films around buckling structures", *Thin Solid Films*, 469, 221-226 (2004).
- [16] F. Xu, L. Belliard, D. Fournier, E. Charron, J.-Y. Duquesne, S. Martin, C. Secouard and B. Perrin, "Complete elastic characterization of lithium phosphorous oxynitride films using picosecond ultrasonics", *Thin Solid Films*, 548, 366-370 (2013).
- [17] A. Ayouch, X. Dieudonne, G. Vaudel, H. Piombini, K. Valle, V. Gusev, P. Belleville, P. Ruello, "Elasticity of an Assembly of Disordered Nanoparticles Interacting via Either van der Waals-Bonded or Covalent-Bonded Coating Layers", *ACS Nano*, 6, 12, 10614-10621 (2012).
- [18] I. Lisiecki, V. Halte, C. Petit, M.-P. Pileni, J-Y. Bigot, "Vibration Dynamics of Supra-Crystals of Cobalt Nanocrystals Studied With Femtosecond Laser Pulses", *Adv. Mater.*, 20, 4176-4179 (2008).
- [19] P. A. Mante, H-Y Chen, M-H Lin, Y-C Wen, S. Gwo, C-K. Sun, "Selectively probing vibrations in a plasmonic supracrystal", *Appl. Phys. Lett.*, 101, 101903 (2012).
- [20] M. Weis, K. Balin, R. Rapacz, A. Nowak, M. Lejman, J. Szade, and P. Ruello, "Ultrafast light-induced coherent optical and acoustic phonons in few quintuple layers of the topological insulator  $Bi_2Te_3$ ", *Phys. Rev. B*, 92, 014301 (AAA)

- [21] C. Thomsen, H. T. Grahn, H. J. Maris, J. Tauc, "Surface generation and detection of phonons by picosecond light pulses", *Phys. Rev. B*, 34, 4129 (1986).
- [22] H. Haus, J. Fujimoto, E. Ippen, "Analytic theory of additive pulse and Kerr lens mode locking", *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 28, 10, 2086-2096 (AAA).
- [23] H. Piombini and P. Voarino, "Apparatus designed for very accurate measurement of the optical reflection", *App. Opt.*, 46, 36, 8609-8618 (2007).
- [24] P. Voarino, H. Piombini, F. Sabary, D. Marteau, J. Dubard, J. Hameury and J. R. Filtz, "High-accuracy measurements of the normal specular reflectance", *App. Opt.*, 47, 13, C303-C309 (2008).
- [25] J. Avice, P. Voarino and H. Piombini, " Quantitative estimation of crazing in sol-gel layers by automated optical microscopy analysis ", *Opt. Express.*, 25, 23, 28851 (2017).
- [26] K. R. Spring and M. W. Davidson, "Depth of field and depth of focus", <https://www.microscopyu.com/microscopy-basics/depth-of-field-and-depth-of-focus>.
- [27] J. F. Brenner, B. S. Dew, J.B. Horton, T. King, P.W. Neurath, W.D. Sellers "An automated microscope for cytologic research a preliminary evaluation", *J.Histochem. Cytochem*, 24, 1, 100-111 (1976).

# Chapitre 3

## Propriétés physico-chimiques des couches antireflets

### 3.1 Introduction

Dans ce chapitre, le suivi des paramètres physico-chimiques des traitements antireflets en fonction du temps de durcissement ammoniac est présenté.

Dans un premier temps, nous décrivons les techniques d'élaboration et de dépôt des couches minces sur les composants optiques et leur procédé de renforcement mécanique. Dans un second temps, les résultats des mesures des propriétés physico-chimiques seront présentés. Ces données ont pour but d'obtenir une meilleure compréhension des processus d'interactions inter-particulaires et de montrer la possibilité d'optimiser le processus de renforcement mécanique qui, jusqu'à maintenant, est trop coûteux en temps.

La dernière partie de ce chapitre sera focalisée sur l'étude de l'apparition du faïençage de surface des couches AR. Après une étude paramétrique permettant d'identifier les éléments principaux jouant un rôle sur ce faïençage, nous allons expliquer son apparition de manière plus fondamentale. Ceci nous permettra de mettre en place un protocole simple et très peu coûteux pour supprimer expérimentalement l'apparition de ces fissurations responsables de diffusion optique.

### 3.2 Revêtements antireflet et post-traitement

Les revêtements antireflets sont déposés par dip-coating [1] à partir d'une solution de silice colloïdale ( $d \approx 10\text{nm}$ ) dans l'éthanol. Après séchage de l'éthanol, le film mince

se stabilise par l'empilement des nanoparticules de silice. La couche mince présente alors une porosité de 55%, voir le schéma de principe 3.1.

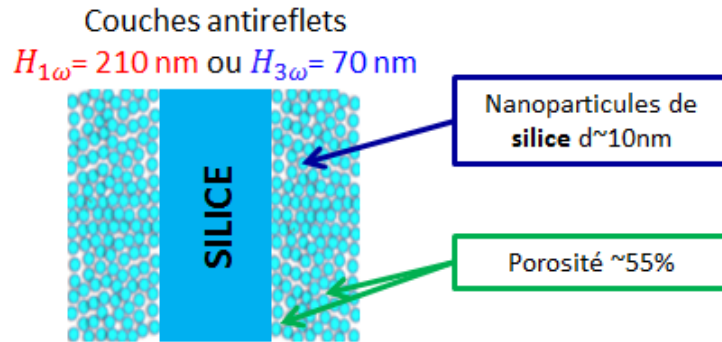


FIGURE 3.1 – Représentation schématique d'une couche antireflet.

En contrôlant l'épaisseur de la couche mince sur les deux faces du substrat, nous pouvons contrôler la longueur d'onde à laquelle il y aura le maximum de transmission, voir la partie 2.2. Pour les longueurs d'ondes nominales du LMJ, 1053 nm à  $1\omega$  et 351 nm à  $3\omega$ , les épaisseurs physiques des deux couches sur le composant sont respectivement de  $H_{1\omega}=210$  nm et  $H_{3\omega}=70$  nm, voir la figure 3.2 où sont présentés deux exemples de mesures.

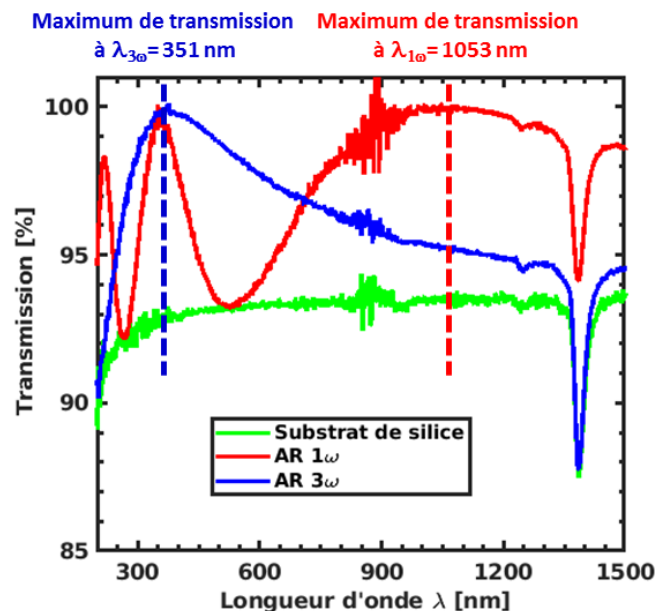


FIGURE 3.2 – Réponse spectrale UV/Visible de traitements antireflets AR $1\omega$  et AR $3\omega$ .

Nous avons vu en partie 1.6 que les nanoparticules de silice sont initialement reliées par des liaisons faibles de type Van der Waals (VdW). Ce type de cohésion entre na-

nanoparticules et au niveau du substrat ne favorise pas la manipulation des composants optiques du LMJ. Les couches antireflets subissent alors un post-procédé de renforcement mécanique permettant le passage de liaisons VdW à des liaisons covalentes et hydrogènes (CV-H) entre les nanoparticules, comme décrit en figure 3.3.

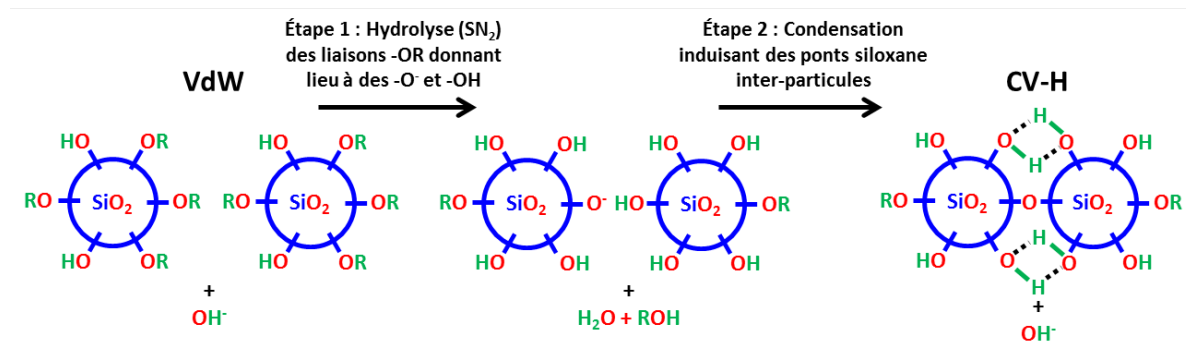


FIGURE 3.3 – Représentation schématique de l'évolution des liaisons chimiques entre nanoparticules durant le durcissement ammoniac.

Les échantillons sont insérés dans un dessiccateur fermé et l'exposition aux vapeurs d'eau et d'ammoniac de ces échantillons est assurée par l'évaporation à température ambiante d'une solution aqueuse d'ammoniaque (28% massique, pression de vapeur saturante de 480 mbar) préalablement mise dans le dessiccateur, voir la figure 3.4.

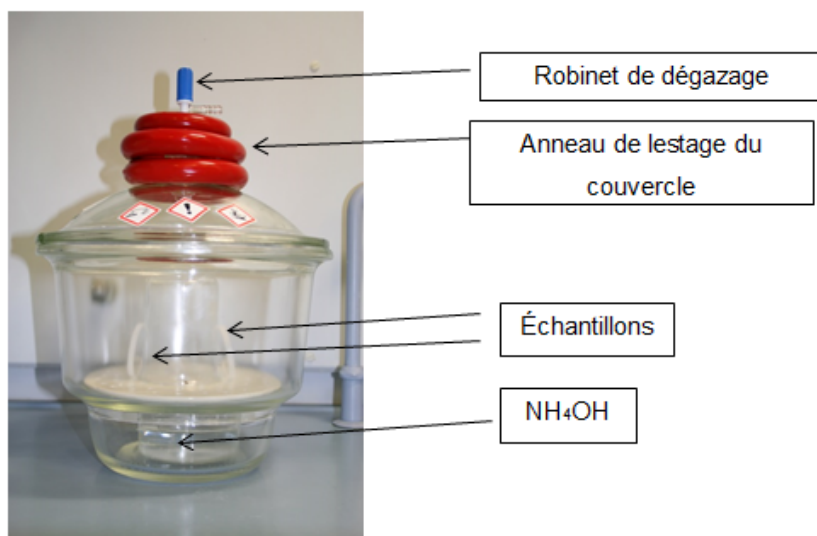


FIGURE 3.4 – Moyen expérimental de durcissement ammoniac.

La durée de ce post-traitement dans la procédure industrielle est actuellement de 17 heures. Afin d'approfondir nos connaissances sur ce phénomène de durcissement, nous



avons choisi de suivre l'évolution des paramètres physico-chimiques de la couche mince en fonction du temps de post-traitement. En utilisant une combinaison de techniques expérimentales, nous allons, dans la partie suivante, suivre l'évolution des paramètres optiques, thermodynamiques, chimiques et mécaniques au cours du durcissement ammoniac.

### 3.3 Description physico-chimiques du renforcement mécanique

#### 3.3.1 Caractérisation du retrait de la couche mince par spectroscopie UV/Visible

En modifiant la nature des liaisons interparticules comme nous l'avons vu en figure 3.3, nous observons, à l'échelle de la couche mince une diminution d'épaisseur. Ce retrait en épaisseur est dû à la consolidation de la couche mince, les interactions entre nanoparticules étant renforcées par les liaisons covalentes (CV) et hydrogènes (H). Nous avons caractérisé ce retrait en spectroscopie UV/Visible par le décalage en longueur d'onde des franges de Fresnel, voir en figure 3.5.

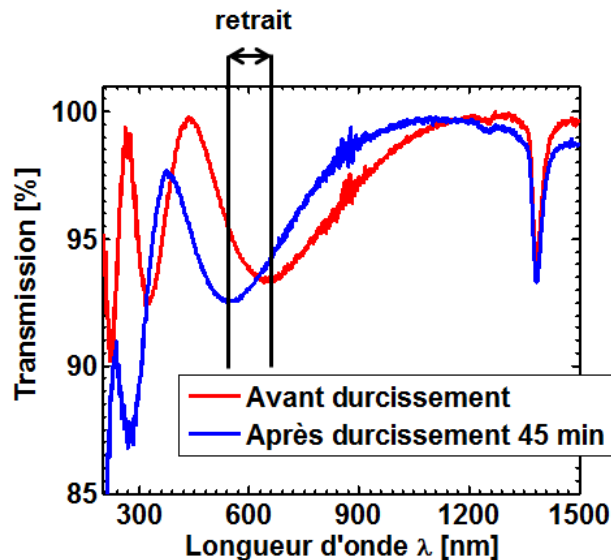


FIGURE 3.5 – Réponse spectrale UV/Visible d'un antireflet  $1\omega$  avant durcissement en rouge et après durcissement 45 min en bleu.

Grâce à l'application de l'ajustement numérique présenté en partie 1.6, nous avons

pu suivre l'indice optique, le coefficient d'extinction et l'épaisseur de la couche mince au cours du post traitement. Le retrait  $\frac{\Delta H}{H}$  est donné par l'expression :

$$\frac{\Delta H}{H} = \frac{H_{final} - H_{initial}}{H_{initial}} \times 100 \quad (3.1)$$

avec  $H_{initial}$  l'épaisseur de la couche antireflet avant durcissement et  $H_{final}$  après durcissement.

La figure 3.6 représente le retrait, l'indice optique et le coefficient d'extinction en fonction du temps de durcissement. La saturation de l'évolution de l'épaisseur de la couche montre que le film atteint un régime stable au bout de 8 heures de durcissement.

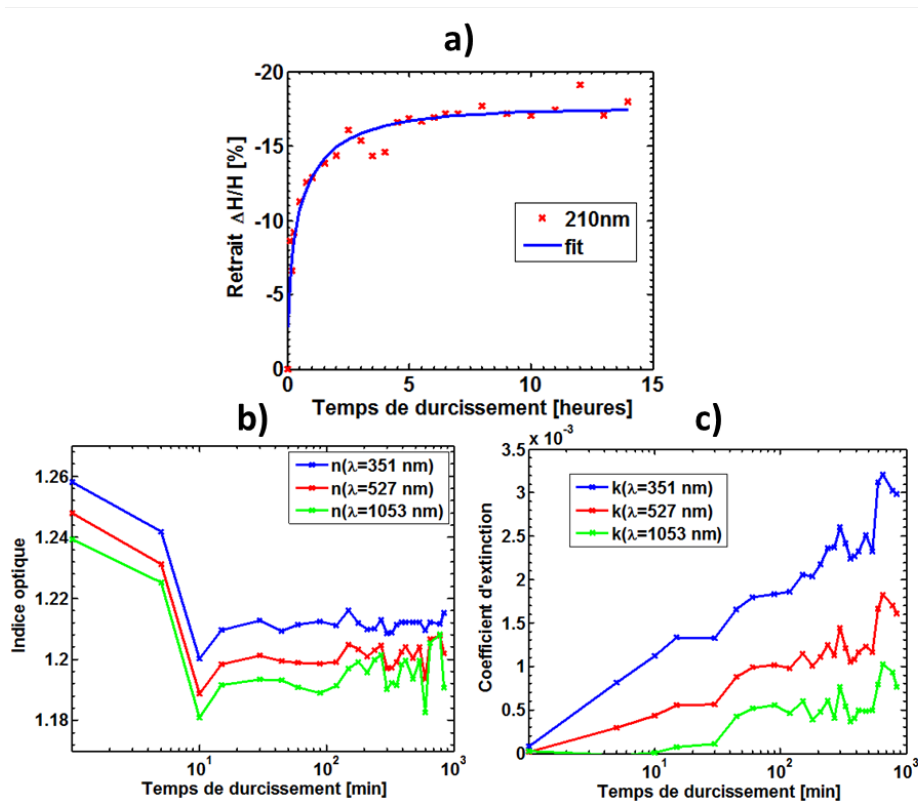


FIGURE 3.6 – a) Retrait , b) indice optique et c) coefficient d'extinction du film anti-reflet en fonction du temps de durcissement.

L'indice optique diminue également durant les dix premières minutes et présente une certaine stabilité pour les temps de durcissement plus longs. Le retrait est de l'ordre de -17% alors que l'indice optique diminue de 4%. Ceci montre bien que la consolidation de la couche mince est compensée par la perte de solvants (eau, éthanol) pendant le durcissement ammoniac. Ceci permet de très peu modifier les propriétés optiques

de la couche AR ( $\%T \approx 100\%$ ) tout en la renforçant mécaniquement. Cependant, le coefficient d'extinction continue d'augmenter légèrement en fonction du post-procédé, nous verrons dans la suite de ce chapitre que cela est dû à l'apparition de défauts que nous caractériserons.

### 3.3.2 Évaluation du renforcement de la couche antireflet : mesure d'acoustique picoseconde

Pour évaluer le renforcement du réseau de nanoparticules au cours du procédé chimique, nous avons réalisé des mesures d'acoustique picoseconde [2]. En utilisant le banc optique présenté en figure 2.7, cette technique permet de générer et de faire propager des ondes acoustiques dans les nanostructures de silice et de remonter à une évaluation de la vitesse du son dans ces matériaux. Dans notre cas, nous générons des ondes acoustiques de compression/dilatation grâce à l'excitation d'un transducteur métallique (film de chrome d'environ 100 nm déposé sur nos structures à étudier), par le biais d'un faisceau laser fs "pompe", voir en figure 3.7.

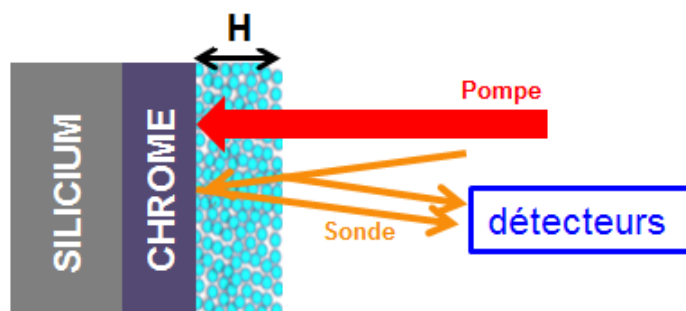


FIGURE 3.7 – Principe de la mesure d'acoustique picoseconde. L'énergie du faisceau pompe est absorbée par le chrome générant ainsi des ondes acoustiques conduisant à la mise en résonance mécanique de la couche AR.

Ces ondes acoustiques se propagent dans le substrat et une partie de celles-ci est transférée dans le film de silice. Après propagation et réflexion aux différentes interfaces (Air/Antireflet et Antireflet/Chrome), ces ondes entraînent la résonance mécanique de la couche antireflet (AR). Cette résonance va induire des variations d'épaisseurs et donc localement, des variations d'indices optiques et de coefficients d'extinction. La réflectivité de la couche AR va donc être affectée par ces variations périodiques. Un second faisceau laser fs "sonde" est envoyé sur l'échantillon et va directement permettre

de mesurer ces variations de réflectivité au cours du temps ( $\frac{\Delta R}{R}$ ). Une mesure typique d'acoustique picoseconde d'une couche AR durcie 10h est présentée en figure 3.8.

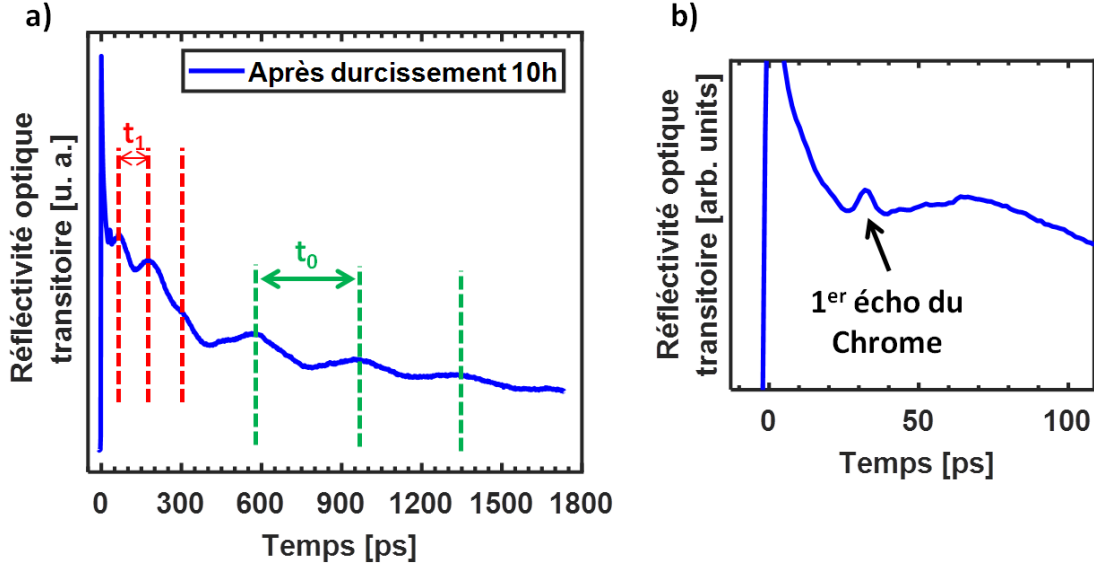


FIGURE 3.8 – Mesure typique de la réflectivité transitoire du système Silicium/Chrome/Antireflet durci 10h. **a)** Signal sur une large gamme temporelle, **b)** Zoom aux temps courts avec  $\lambda_{sonde}=580$  nm et  $\lambda_{pompe}=830$  nm.

Ce signal est composé d'un pic prononcé de réflectivité d'une durée de 1 ps environ appelé pic électronique. Il correspond à l'excitation optique des électrons du conducteur métallique par le faisceau pompe, suivie d'une relaxation très rapide de ces électrons chauds [3]. Le signal montre ensuite des oscillations de plus de 1.5 ns qui sont la signature de la résonance mécanique de la couche AR. Nous pouvons noter qu'aux temps courts (figure 3.8b)), nous détectons les échos acoustiques liés aux allers-retours des phonons acoustiques dans la couche de chrome elle-même. Nous n'analyserons pas ces signaux mais nous nous concentrerons sur la réponse de la couche mince. Les dérivées temporelles de quelques signaux en fonction du temps de durcissement sont présentées pour des couches  $AR$   $1\omega$  en figure 3.9 (a).

La transformée de Fourier du spectre d'un échantillon durci 10h présentée en figure 3.9 (b) montre clairement la présence de deux modes caractéristiques d'oscillations  $f_0$  et  $f_1$  (et peut-être le  $f_2$ ) dont le ratio en fréquence de ces deux modes est de 3. Ceci indique qu'ils représentent bien les deux premiers modes propres de la résonance mécanique [4,5] dont les fréquences de résonance peuvent être calculées à l'aide de l'équation 3.2 :

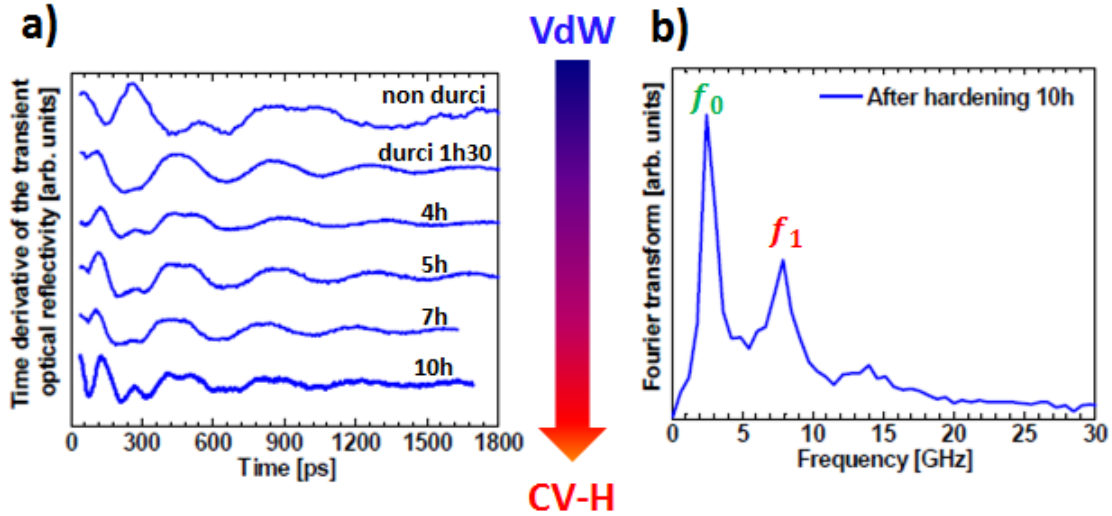


FIGURE 3.9 – a) Évolution de la résonance du film antireflet lorsque la nature des nano-contacts change de Van der Waals (VdW) à covalents + hydrogènes (CV-H). b) Transformée de Fourier révélant les deux premiers modes propres de la résonance.

$$f_0 = \frac{V}{4H} \quad \text{et} \quad f_1 = \frac{3V}{4H} \quad (3.2)$$

avec  $V$  la vitesse du son et  $H$  l'épaisseur de la couche antireflet.

Connaissant l'épaisseur de la couche mince grâce aux mesures en spectroscopie UV/Visible (figure 3.2), la vitesse du son est directement déduite des fréquences propres de résonances. Étant donné que les mesures spectrales nous donnent aussi accès à l'indice optique de la couche mince, nous pouvons en déduire sa masse volumique en première approximation par l'équation suivante [6] :

$$\rho_c = \rho_{bulk} \times \left( \frac{n_c^2 - 1}{n^2 - 1} \right) \quad (3.3)$$

avec  $\rho_{bulk}$  la masse volumique de la silice macroscopique,  $n_c$  l'indice optique de la couche mince et  $n$  l'indice optique de la silice.

Enfin, le module élastique est déterminé par la formule suivante :

$$M = \rho_c V^2 \quad (3.4)$$

Les valeurs du module élastique sont présentées en fonction du temps de durcissement en figure 3.10 pour  $H_{1\omega} = 210nm$  et  $H_{3\omega} = 70nm$ .

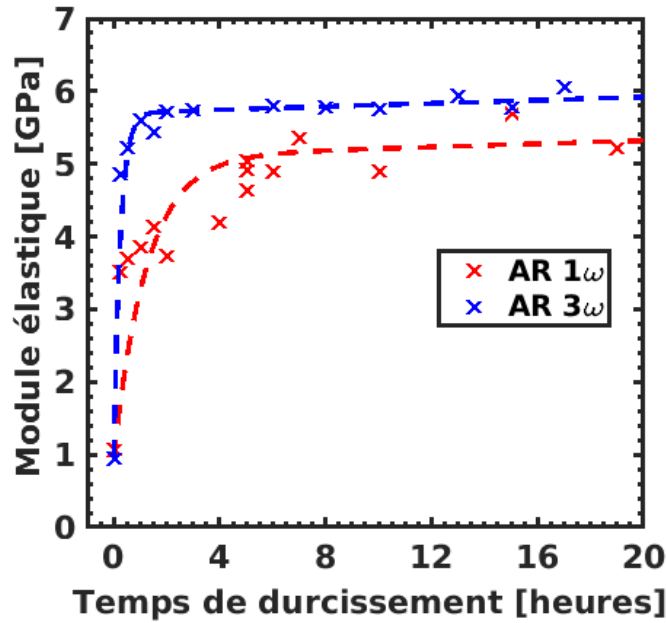


FIGURE 3.10 – Module élastique du film antireflet à  $H_{1\omega}$  et  $H_{3\omega}$  en fonction du temps de durcissement ammoniac.

Les courbes pour les deux épaisseurs de couches AR présentent la même tendance : elles ont toutes à l'origine un module élastique de  $\approx 1$  GPa et à l'instar du retrait de la couche AR, les deux courbes atteignent une saturation pour les temps longs de procédé du durcissement. Cependant, il existe deux différences significatives entre les valeurs du module élastique à  $H_{1\omega}$  et  $H_{3\omega}$  en fonction du durcissement. La première distinction se fait sur le temps de montée des modules élastiques. En effet, le procédé de renforcement se fait plus rapidement pour les couches d'épaisseur plus faibles  $H_{3\omega}$ . Ceci est vraisemblablement dû à une meilleure pénétration des molécules d'eau et d'ammoniac à l'intérieur des couches les moins épaisses. La seconde différence est observée sur la valeur à saturation du module élastique. Le module élastique de la couche  $AR\ 1\omega$  atteint 5 GPa alors que la couche  $AR\ 3\omega$  est de 6 GPa pour les temps de durcissement longs. Ce renforcement mécanique, 20% plus faible pour les couches  $AR\ 1\omega$  peut être expliqué par l'apparition d'un faïencage de surface lorsque l'épaisseur du film augmente, comme nous le discuterons dans la partie 3.4.

Pour améliorer notre compréhension des propriétés mécaniques et de la réponse élastique de notre couche AR composée d'une assemblée de colloïdes, nous avons repris

dans la suite l'approche développée précédemment par Ayouch *et al.* [4] pour relier ces mesures mécaniques à une énergie de surface de contact. Le point de départ repose sur des modèles mécaniques de milieux granulaires. Il existe en effet des théories évaluant l'élasticité d'assemblages granulaires [7–9]. Les théories prédisent que les constantes de Lamé,  $\lambda$  et  $\mu$ , d'un système granulaire sont dépendantes des composantes longitudinales et transverses de la rigidité entre nanoparticules, notées  $k_l$  et  $k_t$  respectivement, par la relation [4] :

$$\lambda = \frac{z\phi}{5\pi d}(k_l - k_t), \mu = \frac{z\phi}{10\pi d}(2k_l + 3k_t) \quad (3.5)$$

avec  $z$  étant le nombre de contacts moyen entre particules,  $\phi$  est la fraction volumique du solide et  $d$  étant le diamètre moyen des particules sphériques.

En utilisant la relation entre le module de Lamé et le module élastique longitudinal  $M$ , donnée par l'équation  $M = \lambda + 2\mu$  et la relation  $\rho = \frac{6\phi m}{\pi d^3}$  correspondant à la masse volumique du film granulaire de masse  $m$  d'une seule particule, la vitesse du son  $V_L$  longitudinale peut être présentée par l'expression [4] :

$$V_L = \sqrt{\frac{M}{\rho}} = d\sqrt{\left(\frac{z}{10}\right) \frac{(k_l + \frac{2}{3}k_t)}{m}} \quad (3.6)$$

L'équation 3.6 démontre que la porosité et la masse volumique n'apparaissent pas directement dans l'expression de la vitesse du son longitudinale qui est ici décrite à partir du diamètre des particules, du nombre de contacts moyen entre particules et des composantes  $k_l$  et  $k_t$  de la rigidité. Afin de calculer les valeurs de la rigidité effective  $k_{eff} = k_l + \frac{2}{3}k_t$  à partir des valeurs des vitesses du son longitudinales expérimentales et de l'équation 3.6, il nous faut déterminer le nombre de contacts moyen entre particules  $z$ . Nous nous sommes donc basés sur différentes simulations [5-6] prédisant quantitativement ce paramètre pour des assemblages cohésifs de particules sphériques. Précisément, ces deux simulations indiquent la tendance du nombre de coordinations à chuter lorsque la porosité  $p = 1 - \phi$  du film granulaire augmente. Les relations sont données en équations 3.7 :

$$z = 1.126e^{3.196\phi} [10] \quad z = \frac{3.08}{p} - 1.13 [11] \quad (3.7)$$

Dans notre cas, les couches AR ont une porosité  $p = 55\%$  et donc un nombre de contacts moyen entre particules de 4.7 et 4.5, grâce aux références [10] et [11] respectivement. En choisissant la moyenne des deux valeurs, nous obtenons  $z = 4.6$ . Pour

théoriquement prédire l'évolution des énergies de surfaces des assemblées de nanoparticules en fonction de leur interaction, nous nous sommes basés sur le modèle de contact interparticules de Derjaguin-Muller-Toporov (DMT) [12]. Ce modèle s'applique aux systèmes rigides, à faible adhérence et aux petits rayons de courbure des surfaces de contact et tient compte de l'attraction à grande distance de la zone de contact. La force appliquée ( $P$ ) entre deux particules sphériques de rayon  $R_0$  est donnée par le modèle DMT s'écrit :

$$P = \frac{Ka^3}{R} - 2\pi R\gamma, \delta = \frac{a^2}{2R} \text{ avec } K \approx \frac{2E}{3(1-\nu^2)} \quad (3.8)$$

$\delta$  étant le déplacement relatif de la surface,  $a$  est le rayon de la surface circulaire de contact entre la particule et la surface plane et  $\gamma$  est l'énergie de surface de la particule.  $E$  est le module de Young de la silice ( $E = 73 \text{ GPa}$ ) et  $\nu = 0.17$  le coefficient de Poisson.

Un schéma représentatif de ce modèle est présenté en figure 3.11.

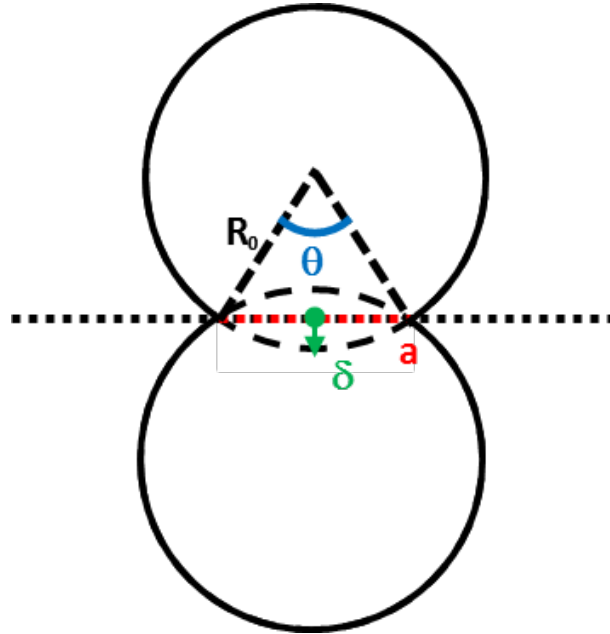


FIGURE 3.11 – Représentation schématique de l'interaction entre deux sphère de mêmes rayons.

Lorsqu'aucune force extérieure n'est appliquée, le rayon de contact  $a$  entre deux sphères de même rayon  $R_0$  est donné par la relation :

$$a^3 = \frac{2\pi R^2\gamma}{K} = \frac{\pi R_0^2\gamma}{2K} \text{ avec } \frac{1}{R} = \frac{1}{R_0} + \frac{1}{R_0} \text{ R étant le rayon effectif} \quad (3.9)$$



De plus, la rigidité longitudinale des particules peut-être notée de la manière suivante :

$$k_l \approx \frac{\partial P}{\partial \delta} = 3Ka \quad (3.10)$$

D'un autre côté, en assumant que la relation entre les rigidités longitudinales et transverses sont valides dans le modèle DMT, on arrive à :

$$k_t = \frac{2 - 2\nu}{2 - \nu} k_l \quad (3.11)$$

Alors, en utilisant les équations 3.9, 3.10 et 3.11 et les valeurs du module élastique  $M$  obtenues expérimentalement, on peut estimer l'énergie d'interface entre deux nanoparticules et donc l'énergie de surface en fonction du durcissement ammoniac par la relation :

$$\gamma_s = \frac{1}{2} M^3 \left( \frac{0.6^3 \pi^2 d}{z^3 K^2} \right) \left( \frac{2 - \nu}{2 - 2\nu} \right)^2 \quad (3.12)$$

Nous avons alors suivi cette énergie de surface, calculée théoriquement, en fonction du durcissement ammoniac pour les films AR  $1\omega$  et AR  $3\omega$ , voir en figure 3.12.

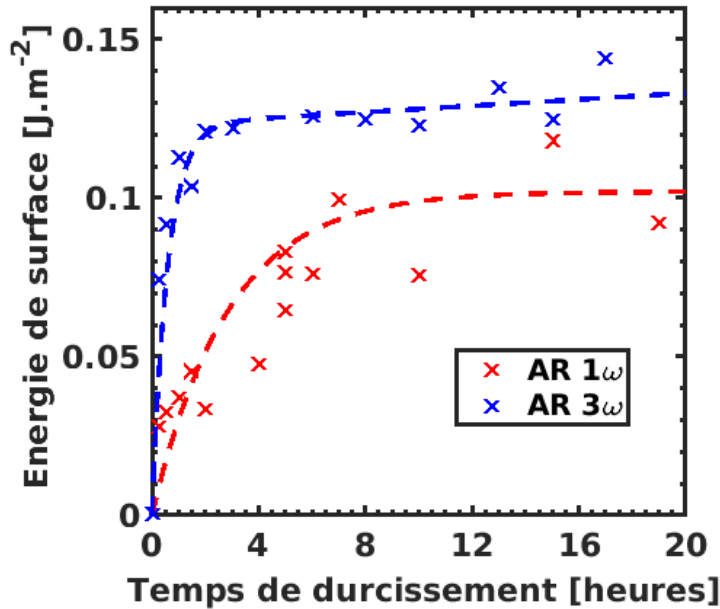


FIGURE 3.12 – Énergie de surface calculée théoriquement à partir des résultats expérimentaux réalisés par acoustique picoseconde en fonction du temps de durcissement.

Nous avons montré par le calcul que l'énergie de surface était proportionnelle au cube du module élastique. Nous retrouvons donc que l'évolution de l'énergie de surface des couches minces  $AR\ 1\omega$  et  $AR\ 3\omega$  est semblable à celle du module élastique en fonction du durcissement ammoniac.

La théorie des assemblages granulaires couplée au modèle de contact DMT ne prennent pas en compte la diminution de module élastique due à des mécanismes extérieurs comme par exemple le fâiçage. Ces théories nous permettent de suivre néanmoins de manière semi-quantitative l'énergie de surface des couches  $AR$  en fonction du changement de la nature des interactions entre les colloïdes passant de liaisons VdW à H-CV. Cependant, cette approche pour calculer l'énergie de surface des couches minces ne prend pas en compte les liaisons pendantes des nanoparticules, c'est-à-dire tous les groupements en surface des colloïdes ne formant pas de liens covalents avec une autre particule. Alors, pour confirmer et préciser les modifications d'énergies de surface lors du passage de liaisons VdW à H-CV entre nanoparticules, nous avons réalisé des mesures d'angle de contact avec plusieurs solvants.

### 3.3.3 Énergie de surface : mesure d'angle de contact

Dans un premier temps, nous avons réalisé des mesures d'angles de contact à l'eau pour constater l'état de surface de la couche  $AR$ . La figure 3.13 montre le comportement de l'angle de contact lors de l'exposition aux vapeurs d'eau et d'ammoniac sur des temps longs.

Une évolution drastique de ce paramètre, passant de l'état hydrophobe à hydrophile est mis en évidence dans les 30 premières minutes de durcissement. Les mesures ont été réalisées sur les deux épaisseurs de film  $AR\ 1\omega$  et  $AR\ 3\omega$  et les deux couches montrent une évolution similaire de l'angle de contact à l'eau (croix bleue et rouge sur la figure 3.13). Les angles de contact ont été mesurés 1 minute après préparation de l'échantillon. Pour les temps longs de durcissement, une augmentation continue de l'angle de contact a été observée, menant à une diminution de l'hydrophilicité. Ce phénomène a également été observé sur un substrat de silice non revêtu soumis au durcissement ammoniac (croix noire) alors qu'un comportement hydrophile est préservé sur un substrat exposé à des vapeurs d'eau (croix cyan) ou d'air (croix verte). Cette ré-augmentation de l'angle de

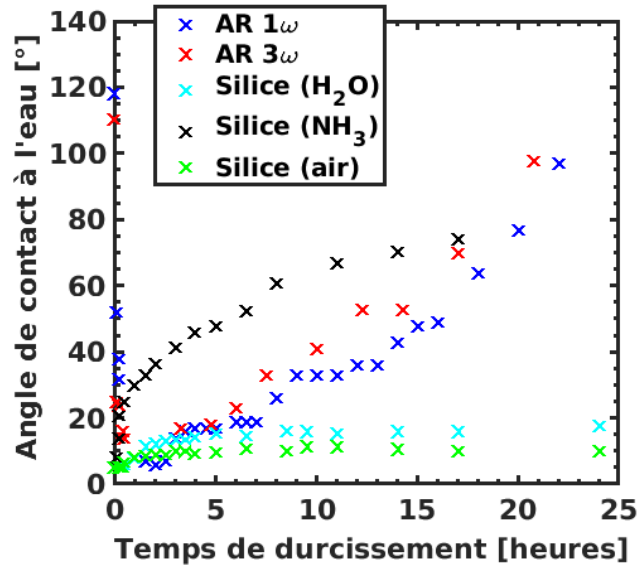


FIGURE 3.13 – Angle de contact en fonction du temps de durcissement (croix bleue et rouge pour les couches  $AR\ 1\omega$  et  $AR\ 3\omega$  respectivement). L'angle de contact obtenu sur substrat de silice dans vapeurs d'eau (croix cyan), dans des vapeurs d'eau + ammoniac (croix noire) et dans l'air, est également reporté.

contact avec les temps de durcissement longs est, nous semble-t-il, lié à l'adsorption d'un composant chimique azoté provenant du catalyseur  $NH_3$  et mis en évidence par spectroscopie de photoémission par rayon X (XPS - mesures faites par C. Méthivier, LRS, UPMC, Paris VI), voir en figure 3.14.

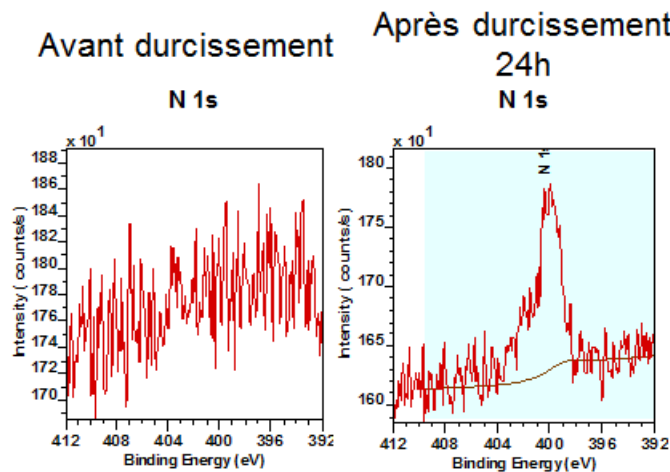


FIGURE 3.14 – Mesure XPS sur une couche antireflet sans durcissement  $NH_3$  à gauche et avec durcissement  $NH_3$  de 24h à gauche. Mesures faites au laboratoire de réactivité de surface (LRS), UPMC, Paris VI.

La similarité de l'évolution de l'angle de contact des deux couches minces (AR  $1\omega$  et AR  $3\omega$ ) en fonction du temps de durcissement montre que l'épaisseur physique ne joue pas de rôle sur le caractère hydrophile/hydrophobe de la surface de la couche mince.

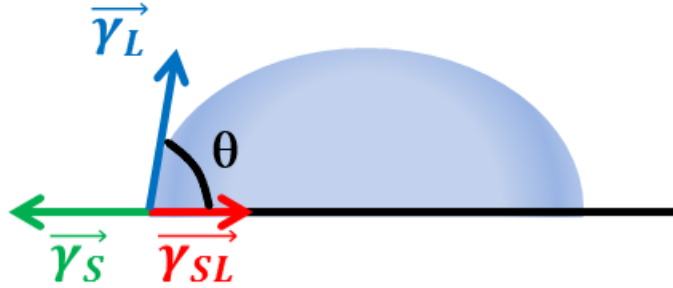


FIGURE 3.15 – Représentation schématisée des forces appliquées sur une goutte déposée sur une surface solide. Si  $\theta > 90^\circ$ , la surface est hydrophobe et si  $\theta < 90^\circ$ , la surface est hydrophile.

Afin de caractériser l'énergie de surface du solide  $\gamma_S$  d'une couche antireflet en fonction du durcissement ammoniac de manière à confronter le modèle théorique mis en place à partir des expériences d'acoustique picoseconde, il est nécessaire de procéder à des mesures d'angle de contact avec plusieurs solvants dont l'énergie de surface du liquide  $\gamma_L$  est connue. En effet, l'équation de Young-Dupré [25] met en relation l'angle de contact  $\theta$  d'un point triple aux énergies de surface des trois interfaces, voir en figure 3.15, grâce à l'équation :

$$\gamma_S = \gamma_{SL} + \gamma_L \cos(\theta) \quad (3.13)$$

Cependant, l'énergie de l'interface solide-liquide  $\gamma_{SL}$  n'est généralement pas connue. Des modèles d'interaction ont été développés afin d'évaluer l'énergie de surface du solide  $\gamma_S$  [26–28].

Le modèle que nous avons utilisé est l'approche d'Owens-Wendt à deux composantes [29]. Owens et Wendt ont étendu l'approche de Fowkes [30] au cas où d'autres forces que celles de dispersion sont présentes à l'interface liquide/solide. Ils ont supposé que ces autres forces obéissent également à une moyenne géométrique correspondant à l'équation [29] :

$$\cos(\theta) = -1 + 2\sqrt{\gamma_S^d} \left( \frac{\sqrt{\gamma_L^d}}{\gamma_L} \right) + 2\sqrt{\gamma_S^{nd}} \left( \frac{\sqrt{\gamma_L^{nd}}}{\gamma_L} \right) \quad (3.14)$$

$$\Leftrightarrow (\cos(\theta) + 1)\gamma_L = 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} + 2\sqrt{\gamma_S^{nd} \gamma_L^{nd}} \quad (3.15)$$

$$\Leftrightarrow \frac{\gamma_L(1 + \cos(\theta))}{2\sqrt{\gamma_L^d}} = \sqrt{\gamma_S^d} + \sqrt{\gamma_S^{nd}} \left( \sqrt{\frac{\gamma_L^{nd}}{\gamma_L^d}} \right) \quad (3.16)$$

Dans ce modèle, les énergies de surfaces des liquides  $\gamma_L$  et des solides  $\gamma_S$  sont séparées en deux composantes, l'une dite non dispersive ou polaire  $\gamma^{nd}$ , c'est-à-dire présentant des liaisons avec une grande différence d'électronégativité entre les éléments qui la composent et l'autre dispersive ou apolaire  $\gamma^d$  présentant des charges réparties de façon symétrique dans les liaisons chimiques, de manière à avoir :

$$\gamma_L = \gamma_L^d + \gamma_L^{nd} \text{ et } \gamma_S = \gamma_S^d + \gamma_S^{nd} \quad (3.17)$$

Les énergies de liquide  $\gamma_L^{nd}$  et  $\gamma_L^d$  des solvants utilisés sont connues et répertoriées dans des abaques. Dans nos travaux, nous avons réalisé des mesures d'angles de contact avec trois solvants : l'eau, la glycérole et le cyclohexane. Leurs caractéristiques sont données dans le tableau 3.1.

Solvant	$\gamma_L$	$\gamma_L^d$	$\gamma_L^{nd}$
<b>eau</b>	72.8	21.8	51
<b>glycérole</b>	63.4	37	26.4
<b>cyclohexane</b>	24.95	24.95	0

TABLE 3.1 – Energie de surface de liquides en [ $mJ.m^{-2}$ ] pour différents solvant : eau, glycérole et cyclohexane.

Nous avons réalisé ces mesures d'énergies de surfaces sur trois couches  $AR$  à des moments spécifiques repérés grâce aux mesures d'angle de contact à l'eau, à 0h, 2h et 24h de durcissement, voir en figure 3.13. Native, la couche est hydrophobe puis l'angle de contact chute rapidement durant les deux premières heures pour enfin, remonter vers les  $100^\circ$  pour les longs temps d'exposition.

En se basant sur l'équation 3.16 pour calculer les énergies de surfaces de la couche  $AR$ , il suffit de représenter la courbe  $y = ax + b$  pour les trois solvants considérés,

avec  $y = \frac{\gamma_L(1+\cos(\theta))}{\sqrt{2\gamma_L^d}}$ ,  $x = \sqrt{\frac{\gamma_L^{nd}}{\gamma_L^d}}$ ,  $a = \sqrt{\gamma_L^{nd}}$  et  $b = \sqrt{\gamma_S^d}$ . La régression linéaire conduit directement aux composantes du solide  $\gamma_L^{nd} = a^2$  et  $\gamma_S^d = b^2$ .

Les mesures d'angles de contact avec les différents solvants sont notées dans le tableau 3.2.

Solvant	Silice	Couche AR native	Couche AR durcie 2h	Couche AR durcie 24h
eau	14.52 ( $\pm 2.76$ )	109.23 ( $\pm 0.34$ )	23.33 ( $\pm 2.76$ )	96.41 ( $\pm 1.94$ )
glycérole	15.76 ( $\pm 0.2$ )	91.49 ( $\pm 2.87$ )	5.2 ( $\pm 2.76$ )	78.99 ( $\pm 0.23$ )
cyclohexane	5.67 ( $\pm 0.16$ )	7.13 ( $\pm 1.57$ )	17.79 ( $\pm 0.69$ )	11.25 ( $\pm 0.85$ )

TABLE 3.2 – Angle de contact avec différents solvants de la silice, d'une couche AR native, d'une couche AR durcie 2h et d'une couche AR durcie 24h. Les mesures d'angle ont été répétées 3 fois pour chaque solvant.

La figure 3.16 représente alors la régression d'Owens-Wendt.

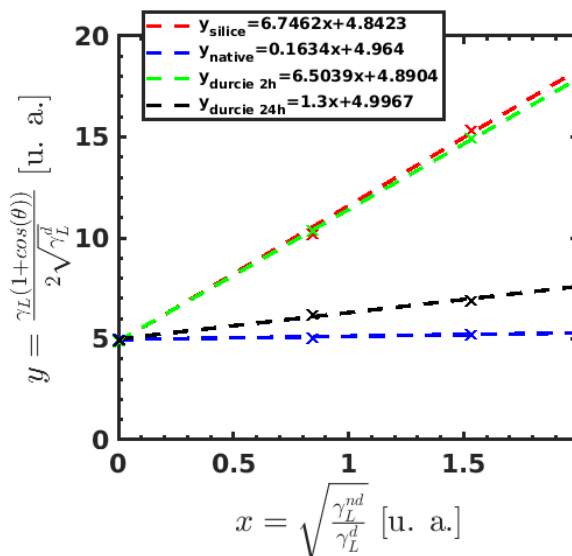


FIGURE 3.16 – Régression d'Owens-Wendt pour la silice (en rouge), une couche AR native (en bleue), durcie 2h (en verte) et 24h (en noire).

Ces régressions conduisent directement aux composantes d'énergie de surface du solide et sont résumées dans le tableau 3.3.

Le tableau 3.3 montre que le terme dispersif de l'énergie de surface évolue très

<b>Matériau</b>	$\gamma_S^{nd} = a^2$	$\gamma_S^d = b^2$	$\gamma_S = \gamma_S^{nd} + \gamma_S^d$
<b>Silice</b>	45,5	23.4	68.9
<b>Couche AR native</b>	0	24.6	24.6
<b>Couche AR durcie 2h</b>	42.3	23.9	66.2
<b>Couche AR durcie 24h</b>	1.7	25	26.7

TABLE 3.3 – Energie de surface du solide en  $[mJ.m^{-2}]$  pour la silice et des couches AR native, durcie 2h et 24h.

peu en fonction du temps de durcissement. La composante polaire, quant à elle, évolue fortement en fonction du temps de durcissement, ce qui caractérise bien l'hydrolyse/condensation des colloïdes. Même si les valeurs trouvées expérimentalement sont éloignées de celles calculées par application du modèle DMT en équation 3.12 car il prend seulement en compte les liaisons inter-colloïdes, on retrouve la même évolution de  $\gamma_S$  durant les premières heures de durcissement. En effet, le post-traitement a pour effet d'augmenter significativement l'énergie de surface du film jusqu'à presque atteindre l'énergie de la silice non revêtue. Cependant, pour les longs temps de durcissement (24h), la couche AR retrouve un état de surface semblable au film n'ayant pas subi l'exposition aux vapeurs d'ammoniac. La pollution liée aux vapeurs d'ammoniac présente alors un avantage, il permet la diminution de l'énergie de surface globale de la couche AR, et donc de réduire l'adsorption des polluants organiques comme vu en partie 1.6, sans modifier la structure interne de l'assemblée de nanoparticules.

Jusqu'à présent, les caractérisations réalisées sur les couches AR ont toutes un point de vue macroscopique. Afin de décrire les effets du durcissement ammoniac d'un point de vue microscopique, nous avons caractérisé les liaisons entre particules en suivant leurs modes de vibrations par spectroscopie infrarouge.

### 3.3.4 Caractérisation par spectroscopie Infrarouge

Les résultats de ces mesures et l'interprétation des différentes bandes de vibrations mesurés par le FTIR PerkinElmer Spectrum two sont donnés en figure 3.17.

Ces mesures ont été faites sur des couches minces d'épaisseur  $\approx 300$  nm. Plusieurs pics de vibration sont reliés aux groupements siloxane. A  $460\text{ cm}^{-1}$ , le mode  $TO_1$   $\rho(Si-$

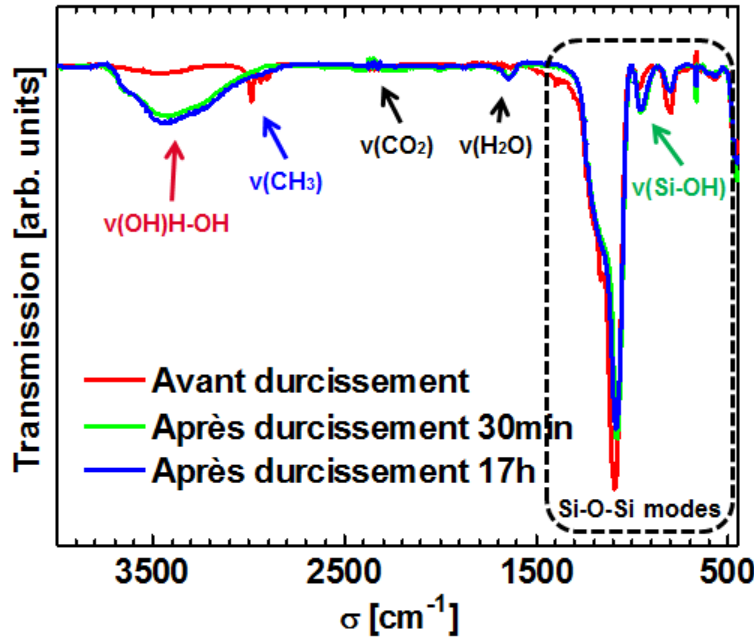


FIGURE 3.17 – Spectroscopie infrarouge d’une couche antireflet avant et après 30 minutes, 17 heures de durcissement.

$O - Si$ ) (transverse optical rocking) est excité. Il est caractérisé par le mouvement de l’atome d’oxygène perpendiculaire au plan que forme Si-O-Si [13, 14], voir en figure 3.18 a). Le mode  $TO_2 \nu_s(Si-O-Si)$  (transverse optical symmetric stretching) fait apparaître un pic à  $800 \text{ cm}^{-1}$ . C’est un mouvement de translation de l’atome d’oxygène parallèle à la ligne Si-Si, voir en figure 3.18 b). Le mode  $TO_3 \nu_{as}(Si-O-Si)$  (transverse optical antisymmetric stretching) est visible à  $1080 \text{ cm}^{-1}$ . Ce mode implique un mouvement de translation perpendiculaire à la ligne Si-Si, voir la figure 3.18 c). Dès 30 minutes de durcissement ammoniac (courbe bleue sur la figure 3.17), tous ces pics diminuent en intensité. Cependant, nous constatons une stabilité pour des temps de durcissement plus longs (17h courbe bleue).

Les pics à  $2983 \text{ cm}^{-1}$ ,  $2938 \text{ cm}^{-1}$  et  $2907 \text{ cm}^{-1}$  correspondent aux modes d’élongations symétriques du  $CH_3$ , antisymétriques du  $CH_2$  et symétriques du  $CH_2$  respectivement. Ces vibrations sont dues aux liaisons éthoxy ( $O - CH_2 - CH_3$ ) provenant du TEOS n’ayant pas réagi pendant le mûrissement des nanoparticules et de l’éthanol piégé dans les pores pendant le dépôt. Ces pics de vibrations disparaissent dès les premières minutes du post-procédé, indiquant la disparition des liaisons Van der Waals. Après 30 minutes d’exposition aux vapeurs d’eau et d’ammoniac, une large bande de vibrations apparaît entre  $2800 \text{ cm}^{-1}$  et  $3800 \text{ cm}^{-1}$ . Elle correspond aux vibrations



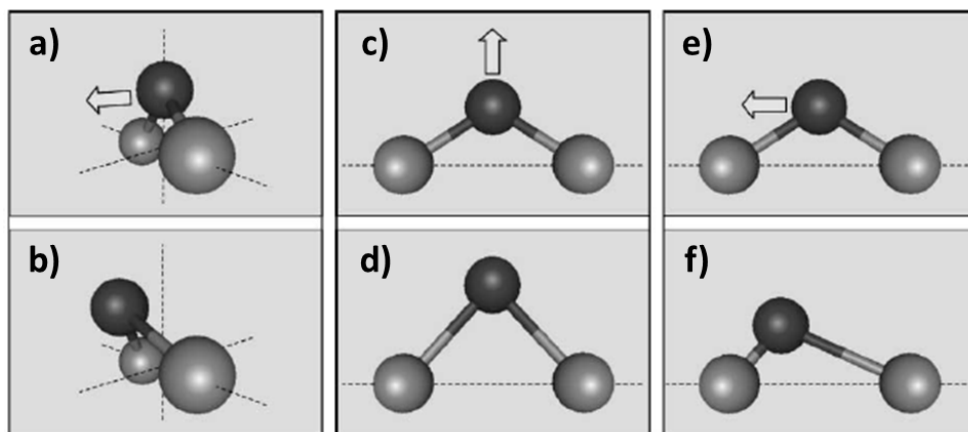


FIGURE 3.18 – Représentation schématique des modes de vibrations de l'oxygène (atome noir) par rapport aux atomes de silicium (gris) : en **a**) et **b**) mouvement de balance perpendiculaire au plan Si-O-Si ( $TO_1$ ), en **c**) et **d**) mouvement d'élongation symétrique de l'atome d'oxygène parallèle à la ligne Si-Si ( $TO_2$ ) et en **e**) et **f**) mouvement d'élongation antisymétrique de l'atome d'oxygène perpendiculaire à la ligne Si-Si ( $TO_3$ ) [13].

d'élongations des silanols (Si-OH) germinaux, vicinaux et isolés joints par liaisons hydrogènes ( $\nu(OH)H - OH$ ), voir en figure 3.19. Pour des longs temps de durcissement, nous constatons une faible augmentation en intensité et en largeur de cette bande.

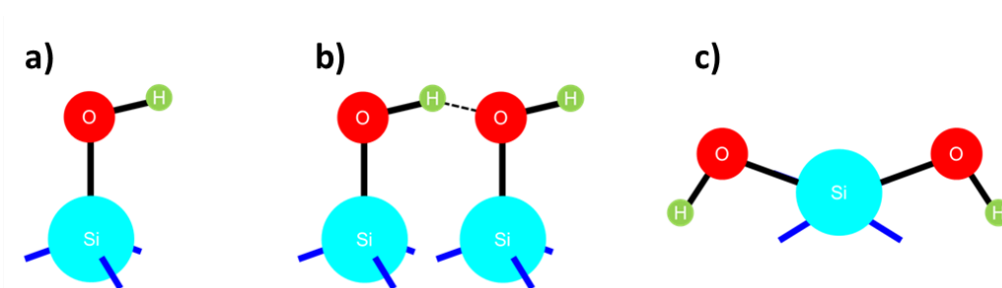


FIGURE 3.19 – Schéma des différentes liaisons silanol (Si-OH), **a**) les silanols isolés, **b**) germinaux et en **c**) vicinaux.

Le pic à  $970\text{ cm}^{-1}$  est caractéristique des vibrations d'élongations des silanols  $\nu(Si - OH)$ . A l'instar des vibrations  $\nu(OH)H - OH$ , ce pic devient plus intense après durcissement pendant des temps longs. L'absorption à  $575\text{ cm}^{-1}$  indique une structure de la silice en cycle de 4 Si-O (4-fold rings) [15–20], voir en figure 3.20. Une légère diminution en amplitude est constatée après durcissement et est stable après 17h.

Les pics d'absorption à  $1630\text{ cm}^{-1}$  et  $2340\text{ cm}^{-1}$  mettent en évidence des traces résiduelles de  $H_2O$  et de  $CO_2$  respectivement. Cette première lecture des spectres montre

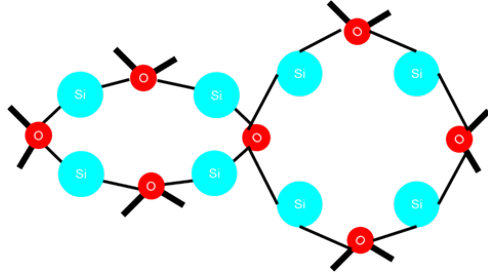


FIGURE 3.20 – Représentation schématique d'un cycle à 4 Si-O (4-fold siloxane ring).

très bien l'apparition de groupements hydroxyles (liaison hydrogènes, voir en figure 3.19). Nous discutons, dans la suite, de l'évolution de la bande  $900\text{-}1300\text{cm}^{-1}$ , attribuée aux liaisons Si-O-Si et nous tenterons de faire un lien possible avec les autres paramètres physiques déjà discutés (élasticité, porosité). Nous verrons que ce travail s'avère délicat. La déconvolution de spectre FTIR sur l'intervalle  $900\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$  a été réalisée en considérant 6 modes de vibrations pour la bande principale Si-O-Si et 2 modes pour le pic Si-OH. Avant décomposition, une ligne de base a été effectuée sur chaque spectre en fonction du temps de durcissement. Les courbes expérimentales ont été ajustées par des gaussiennes en utilisant l'équation :

$$Abs_{fit} = \sum_{i=1}^{i=8} A_i e^{-\frac{(\sigma - \sigma_i)^2}{2\omega_i^2}} \quad (3.18)$$

Avec  $A_i$  l'amplitude,  $\sigma_i$  la fréquence de résonance et  $\omega_i^2$  la variance de la gaussienne  $i$ . Les variables  $A_i$ ,  $\sigma_i$  et  $\omega_i^2$  ont été déterminées par minimisation par la méthode des moindres carrés du facteur  $R^2$  défini par :

$$R^2 = \sum_{\sigma=900}^{\sigma=1300} (Abs_{exp} - Abs_{fit})^2 \quad (3.19)$$

Les résultats de ces déconvolutions pour les spectres natifs (non durcis) et durcis 17h sont donnés en figure 3.21 et sont discutés à la lumière des indexations des spectres infra-rouges réalisés antérieurement sur la silice poreuse [15, 18, 21].

Sur l'intervalle  $900\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ , la décomposition met en évidence 2 contributions à  $958\text{ cm}^{-1}$  et  $975\text{ cm}^{-1}$  pour le spectre natif et  $942\text{ cm}^{-1}$  et  $966\text{ cm}^{-1}$  pour le spectre durci 17h. Ces pics sont associés aux vibrations d'élongations  $\nu(Si-O-)$  et  $\nu(Si-OH)$  respectivement [15, 18, 21]. Sur la bande principale Si-O-Si sur la gamme  $1000\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ , il y a 6 contributions. Pour le spectre natif, les vibrations sont localisées à  $1065\text{ cm}^{-1}$  ( $TO_3$ ),  $1100\text{ cm}^{-1}$  ( $LO_4$ ),  $1112\text{ cm}^{-1}$  ( $4f - TO$ ),  $1163\text{ cm}^{-1}$  ( $LO_3$ ),  $1196\text{ cm}^{-1}$  ( $TO_4$ )

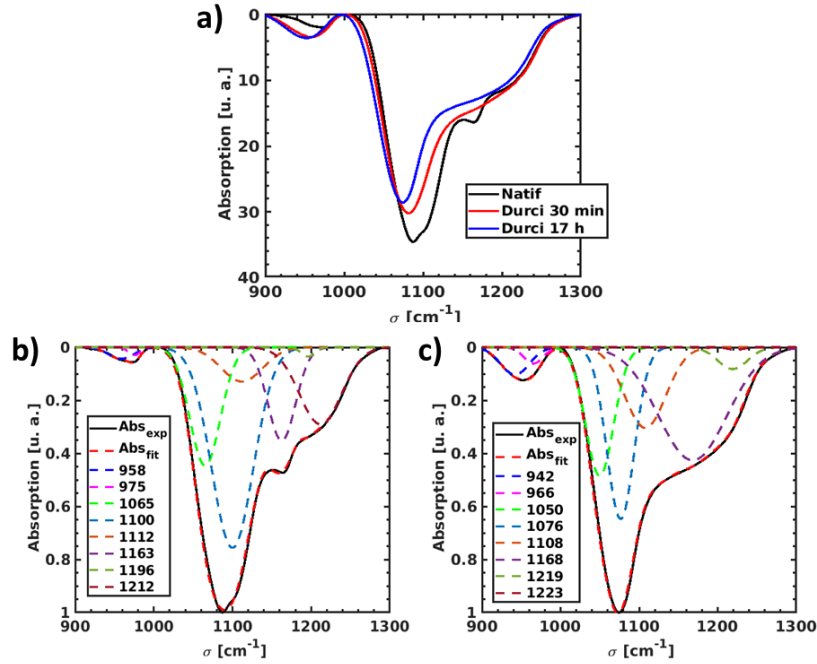


FIGURE 3.21 – a) Spectroscopie infrarouge sur l'intervalle  $900\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$  d'une couche mince avant et après durcissement ammoniac pendant 30 min et 17 h. Décomposition de la bande principal Si-O-Si et de la bande Si-OH en 8 gaussiennes pour une couche native en **b)** et durcies 17 h **c)**.

et  $1212\text{ (}4f - LO\text{)}$ . Après durcissement, ces modes se retrouvent à  $1050\text{ cm}^{-1}$  ( $TO_3$ ),  $1076\text{ cm}^{-1}$  ( $LO_4$ ),  $1108\text{ cm}^{-1}$  ( $4f - TO$ ),  $1168\text{ cm}^{-1}$  ( $LO_3$ ),  $1219\text{ cm}^{-1}$  ( $TO_4$ ) et  $1223\text{ cm}^{-1}$  ( $4f - LO$ ). D'après les travaux antérieurs [21, 22], les modes LO proviennent de la division du pic principal par couplage à longue distance des interactions de Coulombs.

L'aire des deux premières gaussiennes  $\nu(\text{Si} - \text{O}-)$  à  $958\text{ cm}^{-1}$  et  $\nu(\text{Si} - \text{OH})$  à  $975\text{ cm}^{-1}$  augmente en fonction du durcissement ammoniac. Pendant les premières minutes de durcissement, ce phénomène se justifie par la réaction d'hydrolyse provoquant le remplacement des liaisons éthoxy par des silanols et silanolates. La création de ces liaisons se poursuit ensuite par dissolution des liaisons siloxanes des cycles à 4 Si-O (4-fold rings) d'après [16]. D'après les travaux précédents [13, 16, 23], le décalage du mode  $TO_3$  vers les bas nombres d'ondes peut-être relié à une augmentation des contraintes dues à l'accentuation de l'angle des liaisons siloxane, ce qui provoque une augmentation de la fraction volumique de porosité. L'accroissement de l'aire de la gaussienne  $LO_3$  appuie également la thèse d'une augmentation en porosité [15]. L'aire et l'amplitude du mode  $LO_4$  décroissent fortement après durcissement. Cet effet suggère que les nanoparticules

de SILCOL forment une structure plus ordonnée. Ce comportement est similaire à l'effet d'un traitement thermique dans des silices mésoporeuses [15]. Le changement de la structure a aussi été observé par l'amplification du mode  $4f - TO$  et par la réduction du mode  $4f - LO$  après durcissement.

Globalement, sur l'intervalle  $1000-1300\text{ cm}^{-1}$ , l'aire de la bande Si-O-Si diminue après durcissement ammoniac. Parallèlement, l'augmentation des bandes  $2800-3800\text{ cm}^{-1}$  et  $900-1000\text{ cm}^{-1}$  met en évidence une augmentation de liaisons silanol (Si-OH) et silanolate (Si-O<sup>-</sup>). Ce phénomène peut-être expliqué par le fait que le post-procédé est réalisé en atmosphère basique (pH > 9). La condensation de liaisons siloxanes est en compétition avec leur redissolution. De ce fait, il se peut que les ions hydroxydes dissolvent des liaisons siloxane en surface de la nanoparticule de manière à provoquer son érosion [24]. La figure 3.22 est une représentation schématique de deux nanoparticules avant et après durcissement en prenant en compte tous les changements visibles en FTIR.

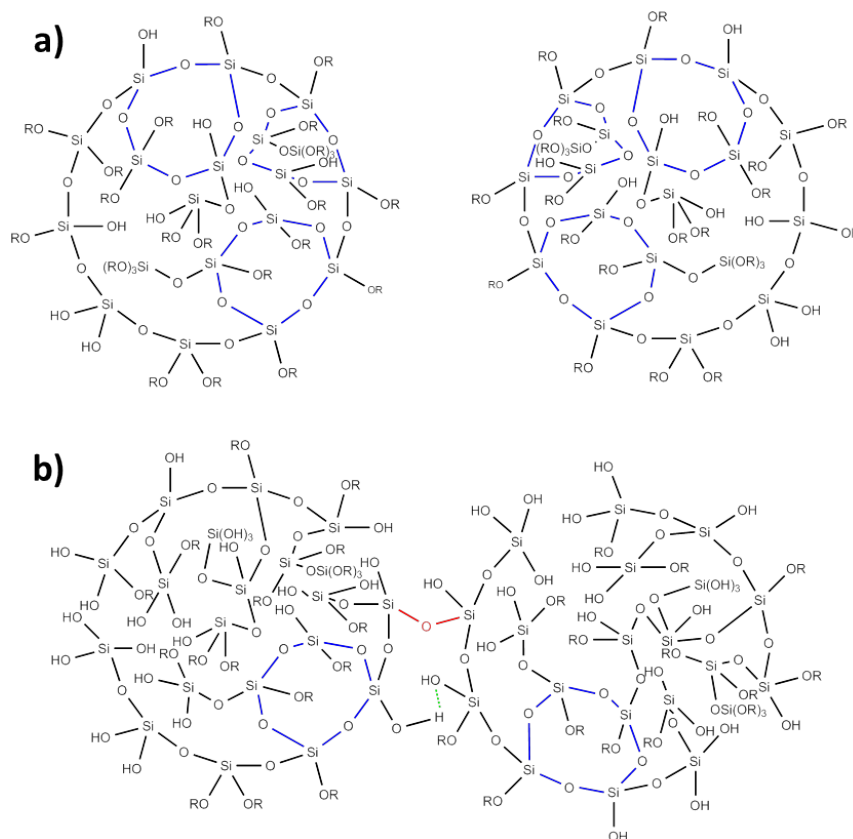


FIGURE 3.22 – Représentation schématique des nanoparticules et de leurs interactions en considérant les résultats obtenus par FTIR pour une couche native en **a)** et pour une couche durcie 17h en **b)**.

En résumé, la décomposition de la bande principale des liaisons Si-O-Si est complexe. Les évolutions observées sont cohérentes avec certains résultats antérieurs de la littérature même s'il faut garder à l'esprit que les matériaux ne sont pas identiques (silice poreuses *versus* silice colloïdale). Notamment concernant le mode  $LO_4$ , comme nous le notions, il y a des similitudes entre l'effet du durcissement ammoniac et l'effet d'un traitement thermique qui va dans le sens d'un renforcement du réseau de silice. En revanche, la quantification des liaisons covalentes demeure difficile puisqu'une grande partie des liaisons Si-O-Si se situe à l'intérieur même des nanoparticules. Un passage par la simulation par dynamique moléculaire (certainement coûteux en temps compte tenu de la taille de nos objets) pourrait apporter de nouveaux éclairages.

### 3.3.5 Conclusion intermédiaire

Dans cette partie, nous avons observé, grâce aux divers moyens de caractérisation, que la couche mince *AR* subissait des modifications de ses propriétés physico-chimiques lors du durcissement ammoniac à différentes échelles. En premier lieu, nous avons vu que le film se renforçait mécaniquement grâce à la création de liaisons hydrogènes et covalentes entre nanoparticules impliquant donc une diminution d'épaisseur. Ces mesures ont montré qu'il n'était pas nécessaire d'exposer les couches *AR* aux vapeurs d'ammoniac pendant 17 heures, comme il est fait industriellement. La structure de l'assemblée des nanoparticules semble stable dès 8 heures de procédé. De plus, la densification induite par le post-procédé est compensée par l'évacuation de solvants comme l'eau et l'éthanol permettant de conserver les bonnes propriétés optiques de nos couches minces antireflets. Des mesures d'angle de contact sur les surfaces des films *AR* ont permis d'estimer des énergies de surfaces de contact. Ces mesures ont aussi permis de révéler la présence d'adsorption de composants azotés qui, lorsque les temps de durcissement sont longs (>20h), permettent d'augmenter l'hydrophobicité des couches minces. Des caractérisations à l'échelle microscopique ont également été menées par le biais de la spectroscopie infrarouge pour discuter de l'évolution du paysage moléculaire et notamment de montrer les signatures de l'apparition des liaisons hydrogènes et possiblement covalentes, même si pour ce dernier point, cela est plus délicat.

Cependant, nous avons observé que les couches plus épaisses montraient de moins bonnes propriétés mécaniques. Comme nous allons le voir, cela est dû à ce que l'on ap-

pelle le faïençage en surface des couches  $AR$  (figure 3.23). Ce phénomène de fissuration est un problème très contraignant pour le projet LMJ. En plus d'affaiblir la structure de la couche  $AR$  comme nous l'avons vu en figure 3.10, le faïençage a pour effet de diffuser la lumière pouvant peut-être mener à l'endommagement prématurée des composants optiques en aval. Il est alors crucial de caractériser le faïençage afin de comprendre son apparition. La section suivante sera donc consacrée à l'étude paramétrique de ce faïençage.

## 3.4 Etude paramétrique du faïençage

Dans cette sous-partie nous nous sommes intéressés à la caractérisation des défauts nanométriques et micrométriques par différentes techniques (AFM, microscopie optique) et nous discutons des conditions de leur apparition et de leurs rôles sur les propriétés mécaniques évaluées par acoustique picoseconde.

### 3.4.1 Imagerie des défauts

Les défauts (faïençage) ont été mis en lumière par deux techniques. La première est la microscopie à force atomique (Atomic Force Microscopy AFM, Nano-World Innovative Technologies) en collaboration avec Dr. Guillaume Brotons (IMMM) et la seconde est l'imagerie en champ sombre décrite dans le second chapitre.

Les mesures AFM réalisées sur une couche mince  $AR$   $1\omega$  native et après durcissement 17h, sont présentées sur la figure 3.23.

Les cartographies AFM ont été faites sur des surfaces de  $5 \times 5 \mu m^2$ . Les surfaces de deux couches minces présentent la même rugosité RMS (Root Mean Square) d'environ 1.2 nm, voir figure 3.24.

Après durcissement, on constate quelques fissures de 4-5 nanoparticules ( $\approx 50$  nm) de hauteur et une vingtaine de nanoparticules ( $\approx 200$ nm) d'épaisseur. Aussi, le durcissement ammoniac lisse la texture de la surface, c'est-à-dire élimine les petites périodes spatiales de la rugosité. Ceci semble indiquer qu'au cours du post-traitement, la couche mince se restructure vers un arrangement plus ordonné. Ceci tend à montrer que les effets microscopiques de changements des liaisons (VdW vers CV-H) vus en spectroscopie IR pourraient jouer un rôle sur un réarrangement macroscopique de la structure de la couche mince.

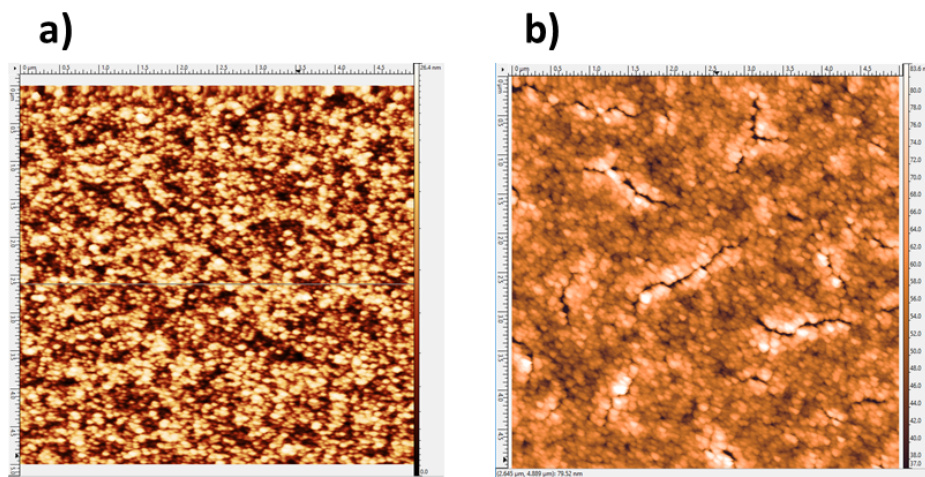


FIGURE 3.23 – Mesure AFM des surfaces d’une couche mince AR  $1\omega$  native en a) et après durcissement 17h en b).

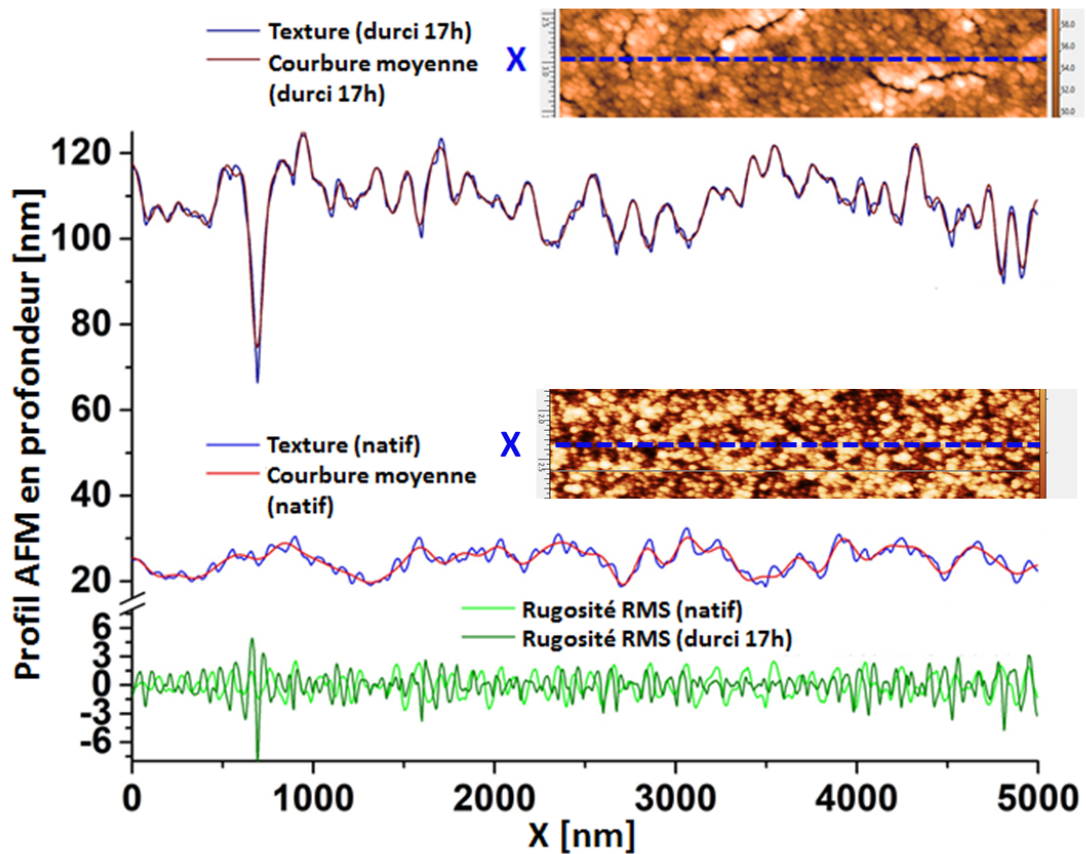


FIGURE 3.24 – Profil AFM d’une couche AR  $1\omega$  native et durcie 17h avec texture, profil moyen et rugosité RMS.



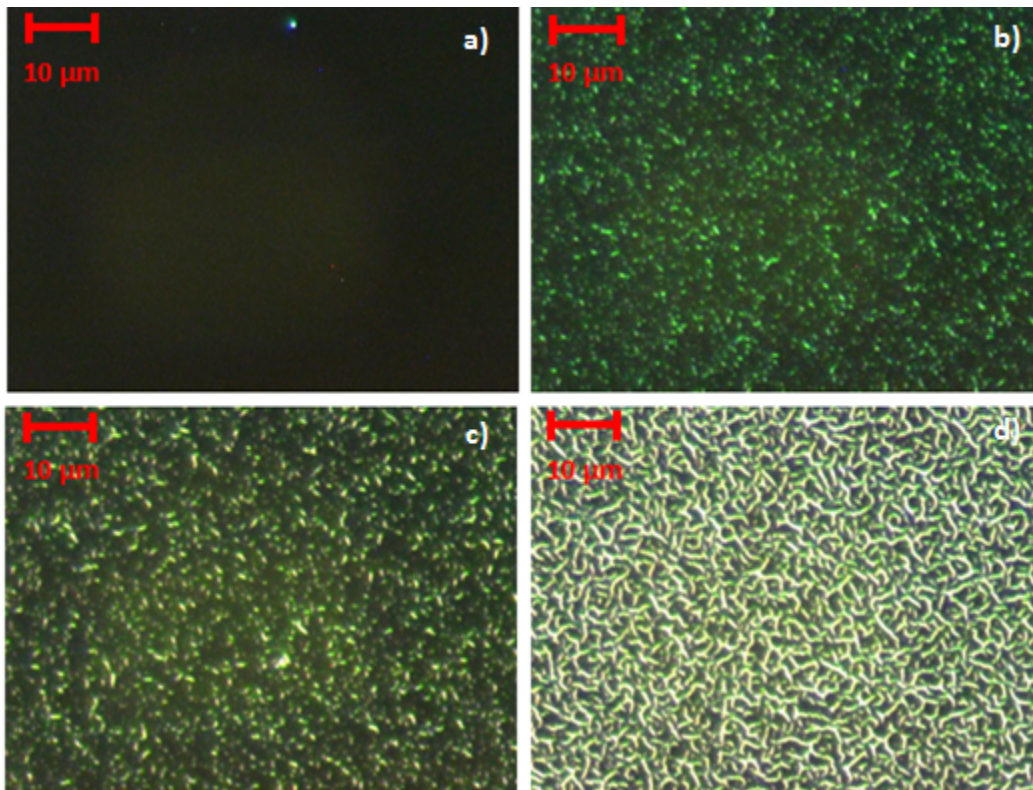


FIGURE 3.25 – Image de microscopie optique en champ noir pour plusieurs épaisseurs de couches antireflets sur substrat de silicium chromé. En a)  $H = 80$  nm, en b)  $H = 210$  nm, en c)  $H = 240$  nm et en d)  $H = 285$  nm.

Pour caractériser le faïençage des couches minces à une échelle submicrométrique et micrométrique sur des surfaces plus grandes d'analyse, nous avons réalisé des mesures de microscopie en champ sombre. Le banc d'expérimentation utilisé est explicité en partie 2.5. En combinant des images numérisées en 8-bits de l'état de surface en microscopie et une cartographie de l'échantillon, on s'assure de l'homogénéité des résultats. La figure 3.26 représente alors le volume des images calculé et normalisé par rapport à la valeur maximale atteinte durant ces expériences pour des couches *AR* native et durcie 17h en fonction de l'épaisseur.

Comme nous l'avons vu en partie 2.5, ce volume d'images est directement lié à l'intensité de la lumière diffusée par le faïençage en microscopie en champ noir.

### 3.4.2 Effet de l'épaisseur

L'analyse de l'intensité diffusée en champ sombre a été effectuée en fonction de l'épaisseur du film avec ou sans durcissement.



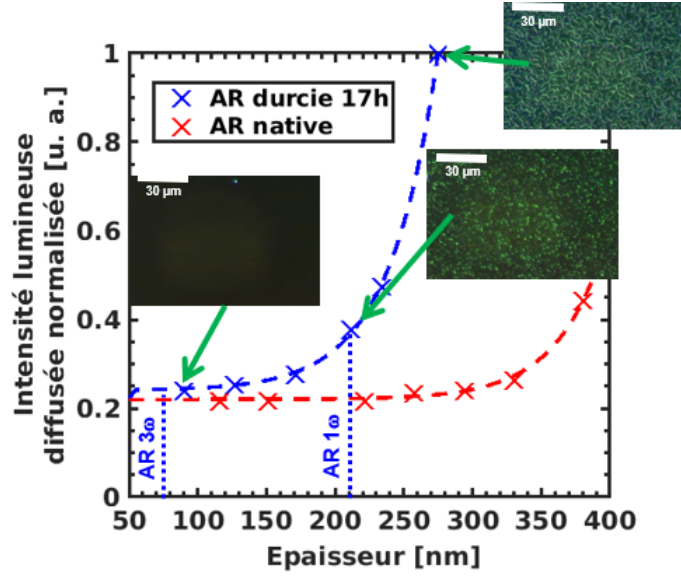


FIGURE 3.26 – Diffusion normalisée pour deux temps de durcissement (0h et 17h) en fonction de l'épaisseur de la couche  $AR$ , à 116, 151, 221, 257 et 294 pour les couches natives et à 75, 127, 171, 211, 234 et 275 nm pour les couches durcies.

Les résultats montrent que, pour les deux temps de post-traitement (0h et 17h), le faïençage augmente exponentiellement avec l'épaisseur de la couche  $AR$ , voir en figure 3.26. Pour obtenir une meilleure compréhension de ce phénomène de faïençage, nous avons appliqué un fit numérique qui consiste en la somme de trois termes :

- Un terme constant qui provient de la surface réfléchissante du substrat :  $A_{sub}$
- Un terme exponentiel provenant de la couche  $AR$  :  $A_{AR}e^{\alpha_{AR}H}$ . Il provient du faïençage provoqué par le séchage de l'éthanol de la couche  $AR$  lors du dépôt en dip-coating. En effet, les nanoparticules assemblées en couche mince sont initialement baignées dans le solvant se stabilisant lors de ce séchage
- Un terme exponentiel impliqué par le durcissement ammoniac provoquant, lui aussi, du faïençage :  $A_{dur}e^{\alpha_{dur}H}$

$H$  est l'épaisseur de la couche  $AR$ ,  $\alpha_{AR}$  et  $\alpha_{dur}$  sont les coefficients d'absorption lié à la couche  $AR$  et provoqué par le durcissement respectivement. Ce coefficient d'absorption est lié au coefficient d'extinction de la diffusion  $k_{dif} = \frac{4\pi(k_{AR}+k_{dur})}{\lambda}$  avec  $\lambda$ , la longueur d'onde du microscope. (Remarque : Cette loi exponentielle est purement phénoménologique et ne correspond pas à un modèle physique. Un modèle polynomial

aurait pu être adopté également.)

Dans le cadre de ces expériences, nous avons utilisé le même type de substrat : une lame de silicium revêtue d'une couche mince de chrome. Cependant, les résultats obtenus montrent une légère différence entre  $A_{sub}^{0h}$  et  $A_{sub}^{17h}$  provenant du terme du substrat des couches natives et des couches durcies 17h respectivement. Physiquement, il n'existe aucune explication pouvant mener à une différence entre ces deux termes car ils proviennent du même type de substrat. C'est pourquoi, pour plus de clarté, nous avons fait subir une translation à la courbe représentant la diffusion de la couche native. Après application des fits numériques pour les deux temps de procédé de renforcement, nous obtenons les valeurs montrées en tableau 3.4.

	$A_{sub}$	$A_{AR}$	$\alpha_{AR}$	$A_{dur}$	$\alpha_{dur}$
<b>Couches natives</b>	0.22	$4.5 * 10^{-6}$	0.028	0	0
<b>Couches durcies 17h</b>	0.22	0.018	0.00094	0.0003	0.028

TABLE 3.4 – Paramètres calculés pour appliquer le fit numérique sur les deux courbes en fonction de l'épaisseur.

La somme des trois termes représente alors la diffusion de l'échantillon :

$$A_{sub} + A_{AR}e^{\alpha_{AR}H} + A_{dur}e^{\alpha_{dur}H} \quad (3.20)$$

D'après les valeurs du tableau 3.4 et la figure 3.26, on observe que la diffusion des couches  $AR$  natives est liée au faïencage lors du séchage pendant le dépôt. Ce phénomène intervient vers 350 nm d'épaisseur pour un film non durci. Durcies 17h, les couches  $AR$  présentent également du faïencage en surface mais pour des épaisseurs plus faibles, vers 180 nm. Ces fissurations proviennent quasi-intégralement du post-procédé et augmentent exponentiellement avec l'épaisseur. De plus, il est intéressant de noter que le faïencage de surface intervient pour des couches  $AR$  moins épaisses qu'un film  $AR$   $1\omega$ . Les fissurations provoquées par le durcissement ammoniac peuvent donc être problématiques pour des couches  $AR$   $1\omega$ .

Pour valider ces résultats, nous avons procédé à des mesures en spectroscopie UV/Visible avec une sphère d'intégration permettant de s'intéresser à la diffusion engendrée par les échantillons ayant subi un durcissement de 17h, voir en figure 3.27.

On peut voir sur la figure 3.27 que la diffusion optique augmente de quelques pourcents à partir de l'épaisseur 210 nm. Ce qui montre la cohérence avec les résultats

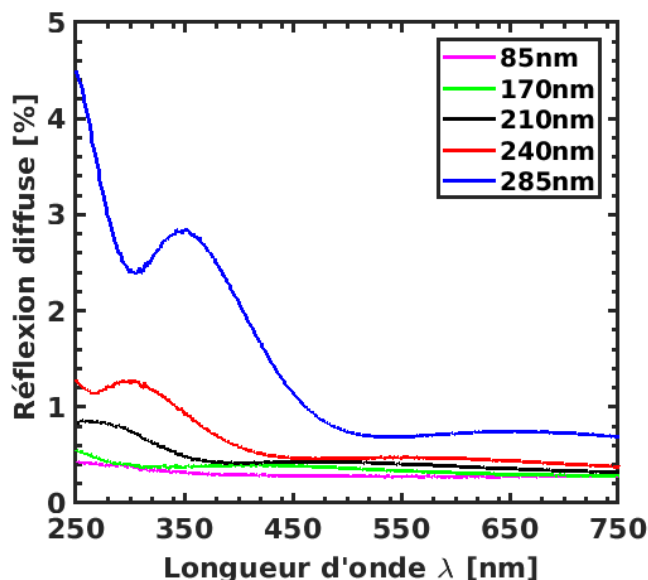


FIGURE 3.27 – Réflexion spectrale diffuse de couches *AR* durcies 17h pour plusieurs épaisseurs (91, 127, 171, 211, 234 et 275 nm).

obtenus sur le banc en microscopie en champ sombre.

Pour compléter cette étude en fonction de l'épaisseur, nous avons réalisé des mesures d'acoustique picoseconde pour quantifier le renforcement mécanique de ces couches minces. Les résultats sont montrés en figure 3.28.

Le module élastique est représenté en figure 3.29 pour les couches natives et durcies 17h.

On remarque que les valeurs du module élastique sont très hautes pour toutes les couches *AR* (jusqu'à 12 GPa pour 6 GPa maximum présenté en figure 3.26). Cependant, ces mesures d'acoustiques picosecondes ont été réalisées deux ans après dépôts sur substrat chromé. Exposées à l'air ambiant, les couches *AR* natives ont subi un retrait de 6-12% et les couches durcies 17h de 2% et donc un renforcement mécanique. Ceci explique l'augmentation significative du module élastique. Cependant, il reste intéressant de suivre l'évolution du module élastique en fonction de l'épaisseur pour les deux temps de post-traitement.

Le module des couches durcies 17h évolue fortement pour des épaisseurs faibles de couche *AR*. Il chute entre 70 et 200 nm d'épaisseur. Or, on a vu en figure 3.26 que le faïencage était peu visible en microscopie en champs noir. Ceci semble indiquer que ce sont les fissurations microscopiques ( $< 5$  nm) non visibles en microscopie qui sont à l'origine de l'affaiblissement mécanique de la couche mince. Lorsque le faïencage méso-

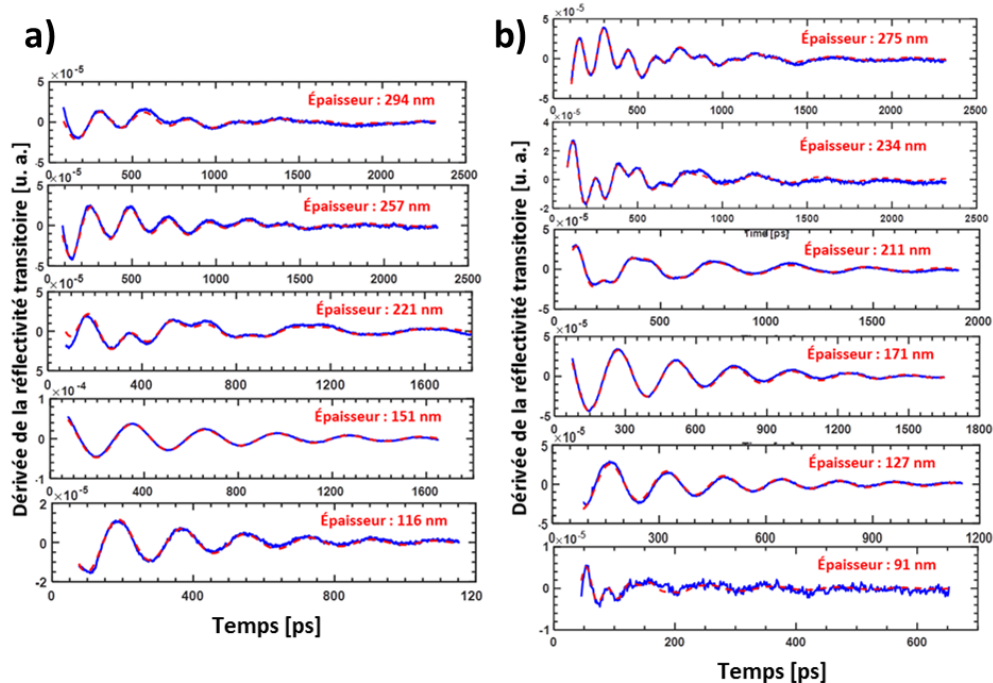


FIGURE 3.28 – Dérivée de la réflectivité transitoire des couches natives en **a)** et durcie 17h en **b)**. Pour des épaisseurs supérieures à 300 nm, il est difficile d’obtenir une période entière du signal du fait de la limite spatiale de la ligne à retard.

scopique (entre 5 et 50 nm) est visible, le module élastique reste stable, nous montrant ainsi que l’élargissement des fissures ne joue aucun rôle apparemment sur le renforcement mécanique. L’évolution du module des couches natives semble confirmer les hypothèses formulées ci-dessus car seule la couche de 330 nm d’épaisseur est faïencée mésoscopiquement alors que la chute du module se passe pour des épaisseurs plus faibles.

L’étude de l’intensité diffusée en champ sombre a été réalisée pour des couches  $AR\ 1\omega$  en fonction du temps de durcissement. La figure 3.30 présente l’intensité lumineuse diffusée normalisée à la valeur expérimentale la plus grande.

Le faïencage de surface apparaît dès 30 minutes et varie très peu en fonction du temps de post-procédé. Ceci semble indiquer que le faïencage se produit lorsque l’on sort le composant optique de l’enceinte de durcissement. Des résultats similaires ont été présentés en figure 3.6 **c)** montrant de faibles variations du coefficient d’extinction en fonction du temps de durcissement ammoniac.

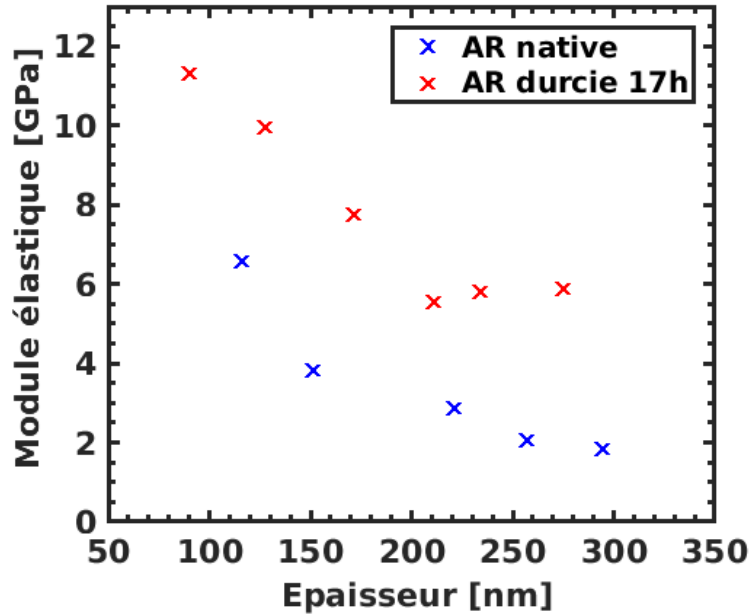


FIGURE 3.29 – Module élastique de la couche  $AR$  en fonction de l'épaisseur pour deux temps de post-procédé. Les mesures d'acoustiques picosecondes ont été réalisées deux ans après dépôts.

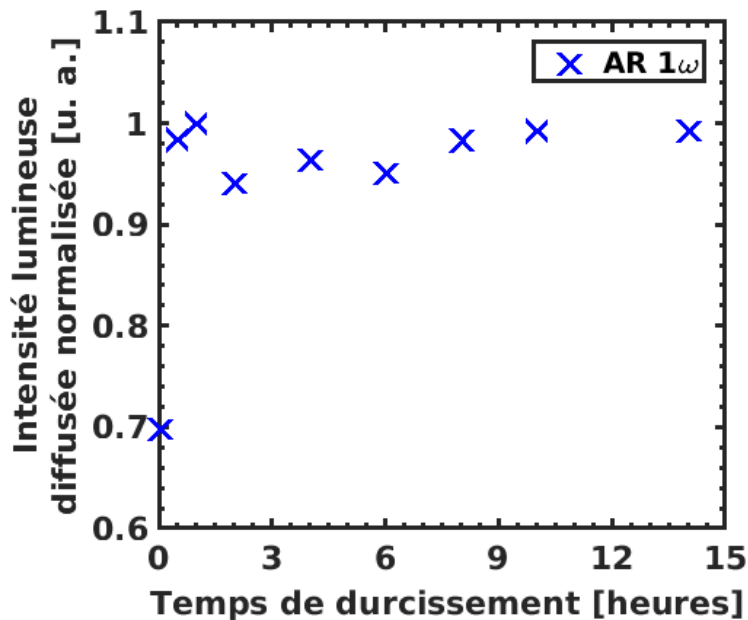


FIGURE 3.30 – Diffusion normalisée pour une couche  $AR$   $1\omega$  en fonction du temps de durcissement.

### 3.4.3 Effet de l'empilement de film $AR$

Nous avons vu dans la partie précédente que l'épaisseur de la couche  $AR$  était décisive dans l'apparition du faïençage mésoscopique (visible au microscope) provoquant

de la diffusion optique. Nous avons donc décidé de réaliser des empilements de couches colloïdales SILCOL afin d’observer le rôle du nombre de couches appliquées sur les propriétés optiques et mécaniques et sur le faïencage. Pour cela nous avons réalisé une monocouche  $AR_{\times 1}$  de référence d’épaisseur 328 nm avant durcissement pour exacerber le phénomène de fissuration. Nous avons également déposé en 2 fois l’équivalent d’une couche  $AR_{\times 2}$  de 288 nm d’épaisseur finale et nous avons fait une couche  $AR_{\times 4}$  en 4 passages d’épaisseur 282 nm totale, voir le tableau 3.5. Les dépôts ont tous été réalisés sur des substrats de silicium chromé afin de pouvoir les caractériser au microscope, en spectroscopie UV/Visible et en acoustique picoseconde. Chaque échantillon a ensuite été durci dans des vapeurs d’ammoniac pendant 17h. La figure 3.31 représente les états de surface en microscopie champs noir des trois échantillons.

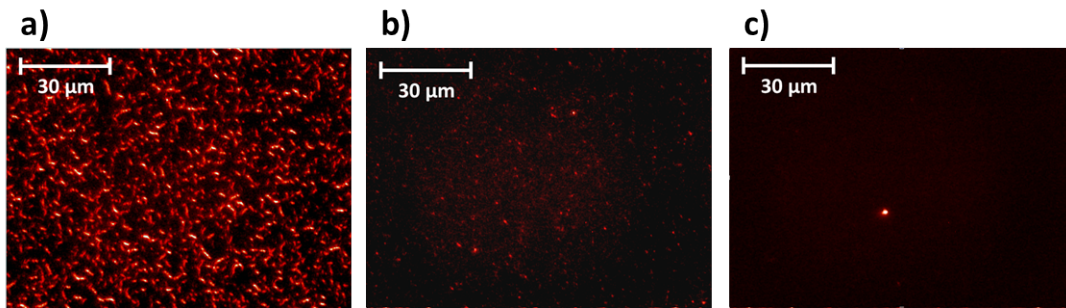


FIGURE 3.31 – Microscopie en champ sombre d’une monocouche nominale (épaisseur de 275 nm) en **a)** , d’une couche  $AR$  déposée en deux fois (243 nm) en **b)** et d’une couche  $AR$  déposée en quatre fois (235 nm) **c)** après un durcissement ammoniac sur l’empilement fini, voir le tableau 3.5.

Il est clair que sur ce groupe d’échantillons, le moins faïencé est celui réalisé en plusieurs passages. Le retrait, après durcissement ammoniac, est équivalent pour les trois revêtements antireflets. Bien que l’exposition aux vapeurs d’ammoniac joue un rôle sur l’apparition précoce du faïencage en fonction de l’épaisseur, l’élément précurseur des fissurations semblent alors provenir de la nanostructure lors des différents dépôts. En effet, la thèse de Xavier Dieudonné [31] avait relevé qu’il se produisait une diminution des contraintes en compression des films minces lorsque le nombre de couches dans l’empilement augmentait. Cette réduction des contraintes internes donnait lieu à de meilleures organisations de structures et donc moins d’hétérogénéité en volume responsable en partie du faïencage. Une meilleure organisation de structure permet également une meilleure évaporation des solvants lors du dépôt générant alors moins

de déformations liées à la pression capillaire.

Les propriétés mécaniques ont également été caractérisées par mesures d'acoustique picoseconde, les valeurs du module élastique après durcissement sont données dans le tableau 3.5.

	<b>Épaisseur avant dur- cissement [nm]</b>	<b>Épaisseur après dur- cissement 17h [nm]</b>	<b>Vitesse du son [<math>m.s^{-1}</math>]</b>	<b>Module élastique [GPa]</b>
<b>Monocouche référence</b>	328	275	2306	5.3
<b>Couche <i>AR</i> en ×2</b>	295	243	2331	5.4
<b>Couche <i>AR</i> en ×4</b>	282	235	2722	7.3

TABLE 3.5 – Épaisseurs avant et après durcissement ammoniac, vitesses du son et modules élastiques des couches *AR* en fonction du nombre de couches dans l'empilement.

Les modules élastiques pour les films réalisés en monocouche et en bicouche sont identiques. En plus d'avoir de meilleures propriétés optiques, un film *AR* en deux passages reste équivalent mécaniquement à une couche *AR* déjà industrialisé. De plus, un film réalisé en quatre passages est encore meilleur du point de ses propriétés optiques et mécaniques car le film présente moins de faïençage et possède un module élastique 40% plus grand qu'une couche *AR* nominale. Ceci est en cohérence avec les résultats de la figure 3.29 montrant que l'empilement de très fines couches possédant de hauts modules élastiques à tendance à augmenter le renforcement mécanique globale du film *AR*.

Ce mécanisme d'empilement peut être pris en compte comme une solution au problème de faïençage. Cependant, réaliser des films multicouches ne respecte pas l'objectif du CEA d'augmenter les cadences de production des revêtements antireflets. Ce sont en effet des procédures coûteuses en temps car il faut, à chaque couche de l'empilement, respecter un temps de séchage du solvant pouvant atteindre quelques dizaines de minutes.

### 3.4.4 Effet des interactions entre colloïdes

Le faïençage peut également être minimisé en modifiant les interactions entre nanoparticules dans la solution avant dépôt en couche mince. Il a été en effet vu dans les travaux de X. Dieudonné [31] que les temps de mûrissement et le temps de l'étape de neutralisation pouvaient influencer sur l'apparition de ce faïençage de surface et provoquer de la diffusion optique. Pour rappel, le temps de mûrissement est la durée pendant laquelle les nanoparticules se forment par mûrissement d'Ostwald. Pendant cette étape de grossissement des nanoparticules, l'ammoniaque est présente dans la solution de colloïdes. Le mûrissement se fait donc en pH basique favorisant les réactions d'hydrolyse/condensation intra et inter-particulaires. C'est pourquoi, pour les temps longs de mûrissement, les nanoparticules, une fois constituées et stabilisées en taille, vont alors former des liaisons de surface hydroxy et des liaisons fortes entre elles.

Ensuite, les particules sont stabilisées en éliminant l'ammoniaque de la solution par reflux. Cette étape est appelée le temps de neutralisation. Plus cette étape est longue, moins la solution est concentrée en ammoniaque, il s'en suit alors une chute du pH. La durée de reflux favorise alors les environnements acides et donc les réactions d'hydrolyse/ré-estérification et/ou d'alcoololyse conduisant à la présence d'éthoxy en surface, des particules propices aux interactions faibles entre les colloïdes formant la couche *AR*.

Dans la procédure industrielle, le temps de mûrissement est de trois semaines et le temps de neutralisation est de 4 heures. Pour comprendre l'influence des liaisons inter-particulaires dans l'apparition du faïençage, nous avons réalisé une solution mûrie 11 mois dans l'ammoniaque avec un temps de neutralisation nominal. Les tailles de particules sont d'environ 10 nm, équivalentes à une solution nominale. Une couche *AR* de 308 nm avant durcissement ammoniac a été déposée sur des substrats de silicium chromé. La figure 3.32 représente le spectre infrarouge d'un dépôt de SILCOL murie 11



mois.

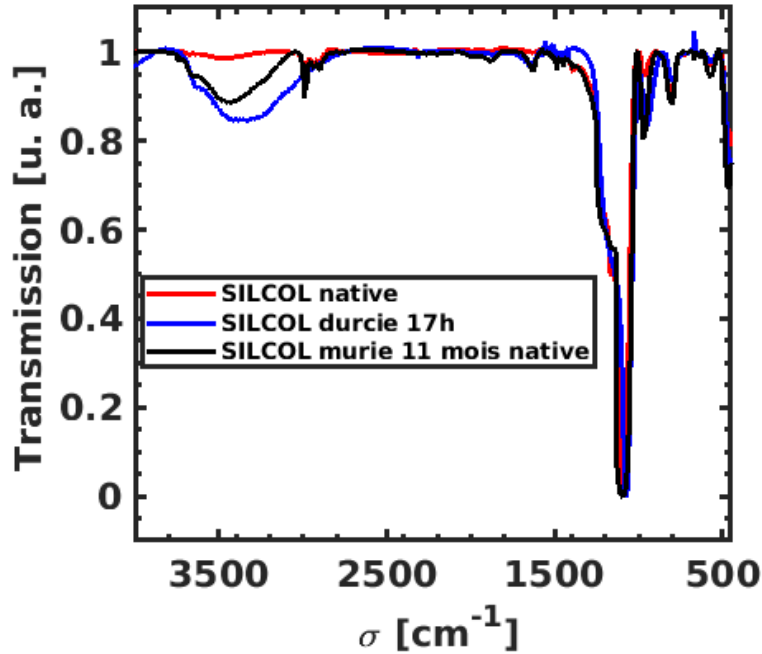


FIGURE 3.32 – Spectroscopie infrarouge d’une couche *AR* nominale murie 3 semaines non durcie (en noire), durcie 17h (en bleue) et murie 11 mois non durcie (en rouge).

Le spectre de la couche *AR* murie 11 mois met en évidence les pics  $CH_2 - CH_3$  à 2983, 2938 et 2907  $cm^{-1}$  montrant la présence de liaisons éthoxy de surface. Ce spectre montre également la bande  $\nu(OH)H - OH$  à 3800-2800  $cm^{-1}$  d’une intensité moins forte que pour une couche nominale durcie 17h. Ceci indique l’existence de liaisons hydrogènes et covalentes entre nanoparticules plus fortes que des liaisons VdW d’une couche nominale non durcie. La figure 3.33 présente l’état de surface vu en microscopie en champ sombre pour une couche d’une solution murie 11 mois après durcissement ammoniac pendant 17h.

Avec cette solution, la couche après durcissement ammoniac est moins faïencée. Les épaisseurs de couches *AR* après durcissement, nominale et murie 11 mois, sont pratiquement identiques. La couche murie 11 mois a alors subi moins de retrait lors du durcissement ammoniac ( $\approx 10\%$ ) car des liaisons fortes étaient déjà présentes avant post-traitement. De ce fait, en anticipant les réactions d’hydrolyse/condensation lors de longs temps de mûrissement et donc en augmentant les interactions inter-particules, les déformations, initiatrices de fissurations microscopiques, engendrées par la pression capillaire due à l’évaporation du solvant lors du dépôt en couche mince sont atténuées.

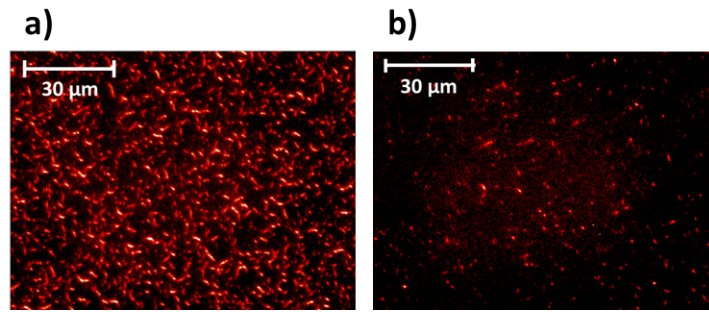


FIGURE 3.33 – Microscopie en champ noir d’une couche nominale durcie 17h en **a)** et d’une couche *AR* avec une solution murie 11 mois en **b)**.

Alors, après durcissement le faïençage mésoscopique est lui aussi réduit. De plus, le module élastique de cette couche murie 11 mois après durcissement, calculé grâce à des mesures d’acoustique picoseconde, est de 4.8 GPa. Le renforcement mécanique est alors très légèrement moindre par rapport à une couche nominale.

Cependant, nous sommes face au même problème qu’auparavant. Augmenter le temps de mûrissement est un paramètre qui pourrait réduire la diffusion optique provoquée par le faïençage mésoscopique mais ne respecte pas les objectifs du CEA.

### 3.4.5 Effet du diamètre des particules

Réduire les déformations engendrées par pression capillaire due à l’évaporation du solvant est alors cruciale pour minimiser, voire éliminer le faïençage mésoscopique. La pression capillaire étant inversement proportionnelle aux diamètres des pores, nous avons décidé d’augmenter le diamètre des nanoparticules, et donc ainsi la taille des pores.

Pour préparer des solutions comprenant des nanoparticules d’un diamètre moyen  $d_m$  de 23 nm (contre 10 nm pour une solution nominale), la même procédure de Stober a été réalisée. En gardant les proportions de TEOS et d’éthanol de la procédure présentée en partie 1.3, il suffit d’ajouter 26.7 g de solution d’ammoniac au lieu de 34.7 g nominale. Après mûrissement de 3 semaines, la répartition de tailles de billes est présentée en figure 3.34.

Un dépôt dip-coating de 286 nm contenant des nanoparticules de  $d_m = 23$  nm avant durcissement a été réalisé sur substrat de silice. Après durcissement ammoniac, l’épaisseur de la couche mince *AR* est de 270 nm. Le film subit alors un retrait de 5.6%. Ce retrait est très faible par rapport à une couche nominale de même épaisseur (17%).

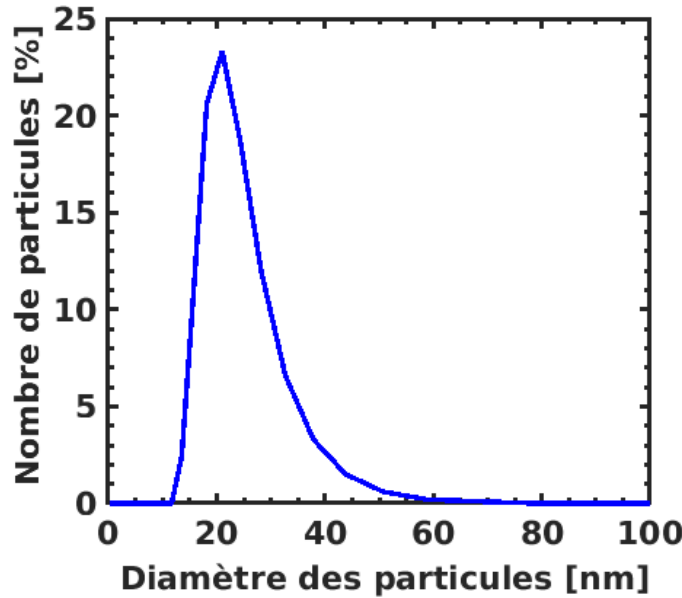


FIGURE 3.34 – Répartition en taille des nanoparticules de silice. Le diamètre moyen  $d_m$  est de 23 nm.

Le diamètre moyen des particules ayant augmenté, l’assemblée de nanoparticules est constituée d’un empilement contenant moins de particules pour obtenir une épaisseur équivalente à une couche formée de colloïdes de 10 nm de diamètre. Le retrait, provoqué par la consolidation du film le long de l’épaisseur, est donc en proportion plus faible avec des particules de diamètre plus grand.

Comme on peut le voir sur la figure 3.35, la transmission maximale à  $\lambda = 1320 \text{ nm}$  est de 99.8% et très peu de diffusion optique est observée dans les basses longueurs d’ondes par rapport à une couche nominale de même épaisseur. Un autre dépôt a été réalisé sur substrat de silicium chromé d’une épaisseur de 267 nm après durcissement. Via des mesures d’acoustique picoseconde, nous avons évalué le module élastique à 5 GPa. Ce renforcement mécanique est sensiblement du même ordre de grandeur qu’une couche nominale durcie 17h. Les propriétés optiques et mécaniques sont donc équivalentes, voire meilleures lorsque le diamètre des colloïdes augmente. Les mesures en microscopie optique en champ sombre ne révèle pas de faïençage mésoscopique, voir en figure 3.36.

On a vu dans la section 1.7 que l’évaporation du solvant (éthanol) lors du dépôt provoquait des microfissurations par pression capillaire entraînant une diminution du renforcement mécanique. La diffusion optique était, quant à elle, catalysée par le dur-

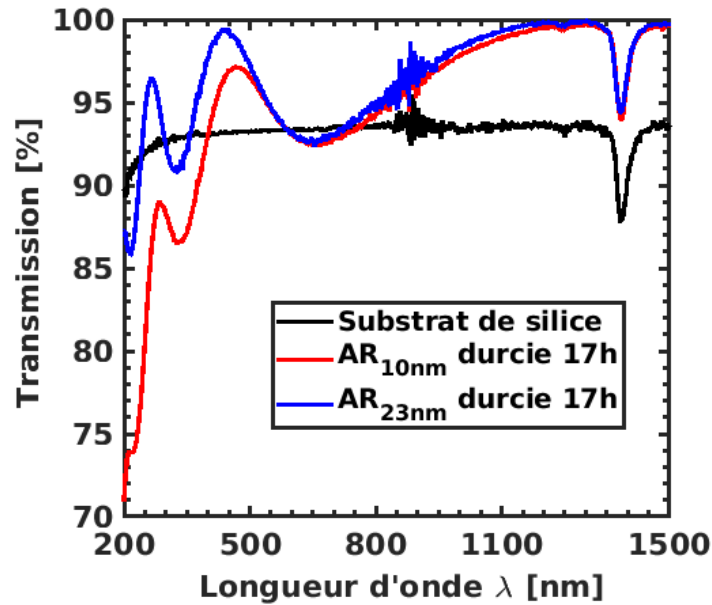


FIGURE 3.35 – Comparaison de spectre UV/Vis de couches *AR* de mêmes épaisseurs (270 nm) avec des particules de  $d_m = 10\text{nm}$  (en rouge) et de  $d_m = 23\text{nm}$  (en bleu) après durcissement pendant 17h.

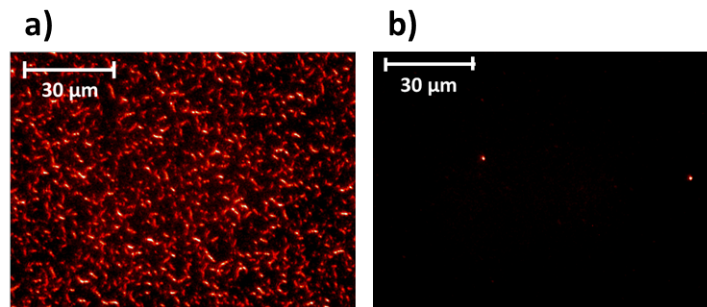


FIGURE 3.36 – Microscopie en champ sombre une couche nominale durcie 17h en a) et d'une couche *AR* avec un diamètre moyen  $d_m$  des particules de 23 nm en b).

cissement ammoniac provoquant du faïençage mésoscopique pour des épaisseurs bien plus faibles. En augmentant le diamètre moyen des pores de la couche mince, nous avons diminué la pression capillaire provoquée par l'évaporation du solvant lors du dépôt mais également la pression capillaire liée à l'évaporation de l'eau et de l'ammoniac lors du durcissement ammoniac. En effet, le post-procédé de renforcement mécanique est réalisé dans une cuve fermée, à l'origine, la pression dans cette enceinte est celle de l'atmosphère. La solution d'ammoniacque s'évapore donc dans l'enceinte jusqu'à atteindre une surpression égale à la pression de vapeur saturante de la solution aqueuse

d'ammoniac en présence. En considérant que la répartition de la taille de nanoparticules reflète la répartition de la taille des pores, il peut se produire de la condensation capillaire lors du durcissement ammoniac.

Pour rappel, la formule de la condensation capillaire est donnée en équation 3.21 :

$$\%H = \left( \frac{P}{P_{sat}} \right) = \exp \left( \frac{2\gamma V_{mol}}{dRT} \right) \quad (3.21)$$

Avec  $\gamma = 55.6 \text{ mJ.m}^{-2}$  étant l'énergie de surface du liquide de l'ammoniac,  $V_{mol} = 0.02 \text{ L.mol}^{-1}$  est le volume molaire de l'ammoniac et  $d$  est la répartition du diamètre des pores des couches  $AR$ .

En figure 3.37 a), est représentée le taux d'humidité pour lequel il se produit de la condensation capillaire en fonction du diamètre  $d$  des pores d'une couche nominale.

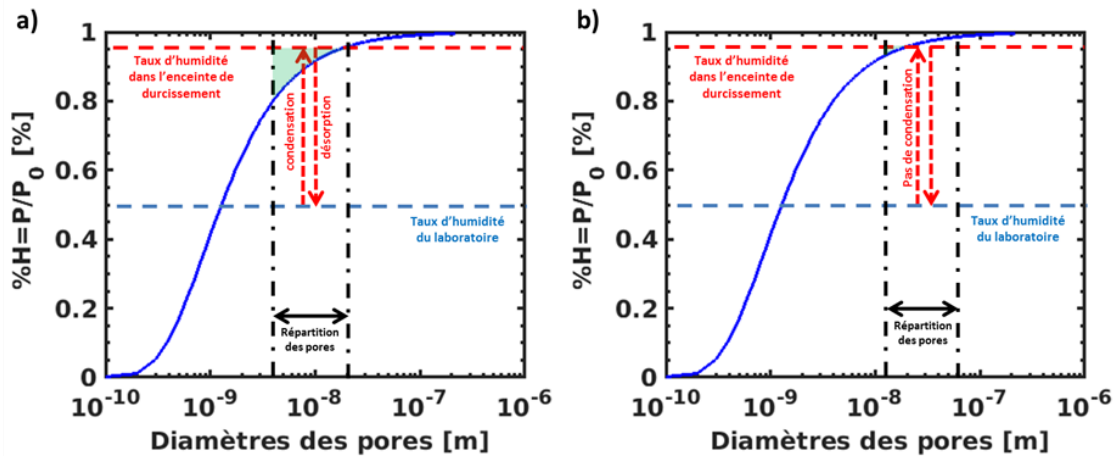


FIGURE 3.37 – Condensation capillaire calculée pour une répartition des diamètres de pores en **a)** de 4 à 21 nm (diamètre moyen de 10 nm) et en **b)** de 13 à 60 nm (diamètre moyen de 23 nm).

La répartition de la taille des pores mesurée en granulométrie est présentée sur la figure 3.37 a), cette zone est comprise entre 4 et 21 nm pour une solution nominale. La ligne horizontale en pointillés bleus représente le taux d'humidité du laboratoire pendant le dépôt ( $\%H = 50\%$ ). Quant à la ligne horizontale en pointillés rouges, elle indique le taux d'humidité atteint lors du durcissement ammoniac ( $\%H = 95\%$ ). Cette valeur a été mesurée grâce à un hygromètre placée dans une cuve pendant que de l'eau distillée s'évaporait. Cette mesure est représentative du taux d'humidité pendant le durcissement ammoniac si on considère les fuites possibles à cause de la forte pression de vapeur saturante de l'ammoniac à 28%w ( $P_{sat} = 480 \text{ mbar}$ ). Pour des tailles de

pores présentées en figure 3.37 a), la zone verte représente le taux d'humidité pour lequel la condensation se produit. Ainsi, pour une solution nominale, l'intégralité des pores peut condenser les vapeurs d'eau et d'ammoniac. Lors de la remise en atmosphère du laboratoire, le liquide piégé dans les pores s'évapore avec une pression capillaire, calculée en équation 3.22 :

$$P_c = \frac{2\gamma \cos(\theta)}{d} \quad (3.22)$$

avec  $\theta$  étant l'angle de contact considéré à  $10^\circ$  et  $d$  la répartition en taille de pores.

La pression capillaire dans une couche AR nominale lors de l'évaporation du liquide est présenté en figure 3.38.

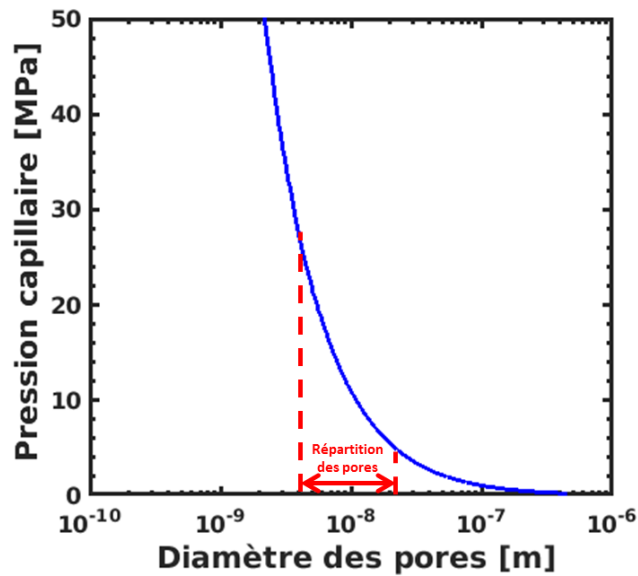


FIGURE 3.38 – Pression capillaire calculée pour une répartition des diamètres de pores de 4 à 21 nm.

La pression capillaire moyenne calculée est alors de 10 MPa. Selon le critère de Griffith [32], la rupture du matériau se produit lorsque l'énergie libre atteint une valeur maximale pour une longueur critique de fissure, l'équation 3.23 met en relation la contrainte à la rupture  $\sigma_f$ , le module élastique  $E$ , l'énergie de surface  $\gamma$  et la profondeur de la fissure  $a$  :

$$\sigma_f = \sqrt{\frac{2\gamma E}{\pi a}} \quad (3.23)$$

L'ordre de grandeur de la contrainte à la rupture calculée grâce à cette équation est

de 50 MPa, avec  $E = 50GPa$ ,  $\gamma = 0.0246 - 0.0662J.m^{-2}$  et  $a = 50nm$  vu en figure 3.24.

On peut s'apercevoir que les ordres de grandeur entre la pression capillaire provoquée par l'évaporation du liquide piégé dans les pores et la contrainte calculée lors de la rupture sont du même ordre de grandeur. Ceci peut expliquer l'apparition et le développement de faïençage en surface de nos couches *AR*. La figure 3.37 b) représente l'équation de Kelvin pour une répartition en taille de pores plus grande, de 13 à 60 nm. La condensation capillaire est alors quasi-inexistante à cause du diamètre moyen  $d_m$  plus élevé des pores. Ce qui explique que, lors de la remise en atmosphère, il n'y ait pas apparition de faïençage.

## 3.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons analysé les propriétés physico-chimiques de couches *AR*  $1\omega$  et  $3\omega$  réalisées à partir d'une solution nominale avec des particules de diamètre moyen  $d_m$  de 10nm. Nous avons pu ainsi, grâce à l'association de plusieurs caractérisations, obtenir une meilleure compréhension du phénomène de renforcement mécanique et de ses mécanismes lors du durcissement ammoniac.

Au final, grâce à l'étude multi-échelle des paramètres physiques et chimiques, nous avons permis de révéler des corrélations entre les mesures. Nous avons vu que le retrait de la couche mince entraînait un renforcement mécanique, ceci a peut être mis en valeur grâce aux tendances similaires des courbes marron et bleu en figure 3.39. De plus, les mesures chimiques caractérisées par la spectroscopie IR et l'angle de contact sont elles aussi corrélées. En effet, vers 2h de durcissement, la spectroscopie IR ne montre plus d'évolution alors que l'angle de contact atteint un minimum. La ré-augmentation de l'angle de contact est alors due à l'adsorption du catalyseur.

Dans un second temps, nous nous sommes focalisés sur l'étude du faïençage de surface. Nous avons d'abord observé que l'épaisseur du dépôt jouait un rôle sur l'apparition et le développement du faïençage, bien corrélé avec les mesures de vitesse du sonpar acoustique picoseconde (IMMM, Le Mans). Le banc de mesure en microscopie champ sombre que nous avons mis en place au CEA Le Ripault nous a permis d'attribuer deux composantes à l'apparition des fissurations, l'une provenant du faïençage provoqué par

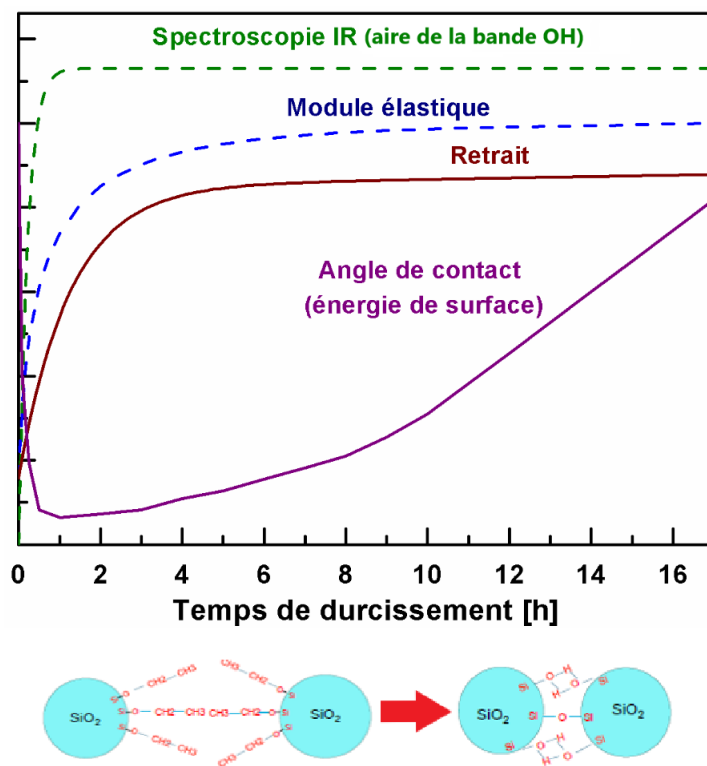


FIGURE 3.39 – Bilan des caractérisations physico-chimiques réalisées en fonction du temps de durcissement.

l'évaporation du solvant (éthanol) lors du dépôt en couche *AR* et l'autre lié à l'évaporation de la solution d'ammoniaque lors du procédé de renforcement. Cette seconde composante engendre une dégradation des propriétés optiques de la couche *AR*  $1\omega$  en augmentant la diffusion liée aux fissurations superficielles. Cependant, on a montré que les propriétés mécaniques des couches *AR* s'affaiblissaient avant d'observer mésoscopiquement du faïençage de surface. Nous avons attribué ce phénomène à l'apparition de faïençage microscopique ne provoquant pas de diffusion optique.

Nous avons également vu que l'empilement de couches *AR* de faibles épaisseurs et/ou une interaction forte entre les nanoparticules avant expositions aux vapeurs d'eau et d'ammoniac avaient pour rôle de diminuer les fissurations après durcissement. Bien que ni les propriétés optiques ni les propriétés mécaniques n'aient été endommagées, ces deux moyens sont trop coûteux en temps pour être envisager afin de minimiser les fissurations des couches *AR* dans la procédure industrielle. Nous avons donc montré qu'il existait une solution permettant de supprimer le faïençage en déposant une mo-



nocouche  $AR$  sans augmenter les temps de productions par le biais d'un empilement multicouche ni accroître les temps de mûrissement des solutions sol-gel de quelques mois. Cette technique consiste à réaliser des dépôts de nanoparticules de silice ayant une répartition de tailles plus grande. Et donc, de ce fait, diminuer la condensation capillaire provoquée par le condensat poreux nanométrique. Ainsi, la pression capillaire provoquée par l'évaporation des solvants est minimisée, voire supprimée.

Le prochain chapitre présentera la tenue au flux laser à  $\lambda = 355 \text{ nm}$  de couches  $AR$  réalisée grâce au banc d'expérimentation mis en place au CEA Le Ripault.

## 3.6 Bibliographie

- [1] L. D. Landau, V. G. Levich, "Dragging of a liquid film by moving plate", *Acta Physicochim*, URSS 17, 41 (1942).
- [2] C. Thomsen, H. T. Grahn, H. J. Maris, J. Tauc, "Surface generation and detection of phonons by picosecond light pulses", *Phys. Rev. B.* 34, 4129 (1986).
- [3] G. L. Eesley, "Generation of nonequilibrium electron and lattice temperatures in copper by picosecond laser pulses", *Phys. Rev. B.* 33, 4, 2144-2151 (1986).
- [4] A. Ayouch *et al*, "Elasticity of an Assembly of Disordered Nanoparticles Interacting via Either van der Waals-Bonded or Covalent-Bonded Coating Layers", *ACS Nano.* 6, 12, 10614-10621 (2012).
- [5] C. Mechri, P. Ruello, V. Gusev, "Confined coherent acoustic modes in a tubular nanoporous alumina film probed by picosecond acoustics methods", *New. J. Phys.* 14, 023048 (2012).
- [6] Y. J. Guo, X. T. Zu, X. D. Jiang, X. D. Yuan, S. Z. Xu, H. B. Lv and B. Y. Wang, "Effect of ammonia treatment on laser induced damage of nanoporous silica", *Optik*, 120, 437-441 (2009).
- [7] P. Digby, "The Effective Elastic Moduli of Porous Granular Rock.", *J. Appl. Mech.*, 48, 803–808, (1981).
- [8] K. Walton, "The Effective Elastic Moduli of a Random Packing of Spheres.", *J. Mech. Phys. Solids.*, 35, 213–226 (1987).
- [9] A. S. J. Suiker, R. de Borst, C. S. Chang, "Micromechanical Modeling of Granular Material. Part 1 : Derivation of a Second-Gradient Micro-Polar Constitutive Theory", *Acta Mech.*, 149, 161–180 (2001).

- [10] L. D. Norman, E. E. Maust, "Computer Simulation of Particulate System". Nev. Bur. Mines, Bull., 658, 35–48 (1971).
- [11] J. van de Lagemaat, K. D. Benkstein, A. J. Frank, "Relation between Particle Coordination Number and Porosity in Nanoparticle Films : Implications to Dye-Sensitized Solar Cells." J. Phys. Chem. B, 105, 12433–12436 (2001).
- [12] B. V. Derjaguin, V. M. Muller, Y. P. Toporov, "Effect of Contact Deformations on the Adhesion of Particles.", J. Colloid Interface Sci., 53, 314–326 (1975).
- [13] P. Innocenzi, "Infrared spectroscopy of sol-gel derived silica-based films : a spectramicrostructure overview", J. Non-Cryst. Solid, 316, 309–319 (2003).
- [14] M. L. Hair, "Infrared spectroscopy in surface chemistry", Marcel Dekker Inc, New York, 1967.
- [15] P. Innocenzi, P. Falcaro, D. Grosso, F. Babonneau, "Order-Disorder Transitions and Evolution of Silica Structure in Self-Assembled Mesostructured Silica Films Studied through FTIR Spectroscopy", J. Phys. Chem. B, 107, 4711-4717 (2003).
- [16] A. Fidalgo, L. M. Ilharco, "The defect structure of sol-gel-derived silica/polytetrahydrofuran hybrid films by FTIR", J. Non-Cryst. Solids, 283, 144-154 (2001).
- [17] I. P. Lisovskii, V. G. Litovchenko, V. G. Lozinskii, G. I. Steblovskii, "IR spectroscopy investigation of SiO<sub>2</sub> film structure", Thin Solid Films, 213, 164-169 (1992).
- [18] H. Yoshino, K. Kamiya, H. Nasu, "IR study on the structural evolution of sol-gel derived SiO<sub>2</sub> gels in the early stage of conversion to glasses", J. Non-Cryst. Solids, 126, 68-78 (1990).
- [19] H. Zhang, D. R. Dunphy, X. Jiang, H. Meng, B. Sun, D. Tarn, M. Xue, X. Wang, S. Lin, Z. Ji, R. Li, F. L. Garcia, J. Yang, M. L. Kirk, T. Xia, J. I. Zink, A. Nel, C. J. Brinker, "Processing Pathway Dependence of Amorphous Silica Nanoparticle Toxicity : Colloidal vs Pyrolytic", J. Am. Chem. Soc, 134, 15790-15804 (2012).
- [20] A. Brunet-Bruneau, S. Fisson, G. Vuye, J. Rivory, "Change of TO and LO mode frequency of evaporated SiO<sub>2</sub> films during aging in air", J. Appl. Phys., 87, 10, 7303-7309 (2000).
- [21] R. M. Almeida, T. A. Guiton, C. G. Pantano, "Characterization of silica gels by infrared reflection spectroscopy", J. Non-Cryst. Solids, 121, 1–3, 193-197 (1990).

- [22] F. L. Galeener, "Band limits and the vibrational spectra of tetrahedral glasses", *Phys. Rev. B*, 19, 4292 (1979).
- [23] R. M. Almeida, H. C. Vasconcelos, L. M. Ilharco, "Relationship between infrared absorption and porosity in silica-based sol-gel films", *Proc. SPIE*, 2288, 678-687 (1994).
- [24] C. J. Brinker, "Hydrolysis and condensation of silicates : effects on structure", *J. Non-Cryst. Solid*, 100, 31-50 (1988).
- [25] T. Young, "III. An essay on the cohesion of fluids", *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, 95, 65-87 (1805).
- [26] W.A. Zisman, "Relation of the Equilibrium Contact Angle to Liquid and Solid Constitution", *Advances in Chemistry*, 43, 1-51 (1964).
- [27] J.-P. Renaud, LSRH "Dispositif CESN", 1974.
- [28] F. Aubert and M. Maillat, Laboratoire Dubois, "Caracterisation et test des surfaces fonctionnelles", *Oberflächen-Polysurfaces* » (2005).
- [29] D. K. Owens and R. C. Wendt, "Estimation of the Surface Free Energy of Polymers", *J. App. Polym. Sci.*, 1741 (1969).
- [30] F. M. Fowkes, "Attractive forces at interfaces", *Ind. Eng. Chem.*, 56, 12 (1964).
- [31] Thèse de Xavier Dieudonné, "Étude d'empilements multicouches colloïdaux préparés par voie sol-gel : Propriétés optiques et mécaniques", Ecole doctorale SST, thèse dirigée par P. Belleville (2011).
- [32] A. A. Griffith, "The phenomena of rupture and flow in solids". *Phil. Trans. R. Soc. A*, 221, 163–198 (1921).

# Chapitre 4

## Caractérisation sous flux laser des couches antireflets

### 4.1 Introduction

Un des prérequis du projet MégaJoule est de faire en sorte que les composants optiques de l'installation laser tiennent les seuils minimums d'endommagement induit par laser. Dans le cadre du LMJ, une optique montée sur chaîne doit respecter les spécifications de tenue au flux (TFL) de  $25 \text{ J.cm}^{-2}$  à  $1\omega$  ( $\lambda = 1053\text{nm}$ ) et  $14 \text{ J.cm}^{-2}$  à  $3\omega$  ( $\lambda = 351\text{nm}$ ) [1]. Dans la suite de ce chapitre, nous allons détailler les mesures de tenue au flux réalisées sur les couches antireflets dont les propriétés ont été caractérisées dans le chapitre 3, à partir du banc expérimental MISTRAL vu en partie 2.6.1 monté au CEA Le Ripault.

### 4.2 Les mécanismes d'endommagement laser

L'endommagement laser est caractérisé par la détérioration définitive et irréversible de la matière traversée par un flux lumineux. Les mécanismes d'endommagement ont plusieurs origines bien distinctes :

- Les effets thermiques liés à l'absorption de l'énergie laser par le matériau ou des défauts/impuretés du matériau [2, 3]
- Les effets électromagnétiques lorsque le champ électrique est très intense ionisant le matériau et provoquant des effets d'avalanches électroniques [4].

## 4.2.1 Les effets thermiques

Une partie de l'énergie du faisceau laser peut être absorbée par le matériau sous forme de chaleur. L'interaction laser/matière dépend alors de la structure et de la composition du matériau illuminé ou bien des paramètres du faisceau laser. Expérimentalement, les matériaux contiennent également des impuretés/défauts absorbants pouvant provenir du procédé de fabrication du matériau ou d'autres processus tels que le polissage ou la manutention de composants optiques. C'est pourquoi, les effets thermiques peuvent être scindés en deux parties : l'absorption intrinsèque au matériau et l'absorption localisée des impuretés [5–8].

### L'absorption intrinsèque au matériau

La transmission d'un faisceau laser dans un matériau absorbant provoque une augmentation de la température et des contraintes internes. Ceci va entraîner l'obtention du seuil d'endommagement du matériau. Ce seuil ( $E_D$ ) correspond à l'énergie minimale pour laquelle il se produit une dégradation irréversible du matériau. Cependant, la température et les contraintes lors de l'illumination dépendent de nombreux facteurs comme le diamètre du faisceau, la durée d'impulsion, la réflectivité, la taille et l'épaisseur du composant étudié ou de sa diffusivité thermique [2].

On considère que l'énergie du faisceau laser déposée sur la surface absorbante est :

$$AE_{faisceau} = mC_p\Delta T \quad (4.1)$$

avec  $\Delta T = T_{final} - T_{amb}$  où  $T_{final}$  est la température atteinte par le matériau après irradiation laser,  $T_{amb}$  la température ambiante,  $C_p$  la capacité calorifique,  $A$  l'absorption du matériau et  $m$  la quantité de matière chauffée.

Lorsque la température du matériau est égale à sa température de fusion  $T_{final} = T_f$ , le matériau subit des dommages irréversibles et l'énergie seuil  $E_D$  devient :

$$E_D = \frac{mC_p\Delta T}{A(\lambda)} \quad (4.2)$$

L'énergie et la fluence seuil de quelques métaux irradiés par un faisceau laser de rayon du waist = 1 cm sont résumés dans le tableau 4.1. En assumant que la température de fusion  $T_f$  du métal correspond à la température pour laquelle il y a apparition d'un dommage irréversible, on a :

Métaux	$A(355 \text{ nm})$ [ $m^{-1}$ ]	$z_1$ [m]	$T_f$ [ $^{\circ}C$ ]	$\rho$ [ $kg.m^{-3}$ ]	$C$ [ $J.kg^{-1}.K^{-1}$ ]	$F$ [ $J.cm^{-2}$ ]
<b>Au</b>	0.384	$5.7 * 10^{-7}$	1064	19300	128	0.24
<b>Ag</b>	0.879	$6.7 * 10^{-7}$	962	10500	234	1.28
<b>Pt</b>	0.612	$2.6 * 10^{-7}$	1768	21450	130	0.32
<b>Al</b>	0.925	$5 * 10^{-7}$	660	2699	897	1.03
<b>Cr</b>	0.511	$2.7 * 10^{-7}$	1907	7150	450	0.34

TABLE 4.1 – Energie et fluence seuil de quelques métaux irradiés par un faisceau laser de rayon du waist = 1 cm, avec  $\Delta T = T_f - T_{amb}$  et  $T_{amb}=20^{\circ}C$ .

Dans le cas d'un matériau absorbant de diffusivité thermique  $D$  ( $D = \frac{\kappa}{\rho C}$  où  $\kappa$  est la conductivité thermique et  $\rho$  est la masse volumique), la zone affectée thermiquement  $z_1$  par un laser de pulsation  $\omega$  est estimée par :

$$z_1 = \sqrt{\frac{2D}{\omega}} = \sqrt{\frac{D\tau}{\pi}} \quad (4.3)$$

En connaissant la diffusivité thermique d'un métal comme le chrome par exemple ( $D = 29.1 * 10^{-6} m^2.s^{-1}$ ), on peut en déduire que pour une impulsion laser MISTRAL,  $z_1 \approx 270 \text{ nm}$ .

Cette dépendance en  $\sqrt{\tau}$  a été montrée par d'autres travaux [15,16] pour des durées d'impulsions supérieurs à 20 ps, voir en figure 4.1.

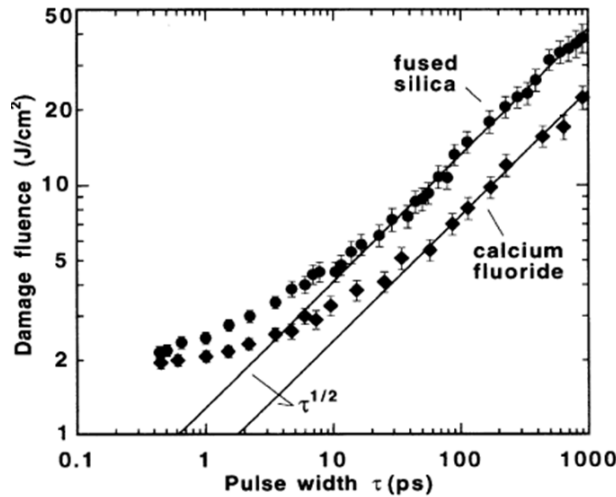


FIGURE 4.1 – Evolution du seuil d'endommagement laser en fonction de la durée d'impulsion du laser [15].

Pour des durées d'impulsions plus longues que 20 ps, les effets thermiques sont majoritaires dans les mécanismes d'endommagement laser. En résumé, dans le cas du chrome, la zone affectée thermiquement  $z_1$  est  $30 \times$  l'épaisseur de pénétration de la lumière  $z_0 = \frac{1}{\alpha(\lambda)} \approx 10 \text{ nm}$ . Cependant, le diamètre du faisceau ( $\approx 100 \text{ }\mu\text{m}$ ) est très grand par rapport à la longueur caractéristique de diffusion thermique. C'est pourquoi, avec notre laser YAG-MISTRAL, il est possible d'imprimer le profil spatial du faisceau laser en faisant fondre une couche métallique comme du chrome par le biais d'un mono-pulse. Nous avons utilisé et expliqué cette technique en partie 2.6.1 dans le but d'étalonner notre méthode expérimentale de visualisation de l'endommagement.

### L'absorption localisée des impuretés

Dans ce cas, le seuil d'endommagement laser est défini comme la fluence nécessaire pour atteindre la température critique  $T_c$  des inclusions absorbantes enrobées dans le matériau (matrice). Dans la plupart des cas, la température critique correspond à la température de fusion des défauts dans la matrice. L'absorption du laser par ces inclusions (pollution, défauts intrinsèques...) peut produire de fortes ondes de chocs de taille comparable à la taille des défauts [9]. Ces ondes de choc se propagent dans le matériau en formant des ondes "N" par processus acoustique non linéaires. En effet, les vitesses de propagation sont différentes entre la phase de compression et la phase de dilatation des ondes, ce qui a pour effet de raidir leur front d'onde. En se réfléchissant sur la surface libre, ces ondes peuvent causer des endommagements significatifs qui ont tendance à s'agrandir exponentiellement sous flux laser [10–12], voir les figures 4.2 et 4.3.

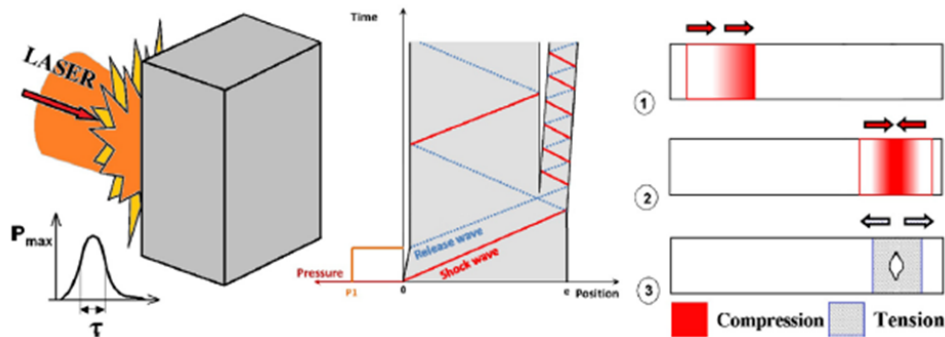


FIGURE 4.2 – Ondes de chocs générées dans le matériau par faisceau laser provoquant des endommagements en face arrière [12].



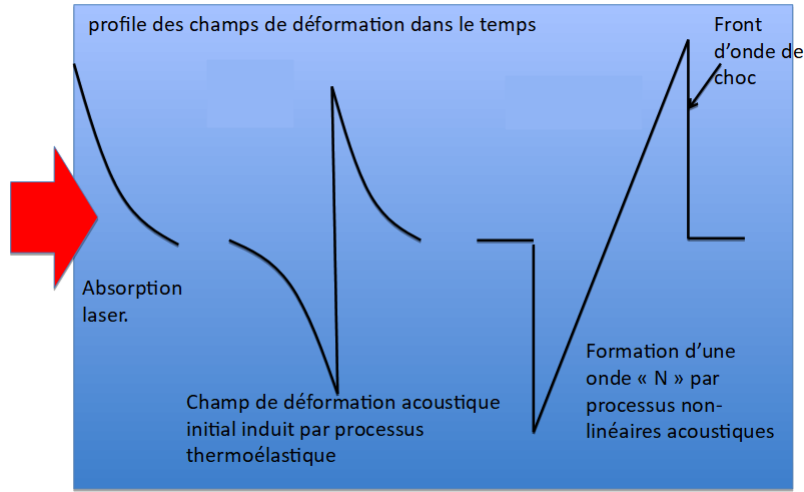


FIGURE 4.3 – Représentation schématique de la création des ondes "N" acoustiques non-linéaires responsables de l'endommagement des composants optiques en face arrière.

Afin de déterminer la fluence laser nécessaire pour chauffer la particule jusqu'à la température critique  $T_c$ , nous devons résoudre l'équation de chaleur appropriée. En supposant que la conductivité thermique de la particule absorbante est élevée par rapport à celle du substrat environnant, nous résolvons l'équation en coordonnées sphériques 4.4 [8, 13, 14] :

$$\frac{1}{D} \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left( R^2 \frac{\partial T}{\partial R} \right) \quad (4.4)$$

avec  $D$ , la diffusivité thermique de la matrice et  $T$  la température englobant la particule absorbante de rayon  $a$ .

Alors, les conditions aux limites nous donnent :

- en  $t=0$ ,  $T = T_{amb}$  avec  $T_{amb}$  la température ambiante.
- quand  $R \rightarrow \inf$ ,  $T \rightarrow T_0$ .
- en  $R=a$ , la conservation de l'énergie nous donne [3] :

$$\alpha I(t) \pi a^2 = -4\pi a^2 \kappa \left( \frac{\partial T}{\partial R} \right)_{R=a} + \frac{4\pi}{3} a^3 \rho C_p \left( \frac{\partial T}{\partial t} \right)_{R=a} \quad (4.5)$$

avec  $\alpha$ ,  $\rho$  et  $C_p$ , le coefficient d'absorption, la masse volumique et la capacité calorifique de l'inclusion absorbante.  $\kappa$  est la conductivité thermique de la matrice et  $I$  est l'éclairement du faisceau laser en  $W.m^{-2}$ . Le premier terme est relié à la puissance laser absorbée par le matériau, le deuxième terme est lié à la conduction

thermique en surface de la particule et le troisième terme explicite la diffusion de la chaleur en volume de l'inclusion.

Les travaux de Dyan *et al* [3] arrivent à la conclusion qu'en prenant en compte un faisceau laser avec une durée d'impulsion  $\tau$  de forme rectangulaire, la fluence d'endommagement critique s'écrit :

$$F_c = \frac{2\kappa T_c}{\alpha\sqrt{D}\xi(U, \chi(U))} \sqrt{\tau} \quad (4.6)$$

avec  $T_c$  la température critique de l'inclusion et  $D = \frac{4\kappa}{3\rho C}$  la diffusivité thermique [13]. Les fonctions  $\xi$  et  $\chi$  sont définies de manière exhaustive dans le papier.

Alors, à l'instar de l'absorption intrinsèque du matériau, en assumant que le système atteint la température critique, la fluence seuil d'endommagement est dépendante de  $\sqrt{\tau}$ .

D'autre part, en représentant la fluence critique  $F_c$  en fonction de la taille des inclusions d'aluminium de rayon  $a$  (figure 4.4) dans le cas d'une matrice de KDP, on s'aperçoit qu'il existe un rayon  $a_c$  critique pour lequel la fluence seuil est minimale.

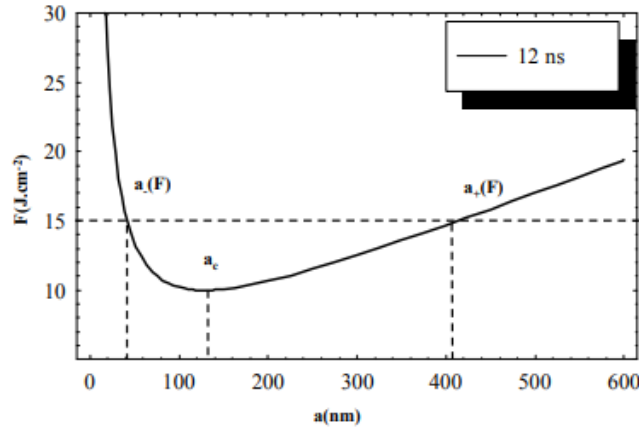


FIGURE 4.4 – Fluence d'endommagement laser en fonction du rayon d'une particule d'aluminium avec  $A = 0.05$ ,  $\rho.C_p = 2.44 * 10^{-6} J.m^{-3}.K^{-1}$ ,  $T_c = 4230 K$ ,  $D = 6.5 * 10^{-7} m^2.s^{-1}$  avec un faisceau d'une durée d'impulsion  $\tau=12$  ns pour du KDP [3].

Des travaux similaires ont été réalisés par l'équipe de Bonneau *et al* [17] montrant que la fluence seuil  $F_{th}$  d'endommagement d'inclusions d'aluminium incorporé dans une matrice de silice dépendait de leurs rayons à même temps de pulsation  $\tau$  en prenant en compte les variations de coefficients d'absorption avec le rayon des inclusions, voir la figure 4.5 a).

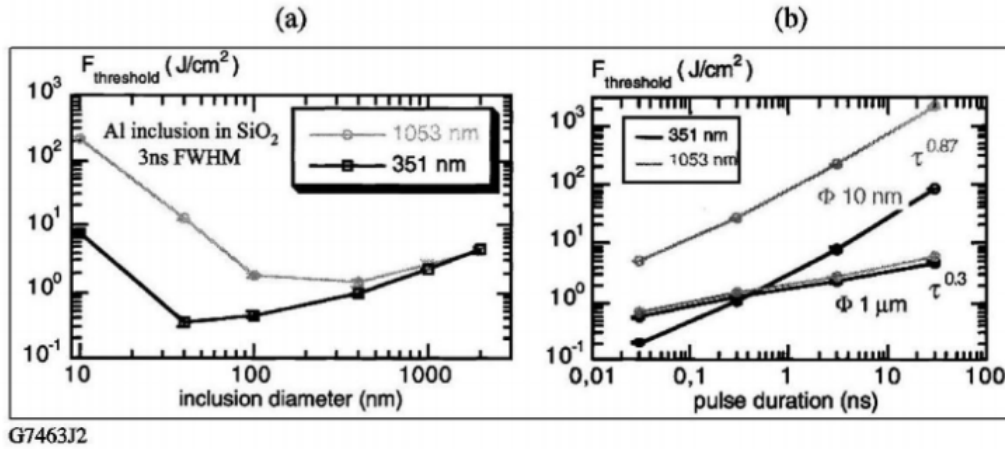


FIGURE 4.5 – Fluence seuil d’endommagement en fonction **a)** du rayon des particules de Al et **b)** de la durée d’impulsion laser pour des particules de 10 nm et 1000 nm d’Al, aux longueurs d’ondes 351 nm et 1063 nm [17].

En figure 4.5 **b)** est présentée la fluence seuil d’endommagement  $F_{th}$  en fonction de la durée d’impulsion du laser pour deux tailles de particules, 10 nm et 1000 nm. On peut noter une forte dépendance à la durée d’impulsion de  $F_{th}$  ( $\approx \tau^{0.87}$ ) pour les petites particules ( $\approx 10$  nm), expliquée par l’absorption de volume et par la cinétique de dissipation thermique. Pour les grosses particules de 1  $\mu m$ , l’absorption se fait dans une couche plus en profondeur qui est faible par rapport au rayon de la particule et qui est accompagnée d’une diffusion de chaleur à l’intérieur de la particule. Ce processus est beaucoup plus rapide que la diffusion de chaleur dans la matrice et affecte fortement la cinétique de température et le profil spatial du faisceau, conduisant à une plus faible dépendance à la durée d’impulsion laser ( $\approx \tau^{0.3}$ ).

Ces endommagements provoqués par des processus thermiques sont valables pour des durées d’impulsions  $\tau$  de laser inférieures à 20 picosecondes, sinon ce sont les effets électromagnétiques qui sont prédominants, notamment dans les milieux transparents de par leur grande bande interdite.

#### 4.2.2 Les effets électromagnétiques

Lors de l’interaction d’une impulsion intense (forte puissance crête) avec un matériau diélectrique transparent à la longueur d’onde d’irradiation, des mécanismes d’absorption non-linéaire peuvent intervenir. Ces processus vont entraîner la génération d’électrons libres dans le matériau dont la densité va croître durant l’impulsion (densité d’électrons

pour un claquage dans un diélectrique  $n \approx 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  [18]). Le matériau peut alors devenir localement fortement absorbant si suffisamment d'énergie est déposée ce qui conduit à son endommagement irrémédiable.

Un champ électrique suffisamment intense, dans un semiconducteur ou un matériau diélectrique peut entraîner l'endommagement du matériau par ionisation des atomes par différents mécanismes. En effet, généralement, pour qu'un électron passe de la bande de valence à la bande de conduction, il faut apporter au matériau une énergie  $E > E_g$  où  $E_g$  est l'énergie du gap du matériau. En considérant l'énergie  $E = \frac{hc}{\lambda_{min}}$  avec  $h$  la constante de Plank,  $c$  la vitesse de la lumière, il faut irradier le matériau avec une longueur d'onde  $\lambda < \lambda_{min}$  pour dépasser l'énergie du gap. Pour un matériau comme la silice dont le gap est  $9 \text{ eV}$  [19], il faut une longueur d'onde inférieure ou égale à  $138 \text{ nm}$  pour commencer sa ionisation et générer des paires électron-trou.

Or, pour des champs électriques très intenses, il existe deux autres mécanismes de photoionisation pouvant se produire avec des photons d'énergies moindres ( $\lambda > \lambda_{min}$ ). Ces mécanismes sont l'absorption multiphotonique (MPI) et le régime de ionisation par effet tunnel (TI). Dans le premier cas, la barrière est franchie par l'action simultanée de plusieurs photons. Dans le second, c'est la déformation asymétrique du potentiel par le champ laser qui permet de franchir cette barrière. Ces deux processus sont efficaces dans des domaines de fréquences ( $E = \hbar\omega$ ) du rayonnement laser différents. Keldysh a proposé une mesure quantitative pour faire une distinction entre ces deux modes de photoionisation non-linéaire en définissant le paramètre d'adiabaticité  $\gamma$  par la relation suivante :

$$\gamma = \omega \frac{\sqrt{m\Delta_{BG}}}{eE_{ch}} \quad (4.7)$$

avec  $\omega = \frac{2\pi c}{\lambda}$  la pulsation du laser,  $m$  la masse réduite de la paire électron-trou,  $e$  la charge d'un électron,  $E_{ch} = \sqrt{\frac{2I}{c\epsilon_0}}$  le champ électrique du laser avec  $I$  l'intensité du laser et  $\Delta_{BG}$  est la valeur de bande interdite du matériau.

La figure 4.6 montre une représentation schématique de ces deux régimes de ionisation.

## L'absorption multiphotonique

Ce phénomène repose sur l'absorption de  $n$ -photons d'énergies plus faibles séparément que l'énergie de la bande interdite. Comme présenté en figure 4.6 **a**), pour les

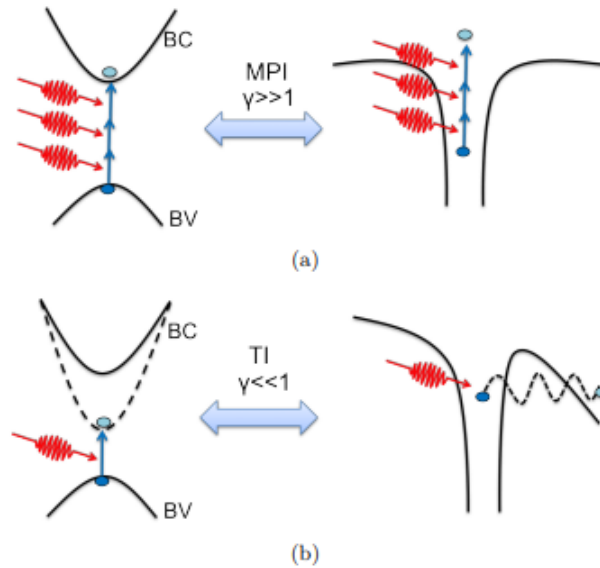


FIGURE 4.6 – Représentation schématique des processus de photoionisation selon différentes valeurs du paramètre de Keldysh : (a) ionisation multiphotonique (MPI,  $\gamma \gg 1$ ) et (b) ionisation par effet tunnel (TI,  $\gamma \ll 1$ ) [20]. A gauche, sont représentés de manière schématique le passage de la bande de valence à la bande conduction pour l’absorption multiphotonique (MPI) et pour l’effet tunnel (TI). Et à droite, les processus de ionisation sont présentés sous forme de potentiel atomique.

grandes fréquences laser et/ou les intensités modérées menant à  $\gamma \gg 1$ , le cumul de ces énergies peut être suffisant pour ioniser les atomes du matériau c’est-à-dire engendrer le passage des électrons de la bande de valence à la bande de conduction générant alors des porteurs libres [21]. Dans ce cas, la barrière d’ionisation est franchie par l’action simultanée de plusieurs photons. Dans le cadre la silice, il faut au moins une absorption à 3 photons pour passer à la bande de conduction. Les électrons de valence passant dans la bande de conduction génèrent un changement de l’indice optique et donc du coefficient d’absorption de manière locale et peuvent ainsi provoquer des endommagements.

### L’ionisation par effet tunnel

Pour les champs forts et/ou les grandes longueurs d’onde menant à  $\gamma \ll 1$ , la photoionisation devient un processus tunnel. Le champ électrique du laser induit une distorsion de la structure de bande provoquant le passage d’un électron de valence à travers la bande interdite par effet tunnel devenant libre dans la structure, voir en figure 4.6 **b**).

Dans ce cas, c'est l'abaissement du potentiel par le champ électrique laser qui permet de franchir la barrière d'ionisation.

### L'ionisation par impact

Sous l'effet du champ électrique du faisceau laser, les atomes ionisés par absorption multiphotonique peuvent induire la création d'autres porteurs libres générant un effet d'avalanche électronique par collisions électron-électron [22, 23]. Ce phénomène est exponentiel et peut conduire à un claquage diélectrique du matériau (rigidité diélectrique), voir en figure 4.7.

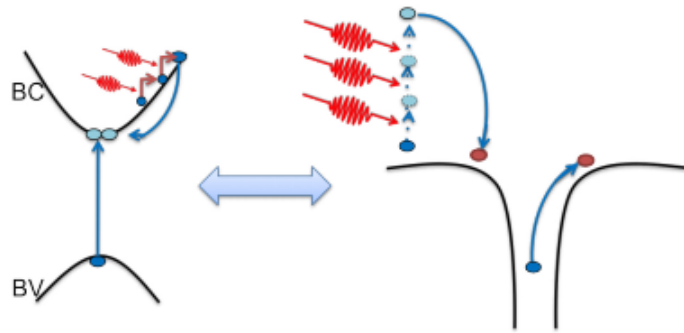


FIGURE 4.7 – – Représentation schématique de l'ionisation par avalanche. Un électron libre absorbe linéairement plusieurs photons menant à l'ionisation par impact d'un autre électron. Ces effets se réalisent en cascade induisant la multiplication du nombre de porteurs libres. [20].

Avec un faisceau gaussien de rayon 1 cm, d'une durée d'impulsion de 10 ns, la figure 4.8 représente le champ électrique en fonction de l'énergie du laser dans l'air.

La rigidité diélectrique de l'air étant de  $36 \text{ kV.cm}^{-1}$ , il faut environ 50 mJ d'énergie pour atteindre le claquage diélectrique dans l'air avec les caractéristiques de notre faisceau laser. Dans nos expériences, nous ne sommes pas montés au-delà des 20 mJ montrant alors que les endommagements que nous avons provoqués ne sont pas liés au mécanisme d'ionisation par impact.

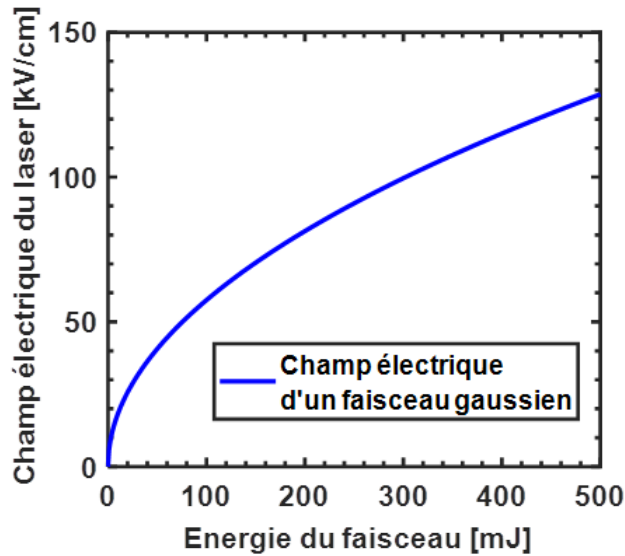


FIGURE 4.8 – Champ électrique d’un faisceau gaussien de rayon 1 cm en fonction de l’énergie du laser dans l’air.

### 4.3 Présentation des moyens et modes d’analyses de mesures de tenue au flux

Les mesures de tenue au flux sur des composants optiques consistent à irradier un échantillon avec différentes densités d’énergie avec un faisceau laser dont les paramètres spatiaux et temporels sont connus. Les expérimentations sont dites « statistiques » caractérisant la probabilité d’endommagement laser et sont réalisées en fonction de la fluence laser ( $J.cm^{-2}$ ) sur différentes zones de l’échantillon. Il existe plusieurs modes de tests pour déterminer la probabilité d’endommagement :

- Le mode 1-on-1 : ce mode consiste à irradier  $N$  sites à une fluence laser  $F$  précise. Si  $n$  est le nombre de sites endommagés, alors la probabilité d’endommagement à la fluence  $F$  est évaluée à  $\frac{n}{N}$ . Dans le cas d’un laser pulsé, la procédure consiste à réaliser un monopulse et pour un laser continu, la durée d’irradiation doit être spécifiée. Le seuil d’endommagement laser est alors défini comme la plus grande densité d’énergie pour laquelle la probabilité d’endommagement est nulle.
- Le mode S-on-1 : chaque site testé est soumis au faisceau laser à une fluence précise jusqu’à apparition d’un endommagement ou dépassement d’un nombre de

tirs limite. Chaque tir sur les sites respecte toujours la même durée d'exposition au laser. Cette procédure est principalement utilisée pour évaluer la fatigue d'un composant optique.

- Le mode R-on-1 : avec cette méthode, les sites sont irradiés avec une rampe d'énergie jusqu'à atteindre l'endommagement. Cette technique a l'avantage de limiter le nombre de sites testés dans le cas où la surface de test est restreinte ou d'augmenter la précision des mesures car chaque site fournit des informations sur l'ensemble de la gamme d'énergie. Dans nos travaux sur l'influence des imperfections (pollution, faïençage..) sur la tenue au flux laser des couches *AR*, cette technique a été privilégiée.

La figure 4.9 représente les différentes procédures expérimentales de mesures de probabilité d'endommagement laser.

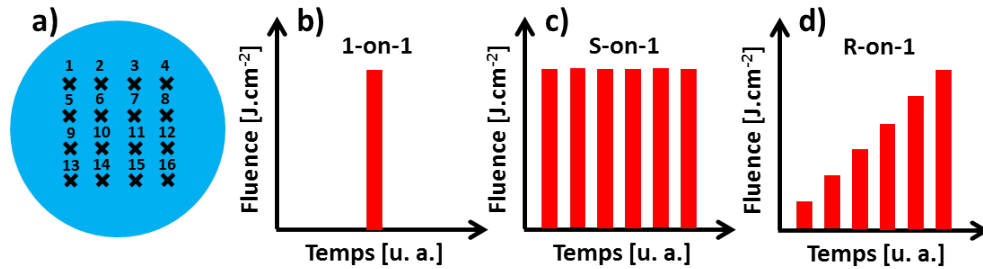


FIGURE 4.9 – a) Emplacement des sites irradiés par laser. En b), c) et d) sont représentés les fluences vues par chaque site en procédure 1-on-1, S-on-1 et R-on-1 respectivement.

Comme dit auparavant, ces différentes méthodes ont pour but de calculer la probabilité d'endommagement du matériau testé. Dans notre cas, avec un laser d'une durée d'impulsion  $\tau$  de 7.5 ns, la probabilité d'endommager le matériau est égale à la probabilité qu'un défaut (souvent des inclusions absorbantes) soit irradié avec une densité d'énergie à son seuil d'endommagement. Cette probabilité  $P(F)$  de dommage s'exprime alors en fonction de la fluence  $F$  de cette façon [24] :

$$P(F) = 1 - e^{-N(F)} \quad (4.8)$$

avec  $N(F)$  le nombre de centres précurseurs pouvant conduire à un endommagement



donné par la formule [24] si le faisceau laser est supposé gaussien :

$$N(F) = \int_0^F d(F) \frac{\pi r^2}{2} \ln \left( \frac{F}{F_D} \right) dF \quad (4.9)$$

avec  $d$  la densité de défauts,  $r$  le rayon du waist du faisceau laser et  $F_D$  la fluence seuil de l'endommagement.

La figure 4.10 représente un exemple de probabilité d'endommagement en fonction de la fluence.

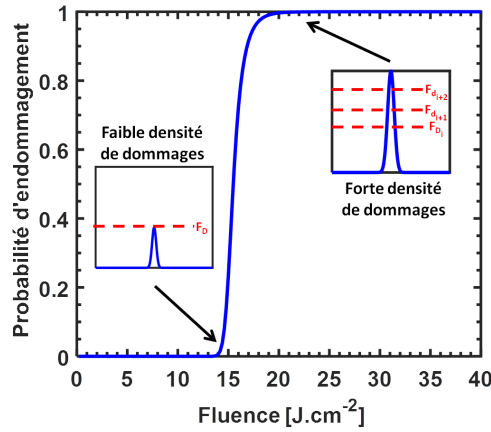


FIGURE 4.10 – Probabilité d'endommagement en fonction de la fluence.

Proche du seuil d'endommagement de la silice, à  $15 \text{ J.cm}^{-2}$ , on constate une faible augmentation de la probabilité d'endommagement. Ceci est dû aux défauts absorbants qui se détruisent à faible fluence mais qui ont une faible densité de présence. Quand la fluence augmente, il y a de plus en plus de dommages qui apparaissent dus au fait que les seuils d'endommagement des centres absorbants les plus élevés ( $i, i + 1, \dots$ ) sont atteints donc leur densité est plus forte. On voit directement, des équations 4.8 et 4.9, l'influence du rayon du waist  $r$  et de la densité de défauts  $d$  sur la probabilité d'endommagement. En effet, nous avons réalisé une étude permettant de caractériser leur influence en faisant varier soit le rayon du waist  $r = 100, 200$  et  $500 \mu\text{m}$ , soit la densité de défauts  $d = 20, 50$  et  $200$  défauts par  $\text{mm}^2$  et en fixant les autres paramètres, voir en figure 4.11.

L'influence du rayon du waist et de la densité de défauts sur les tests d'endommagement laser est similaire. En effet, que ce soit en augmentant la taille du faisceau ou en augmentant la densité de défauts, la probabilité d'irradier un centre absorbants (inclusions absorbantes) croît. Cependant, à forte fluence et pour un grand rayon de faisceau

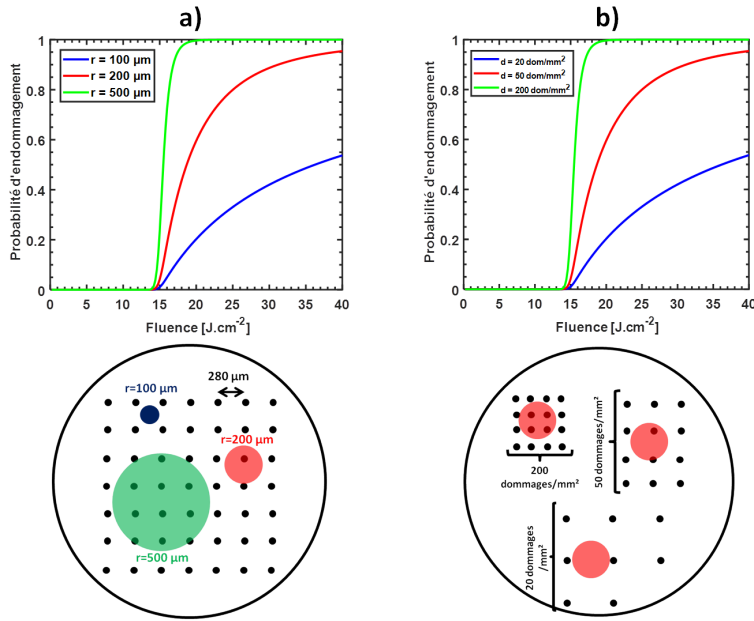


FIGURE 4.11 – Probabilité d’endommagement en fonction de la fluence en **a)** avec une densité de dommages  $d = 50\text{dom}/\text{mm}^2$  (un défaut tous les  $280\ \mu\text{m}$ ) pour un rayon du waist  $r = 100, 200$  et  $500\ \mu\text{m}$  et en **b)** avec un rayon  $r = 200\ \mu\text{m}$  pour une densité de dommages  $d = 0, 50$  et  $200$  pour un substrat de silice avec une fluence seuil de  $15\ \text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Dans cette simulation, les défauts sont considérés comme ponctuels.

et/ou une forte densité de défauts, il est possible que les impacts engendrés par irradiation coalescent, ne formant alors qu’un gros dommage. Ceci peut fausser les résultats de mesure de densités de dommages. Cette dépendance à la taille du faisceau ou à la répartition des défauts est clairement un problème pour les modes de caractérisation présentés ci-avant. Il est donc difficile de comparer les probabilités d’endommagement d’un banc de caractérisation à un autre. Par exemple, il faudrait  $\frac{S_G}{S_P}$  fois plus de sites testés entre un banc de caractérisation avec un faisceau ayant une petite surface  $S_P$  et un banc ayant un grand faisceau ( $S_G$ ). De plus, à fluence identique, pour un grand rayon de waist, la température induite par l’absorption des défauts va être supérieure à la température engendrée par un plus petit faisceau, ce qui va induire des contraintes plus importante et donc plus de dommages comme on peut le voir en figure 4.12. Les équations menant à ces résultats seront présentées dans la prochain section.

Pour réduire l’influence de la taille du faisceau et de la densité de défaut des échantillons étudiés, il existe une autre méthode d’irradiation

Cette autre méthode consiste à balayer l’ensemble de l’échantillon par recouvrement

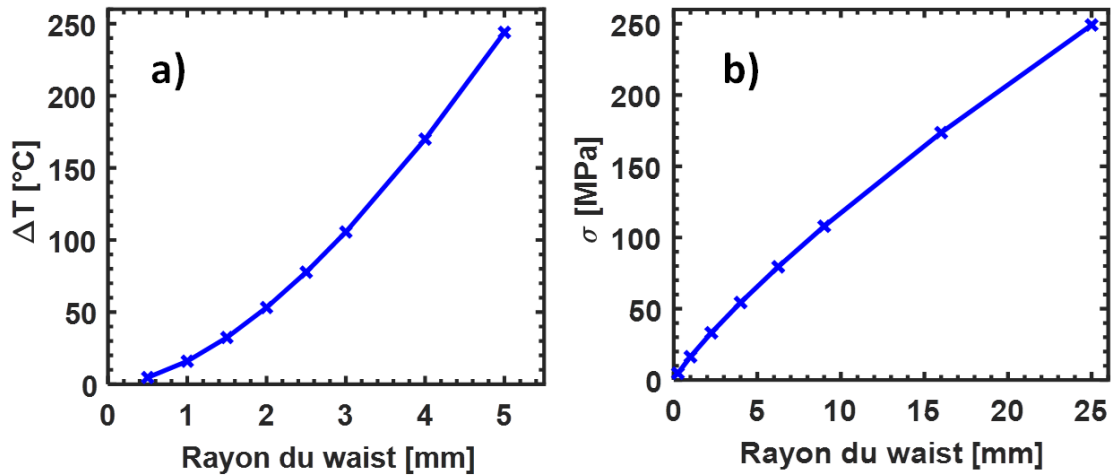


FIGURE 4.12 – a) Montée en température et b) en contraintes d'un substrat de BK7 ayant un coefficient d'absorption de  $0.27 \text{ m}^{-1}$  en fonction du rayon du waist du faisceau laser à fluence constante.

de faisceau à une fluence de consigne assez forte pour provoquer des endommagements mais assez faible pour éviter au maximum la coalescence de ces dommages, voir en figure 4.13.

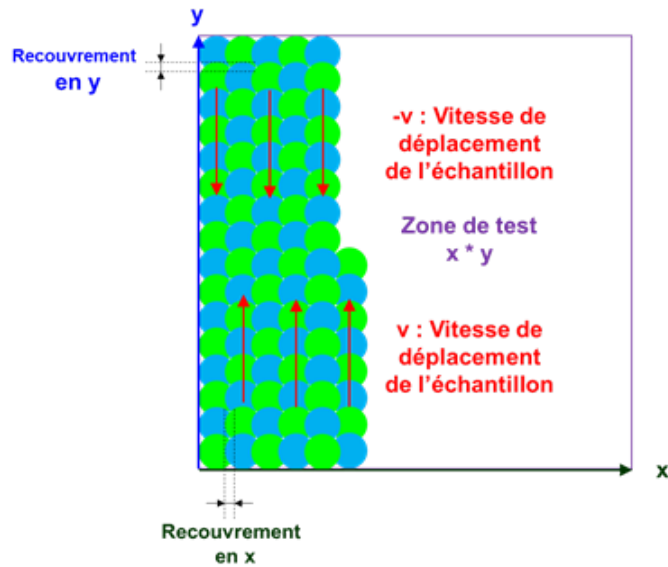


FIGURE 4.13 – Principe du test RasterScan sur une zone  $x \times y$  d'un échantillon.

Contrairement aux autres procédures de tenue au flux, cette technique a l'avantage de tester un grand nombre de sites de manière à atteindre statistiquement les faibles densités de dommages des échantillons, et donc être plus représentatif du vé-

ritable seuil d'apparition des impacts laser. Ce mode se nomme Rasterscan et permet de voir le comportement de l'échantillon sous un flux laser à une fluence donnée pour garantir le bon fonctionnement des composants optiques avant la mise sur chaîne. Cette méthode est également utilisée dans le conditionnement des composants optiques pour les installations comme le NIF ou LMJ [26]. En effet, elle permet de réduire des centres absorbants qui pourraient provoquer des grands dommages à fluence nominale. Il existe cependant des inconvénients à cette méthode, notamment lorsqu'on prend en compte les fluctuations d'énergies et spatiales du faisceau laser. En effet, il est possible que ces variations provoquent une augmentation de la densité de dommages induits par laser liée à une superposition non contrôlée des impacts [26].

Comme dit précédemment, nos expérimentations ont été réalisées en procédure R-on-1 pendant 800 pulses entre chaque montée en énergie du faisceau. Cette procédure était la plus appropriée dans nos expérimentations car le mode 1-on-1 ne permettait pas d'atteindre le claquage de nos échantillons avec la fluence disponible lors de nos expériences. Nous verrons, dans la prochaine partie, que l'endommagement de nos échantillons en R-on-1 est dû à l'accumulation de tirs laser successifs avec une fréquence de répétition de 50 Hz plus courte que le temps de diffusivité thermique ( $t_D = \frac{e^2}{D} \approx 30$  s pour un matériau de silice millimétrique, avec  $e$  l'épaisseur du substrat et  $D = \frac{\kappa}{\rho C}$ ). Ceci conduit à un endommagement de l'échantillon car celui-ci n'a pas le temps de refroidir.

L'objectif de ces tests d'endommagements est d'observer l'influence de la modification du module élastique des couches minces antireflet et de l'apparition du faïençage sur la tenue au flux laser.

Pour réaliser les mesures de tenue au flux, la première chose à faire est de déterminer la fluence de notre faisceau MISTRAL. Dans notre cas, la fluence maximale est calculée à partir de l'imagerie du faisceau laser au moment de l'endommagement. On part du principe que si l'échantillon s'endommage, le point le plus énergétique du faisceau laser en est responsable. C'est-à-dire que la fluence maximale lors de l'endommagement est liée au pixel le plus élevé sur le profil spatial, voir la figure 2.24 en partie 2.6.1 contrairement aux expériences de tenue au flux faites sur le laser MELBA qui utilise un faisceau millimétrique [27]. De ce fait, avec un grand faisceau comme MELBA, on peut directement corrélérer le profil spatial du laser avec une cartographie des endomma-

gements faite en microscopie, voir la figure 4.14.

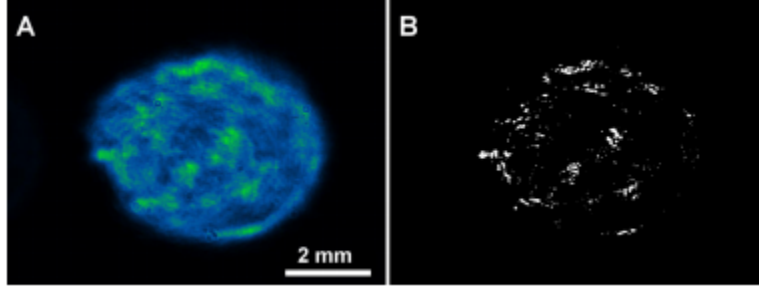


FIGURE 4.14 – a) Profil spatial du faisceau MELBA. b) Cartographie en microscopie des dommages induits par laser [27].

Alors, l'équation 4.10 représente le calcul de la fluence maximale  $F_{max}$  :

$$F_{max} = \frac{n_{max}E}{S_{pix} \sum_{i=1}^{C_i} \sum_{j=1}^{L_j} n_{i,j}} \quad (4.10)$$

avec  $n_{max}$  l'intensité maximale du pixel du profil spatial de faisceau,  $E$  l'énergie moyenne du faisceau,  $S_{pix}$  la surface d'un pixel ( $4 \mu m^2$ ) et  $n_{i,j}$  l'intensité du pixel en colonne  $i$  et ligne  $j$ .

Les tests de tenue au flux ont été réalisés sur un lot de 8 échantillons. Deux substrats nus de silice ( $e = 5 \text{ mm}$ ) ont subi des tirs lasers et 6 couches  $AR 1\omega$  dont les propriétés physico-chimiques ont été vues dans le chapitre 3, ont été étudiées en fonction de leur durcissement (à 0, 1, 3, 5, 8 et 17h). Pour cela, nous avons exploré 20 sites par échantillon comme on peut le voir sur la figure 4.15. Pour chaque site, la fluence de départ du laser était fixée à  $50 \text{ J.cm}^{-2}$ . Puis, si aucun dommage n'apparaissait au bout de 800 tirs laser, nous augmentions la fluence de  $\approx 5 \text{ J.cm}^{-2}$  et ainsi de suite jusqu'à apparition d'un endommagement.

Les résultats de probabilité d'endommagement sont présentés en figure 4.15.

Les deux échantillons références réalisés sur silice non revêtue donnent des résultats similaires. Avec les paramètres de notre faisceau, vus en partie 2.6.1, le seuil d'endommagement laser des substrats est proche de  $100 \text{ J.cm}^{-2}$  à  $\lambda = 355 \text{ nm}$ .

Le seuil de tenue au flux des échantillons revêtus d'une couche  $AR$  subit en moyenne une réduction de 30% atteignant une valeur d'environ  $70 \text{ J.cm}^{-2}$  à  $\lambda = 355 \text{ nm}$ . Cette diminution est provoquée par les défauts intrinsèques du film mince et du faïençage provoqué par le durcissement ammoniac. Cependant, d'après les mesures présentées en

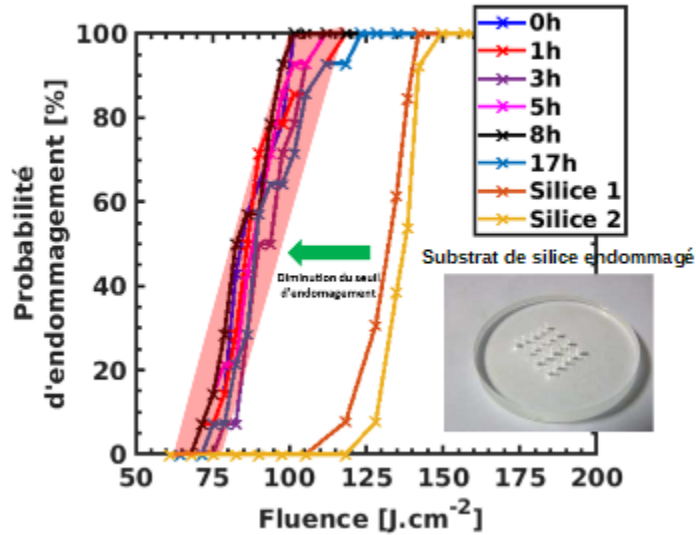


FIGURE 4.15 – Probabilité d’endommagement laser en fonction de la fluence MISTRAL pour des substrats de silice de 5 mm d’épaisseur avec et sans revêtements AR.

figure 4.15, il n’est pas possible de distinguer l’effet du temps de durcissement sur la tenue au flux laser. Ce résultat mène à deux discussions : la tenue au flux n’est pas dépendante du temps de durcissement, ce qui pourrait être cohérent avec les mesures en microscopie en champs noir, en partie 3.4.1, montrant que le faïencage est un phénomène immédiat non dépendant du temps de durcissement. L’autre hypothèse serait liée à la sensibilité des mesures de tenue au flux qui est plus faible que les fluctuations d’énergies du laser. Il est donc possible que ces faibles variations de coefficient d’extinction ne soient pas visibles sur la tenue au flux laser.

## 4.4 La déflexion photothermique

Le coefficient d’extinction se distingue par la somme de deux composantes. La première composante est le coefficient de diffusion liée, comme son nom l’indique, à la diffusion optique lors de l’interaction lumière/matière. L’autre composante est le coefficient d’absorption du matériau provoquant l’augmentation de sa température.

Pour différencier les deux composantes du coefficient d’extinction et leur rôle sur la baisse de la tenue au flux des échantillons revêtus d’une couche AR par rapport à un

substrat de silice, nous avons réalisé des mesures de déflexion photothermique [28, 29]. Cette puissante méthode permet la mesure du coefficient d'absorption de matériaux avec des sensibilités de l'ordre de  $10^{-7} - 10^{-8}$  [28], bien meilleures que des techniques comme la spectroscopie qui est limitée vers  $10^{-3}$  [30]. Pour cela, nous avons placé un faisceau laser HeNe ( $\lambda=633$  nm) avec une inclinaison de  $30^\circ$  par rapport au faisceau pompe MISTRAL. L'intersection entre les deux faisceaux est réalisée au niveau de la face avant de l'échantillon étudié. Le faisceau HeNe est alors envoyé sur une lentille divergente afin d'agrandir le faisceau pour qu'il englobe le faisceau pompe. Il est ensuite focalisé par une lentille convergente afin d'avoir une meilleure résolution sur une photodiode deux cadrans Model 1243 de UDT Instruments couplée à un filtre interférentiel qui isole la cellule deux cadrans de la lumière parasite issue du faisceau pompe. Les deux cadrans de cette photodiode agissent de manière indépendante et nous mesurons alors la différence et l'addition des tensions mesurées par chacun des deux cadrans, voir la figure 4.16. Ce signal de sortie est relié à une détection synchrone dont le déclenchement est synchronisé avec la fréquence de répétition (50 Hz) du laser MISTRAL.

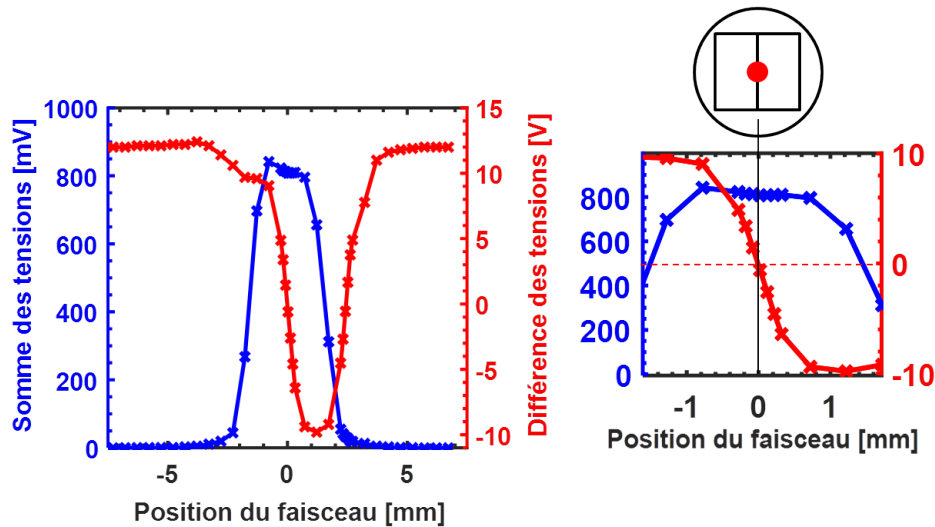


FIGURE 4.16 – Différence et somme de tensions mesurées par la photodiode deux cadrans en fonction de la position du faisceau.

Dans cette expérience, la position du faisceau HeNe est fixée et on déplace la photodiode horizontalement. Les deux cadrans sont perpendiculaires à la trajectoire du faisceau HeNe. Lorsque la différence des tensions est égale à 0 et que la somme des tensions est maximale, le faisceau est scindé de manière identique entre les deux cadrans, voir en figure 4.16. Le principe de cette mesure est alors de placer le faisceau HeNe

entre les deux cadrans après transmission de l'échantillon. Lorsque le faisceau UV est superposé à l'HeNe, l'échantillon va absorber une partie du rayonnement lumineux et donc chauffer le matériau, introduisant une différence de marche  $\delta$  et donc un gradient d'indice  $\frac{\partial n}{\partial T}$  qui va provoquer la déviation du faisceau sonde, voir la figure 4.17.

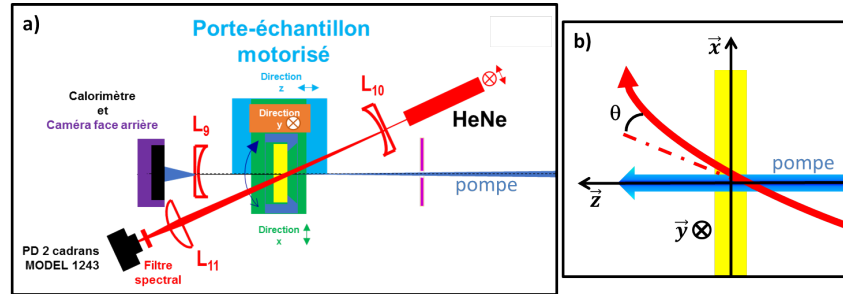


FIGURE 4.17 – a) Schéma du montage des mesures de déflexions photothermiques, b) Principe de la déflexion photothermique.

Remarque : selon les caractéristiques intrinsèques du matériau, le gradient d'indice  $\frac{\partial n}{\partial T}$  peut être positif ou négatif.

Les déviations typiques dans ce genre d'expérience, quelques  $\mu rad$ , peuvent déporter le faisceau sonde de quelques  $\mu m$ . Au vu des résultats présentés en figure 4.16 sur la sensibilité de la différence des tensions des deux cadrans aux abords de 0, il est possible de remonter indirectement aux coefficients d'absorption de couches minces AR transparentes. Pour obtenir une valeur quantitative de l'absorption, il faut cependant réaliser un étalonnage du dispositif. Pour cela, nous avons réalisé une étude analytique de la montée en température d'un échantillon soumis à un faisceau laser.

Dans la suite de notre raisonnement, on se basera sur l'étude d'un substrat de BK7 qui est un verre transparent dont l'absorption est facilement mesurable par des moyens classiques comme la spectrophotométrie. Nous déduirons alors la montée en température de ce matériau en fonction de la puissance laser continue que nous assimilerons, par des méthodes présentées dans la suite, aux substrats de silice qui nous intéressent.

Premièrement, nous considérons l'action d'un faisceau continu de symétrie de révolution de rayon  $r$  avec terme constant ayant pour puissance  $P_0$  si  $r \leq r_1$  et 0 si  $r > r_1$  sur un échantillon cylindrique avec  $r_1$  le rayon du faisceau laser.

En première approximation, on considère le milieu absorbant comme infini ( $R \gg r_1$ ), c'est-à-dire que le flux de chaleur généré par l'absorption ne s'évacue que radiale-



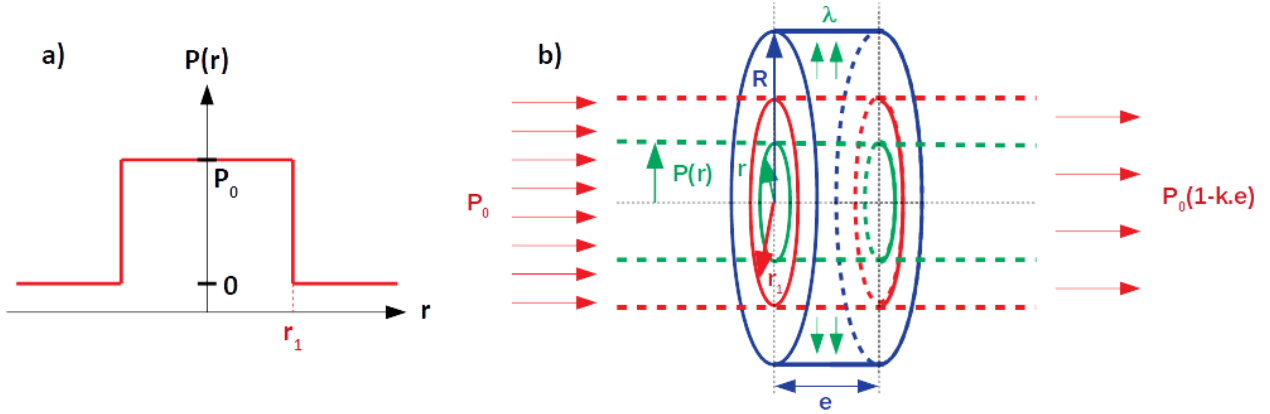


FIGURE 4.18 – **a)** Profil spatial d'un faisceau laser uniforme de puissance totale  $P_0$ , de rayon  $r_1$  et de puissance intégrée  $P(r)$ . **b)** Représentation schématique d'un substrat semi-transparent irradié par un faisceau laser.

ment vers la périphérie extérieure. L'équilibre thermique est donc donné par l'égalité entre le flux absorbé  $\phi_{abs}$  et le flux conductif  $\phi_{cond}$ . On considère deux cas :

— Pour  $r \leq r_1$  :

$$\phi_{abs} = ke \int_0^r 2\pi r \left( \frac{P_0}{\pi r_1^2} \right) dr = keP_0 \left( \frac{r}{r_1} \right)^2 = \phi_{cond} = -2\pi\lambda re \frac{\partial T(r)}{\partial r} \quad (4.11)$$

— Et pour  $r > r_1$

$$\begin{aligned} \phi_{abs} &= ke \int_0^r 2\pi r \left( \frac{P_0}{\pi r_1^2} \right) dr = ke \int_0^{r_1} 2\pi r \left( \frac{P_0}{\pi r_1^2} \right) dr + ke \int_{r_1}^r 2\pi r \left( \frac{P_0}{\pi r_1^2} \right) dr \\ &= keP_0 = \phi_{cond} = -2\pi\lambda re \frac{\partial T(r)}{\partial r} \quad (4.12) \end{aligned}$$

Avec  $k$  le coefficient d'absorption du matériau,  $e$  l'épaisseur de l'échantillon,  $\lambda$  la conductivité thermique du matériau et  $T$  la température.

On a alors :

— Pour  $r \leq r_1$  :

$$\partial T_1(r) = -\frac{kP_0}{2\pi\lambda} \frac{\partial r}{r} \leftrightarrow T_1(r) = A - \frac{kP_0}{2\pi\lambda} \frac{1}{2} \left( \frac{r}{r_1} \right)^2 \quad (4.13)$$

En considérant la condition initiale sans faisceau pour  $r = 0$ , on a  $A = T_{amb}$  avec  $T_{amb}$  la température ambiante.

— Et pour  $r > r_1$

$$\partial T_2(r) = -\frac{kP_0}{2\pi\lambda} \frac{\partial r}{r} \leftrightarrow T_2(r) = B - \frac{kP_0}{2\pi\lambda} \log(r) \quad (4.14)$$

Les conditions aux limites nous donnent alors :

$$\begin{aligned} T_1(r_1) = T_2(r_1) \text{ donc } B &= T_{amb} - \frac{kP_0}{2\pi\lambda} \left( \frac{1}{2} - \log(r_1) \right) \\ \leftrightarrow T_2(r) &= T_{amb} - \frac{kP_0}{2\pi\lambda} \left( \frac{1}{2} - \log\left(\frac{r}{r_1}\right) \right) \end{aligned} \quad (4.15)$$

Pour un faisceau uniforme avec une puissance de 59.5 W et un rayon de 1 mm sur un substrat de BK7 cylindrique d'épaisseur 8 mm et de diamètre 76 mm avec un coefficient d'absorption  $k = 0.2702 \text{ m}^{-1}$ , la montée en température liée au chauffage laser est représentée en figure 4.19 avec  $\Delta T = \Delta T_1 = \frac{kP_0}{2\pi\lambda} \frac{1}{2} \left( \frac{r}{r_1} \right)^2$  pour  $r \leq r_1$  et  $\Delta T = \Delta T_2 = \frac{kP_0}{2\pi\lambda} \left( \frac{1}{2} - \log\left(\frac{r}{r_1}\right) \right)$  pour  $r > r_1$ .

Cette montée en température va induire une augmentation des contraintes. Les travaux de Timoshenko [31] nous donnent, en coordonnées cylindriques pour un disque mince (épaisseur « diamètre), les valeurs de ces contraintes  $\sigma_{tot}$  par l'équation :

$$\sigma_{tot} = \sqrt{\sigma_r^2 + \sigma_\theta^2 + \sigma_z^2} \quad (4.16)$$

avec

$$\sigma_r(r) = \beta M \left( \frac{1}{R^2} \int_0^R \partial T r dr - \frac{1}{r^2} \int_0^r \partial T u du \right) \quad (4.17)$$

$$\sigma_\theta(r) = \beta M \left( \frac{1}{R^2} \int_0^R \partial T r dr + \frac{1}{r^2} \int_0^r \partial T u du - \partial T \right) \quad (4.18)$$

$$\sigma_z = 0 \quad (4.19)$$

$\beta$  et  $M$  sont le coefficient de dilatation et le module de Young respectivement du substrat de BK7 et  $u$  est un rayon compris entre 0 et  $r$ .

On peut alors représenter l'écart en température entre le centre et le bord d'un substrat de BK7 et de silice  $\Delta T = T_1(0) - T_2(R)$  de diamètre 76 mm en fonction de la puissance d'un faisceau laser de rayon 1 mm, voir en figure 4.20.

Cette variation de température dans le matériau a pour effet de faire varier son indice optique. Les mesures de déflexion photothermique sont alors basées sur l'évolution de

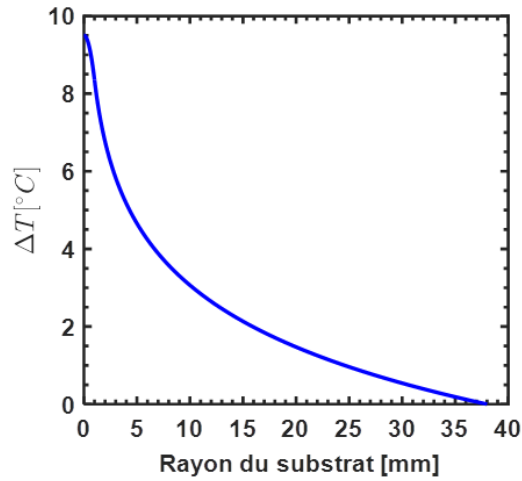


FIGURE 4.19 – Profil de montée en température d’un substrat de BK7 de conductivité thermique  $1.1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  cylindrique soumis à une irradiation laser avec une puissance de 59.5 W et un rayon de 1 mm.

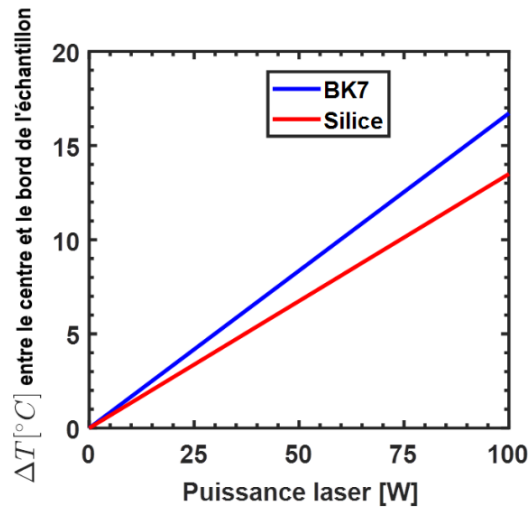


FIGURE 4.20 – Ecart de température entre le centre et le bord d’un substrat de BK7 et de silice en fonction de la puissance laser. On considère que l’absorption de la silice est la même que celle du BK7 pour un même diamètre et une même épaisseur.

la différence de marche  $\delta$  du faisceaux pompe (voir en figure 4.17 **b**)) en fonction de la puissance du faisceau laser.

La différence de marche d’une lame parallèle s’écrit  $\delta = (n - 1).e$ .

En dérivant cette formule en fonction de la température, on obtient :

$$\frac{\partial \delta}{\partial T} = \frac{\partial e}{\partial T}(n-1) + e \frac{\partial n}{\partial T} \quad (4.20)$$

$$= \beta e(n-1) + e \frac{\partial n}{\partial T} \quad (4.21)$$

$$\Delta \delta = e \left( \frac{\partial n}{\partial T} + (n-1)\beta \right) \Delta T \quad (4.22)$$

avec  $\frac{\partial n}{\partial T}$  le coefficient de variation d'indice avec la température ( $(\frac{\partial n}{\partial T})_{BK7} = 1.35 * 10^{-6} K^{-1}$  et  $(\frac{\partial n}{\partial T})_{silice} = 9.8 * 10^{-6} K^{-1}$ ),  $\beta$  le coefficient de dilatation du matériau ( $\beta_{BK7} = 7.1 * 10^{-6} K$  et  $\beta_{silice} = 0.51 * 10^{-6} K$ , ces valeurs sont issues des catalogues des fournisseurs : Schott et Corning.) et  $n$  l'indice optique du matériau.

La figure 4.21 représente la différence de marche du faisceau sonde en fonction de la puissance laser.

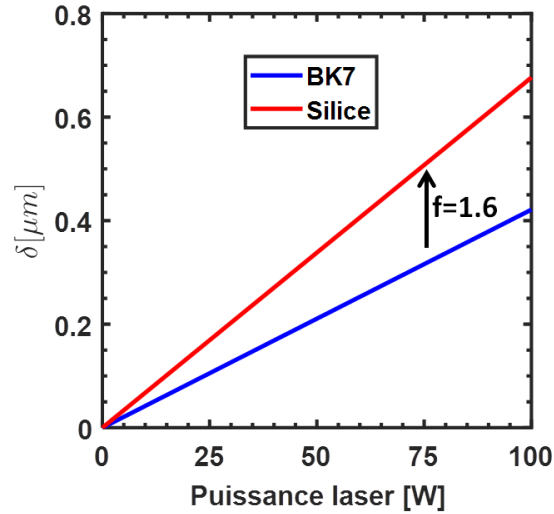


FIGURE 4.21 – Différence de marche du faisceau sonde pour un substrat de BK7 et de silice en fonction de la puissance laser. On considère que l'absorption de la silice est la même que celle du BK7.

Dans notre domaine de puissance, la déflexion photothermique dépend linéairement de la puissance absorbée. En considérant l'absorption du BK7 similaire à celle de la silice, on retrouve un facteur  $f = 1.6$  entre ces courbes, voir en figure 4.21. Comme la déflexion  $\gamma$  est directement reliée à la ddm  $\delta$  par la relation  $\gamma = \frac{4\delta}{\phi}$  avec  $\phi$  le diamètre du faisceau, la déflexion dans la silice est  $f$  fois plus importante que dans le BK7.

Les mesures expérimentales d'absorption réalisées à l'aide de la photodiode 2 cadrans sont effectuées en fonction de l'énergie du laser pompe. Les résultats sont présentés en figure 4.22 pour des substrats de BK7 et de silice et des substrats de silice revêtus de couche sol-gel antireflet (SILCOL) sans durcissement (ND) et avec un durcissement de 17h (D17h).

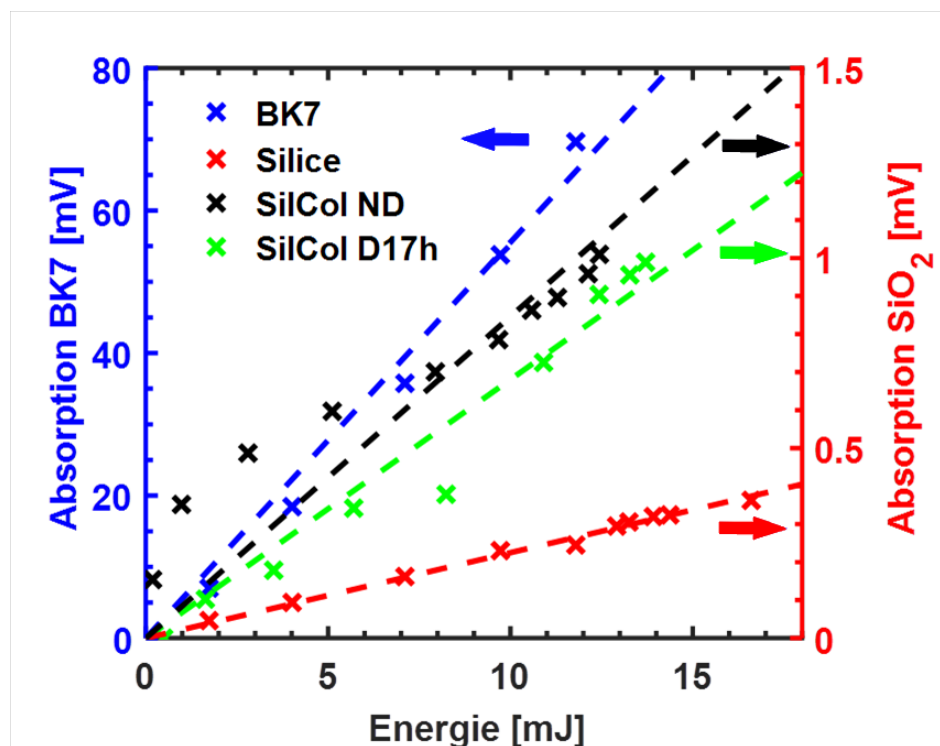


FIGURE 4.22 – Absorption mesurée en déflexion photothermique en fonction de l'énergie du faisceau pompe MISTRAL pour un substrat de BK7 (en bleu), un substrat de silice (en rouge), une couche AR non durcie sur silice (en noir) et une couche AR durcie 17h sur silice (en vert).

Les pentes de la déflexion photothermique de chaque échantillon sont données dans la tableau 4.2.

	BK7	$SiO_2$	SILCOL ND	SILCOL D17h
<b>Pente [<math>mV.mJ^{-1}</math>]</b>	5.556264	0.022501	0.084624	0.068056

TABLE 4.2 – Pentés expérimentales des mesures d'absorption sur les différents échantillons.

En connaissant l'absorption du BK7,  $A_{BK7}$ , et en divisant par le facteur  $f$  calculé

en figure 4.21, on peut remonter à l'absorption de la silice  $A_{SiO_2}$  (avec ou sans couche mince) par l'équation :

$$A_{SiO_2} = \frac{Pente_{SiO_2}}{Pente_{BK7}} * \frac{1}{f} * A_{BK7} \quad (4.23)$$

avec les pentes du BK7 et du  $SiO_2$  données dans le tableau 4.2 et  $f = 1.6$ .

L'absorption  $A_{BK7/SiO_2}$  s'exprime de la façon suivante :

$$A_{BK7/SiO_2} = k_{BK7/SiO_2} * e_{BK7/SiO_2} \quad (4.24)$$

avec  $k_{BK7/SiO_2}$  le coefficient d'absorption du BK7 ou de la silice et  $e_{BK7/SiO_2}$  l'épaisseur de BK7 ou de silice traversée par le faisceau laser sonde. Ce terme a pour expression :

$$e_{BK7/SiO_2} = \frac{e}{\cos \left( \arcsin \left( \frac{\sin(\theta)}{n_{BK7/SiO_2}} \right) \right)} \quad (4.25)$$

avec  $e = 5$  mm, l'épaisseur du substrat,  $\theta = 30^\circ$  l'angle d'incidence du faisceau sonde par rapport à la surface du substrat et  $n_{BK7/SiO_2}$  l'indice optique du BK7 ou de la silice. Il est donc possible, avec ces données, de remonter au coefficient d'absorption de la silice  $k_{SiO_2}$ .

Avec  $k_{BK7} = 2.5956 \text{ m}^{-1}$  [32], on a  $k_{SiO_2} = 6.47 * 10^{-3} \text{ m}^{-1}$ .

De la même manière, on peut retrouver l'absorption des couches minces ayant subi un durcissement ammoniac ou non. Les valeurs des coefficients d'absorption sont résumés dans le tableau 4.3.

Les couches minces ayant une épaisseur de  $H_{ND/D17}=210$  nm, on peut remonter à leur coefficients d'extinction  $k_{ext}$  à  $\lambda=355$  nm, donnés dans le tableau 4.3, par l'équation :

$$k_{ext_{ND/D17}} = \frac{A_{ND/D17} * \lambda}{4\pi H_{ND/D17}} \quad (4.26)$$

A la vue des valeurs du coefficient d'absorption  $k$  des couches minces avec et sans durcissement ammoniac mesurées en déflexion photothermique, on peut assumer qu'elles sont peu absorbantes à  $\lambda=355$  nm.

On a vu en partie 3.3.1 qu'en spectroscopie optique, on mesure des coefficients d'extinctions  $k_{ext}$  1000 fois plus grands qu'en déflexion photothermique. Ceci montre bien

	<b>BK7</b>	<i>SiO<sub>2</sub></i>	<b>SILCOL ND</b>	<b>SILCOL D17h</b>
<b>n(633 nm)</b>	1.515	1.457	1.22	1.22
<b>Absorption [ppm]</b>	13748	34	47	35
<b>e [mm]</b>	5.287	5.327	5.327	5.327
<b>k(355 nm) [<i>m</i><sup>-1</sup>]</b>	2.5956	6.47 * 10 <sup>-3</sup>	0.0243	0.0196
<i>k<sub>ext</sub></i>	7.33 * 10 <sup>-8</sup>	1.83 * 10 <sup>-10</sup>	6.3 * 10 <sup>-6</sup>	4.6 * 10 <sup>-6</sup>
<b>Atténuation [<i>dB.m</i><sup>-1</sup>]</b>	11.27	0.028	0.106	0.085

TABLE 4.3 – Valeurs de l’indice  $n$ , de l’absorption  $A$ , du coefficient d’absorption  $k$  à 355 nm, de l’épaisseur traversée par la sonde  $e$ , du coefficient d’extinction  $k_{ext}$  et de l’atténuation pour un échantillon de BK7, de silice, d’une couche AR non durcie (SILCOL ND) et une couche AR durcie 17h (SILCOL D17h).

que l’augmentation du coefficient d’extinction est liée à la diffusion optique. Les faibles variations du coefficient d’absorption  $k$  semblent cohérentes avec la non-dépendance de la tenue au flux de ces échantillons en fonction du temps de durcissement.

## 4.5 Suivi de l’endommagement laser des couches AR

Comme vu précédemment en partie 2.6.2, nous avons mis en place une méthode de visualisation de l’endommagement laser à l’aide d’un faisceau He-Ne et d’une caméra. Le but de cette expérience est de détecter les endommagements en surface et en volume et de suivre l’évolution et les vitesses de propagation pour des substrats de silice revêtus de couches AR. Pour chaque échantillon testé, le premier dommage visible par le biais de notre technique de visualisation se situe en face arrière de l’optique, voir en figure 4.23. Ceci semble indiquer que les dommages subis par irradiation sont dus à une absorption localisée des impuretés, à la fois des couches AR et du substrat de silice (pollution, défauts intrinsèques, faïençage..), comme vu en partie 4.2.1.

Pour les gammes d’énergies disponibles avec notre laser MISTRAL, il est impossible de suivre l’endommagement laser shot par shot. Pour remédier à ce problème, nous avons mis en place un programme de suivi de la propagation des endommagements laser en procédure S on 1 via LABView. La procédure consiste à irradier l’échantillon considéré avec notre laser avec une fluence maximale de consigne de 150  $J.cm^{-2}$  jusqu’à

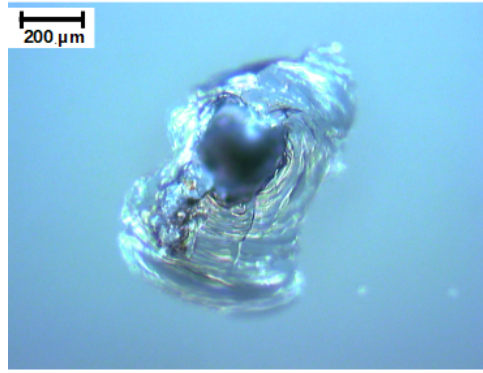


FIGURE 4.23 – Microscopie en champ clair d’un endommagement induit par le laser MISTRAL en face arrière d’un substrat de silice.

endommagement de celui-ci en face arrière. La prise d’image en direct via notre méthode de visualisation permet alors de mesurer les valeurs des indices des pixels  $0 < n < 255$  de manière synchronisée à 50 Hz. Si le programme détecte que la valeur d’un indice de pixel  $n$  est supérieure à 100, le laser est coupé et l’image est enregistrée. Ensuite, nous donnons l’ordre d’envoyer 3 impulsions laser et de reprendre une image de l’endommagement et ainsi de suite, jusqu’à ce que le dommage atteigne la face avant de l’échantillon. La figure 4.24 représente la surface endommagée visualisée grâce à notre technique.

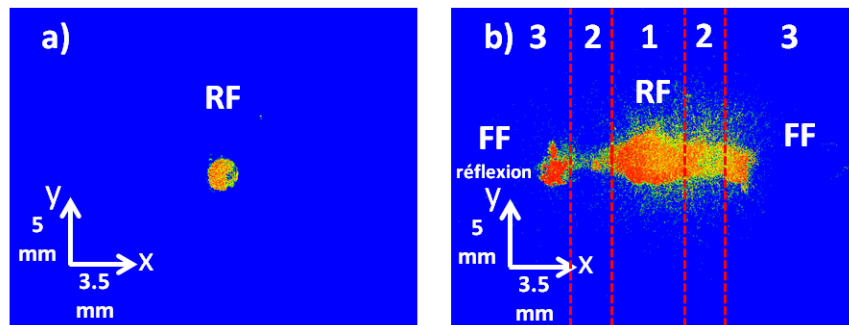


FIGURE 4.24 – **a)** Image 8-bits d’un endommagement laser sur la face arrière (RF) d’un substrat de silice durant les premiers tirs laser. **b)** Image 8-bits de l’endommagement après propagation vers la face avant (FF) de la silice.

Les premières impulsions induisent l’apparition d’un dommage en face arrière des substrats, qui toujours soumis aux tirs laser s’agrandit de manière à atteindre sa taille finale. Puis, par accumulation des impulsions laser, l’échantillon se détériore dans son volume par écaillage laser (spallation) [33]. En effet, les ondes de choc induites se propagent dans l’épaisseur de l’échantillon en direction du faisceau laser MISTRAL et se



réfléchissent sur la surface libre (face arrière RF), ce qui peut produire un phénomène très localisé de compression/tension entraînant des dommages irréversibles. Après l'apparition du premier défaut, les ondes de choc continuent à se propager sur la surface libre définie dorénavant par le "creux" du dommage, voir le schéma 4.25.

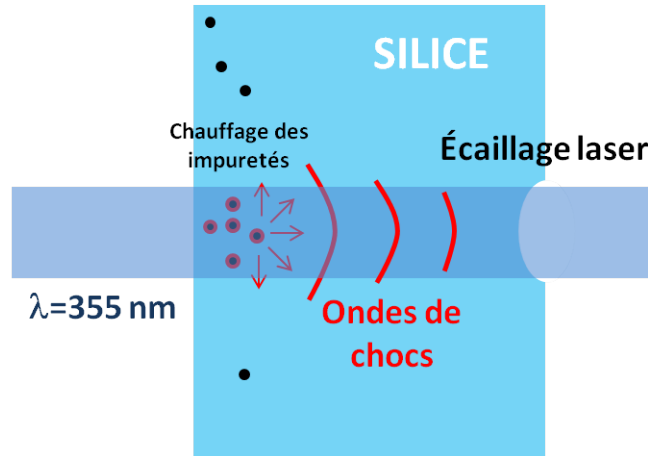


FIGURE 4.25 – Représentation schématique de l'écaillage par laser. Les impuretés dans la silice absorbent le faisceau laser et génèrent des ondes de chocs se réfléchissant sur la surface arrière libre créant des endommagements.

En figure 4.24 **a)** est présenté le dommage sur la face arrière lors des premiers tirs laser. Après propagation de l'endommagement par spallation laser, le dommage se propage jusqu'à la face avant provoquant ainsi une filamentation. La figure 4.24 **b)** présente l'imagerie de deux faces avant, ceci étant dû à un reflet parasite de la face avant (RF) sur la face arrière (FF).

Cependant, il est important de réaliser que les images présentées sont la projection d'un défaut volumique sur un plan incliné à  $45^\circ$ . Pour le substrat de silice, nous présentons les résultats obtenus sans prendre en compte les petites variations de grossissement dues à cette inclinaison.

Ainsi, nous avons pris une image toutes les 3 impulsions laser des dommages induits sur la silice et en calculant leur surface grâce aux équations 2.40 et 2.41 présentées en partie 2.6.2, nous avons pu représenter la surface des dommages en fonction des tirs laser, voir en figure 4.26.

Pour évaluer la dynamique des dommages engendrés par les tirs laser, nous avons décomposé les images 8-bits en 3 zones, voir en figures 4.24 et 4.26. La première zone ((1)) se concentre sur l'apparition et le grossissement du dommage en face arrière.

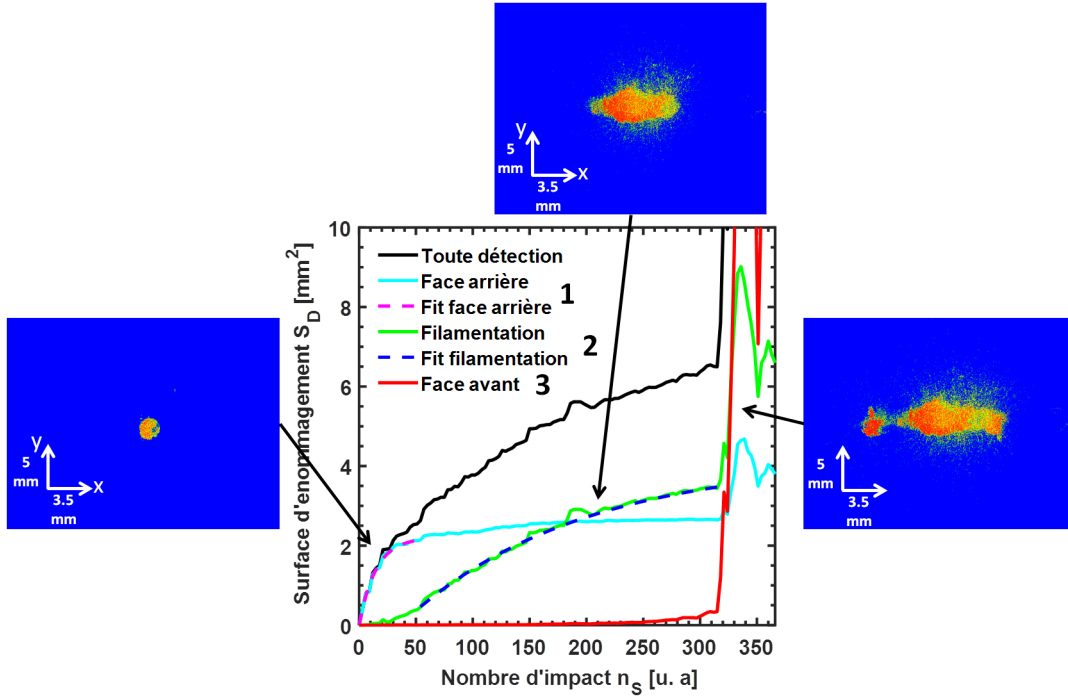


FIGURE 4.26 – Evolution de la surface endommagée de la silice en fonction du nombre de tirs laser MISTRAL.

Après apparition du dommage, la croissance de celui-ci se fait de manière exponentielle et peut être notée comme :

$$A \times (1 - e^{-\alpha n_s}) \quad (4.27)$$

avec  $A = 2.2$ ,  $\alpha = 0.068$  et  $n_s$  est le nombre d'impacts laser.

Après les 51 premiers tirs, nous ne percevons plus d'évolution du dommage en face arrière. En deuxième zone (2), on suit la filamentation qui se produit entre la face arrière et la face avant. L'évolution de cette filamentation est elle aussi exponentielle mais avec un coefficient ( $\alpha = 0.0064$ ) 10 fois inférieur à l'évolution du dommage en face arrière. En zone (3) nous nous sommes concentrés sur le dommage en face avant. Cependant, lorsque l'endommagement atteint la face avant de la silice est localement expulsée du substrat, ce qui provoque de la poussière volatile. Ceci est une source de diffusion du laser He-Ne et les résultats se trouvent perturbés.

#### 4.5.1 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons vu les différents types d'endommagement laser en distinguant les effets thermiques et électromagnétiques et les prérequis les faisant inter-

venir. Nous avons ensuite présenté les différents moyens et modes d'analyses de mesures de tenue au flux laser. Nous avons vu que les résultats de tenue au flux pouvaient être variable en fonction des caractéristiques du laser (taille du faisceau, durée d'impulsion, énergie) et du type de test employé (surfaces de test, nombre de sites). Dans nos travaux, les mesures expérimentales de tenue au flux n'ont pas montré de différences notables sur les couches natives et durcies mais ont révélé un seuil d'endommagement inférieur à celui du substrat.

Nous avons également mis en œuvre un "module" de déflexion photothermique que nous avons rajouté au banc initial MISTRAL. Après avoir décrit et défini synthétiquement ce module expérimental, nous avons réalisé une étude analytique de la montée en température d'un matériau soumis à un faisceau laser. Cette étude nous a permis de décrire théoriquement le chauffage d'un matériau (BK7) dont les propriétés optiques sont connues pour étalonner notre dispositif de déflexion photothermique. De ce fait, nous avons pu remonter aux valeurs des coefficients d'absorption des couches minces antireflets en fonction du durcissement ammoniac. Ces couches montrent une absorption à 355 nm de 47 et 35 ppm pour une couche native et durcie 17h respectivement, très faible par rapport aux coefficients d'extinctions mesurés dans le chapitre 2. Nous avons donc pu montrer grâce à ces mesures que la valeur du coefficient d'extinction est liée à la diffusion optique.

Nous avons également suivi l'endommagement des couches antireflets grâce à la méthode de visualisation présentée en chapitre 2. Dans le domaine de puissance et de durée d'impulsion de notre laser, le processus d'endommagement est thermique. Plus spécifiquement, les fractures des échantillons se font par "écaillage" (spallation). Après avoir expliqué ce mécanisme, nous avons calculé les vitesses d'endommagement qui ont une tendance exponentielles à partir de son apparition en face arrière jusqu'à ce qu'il atteigne la face avant.

## 4.6 Bibliographie

- [1] E. Lavastre, "Overview of the sol-gel antireflective coatings performances and production rate for CEA high power laser facilities", SYMPOSIUM ON OCLA (2017).
- [2] J. Yu, X. Xiang, S. He, X. Yuan, W. Zheng, H. Lü and X. Zu, "Laser-Induced Damage Initiation and Growth of Optical Materials", Advances in Condensed Matter Physics, 2014 (2014).
- [3] A. Dyan, M. Pommiès, G. Duchateau, F. Enguehard, S. Lallich, B. Bertussi, D. Damiani, H. Piombini and H. Mathis, "Revisited thermal approach to model Laser-Induced Damage and conditioning process in  $KH_2PO_4$  and  $D_{2x}KH_{2(1-x)}PO_4$  crystals", Laser-Induced Damage in Optical Materials, Proc. of SPIE 6403 (2006).
- [4] E. Yablonovitch, N. Bloembergen, "Avalanche Ionization and the Limiting Diameter of Filaments Induced by Light Pulses in Transparent Media", Phys. Rev. Lett. 29, 907 (1972).
- [5] N. Bloembergen, "Role of Cracks, Pores, and Absorbing Inclusions on Laser Induced Damage Threshold at Surfaces of Transparent Dielectrics", App. Opt., 12, 4 (1973).
- [6] B. Bertussi, J.Y. Natoli and M. Commandre, "Effect of polishing process on silica surface laser-induced damage threshold at 355 nm", Optics Communications, 242, 227–231 (2004).
- [7] J. Neauport, L. Lamaignere, H. Bercegol, F. Pilon and J.-C. Birolleau, "Polishing-induced contamination of fused silica optics and laser induced damage density at 351 nm", Opt. Express, 13, 25, 10163-10171 (2005).
- [8] S. Papernov, A. W. Schmid, "Laser-induced surface damage of optical materials : absorption sources, initiation, growth, and mitigation", Proc. SPIE 7132, Laser-Induced Damage in Optical Materials : 71321J (2008).

- [9] M. D. Feit, L. W. Hrubesh, A. M. Rubenchik and J. Wong, "Scaling Relations for Laser Damage Initiation Craters", Laser-Induced Damage in Optical Materials, Proc. SPIE 4347 (2000).
- [10] H. Bercegol, L. Lamaignere, B. Le Garrec, M. Loiseau and P. Volto, "Self-focusing and rear surface damage in a fused silica window at 1064 nm and 355 nm", Laser-Induced Damage in Optical Materials, Proc. SPIE 4932 (2002).
- [11] B. Ma, H. Ma, H. Jiao, X. Cheng, Z. Wang, Optics & Laser Technology, 57, 136–144 (2014).
- [12] R. Ecault, M. Boustie, F. Touchard, F. Pons, L. Berthe, L. Chocinski-Arnault, B. Ehrhart and C. Bockenheimer, Composites : Part A, 53, 54-64 (2013).
- [13] M.D. Feit and A.M. Rubenchik, "Implications of nanoabsorber initiators for damage probability curves, pulselength scaling and laser conditioning", The International Society for Optical Engineering, Proc. SPIE 5273 (2004).
- [14] G. Duchateau and A. Dyan, "Coupling statistics and heat transfer to study laser-induced crystal damage by nanosecond pulses", Opt. Express., 15, 8, 4557-4576 (2007).
- [15] B. C. Stuart, M. D. Feit, A. M. Rubenchik, B.W. Shore and M. D. Perry, "Laser-Induced Damage in Dielectrics with Nanosecond to Subpicosecond Pulses", Phys. Rev. B., 74, 12, 2048-2051 (1995).
- [16] A-C. Tien, S. Backus, H. Kapteyn, M. Murnane and G. Mourou, "Short-Pulse Laser Damage in Transparent Materials as a Function of Pulse Duration", Phys. Rev. Lett., 82, 19, 3883-3886 (1999).
- [17] F. Bonneau, P. Combis, J. Vierne, and G. Daval, "Simulations of laser damage of  $SiO_2$  induced by a spherical inclusion", in Laser-Induced Damage in Optical Materials, Proc. SPIE, 4347, 308-315 (2001).
- [18] B. C. Stuart, M. D. Feit, S. Herman, A. M. Rubenchik, B. W. Shore, and M. D. Perry, "Nanosecond-to-femtosecond laser-induced breakdown in dielectrics", Phys. Rev. B., 53, 4, 1749-1761 (1996).
- [19] E. Vella, F. Massina, M. Cannas and R. Boscaino, "Unraveling exciton dynamics in amorphous silicon dioxide : Interpretation of the optical features from 8 to 11 eV", Phys. Rev. B., 83, 174201 (2011).

- [20] Thèse de Stéphanie Leyder, "Ionisation nonlinéaire dans les matériaux diélectriques et semiconducteurs par laser femtoseconde accordable dans le proche infrarouge", Ecole Doctorale Physique et Science de la matière, thèse dirigée par O. Uteza et D. Grojo (2013).
- [21] L. Gallais, "Métrologie de l'endommagement laser", Techniques de l'ingénieur : Mesures - Analyses / Mesures mécaniques de dimensionnelles (2010).
- [22] F. Seitz, "On the Theory of Electron Multiplication in Crystals", Phys. Rev., 76, 9, 1376-1393 (1949).
- [23] B. C. Stuart, M. D. Feit, S. Herman, A. M. Rubenchik, B. W. Shore and M. D. Perry, "Nanosecond-to-femtosecond laser-induced breakdown in dielectrics", Phys. Rev. B., 53, 4, 1749-1761 (1996).
- [24] | R. M. O'Connell, "Onset threshold analysis of defect-driven surface and bulk laser damage", App. Opt., 31, 21 (1992).
- [25] Properties of fused silica, Heraeus, <https://www.heraeus.com/>
- [26] M. D. Feit and A. M. Rubenchik, "Analysis of Raster Scanning Damage and Conditioning Experiments", Laser-Induced Damage in Optical Materials, Proc. of SPIE 4932 (2002).
- [27] M. Veinhard, O. Bonville, R. Courchinoux, R. Parreault, J.-Y. Natoli, L. Lamainière, "MELBA : a fully customizable laser for damage experiments," Proc. SPIE 10447 (2017).
- [28] W. B. Jackson, N. M. Amer, A. C. Boccara, and D. Fournier, "Photothermal deflection spectroscopy and detection", Applied Optics, 20, 8, 1333-1344 (1981).
- [29] A. C. Boccara, D. Fournier, W. Jackson and N. M. Amer, "Sensitive photothermal deflection technique for measuring absorption in optically thin media", Optics Letters, 5, 9, 377-379 (1980).
- [30] C. Amra, "Thermique photo-induite, déflexion photothermique et endommagement laser dans les composants optiques interférentiels. Mesures d'absorption optique et tenue au flux", Collection SFO, 8, 8, 227-251 (2003).
- [31] S. Timoshenko and J. N. Goodier, "Theory of Elasticity Third Edition", McGraw Hill New York, (1970).
- [32] SCHOTT Zemax catalog 2017-01-20b (obtenu sur le site <https://refractiveindex.info>).

- [33] B. J. Demaske, V. V. Zhakhovsky, N. A. Inogamov and I. I. Oleynik, "Ablation and spallation of gold films irradiated by ultrashort laser pulses", Phys. Rev. B., 82 , 064113 (2010).

# Conclusion générale

Le Laser MégaJoule est une installation majeure du programme Simulation dont le but est d'étudier le comportement des matériaux dans des conditions extrêmes de température et de pression. Sur cette chaîne Laser, de nombreux composants optiques sont présents. Parmi ceux-là des lentilles de silice sont revêtues d'une couche antireflet composée d'un assemblage de nanoparticules de silice. Dans ce travail de thèse, nous avons concentré nos efforts sur une caractérisation complète des propriétés physico-chimiques de ces couches minces colloïdales. En particulier nous avons étudié le rôle d'un processus dit de "durcissement" sur les propriétés optiques, mécaniques, et chimiques.

Des méthodes d'élaboration ont été tout d'abord employées pour la réalisation de couches minces antireflet modèle. Nous avons ensuite employé des méthodes de spectroscopie optique, infra-rouge, de l'imagerie, des techniques d'acoustique picoseconde, de la déflexion photothermique et des expériences de tenue au flux laser.

Premièrement, nous avons mis en évidence le retrait de la couche mince lors du post-procédé. La technique de spectroscopie UV/Visible était la plus adaptée à révéler ce phénomène et nous a permis de montrer une diminution d'épaisseur de l'ordre de 17 % alors que l'indice optique ne diminuait que d'environ 4 %, prouvant bien que les propriétés optiques des antireflets étaient peu impactées par le durcissement. Pour cela, nous avons développé un algorithme par le biais de Mathematica permettant de discrétiser l'indice optique, le coefficient d'extinction et l'épaisseur de la couche mince à partir des courbes expérimentales. Ensuite, grâce à un banc de mesure, basé sur la technique d'acoustique picoseconde (Institut des Molécules et Matériaux du Mans), que nous avons adapté à nos échantillons, nous avons pu mettre en place une procédure de caractérisation révélant que le renforcement mécanique était corrélé au retrait de la couche mince. Ces deux techniques nous ont permis d'affirmer que le temps de dur-



cissement pouvait être réduit de 17h à 8h dans la procédure industrielle. Le CEA a d'ailleurs décidé que, courant 2019, une diminution à 11h de durcissement, en guise de première étape, serait appliquée à échelle 1.

Nous avons poursuivi notre étude expérimentale par des mesures d'énergies de surface des couches minces au cours du durcissement par le biais de mesures d'angles de contacts avec plusieurs solvants. Grâce à cette technique, nous avons pu montrer, sur des temps longs de post-procédé, qu'il pouvait y avoir adsorption d'éléments azotés capable de réduire la contamination aux polluants organiques sans modifier la structure interne de l'assemblée de nanoparticules. Enfin nous avons réalisé une étude poussée en spectroscopie IR qui nous a permis de prendre conscience des changements chimiques provoqués par le durcissement.

Ensuite, nous avons réalisé une étude paramétrique mettant en évidence l'apparition d'un faïençage de surface sur les couches minces. Pour cela, nous avons développé, au CEA Le Ripault, un moyen de caractérisation basé sur de la microscopie en champ noir et totalement automatisé permettant la quantification de ces fissurations. Après avoir étudié l'effet de l'épaisseur, de l'empilement des couches minces et des interactions entre les nanoparticules, nous nous sommes focalisés sur l'effet du diamètre des particules. En effet, nous avons pu mettre en évidence que l'augmentation du diamètre des particules par facteur 2 permettait de minimiser voire supprimer le faïençage de surface sans impacter aucune des propriétés fondamentales des couches minces nécessaire au fonctionnement des antireflets. De plus, augmenter la taille des particules ne requiert que très peu de changements dans le processus de fabrication des solutions colloïdales et donc permet la réalisation d'antireflets peu ou pas fissurés avec le même temps de fabrication permettant alors de supprimer la diffusion optique de ces couches minces.

Pour finir, après avoir défini les processus d'endommagement laser, nous avons mis en place un banc de caractérisation pour visualiser ces dommages grâce un laser MIS-TRAL de longueur d'onde 355 nm. Nous avons pu mettre en évidence que la couche mince antireflet provoquait une diminution de la tenue au flux d'un facteur 30 % par rapport à un substrat de silice. Cependant, à cause des fluctuations de notre laser, nous n'avons pas pu aboutir à une conclusion quant au rôle du faïençage sur l'apparition des

dommages.

A l'heure de l'écriture de ce manuscrit, il est envisagé de changer de laser pour définir la contribution de l'augmentation de la diffusion optique à cause du faïençage sur les endommagements induits par laser de fortes puissances.

Des mesures *in-situ* (ellipso-porosimétrie, GISAXS..) sont également prévues pour confirmer le rôle de la pression capillaire lors de l'évaporation des solvants pendant le durcissement ammoniac. Celles-ci permettront une meilleure compréhension de ces phénomènes liés à la méso-porosité afin d'obtenir une optimisation du post-procédé encore plus méticuleuse dans la procédure industrielle.

Il est aussi envisagé de relier nos résultats obtenus sur les vitesses d'écaillage laser (spallation) aux propriétés physiques de rupture de nos échantillons. Ces travaux pourront aider à la mise en place de couches visco-élastiques qui, en association avec des couches antireflets, pourront réduire les endommagements laser.