



HAL
open science

Impact des propriétés physico-chimiques des revêtements SiO₂/HfO₂ sur les performances optiques et le vieillissement des composants des lasers de puissance

Arthur Soutenain

► To cite this version:

Arthur Soutenain. Impact des propriétés physico-chimiques des revêtements SiO₂/HfO₂ sur les performances optiques et le vieillissement des composants des lasers de puissance. Matériaux. Université de Limoges, 2024. Français. NNT : 2024LIMO0106 . tel-04902173

HAL Id: tel-04902173

<https://theses.hal.science/tel-04902173v1>

Submitted on 20 Jan 2025

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.

Université de Limoges
ED 653 - Sciences et Ingénierie (SI)
Institut de Recherche sur les Céramiques

Thèse pour obtenir le grade de
Docteur de l'Université de Limoges
Spécialité matériaux céramiques et traitements de surface

Présentée par
Arthur SOUTENAIN

Soutenue le 11 décembre 2024

Impact des propriétés physico-chimiques des revêtements $\text{SiO}_2/\text{HfO}_2$ sur les performances optiques et le vieillissement des composants des lasers de puissance

JURY :

Rapporteurs

M. Antoine GOULLET, Professeur des Universités, Institut des Matériaux Jean Rouxel, Nantes.

M. Frank WAGNER, Maître de conférences HDR, Institut Fresnel, Marseille.

Examineurs

Mme Christelle DUBLANCHE-TIXIER, Professeur des Universités, IRCER, Limoges.

M. Cédric DUCROS, Ingénieur-chercheur HDR, CEA, Grenoble.

M. Cédric JAOUL, Professeur des Universités, IRCER, Limoges.

M. Alexandre PEREIRA, Ingénieur-chercheur, CEA, Grenoble.

M. Laurent PINARD, Ingénieur de recherche, LMA, Lyon.

M. Patrice RAYNAUD, Directeur de recherche, LAPLACE, Toulouse.

Invités

Mme Marine CHOREL, Ingénieure-chercheuse, CEA, Bordeaux.

M. Éric LAVASTRE, Ingénieur-chercheur, CEA, Bordeaux.

Mme Karine MATHIEU, Ingénieure, CNES, Toulouse.

Remerciements

Je tiens à remercier vous, vous qui allez lire ce manuscrit. C'est d'abord à travers vous que les travaux de recherche que je présente prennent leur intérêt. Je remercie aussi les membres du jury qui ont accepté d'évaluer mes travaux.

Je remercie toute l'équipe de l'encadrement qui m'a permis de mener mes recherches, de découvrir le travail de chercheur et d'aboutir à ce manuscrit. Je pense que je n'aurais pas pu avoir une meilleure équipe, qui présente une expertise scientifique variée et un soutien précieux de chercheurs passionnés. J'ai eu plaisir à travailler avec vous pendant ces trois ans pour comprendre les méthodes de recherche, mener des expériences poussées et bien entendu, ce qui fonde le cœur de tout : communiquer. Sur ce dernier point, j'ai particulièrement apprécié la souplesse et la légèreté des échanges qui, de mon point de vue, sont des conditions nécessaires pour mener une recherche dans les meilleures conditions.

Je remercie donc fortement mes encadrants Marine et Éric, qui ont vu en moi la capacité à mener ces travaux de thèse et m'ont fait confiance dès la fin de mon stage. C'est grâce à vous que j'ai pu découvrir l'univers de recherche autour de la fusion au CESTA. J'ai passé d'excellents moments de discussions scientifiques et techniques qui m'ont permis de développer ma méthodologie et ma rigueur scientifique. Je souligne les nombreux conseils dont vous m'avez fait part, qui ont guidé et conforté les décisions que j'ai prises et qui m'aideront à prendre les futures.

Je tiens à remercier mes directeurs de thèse Cédric et Christelle. Vous m'avez appris à défendre mes idées, mes résultats et à travailler le détail. Merci Cédric pour tous les échanges qui ont permis de clarifier le fond et la forme du manuscrit. Tu m'as appris que convaincre les autres est difficile mais que cela constitue la base du métier de chercheur. Je remercie aussi Christelle, pour le soutien précieux que tu m'as donné. Je pense que tu m'as permis d'acquérir les compétences de chercheur : apprendre à solliciter les bonnes personnes, soigner sa communication, remettre en question ses résultats et sonder la littérature scientifique. Les (nombreux) séjours à Limoges m'ont permis de d'apprécier l'univers de la céramique et le charme du Limousin!

Je remercie ensuite toute l'équipe de l'IRCER qui m'a soutenu dans mes travaux. Je remercie d'abord Pierre Carles, Yann Launay et Éloïse Hyvernaud qui m'ont fait découvrir la richesse de la microscopie électronique. Je remercie Julie Cornette, Maggy Colas et Etienne Laborde pour m'avoir assisté pour les diverses caractérisations de chimie et de spectroscopie. Je tiens aussi à remercier les professeurs de l'Ensil qui m'ont accueilli et aiguillé dans leurs laboratoires.

Je remercie aussi l'équipe de Tours qui m'a accueilli tant de fois. Merci Corinne pour avoir organisé et m'avoir bien accueilli lors de mes passages à Tours. Je remercie aussi Olivier et Christophe pour m'avoir plusieurs fois débloqué dans mes travaux.

Je tiens ensuite à remercier l'ensemble de l'équipe du laboratoire. Tout d'abord, merci Estelle d'avoir organisé tant de choses pour mes transports, communications, publications et soutenance. En particulier je remercie Olivier et Cédric qui m'ont aidé à amorcer et concevoir mes expériences. Olivier, merci aussi pour les rafraîchissements automnaux et les conseils mécaniques divers. Je remercie aussi le Comité qui s'occupe des ventres des étudiants dans les temps les plus rudes.

Je remercie aussi l'équipe de métrologie de m'avoir accepté dans ses laboratoires. Je remercie particulièrement Yvan, Isabelle, Sophie, Sébastien et Christophe pour l'expertise que vous m'avez partagée et le soutien que vous m'avez apporté dans mes expériences. J'ai beaucoup apprécié la souplesse et la disponibilité que présente le laboratoire pour discuter et adapter ses moyens.

Je remercie ensuite l'équipe de la logistique d'avoir géré les transports d'échantillons. Merci au coach Cédric, à Pierre et Grégoire d'avoir partagé votre bonne humeur et poussé autant de fonte.

I want to thank the US team that attended my presentations and collaborated with us. Particularly, I want to thank Amy Rigatti and Marcela Ramirez for their support. I spent incredible time at Rochester visiting the OMEGA facility and your labs.

Je remercie ensuite les alternants, stagiaires et thésards (ancienne et nouvelle équipe) avec qui j'ai partagé de très bons moments. Je tiens d'abord à remercier Mathilde pour tout le soutien que tu as apporté, qui inclu une participation MASSIVE aux expériences/traitement de données. Je ne t'ai finalement pas mise en co-auteurice mais tu aurais amplement mérité. Je remercie aussi Solène pour ton soutien lors de ton stage puis lors de ta thèse. Je suis content que tu aies continué dans la recherche. Je remercie aussi Océane pour le troc de manips, ton enthousiasme de la silice bordelaise et toutes ces excursions effectuées. Merci Alexis pour ta passion contagieuse des vagues et pour ta co-fondation des JOs. Je remercie aussi Sylvain, pour m'avoir donné la (les ?) patate(s) aux bons moments. Merci d'avoir partagé cette autoroute qu'est la rédaction au fin fond du CEA.

Je remercie enfin tous mes amis qui ont apporté leur soutien indirect mais incommensurable au quotidien. Je remercie bien évidemment ma famille qui m'a soutenu dans mes choix et sans laquelle rien de tout ça n'aurait été possible.

Table des matières

Remerciements	4
Table des matières	6
Introduction générale	9
Glossaire	11
Contexte	15
1. La fusion nucléaire	15
1.1. Fusion nucléaire : définition et enjeux	15
1.2. Maîtriser la fusion thermonucléaire	17
2. Le laser MégaJoule (LMJ)	18
2.1. Architecture du LMJ	18
2.2. Architecture d'une chaîne laser	19
3. Problématique du vieillissement des polariseurs	21
3.1. Suivi de la transmission de la section amplificatrice	21
3.2. Présentation des polariseurs et des spécifications de transmission	22
3.3. Suivi du vieillissement des polariseurs	23
Bilan	26
Chapitre I. Fabrication et vieillissement de revêtements optiques	29
I.1. Fabrication de couches minces pour les lasers de puissance	29
I.1.1. Cahier des charges des composants multicouches	29
I.1.2. Choix des matériaux et des techniques de dépôt	31
I.1.2.1. L'évaporation réactive sous vide : e-beam	33
I.1.2.2. L'évaporation assistée par source plasma : PIAD	39
Bilan sur la fabrication de revêtements	44
I.2. Vieillissement des composants optiques	44
I.2.1. Suivis pré-vieillissement	45
I.2.2. Suivi du vieillissement	48
I.2.2.1. Caractérisation par les contraintes mécaniques	48
I.2.2.2. Caractérisations du vieillissement par suivi optique	50
I.2.3. Les potentielles causes du vieillissement	54
I.2.3.1. Modifications de structure par hydrolyse de SiO ₂	55
I.2.3.2. Absorption d'eau post-dépôt	56
Bilan de l'étude bibliographique	57
Conclusions du chapitre	59
Chapitre II. Propriétés physico-chimiques des revêtements	61
II.1. Caractérisation de la physico-chimie des revêtements	61
II.1.1. Évaluation de la stœchiométrie des oxydes	61
II.1.2. Caractérisation de la microstructure des revêtements	63
II.1.3. Caractérisation de la structure cristalline des revêtements	70
Bilan des caractérisations physico-chimiques des revêtements	77
II.2. Physisorption d'eau dans les revêtements	77
II.2.1. Optique des filtres interférentiels	78
II.2.2. Evaluation de la porosité des couches	80
II.2.3. Impact de l'humidité relative sur les performances optiques	88
II.2.3.1. Variation de transmission et de réflexion	88

II.2.3.2. Variations des contraintes mécaniques	92
Bilan de la caractérisation de porosité par physisorption	93
Conclusions sur l'étude physico-chimique des revêtements.....	95
Chapitre III. Vieillissement de couches minces	97
III.1. Suivi du vieillissement des couches	97
III.1.1. Suivis de décalages spectraux	97
III.1.1.1. Protocole et incertitudes de mesure	97
III.1.1.2. Mise en œuvre du suivi	100
III.1.1.2.1. Échantillons monocouches PIAD G3	100
III.1.1.2.2. Échantillons monocouches e-beam	102
III.1.1.2.3. Suivi des échantillons bicouches	103
III.1.1.3. Focus sur la silice du polariseur LMJ.....	104
III.1.2. Suivis de la flèche des échantillons	107
III.1.2.1. Suivi à l'interféromètre.....	108
III.1.2.2. Suivi au profilomètre	113
III.2. Effets du vieillissement sur la chimie des revêtements.....	116
Conclusions sur le vieillissement de couches minces	119
Chapitre IV. Modélisation du vieillissement.....	123
IV.1. Réaction de la silice avec l'eau	123
IV.1.1. Structure de SiO ₂ amorphe et réactions avec l'eau	123
IV.1.2. Mécanismes et cinétique de diffusion de l'eau dans la silice amorphe	125
IV.1.3. Réversibilité des mécanismes physico-chimiques	127
IV.2. Synopsis du vieillissement des échantillons.....	130
IV.2.1. Cas des revêtements e-beam	130
IV.2.2. Cas des revêtements denses.....	131
IV.3. Remédiations au vieillissement des polariseurs LMJ	132
IV.3.1. Enceinte climatique	132
IV.3.2. Nouveau paramétrage de dépôt et design de polariseur	132
IV.3.2.1. Remplacer la silice.....	133
IV.3.2.2. Réduire la quantité de silice	133
IV.3.3. Fonctionnalisation à l'hexaméthylsilazane	136
Conclusions sur le modèle de vieillissement	139
Conclusions générales et perspectives d'étude	143
Références bibliographiques	145

Introduction générale

La fusion nucléaire découle du principe d'équivalence entre la masse et l'énergie introduit par Einstein en 1905. Elle est par la suite rapidement découverte en 1920 par les astrophysiciens britanniques Aston et Eddington qui sont les premiers à suggérer que la source du plasma des étoiles est la réaction de fusion nucléaire de l'hydrogène et de l'hélium. En 1934, Rutherford réalise la première expérience de fusion de deutérium en laboratoire. La mise en équation des phénomènes par Bethe en 1939 lui valut le prix Nobel. En 1946, Thomson et Blackman déposent le premier brevet de réacteur à fusion nucléaire. Dès lors, la maîtrise de la fusion nucléaire est devenue l'un des défis scientifiques actuels les plus ambitieux. Son applicabilité dans le domaine de l'énergie et de la sécurité en fait une réaction au cœur de la recherche fondamentale et technique du Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Energies Alternatives (CEA).

La mission de sécurité et de défense du CEA est de concevoir, fabriquer, garantir et démanteler les têtes nucléaires françaises. Le CEA est au cœur de la stratégie militaire de dissuasion. Depuis la signature de la France du Traité d'Interdiction Complète des Essais nucléaires (TICE) en 1996, la simulation des réactions de fusion et de fission est nécessaire pour garantir le fonctionnement des armes. Ces simulations sont validées par des expériences de fusion par confinement inertiel dans des installations dédiées telles que le Laser MégaJoule (LMJ). Les conditions d'amorce de la réaction représentent un défi technique qui nécessite le déploiement et le maintien en conditions opérationnelles de lasers les plus énergétiques au monde.

L'atteinte des performances lasers requises repose sur la maîtrise du faisceau, la fabrication des composants optiques et le maintien de leurs caractéristiques optimales. Les procédés de fabrication de ces composants sont perfectionnés pour maximiser l'énergie du faisceau et améliorer leur tenue au flux laser. En particulier, les revêtir de couches minces optiques est indispensable pour augmenter la transmission ou la réflexion et limiter l'absorption du faisceau par le composant. En ajustant le design des revêtements et en contrôlant la fabrication des matériaux constitutifs, il est possible d'augmenter considérablement l'efficacité et la fiabilité des composants du laser avec notamment des performances en transmission ou réflexion supérieures à 99%.

Cependant, les diagnostics de mesure des faisceaux ont établi qu'une baisse de la transmission des lasers a lieu à l'échelle de plusieurs années. Le remplacement des composants a montré que les polariseurs en étaient la principale cause. Les suivis de polariseurs témoins, restés en condition de stockage, indiquent une dérive de transmission dans le temps. Ces polariseurs sont des substrats de silice revêtus de multicouches d'oxydes SiO_2 et HfO_2 . La principale cause d'instabilité dans le temps supposée est la porosité des revêtements. Elle augmenterait la sensibilité des matériaux à l'environnement et modifierait leurs propriétés optiques sur le long terme. La maîtrise de la fabrication et de la stabilité de ces revêtements est donc un enjeu majeur pour la garantie des performances du LMJ.

L'objectif de cette thèse est d'identifier les mécanismes physico-chimiques responsables des instabilités des polariseurs à long terme et de proposer des solutions pour pallier la baisse des performances optiques.

Un premier chapitre présente les procédés de fabrication des revêtements pour répondre aux spécifications des composants des lasers de puissance. Cette description des moyens de

dépôt est nécessaire pour comprendre les paramètres qui définissent la microstructure et la structure cristalline des revêtements. Une étude bibliographique sur la stabilité des revêtements est ensuite présentée et décrit les pistes de recherche qui ont guidé ces travaux de thèse.

Dans un deuxième chapitre, des revêtements représentatifs des polariseurs sont caractérisés. La microstructure, la structure cristalline et la stœchiométrie des oxydes sont étudiées. L'objectif est d'évaluer la porosité des revêtements. Ces caractérisations sont reliées aux paramètres de dépôt présentés dans le chapitre 1 qui conditionnent les propriétés des couches. Une étude de la sensibilité des couches à l'humidité de l'environnement est ensuite menée. La variation des performances des revêtements avec l'humidité est comparée aux spécifications.

Un troisième chapitre est consacré au suivi des performances des revêtements dans le temps. L'évolution des propriétés optiques et de la courbure des composants permet d'identifier les cinétiques et les tendances de vieillissement. Différents environnements de stockage d'échantillons ont été testés pour déterminer les conditions environnementales propices au vieillissement.

Dans un dernier chapitre, une étude bibliographique des mécanismes chimiques et physiques supposés à l'origine du vieillissement permet de les confronter aux évolutions observées lors de cette thèse. Les résultats obtenus aboutissent à un modèle du vieillissement des polariseurs. Ce chapitre débouche sur plusieurs propositions de solutions pour répondre aux problématiques de stabilité des performances des polariseurs du LMJ. Des perspectives de recherche sur les mécanismes de vieillissement et sur les solutions envisageables seront enfin décrites.

Glossaire

APS – *Advanced Plasma Source*, source plasma des dépôts PIAD.

CEA – Commissariat à l'Énergie Atomiques et aux Énergies Alternatives.

Couche – Matériau constitutif d'un revêtement :

Monocouche – 1 couche.

Bicouche – 2 couches.

Multicouche - $n \geq 2$ couches.

CVD – *Chemical Vapor Deposition*, dépôt chimique en phase vapeur.

DT – Deutérium-Tritium.

E-beam – Procédé de dépôt par évaporation sous vide par canons à électrons.

FS – *Fused silica*, silice fondue.

FTIR – *Fourier Transform InfraRed spectroscopy*, spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

HR – Humidité Relative.

IAD – *Ion Assisted Deposition*, procédé de dépôt par e-beam assisté par faisceau(x) d'ions énergétiques.

LIDT – *Laser Induced Damage Threshold*, seuil d'endommagement laser.

LLE – *Laboratory for Laser Energetics*, Laboratoire de l'université de Rochester (EUA).

LMJ – Laser Mégajoule, grande installation laser française pour la fusion nucléaire par confinement inertiel.

MEB – Microscope Electronique à Balayage.

MET – Microscope Electronique à Transmission.

NIR/IR – Proche infrarouge et Infrarouge.

PIAD – *Plasma Ion Assisted Deposition*, procédé de dépôt par e-beam avec assistance plasma.

PVD – *Physical Vapor Deposition*, dépôt physique en phase vapeur.

TFL – Tenue au Flux Laser.

UV – UltraViolet.

Vis – Visible.

XPS – *X-ray Photoelectron Spectrometry*, spectrométrie photoélectronique X.

Tableau 1 – Acronymes pour les revêtements

Génération de PIAD pour les polariseurs	Génération 1 (G1)	Génération 2 (G2)	Génération 3 (G3)
Année de traitement	Avant 2012	Entre 2012 et 2021	Après 2021

Acronymes	Extension
L	« <i>Low index</i> » : couche de SiO ₂ (170 nm)
H	« <i>High index</i> » : couche de HfO ₂ (135 nm)
L _t	« <i>Low index thick</i> » : couche épaisse de SiO ₂ (540 nm)
MT	Miroir de transport
Pol	Polariseur

Technique de dépôt	e-beam (Miroirs de transport)						PIAD Pol G2 et G3 (Polariseurs)					
	Monocouches			Bicouches		Multicouches	Monocouches			Bicouches		Multicouches
Designs des échantillons	L	H	L _t	LH	HL	MT	L	H	L _t	LH	HL	Pol

Tableau 2 – Acronymes pour les substrats

Acronymes	Extension
Si	Wafer de silicium monocristallin (100)
FS	Silice Fondue
BK7	Verre Borosilicate

A titre d'exemple, une monocouche de SiO₂ de 170 nm d'épaisseur fabriquée par évaporation sur substrat en silicium sera notée Si/L. Une bicouche constituée d'une couche de HfO₂ sur une couche de SiO₂ fabriquées sur substrat BK7 par PIAD de troisième génération sera notée BK7/LH PIAD G3.

Contexte

Le Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives (CEA) est un Établissement Public de recherche à caractère Industriel et Commercial (EPIC). Les domaines d'activités sont les énergies bas carbone, le numérique, la médecine, la défense et la sécurité. Le CEA est fortement impliqué dans la recherche sur la fusion nucléaire. Depuis plusieurs décennies, il détient un rôle clé dans la conception et la construction du réacteur expérimental ITER [1], dans le domaine de l'énergie, et du Laser MégaJoule (LMJ) [2], dans le domaine de la défense et de la sécurité.

Au Centre des Études Scientifiques et Techniques d'Aquitaine (CEA-CESTA), le LMJ concrétise un projet de fusion nucléaire par confinement inertiel laser datant du XX^{ème} siècle. C'est dans le domaine des lasers de puissance que s'inscrit cette thèse. L'approvisionnement des composants optiques pour une installation laser énergétique repousse les limites de la recherche en termes de fabrication et de maintenance de l'installation. Sous l'effet des dégradations causées par le flux laser et lors du stockage, les performances des composants optiques baissent. Pour maintenir en conditions opérationnelles les lasers, il est nécessaire de comprendre les causes de ces dégradations.

Avant de préciser les objectifs de cette thèse, cette partie présentera tout d'abord les enjeux de la fusion nucléaire et comment le LMJ s'inscrit dans ce domaine. L'influence de l'environnement sur les performances des composants optiques multicouches et sur l'énergie des faisceaux lasers sera ensuite présentée.

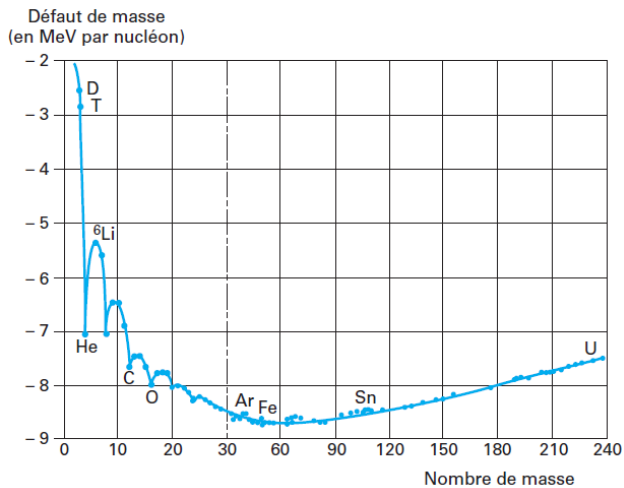
1. La fusion nucléaire

A des températures et pressions extrêmes, la probabilité que la collision de deux noyaux atomiques amorce une réaction de fusion augmente. Les noyaux légers se combinent et forment un élément plus lourd en libérant une énergie considérable. Le produit énergétique suscite un vif intérêt dans les domaines de l'énergie et de la défense. La fusion est un sujet de recherche actif, avec des efforts visant à comprendre les mécanismes fondamentaux de la réaction et à développer des applications pratiques qui pourraient révolutionner divers secteurs de la science.

1.1. Fusion nucléaire : définition et enjeux

La réaction de fusion nucléaire est naturellement présente dans l'univers. Au sein des étoiles, les conditions de pression et de température atteignent 200 milliards d'atmosphères et 15 millions de degrés. Le soleil étant composé à 74% d'hydrogène et 25% d'hélium, le milieu est propice aux réactions de fusion qui génèrent les radiations que l'on perçoit sur Terre.

Les résultats de physique nucléaire montrent que la masse d'un nucléon lié au sein d'un noyau est inférieure à la masse d'un nucléon libre. Le terme « défaut de masse » caractérise la différence entre la somme des masses des nucléons constituant un noyau et la masse de ce même noyau. Cette différence de masse peut s'exprimer en termes d'énergie avec la relation d'Einstein $E = mc^2$. Les réactions nucléaires expriment les relations énergétiques entre différents assemblages de nucléons et d'atomes. La Figure 1 montre les défauts de masse de différents éléments et compare les énergies mises en jeu lors des réactions nucléaires à d'autres moyens de productions.



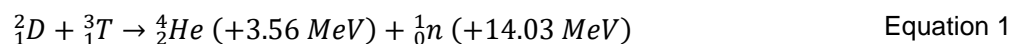
(a)

Sources d'énergie	Energie spécifique [MJ.kg ⁻¹]
Eau (barrage de 100 m de haut)	0,001
Charbon	30
Pétrole	50
Fission (U-235)	85 000 000
Fusion (D-T)	350 000 000

(b)

Figure 1 – Défaut de masse en fonction du nombre de masses (a) [3] et énergies spécifiques pour différents procédés (b) [4]

L'énergie dégagée par les réactions nucléaires dépend de la différence de masse entre les particules combustibles et les particules produites. Plus l'écart en défaut de masse est grand, plus les quantités énergétiques dégagées sont importantes. Les éléments légers et lourds sont les plus intéressants car la différence de masse est supérieure aux autres éléments (Figure 1 (a)). La réaction de fusion Deutérium (D)-Tritium (T) est la réaction d'intérêt pour les installations type LMJ et s'écrit selon l'Equation 1 [3].



Le produit de la fusion du DT est l'hélium. La différence d'énergie atteinte de 3-4 MeV est plus importante que pour les réactions de fission avec des énergies de l'ordre de 1 MeV. Le tableau en Figure 1 (b) permet de quantifier cet écart. La réaction de fusion produit environ 4 fois plus d'énergie que la fission pour une masse de combustible donnée.

Que ce soit pour les applications militaires ou énergétiques, une course à la maîtrise de la fusion nucléaire est constatée avec la conception de centrales à fusion de type tokamak [1, 5], d'installations pour applications militaires à confinement inertiel par laser [2, 6] ou d'autres configurations de réacteurs [7]. La mise en œuvre de la fusion nécessite de lourds investissements en R&D, en mise en service et en maintenance des installations. Les acteurs des projets sont les entreprises, les pays et les collaborations internationales.

Dans le cadre des applications militaires, le traité d'interdiction complète des essais nucléaires [8] engage la France à suspendre les essais nucléaires expérimentaux. Les missions du CEA étant en partie d'assurer la sûreté et la fiabilité de l'arme nucléaire française, il a été nécessaire de créer un programme de simulation du fonctionnement des armes. Les modélisations sont alimentées et validées par les données expérimentales des différentes installations telles que EPURE [9] ou que le LMJ, capables de reproduire les phénomènes rencontrés lors du fonctionnement de l'arme nucléaire. Le LMJ est l'installation dédiée à la reproduction du second étage de l'arme, c'est-à-dire, la fusion.

La fusion nucléaire permettrait aussi de pallier les problématiques énergétiques et climatiques actuelles. Contrairement à la fission nucléaire, les combustibles de la fusion sont présents en quantités importantes [10] :

- le deutérium s’obtient par distillation de l’eau. Chaque mètre cube d’eau contient 33 g de deutérium.
- le tritium est un isotope radioactif de l’hydrogène présent à l’état de traces dans la nature mais pouvant être produit avec du lithium, bien plus abondant que le tritium.

De plus, le rendement de la réaction est bien plus important que dans le cas d’autres centrales. Pour une centrale à charbon produisant 1 000 MW par an, 2,7 millions de tonnes de combustibles sont nécessaires alors que seulement 250 kg de deutérium et tritium sont requis pour générer la même énergie par fusion nucléaire [10]. La réaction est également plus propre que les moyens actuels de production car elle ne génère pas d’éléments radioactifs et les déchets se limitent à l’émission de neutrons. La fusion nucléaire offre donc un potentiel considérable pour répondre aux besoins énergétiques mondiaux tout en réduisant les émissions de carbone et en contribuant à la lutte contre le changement climatique.

La difficulté de mise en œuvre de la réaction réside dans ses conditions d’amorce. Plusieurs conceptions de réacteurs à fusion ont été proposées lors de la seconde moitié du XX^{ème} siècle, laissant l’espoir de pouvoir un jour maîtriser la fusion artificiellement.

1.2. Maîtriser la fusion thermonucléaire

La réaction nécessite de rapprocher suffisamment deux particules de même charge. La barrière énergétique issue de l’interaction électrostatique est très importante, de l’ordre de 300 keV [11]. Cependant, la mécanique quantique prévoit des possibilités de franchissement de la barrière coulombienne par effet tunnel. Avec de faibles probabilités, la fusion est déclenchée à des énergies de particules plus basses. Le problème devient alors statistique et fonction de la densité n , de la température T et du temps de confinement de la réaction τ_e . Le produit triple de ces paramètres $nT\tau_e$ est un bon indicateur permettant d’estimer les performances du confinement de la réaction. Les conditions d’amorce de la réaction se résument donc par une température permettant d’optimiser la probabilité de fusion et l’obtention d’une densité de charges suffisante dans le plasma pour une durée de réaction définie selon l’expérience mise en œuvre. Ces conditions se traduisent par le critère de Lawson donné par l’Equation 2 [12].

$$T \geq 10 \text{ keV et } n\tau_e \sim 10^{20} \text{ m}^{-3} \cdot \text{s} \quad \text{Equation 2}$$

À de telles températures, il n’existe pas de matériau susceptible de contenir le plasma généré. Il est donc nécessaire de recourir à d’autres méthodes de confinement de la réaction. Les confinements historiques et les plus prometteurs sont le confinement magnétique et le confinement inertiel.

Le LMJ procède par confinement inertiel de la réaction. Dans cette configuration, la réaction s’amorce avant le désassemblage de la cible de DT, constituant le cœur de la réaction. Les particules de la cible sont éjectées et la réaction doit se produire sur la durée définie par la vitesse d’éjection des particules, de 5×10^{-10} s [11]. Selon le critère d’ignition donné en Equation 2, la densité des réactifs doit atteindre $n \sim 10^{30} \text{ m}^{-3}$. La densité du DT solide étant $n_0 = 5 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}$, la compression de la cible est indispensable pour amorcer la réaction.

Dans le cas de l’allumage par laser, il a été montré en 1972 qu’atteindre cet ordre de grandeur de densité est possible par effet fusée [12]. Le chauffage uniforme des couches externes de DT par les lasers engendre une détente qui provoque une accélération centripète du matériau. Le cœur du DT se densifie et les conditions d’amorce de la fusion sont alors remplies. Le

5 décembre 2022, l'installation National Ignition Facility (NIF) aux États-Unis a atteint un nouveau record pour la fusion par allumage laser en dépassant le seuil d'ignition [13].

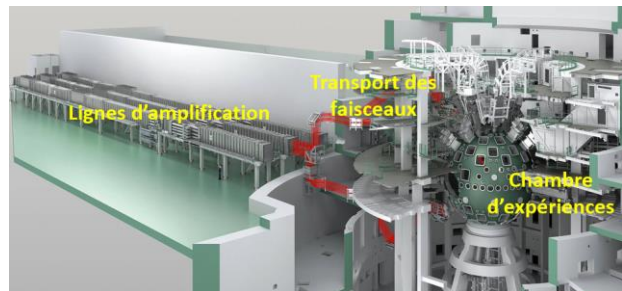
2. Le laser Mégajoule (LMJ)

2.1. Architecture du LMJ

Le LMJ est un instrument de recherche dont l'objectif est de simuler la fusion au sein des armes nucléaires pour assurer la sûreté et la fiabilité de la dissuasion. En pratique, l'installation LMJ est un banc optique à grande échelle, 300x150x50 m³. Une photographie du bâtiment et une illustration du transport du faisceau sont montrées en Figure 2.



(a)



(b)

Figure 2 – Bâtiment (a) et maquette numérique du LMJ : hall laser et chambre d'expérience (b) [2]

Le bâtiment LMJ (Figure 2 (a)) est constitué de quatre halls lasers, situés de part et d'autre d'une chambre d'expérience. L'installation comportera à terme 22 chaînes lasers de 8 faisceaux chacune, pour un total de 176 faisceaux. Les lasers fonctionnent à $\lambda=1053$ nm pour les sous-ensembles amplification et transport et à $\lambda=351$ nm en fin de chaîne. Ces faisceaux sont redirigés uniformément autour d'une sphère de 10 m de diamètre constituant la chambre d'expérience où ont lieu les réactions de fusion (Figure 2 (b)). Ils sont focalisés sur la cible millimétrique de DT placée au centre de la sphère, sous vide. Des diagnostics permettent d'analyser les résultats des expériences. L'objectif est de déposer 1,3 MJ [14] en régime nanoseconde sur la cible, ce qui fait du LMJ un des projets les plus énergétiques au monde. L'impulsion du laser est ajustable entre 1 et 10 ns avec une énergie de 7,5 kJ/faisceau dans l'UV.

Une problématique majeure des installations de laser de puissance est la préservation des composants optiques pour garantir les performances de l'installation. La tenue au flux laser définit la quantité d'énergie qu'un matériau peut absorber avant de subir des dommages irréversibles. Un exemple de dommage laser est représenté sur la Figure 3.

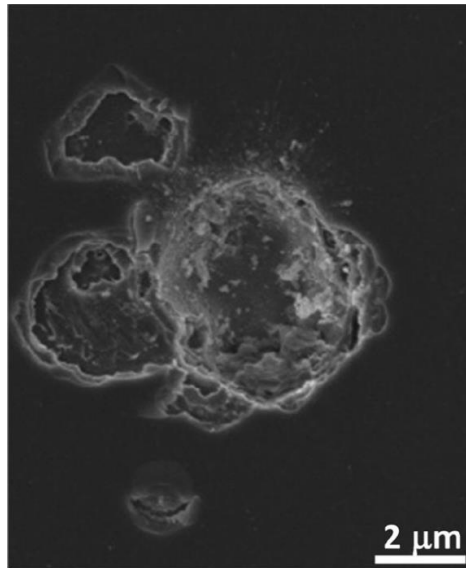


Figure 3 – Observation au MEB d'un dommage laser en surface d'un miroir [15].

Ces dommages dégradent les propriétés des faisceaux et diminuent les performances des lasers. Les essais de tenue au flux laser font intervenir la notion de fluence, qui est l'énergie par unité de surface. Pour transporter des énergies de 15 kJ dans l'infrarouge en régime nanoseconde dans les sous-ensembles amplification/transport et de 7,5 kJ dans l'UV en fin de chaîne, le faisceau est élargi. Le compromis entre tenue au flux laser et dimensionnement des composants optiques a abouti à une largeur de faisceau de l'ordre de 40x40 cm² en section droite et donc une dimension métrique des composants optiques. Du fait de cette singularité, les composants optiques sont onéreux et nécessitent des moyens technologiques adaptés pour leur fabrication et leur caractérisation qui seront détaillés dans le chapitre 1. C'est aussi la géométrie des composants qui impose les dimensions du bâtiment pour accueillir les différentes chaînes lasers.

2.2. Architecture d'une chaîne laser

Comme tout laser, un faisceau LMJ comporte une source de lumière, une cavité résonnante et un milieu amplificateur. Pour apporter uniformément l'énergie sur la cible, un jeu de miroirs redirige le faisceau vers le centre de la chambre d'expériences. L'architecture et les composants d'un faisceau laser sont illustrés sur la Figure 4.

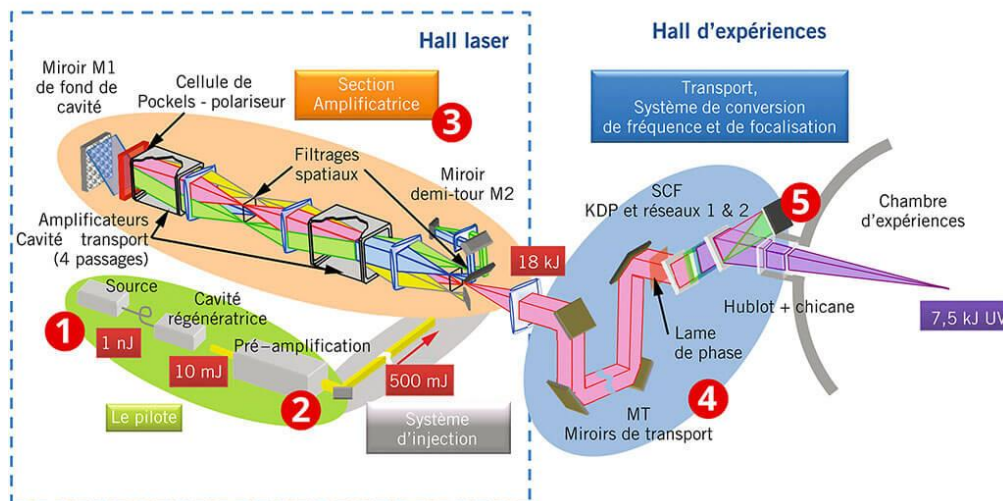


Figure 4 – Architecture d'un laser LMJ [2]

Les lasers sont constitués de 3 sections dont les fonctions sont :

- la génération de l'impulsion par le pilote (en vert) : l'impulsion laser est conçue, avec une largeur temporelle et un profil spatial déterminés. Le faisceau est préamplifié pour atteindre 500 mJ.
- l'amplification du faisceau (en orange) : la section amplificatrice constitue une cavité laser. Le milieu amplificateur est composé de plaques lasers, qui sont des verres de phosphate dopés au néodyme. Une fois les plaques lasers pompées par des lampes flashes, l'énergie est transmise au faisceau par émission stimulée sur deux aller-retours. En fin de section amplificatrice, le faisceau atteint une énergie de 15 kJ. Le fond de cavité de la section est composé d'une cellule de Pockels (contrôleur de polarisation) couplée à un polariseur, formant ainsi un interrupteur optique pour filtrer les faisceaux parasites. Des trous de filtrage éliminent les hautes fréquences spatiales. Un miroir déformable ferme la cavité et corrige les défauts de front d'onde accumulés lors de la propagation du faisceau.
- le transport du faisceau et la focalisation sur la cible (en bleu) : les faisceaux sont transportés jusqu'à la chambre d'expériences par les miroirs de transport. La répartition des faisceaux lasers sur la sphère homogénéise spatialement l'énergie sur la cible pour limiter les instabilités de Rayleigh-Taylor [16], autre problème majeur de l'amorce de la fusion. Un système de conversion de fréquence comprenant une paire de cristaux doubleur-tripleur (Potassium Dihydrogène Phosphate, KDP) convertit la fréquence 1ω ($\lambda=1053$ nm) en fréquence 3ω ($\lambda=351$ nm). Cette conversion maximise les interactions laser-matière sur la cible [17]. Après conversion, le faisceau a une énergie de 7,5 kJ dans l'UV. Tous les lasers focalisent la composante 3ω sur la cible via un réseau qui rejette aussi les composantes 1ω et 2ω .

Dans cette thèse seront plus particulièrement étudiés les composants optiques multicouches tels que les polariseurs, les miroirs déformables et les miroirs de transport. Des détails concernant l'utilisation des miroirs déformables et polariseurs du fond de cavité sont donnés ci-après.

L'émission spontanée des plaques amplificatrices est source de faisceaux parasites qui peuvent endommager les composants. Pour éviter l'amplification de ces faisceaux parasites, le fond de cavité constitue un interrupteur qui les redirige vers des absorbeurs et conserve le faisceau principal (Figure 5).

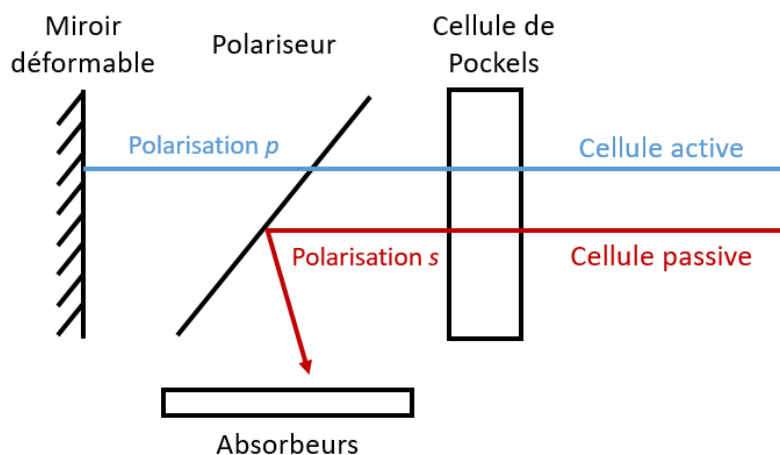


Figure 5 – Schéma du fond de cavité d'une section amplificatrice

Le filtrage des faisceaux parasites repose sur la polarisation des faisceaux. Elle est décrite par l'orientation du champ électrique avec une composante dans le plan d'incidence (polarisation transverse magnétique (TM), p) et une seconde perpendiculaire au plan d'incidence (transverse électrique (TE), s). Les faisceaux lasers fonctionnent en polarisation rectiligne p . Lors du passage de l'impulsion, la cellule de Pockels est active et fait tourner la polarisation. Le faisceau est transmis par le polariseur (faisceau bleu). Une fois le faisceau passé, la cellule de Pockels est passive et les faisceaux parasites sont redirigés vers les absorbants (faisceau rouge).

Le miroir déformable est un composant d'épaisseur 9 mm, plus fin que les autres composants. Il est basé sur une technologie d'actionneurs qui exercent des efforts sur le miroir. Couplé avec un analyseur de front d'onde, il compense les perturbations générées par la chaîne laser. Cette correction est primordiale, notamment pour l'allumage de la cible mais aussi pour limiter l'endommagement des composants.

Les composants optiques multicouches du LMJ sont les polariseurs, les miroirs déformables et les miroirs de transport. A terme, le LMJ comportera environ 1500 composants optiques multicouches de grande taille. Le nombre, la difficulté et les coûts de fabrication et de maintenance justifient l'intérêt porté à la préservation de ces composants. Il est donc nécessaire de contrôler la stabilité de leurs performances dans le temps.

Conditions de stockage et d'utilisation des composants

Il est important de relever les différentes conditions de stockage des composants car celles-ci pourraient impacter leur stabilité :

- en dehors des chaînes lasers, les composants sont stockés à température et humidité relative ambiante, non contrôlées,
- sur chaîne, les sections amplificatrices des lasers du LMJ sont placées sous air sec, à humidité relative inférieure à 2% à $T=20^{\circ}\text{C}$. Cela permet de ne pas endommager les plaques amplificatrices adjacentes qui sont sensibles à l'humidité.

3. Problématique du vieillissement des polariseurs

Parmi les composants optiques multicouches, le polariseur sera particulièrement étudié dans cette thèse car son instabilité à long terme, appelée **vieillissement**, est la cause d'une problématique majeure du LMJ. Cette partie présente le suivi dans le temps des performances faisceaux lasers et en quoi les instabilités du polariseur les affectent.

3.1. Suivi de la transmission de la section amplificatrice

Les mesures de transmission des sections amplificatrices du LMJ sont effectuées ponctuellement et permettent de vérifier les performances des faisceaux lasers. La spécification d'un faisceau en sortie de section amplificatrice est une transmission supérieure à 40% pour pouvoir atteindre des énergies sur cible convenables.

Le premier miroir de transport (zone en bleu sur la Figure 4) réfléchit 99% du faisceau et transmet 1%. La mesure de transmission du laser est effectuée sur la transmission de ce miroir, après amplification. Le suivi de transmission dans le temps d'une chaîne laser (8 faisceaux) est illustré en Figure 6.

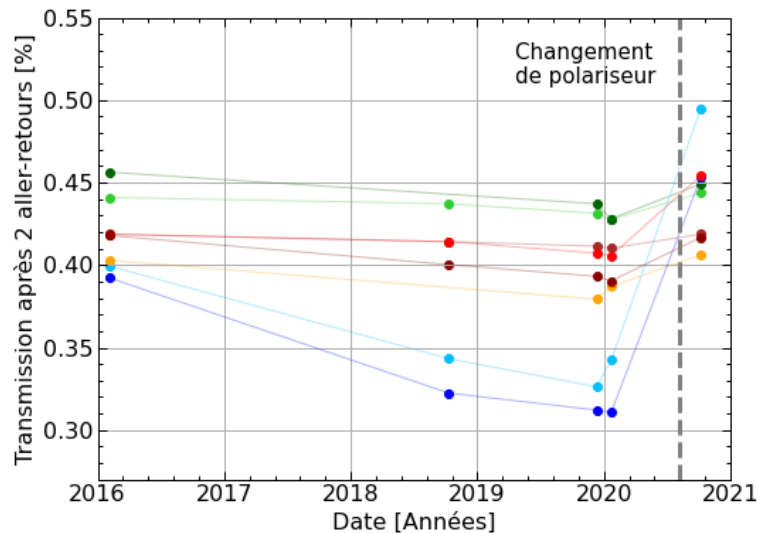


Figure 6 – Transmission des huit faisceaux d'une chaîne laser LMJ sur deux aller-retours dans la section amplificatrice (une couleur par faisceau). Les pointillés gris indiquent un changement des polariseurs de la chaîne [18].

Ce suivi a permis d'établir deux comportements différents des faisceaux lasers. Dans cet exemple, la transmission est stable ou diminue légèrement pour six faisceaux. En revanche, les deux faisceaux affichés en bleu présentent une diminution progressive de la transmission avec une perte de deux pourcents par an, les rendant hors spécifications après quelques années. Le changement de ces huit polariseurs en 2020 a permis un retour aux performances nominales de 2016. Ces mesures mettent en avant un phénomène de dégradation à long terme de certains polariseurs.

Ces considérations doivent néanmoins être nuancées. La transmission des chaînes lasers intègre beaucoup de composants optiques pour imputer les chutes de transmission uniquement aux polariseurs. Par exemple, des variations de transmission lors de changement de cellule de Pockels ont aussi pu être constatées. La métrologie de la chaîne laser n'est donc pas suffisamment adaptée à l'étude spécifique des polariseurs. Le phénomène de vieillissement a alors été étudié directement sur les composants.

3.2. Présentation des polariseurs et des spécifications de transmission

Les revêtements multicouches sont constitués d'une alternance de couches minces de HfO_2 et de SiO_2 dont le nombre et l'épaisseur varient pour ajuster les interférences et donner la fonction optique requise. Un polariseur LMJ ainsi que son revêtement composé de 34 couches sont illustrés sur la Figure 7.

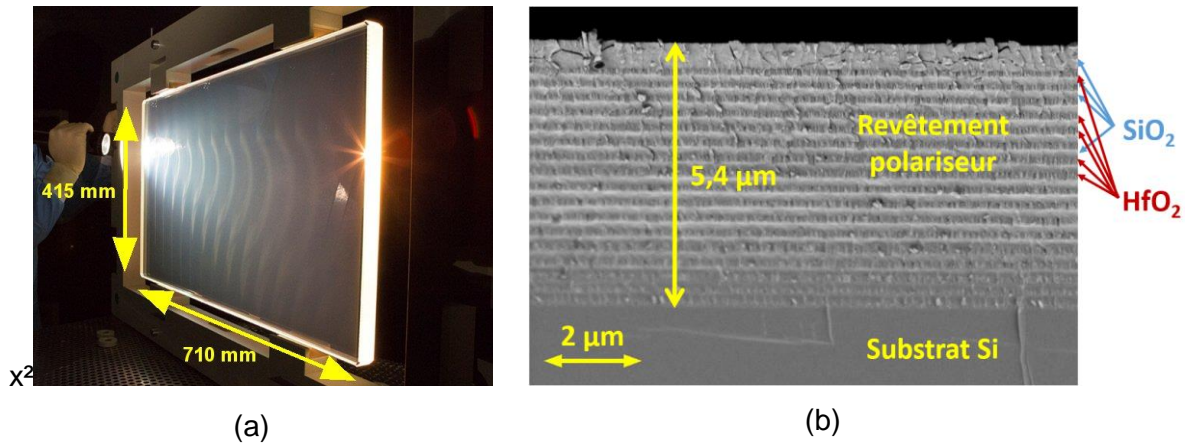


Figure 7 – Photographie d'un polariseur LMJ (a). Observation au Microscope Électronique à Balayage (MEB) de la tranche d'un revêtement polariseur LMJ (b).

Les grandes dimensions des composants sont critiques (Figure 7 (a)), notamment pour la fabrication de revêtements qui sera expliquée plus en détail dans le chapitre 1. Le design et les paramètres de dépôt sont adaptés pour répondre aux besoins de l'installation. L'observation MEB illustrée en Figure 7 (b) permet de visualiser le design final constitué d'une alternance de couches de SiO_2 et de HfO_2 .

Les transmissions en polarisation s et p pour un design polariseur incliné à $55,4^\circ$ sont simulées en Figure 8.

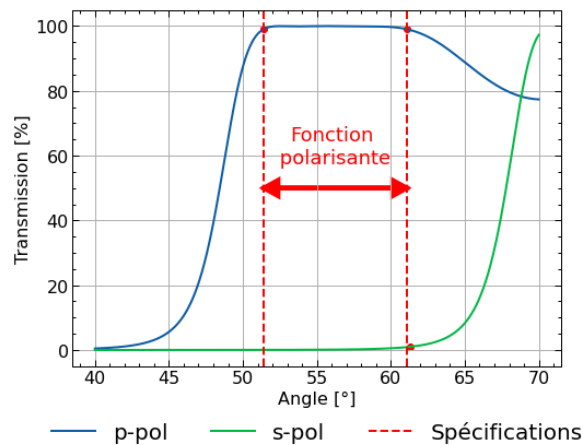


Figure 8 – Simulation la transmission d'un polariseur LMJ à 1053 nm en fonction de la polarisation.

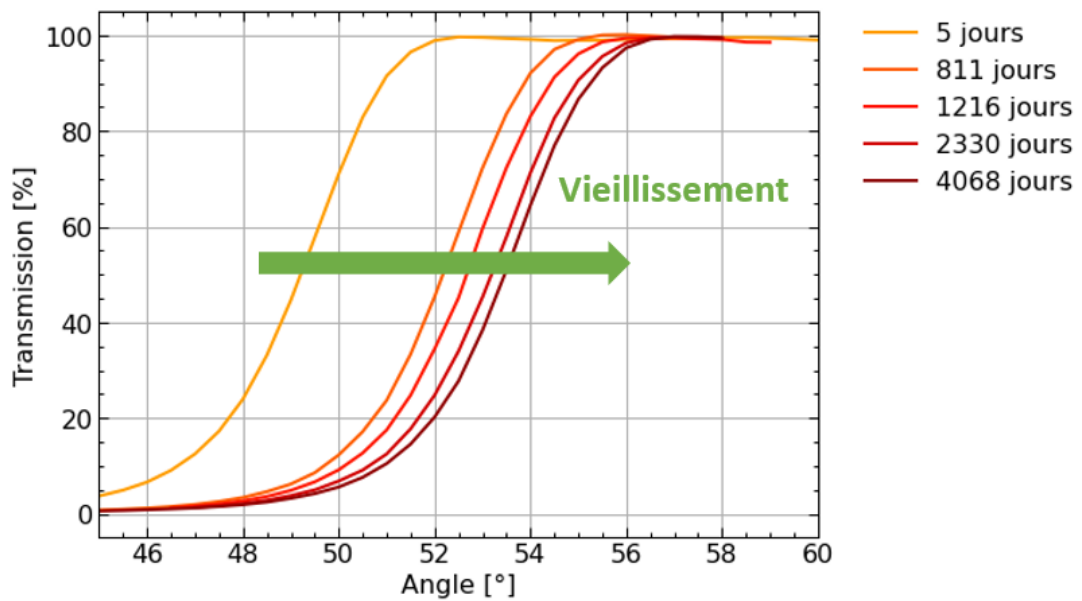
Les spécifications de transmission p et s sont respectivement $T_p > 98\%$ et $T_s < 1\%$ à l'angle de fonctionnement $55,4^\circ$ (angle de Brewster). La largeur de la bande passante d'un miroir étant différente pour les polarisations p et s , les fonctions polarisantes sont obtenues aux fronts montants et descendants des miroirs. La plage angulaire d'utilisation des polariseurs est restreinte, de l'ordre de 10° . En pratique, cette bande d'utilisation est davantage réduite, notamment par les tolérances de fabrication des composants.

3.3. Suivi du vieillissement des polariseurs

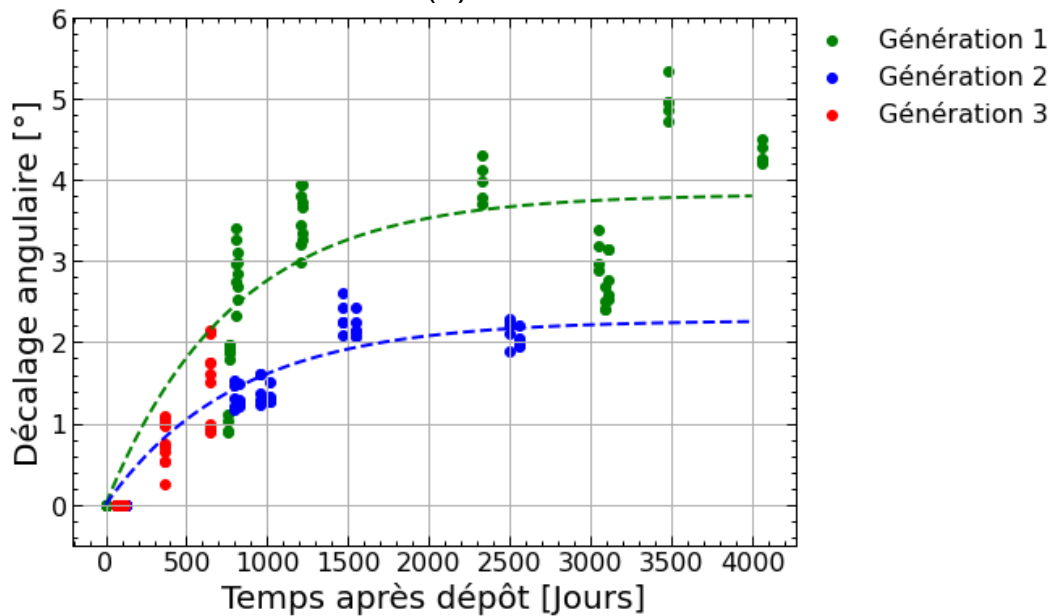
Au fil du temps, les procédés de dépôt appliqués aux polariseurs ont évolué pour se conformer au mieux aux spécifications. Il existe trois générations de dépôts qui correspondent à différents

bâties et paramétrages. Le Tableau 1 du glossaire permet d'identifier ces générations dans le temps : G1 avant 2012, G2 entre 2012 et 2021 et G3 après 2021.

La transmission des polariseurs LMJ est mesurée par un photomètre adapté aux optiques de grandes dimensions [19]. La mesure consiste à faire un balayage angulaire de la transmission des composants à $\lambda=1053$ nm avec un faisceau de diamètre $\phi_{\text{laser}}=16$ mm. Les polariseurs sont systématiquement contrôlés en cinq points après production, à l'arrivée sur site puis éventuellement en sortie de chaîne laser et selon les disponibilités des composants et des instruments. La Figure 9 (a) illustre un exemple de suivi d'un polariseur G1 et la Figure 9 (b) montre le bilan du suivi du décalage angulaire de plusieurs polariseurs de différentes générations.



(a)



(b)

Figure 9 – Exemple de suivi dans le temps de la transmission d'un polariseur LMJ G1 en polarisation p (a). Les différentes couleurs correspondent au temps après dépôt. Suivi du décalage angulaire de plusieurs polariseurs selon les générations (b).

La tendance de vieillissement observée est un décalage de la courbe de transmission vers les grands angles d'incidence (Figure 9 (a)). La quantification du décalage consiste à relever l'écart angulaire avec une mesure de référence, la première après dépôt, à transmission constante, $T=50\%$. Ces décalages sont représentés pour plusieurs polariseurs sur la Figure 9 (b). Elle montre que la tendance générale de vieillissement est à l'augmentation du décalage angulaire, qui caractérise une dérive vers les grands angles d'incidence. Le phénomène semble logarithmique avec un décalage plus important en début de vie du revêtement.

La cinétique et l'amplitude du vieillissement dépend des générations de polariseurs, représentées par différentes couleurs sur le graphique. Les polariseurs G1 (en vert) vieillissent rapidement puis se stabilisent en 10 ans. Les polariseurs de G2 (en bleu) semblent moins sensibles que les composants de génération 1 mais gardent une cinétique logarithmique. Pour les composants plus récents G3 (en rouge), encore trop peu de données sont disponibles pour évaluer le phénomène (dépôts effectués après 2021). Il est important de constater que le vieillissement décale les spectres sur plusieurs degrés.

Pour évaluer les conséquences du vieillissement sur la transmission des faisceaux lasers, il faut prendre en compte les spécifications des composants. Les dérives de transmission de polariseurs sont simulées en prenant différentes marges sur l'état initial du spectre par rapport aux spécifications (Figure 10).

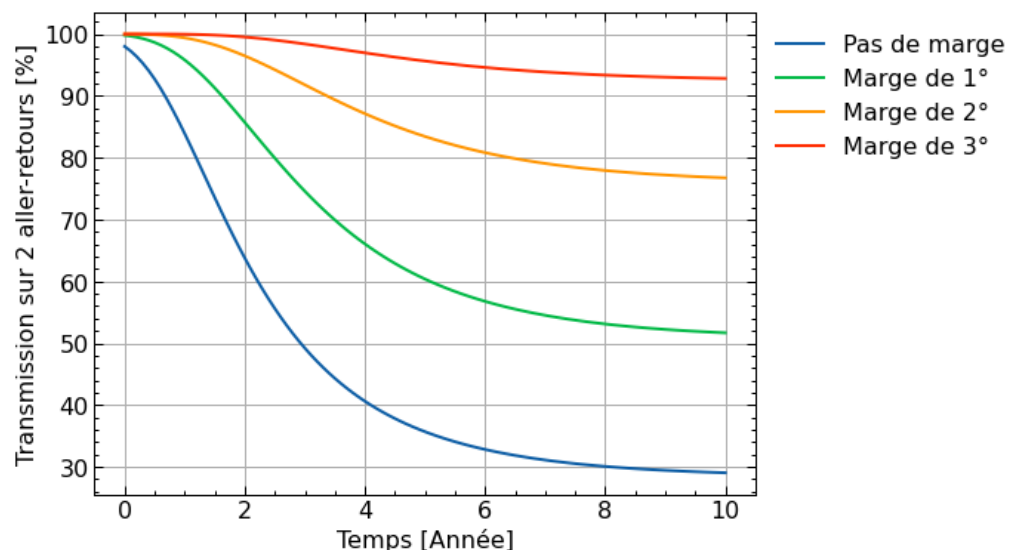


Figure 10 – Simulation de la transmission en polarisation p d'un polariseur sur 2 aller-retours au cours du temps et selon le centrage initial du spectre du polariseur. La tendance logarithmique de vieillissement des polariseurs G1 a été considérée.

Ce graphique montre que le vieillissement d'un polariseur en limite de spécification pourrait induire une chute de 10% de transmission en un an seulement. En moyenne, les faisceaux LMJ avaient une transmission de 46,5% en 2020. Au regard d'une spécification de 40%, le vieillissement est critique à l'échelle de quelques années.

Le vieillissement des revêtements est donc un enjeu pour l'exploitation du LMJ. Pour limiter son effet, les angles d'incidence des polariseurs sont à présent ajustables. Cependant, la variation d'angle est uniquement possible sur quelques degrés pour ne pas perturber l'alignement des faisceaux. Il s'avère donc nécessaire d'étudier ce phénomène de vieillissement pour pouvoir s'en affranchir autrement.

Bilan

Le laser Mégajoule est une installation laser de puissance conçue pour amorcer la réaction de fusion par confinement inertiel. L'objectif est de simuler la réaction du second étage de l'arme nucléaire pour être conforme au traité de 1996 qui stipule l'arrêt des essais nucléaires. Les difficultés d'amorce et de maintien de la réaction ont donné jour à une recherche scientifique et technique poussée. La maîtrise de la fusion est l'un des défis les plus importants de plusieurs domaines scientifiques tels que l'astrophysique, la défense, l'énergie et la médecine.

Le projet LMJ s'articule sur une architecture de 22 chaînes lasers qui génèrent, amplifient et redirigent les faisceaux vers une cible de deutérium-tritium. Le déclenchement de la réaction de fusion nécessite d'atteindre 1,3 MJ sur cible dans l'UV. Les grandes dimensions des composants ont été ajustées pour limiter les risques d'endommagement laser mais elles nécessitent des moyens de fabrication spécifiques. Pour les polariseurs, cette spécificité et leur utilisation en transmission en font des composants uniques.

Un suivi régulier des performances est effectué pour s'assurer du respect des spécifications des faisceaux dans le temps. Au fil des années d'exploitation du LMJ, des variations de transmission des composants optiques ont été constatées, notamment sur les polariseurs. La principale cause relevée est un phénomène de vieillissement des revêtements multicouches. Les revêtements des polariseurs sont sensibles aux conditions de stockage dans et en dehors des chaînes lasers. La conséquence est un décalage du spectre en réflexion ou en transmission vers les grands angles d'incidence. Ce décalage observé est significatif, pouvant rendre les composants hors spécifications à l'échelle de quelques années.

L'objectif de la thèse est de comprendre les mécanismes du phénomène de vieillissement des polariseurs pour pouvoir proposer des solutions afin de les limiter. Ce vieillissement affecte aussi les miroirs de transport et les miroirs déformables. Les spécifications et les problématiques associées à ces composants seront aussi présentées mais n'ont pas encore eu de répercussions majeures sur les performances des faisceaux. Le vieillissement des composants est dans ce cas étudié par prévention. Le chapitre suivant confrontera les moyens de production aux spécifications des revêtements pour comprendre quels sont les techniques de dépôt et les matériaux adéquats pour les lasers de puissance. La caractérisation du vieillissement par l'étude de la littérature permettra de dégager des pistes pour comprendre la dégradation à long terme des composants multicouches.

Chapitre I. Fabrication et vieillissement de revêtements optiques

Les couches minces sont de fines épaisseurs de matériaux, déposées sur une surface pour modifier ses propriétés. Le terme « mince » dépend de l'application, l'épaisseur d'une telle couche pouvant varier de quelques nanomètres à plusieurs micromètres. En optique, le terme « mince » est considéré par rapport à la longueur d'onde d'utilisation. L'épaisseur des couches varie donc de quelques nanomètres pour les applications dans le domaine de l'ultraviolet (UV) à plusieurs centaines de nanomètres pour les applications du visible et proche infrarouge (VIS-NIR). Elles permettent de contrôler la propagation de la lumière et de donner une fonction optique au substrat. Plus spécifiquement dans le domaine des lasers de puissance, les revêtements sont incontournables pour maximiser la transmission du faisceau et donc de son énergie.

L'étude des variations à long terme des propriétés des revêtements nécessite de décrire les différents procédés utilisés pour la fabrication des composants LMJ. Les dépôts sont fabriqués par le *Laboratory for Laser Energetics* (LLE). Les paramètres sont confidentiels. Néanmoins, les prochaines parties décriront les valeurs usuelles des différents paramètres de fabrication pour les lasers de puissance. Enfin, la caractérisation et l'évolution temporelle des propriétés des revêtements seront abordées à partir des données de la littérature. L'objectif est d'identifier les tendances de vieillissement selon les techniques de dépôt et d'exposer les premières pistes d'interprétation qui ont guidé ces travaux de thèse.

I.1. Fabrication de couches minces pour les lasers de puissance

La fabrication de couches minces pour les lasers de puissance est un savoir-faire peu présent dans le monde [20, 21]. Le cahier des charges imposé par les installations lasers est conséquent et nécessite de toujours perfectionner les moyens technologiques pour atteindre les performances requises. Cette partie montrera comment les fabricants de revêtements pour le LMJ sont en mesure d'y répondre. L'impact des différents paramètres d'élaboration sur les propriétés des dépôts sera aussi explicité pour mettre en avant les mécanismes physiques qui conditionnent la microstructure des couches.

I.1.1. Cahier des charges des composants multicouches

Les enjeux de la fabrication de revêtements pour les lasers de puissance sont le respect des performances visées, la reproductibilité et la stabilité des composants. Les spécifications appliquées aux dépôts doivent permettre de contrôler la propagation de la lumière, c'est-à-dire de maîtriser la polarisation, la transmission et la réflexion. En général pour les applications optiques, il convient de limiter la génération de défauts de surface, d'interface ou internes aux couches d'épaisseurs de l'ordre de la longueur d'onde d'utilisation. Ces défauts perturbent le front d'onde et augmentent la diffusion.

Dans le cas des applications énergétiques, les composants doivent aussi résister au flux laser. Pour réduire le risque d'endommagement laser, les dimensions des composants sont augmentées, ce qui limite la fluence incidente exprimée en $\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$. Cependant, ces dimensions doivent être réalistes vis-à-vis des moyens de fabrication [22] et des moyens de métrologie [15], ce qui aboutit à des dimensions métriques des composants. Cette contrainte induit une difficulté supplémentaire pour la maîtrise des autres spécifications, qui sont :

- une transmission ou une réflexion maximale aux longueurs d'onde d'utilisation. Pour qu'un miroir atteigne des performances de réflexion supérieures à 99%, le design optimal est celui d'un miroir de Bragg [1]. Dans l'infrarouge, il est obtenu avec une alternance de couches d'épaisseur $\frac{\lambda}{4n}$ (couches quart d'onde) à $\lambda=1053$ nm de matériaux différents. Ce design nécessite de forts contrastes d'indices de réfraction entre les matériaux sélectionnés ainsi qu'une faible absorption optique.
- de faibles contraintes mécaniques induites par les revêtements sur le substrat. De trop fortes contraintes mécaniques peuvent endommager les revêtements ou encore une déformation des composants conduisant à une dégradation critique du front d'onde du faisceau.
- une maîtrise des défauts d'aspect. La propagation de la lumière ne doit pas être impactée par la diffusion ou l'absorption des couches. Ce point est d'autant plus crucial pour la tenue au flux laser.
- l'uniformité des dépôts. La dimension métrique des composants nécessite des bûtes de dépôt spécifiques. Il faut alors choisir les techniques de dépôt compatibles à cette échelle.
- la répétabilité des dépôts, qui est un réel enjeu selon les techniques de dépôt utilisées.
- une stabilité face à l'environnement et dans le temps. Les revêtements les plus denses ont des réactions limitées à l'humidité et à la température. Le vieillissement des composants optiques s'inscrit dans cette recherche de stabilité à long-terme.

Les performances ciblées ainsi que les conditions d'utilisation des différents composants LMJ concernés par cette étude sont récapitulées et quantifiées dans le Tableau 3.

Tableau 3 – Environnement d'utilisation et spécifications des composants multicouches LMJ étudiés. Les spécifications limitantes concernant la fabrication et les performances sur chaînes lasers sont indiquées en rouge.

	Grandeur spécifiée	Polariseur	Miroir déformable	Miroir de transport
Environnement d'utilisation	Température	$T_{amb} - P_{atm}$		
	Humidité relative [%]	HR<2	HR<2	50±10
Composant	Substrat	Silice	BK7	BK7
	Dimensions L x l x e [mm]	710x415x25	446x426x 9	610x430x 80
Spécifications	Tenue au flux laser [J.cm ⁻²]	TFL _p >12 TFL _s >14	TFL _p >5	TFL _p >25
	Photométrie [%]	T_p>98, T_s<1	R _p >99	R _p >99
	Angle d'incidence [°]	55,4±0,5	0	13-46
	Courbure [µm]	0±0,5	-2<c<2 ou -7<c<10 (par dérogation)	0±1

Avec T_{amb} et P_{atm} la température ambiante ($T=20^{\circ}\text{C}$) et la pression atmosphérique, HR l'Humidité Relative, TFL la Tenue au Flux Laser, T et R la transmission et réflexion indexées s et p selon la polarisation du faisceau.

Selon les composants, les spécifications limitantes sur l'installation varient :

- dans le cas des polariseurs, la petite plage angulaire d'utilisation nécessite une attention particulière sur la stabilité des performances de transmission. Le contrôle de l'angle d'incidence et de l'humidité relative est critique pour assurer le fonctionnement nominal du composant.
- les miroirs déformables nécessitent un substrat de faible épaisseur pour pouvoir être sensibles à la force exercée par les actionneurs. Cependant, cette faible épaisseur augmente la sensibilité aux contraintes mécaniques induites par le dépôt multicouche. La variation de contraintes lors d'une variation d'humidité relative est susceptible de fracturer le revêtement (remise à pression atmosphérique après fabrication du revêtement, stockage en air ambiant et utilisation en air sec). De plus, les spécifications de courbure des miroirs déformables sont sévères par rapport aux tolérances de fabrication. Les actionneurs ont une plage limitée d'utilisation pour corriger le front d'onde, ce qui nécessite cette restriction sur les spécifications. Cette plage d'utilisation est néanmoins suffisamment large pour parfois élargir les spécifications par dérogation. Des précautions par rapport aux variations de courbures de ces composants dans le temps doivent être prises.
- la fabrication de miroirs de transport est moins contrainte car le substrat est plus épais, ce qui assure la stabilité de courbure vis-à-vis de l'environnement. Quatre designs de revêtements miroirs sont nécessaires pour couvrir l'ensemble des angles d'incidence requis pour le transport du faisceau (13-46°). Un décalage du spectre est critique sur les miroirs agissant proches des fronts montant et descendant du spectre. Il faut aussi prendre en compte le premier miroir de transport qui transmet 1% du faisceau vers les diagnostics de mesure de répartition spatiale en énergie. Ces spécifications impliquent une plage angulaire d'utilisation plus faible et donc une sensibilité plus importante aux décalages spectraux.

Actuellement, les laboratoires disposent de leurs propres gammes de fabrication de couches minces dédiées aux lasers de puissance qu'ils appliquent et améliorent constamment. Le choix des techniques de dépôt se fait en étudiant la bibliographie, avec l'expertise des fabricants et en ajustant les procédures de dépôt au regard des spécifications à atteindre.

I.1.2. Choix des matériaux et des techniques de dépôt

Le choix des matériaux constitue une base pour le design de revêtements. Les propriétés des couches sont ensuite ajustées avec les paramètres de dépôt pour parvenir aux spécifications souhaitées. Pour satisfaire les conditions de transmission et de réflexion exigées, les matériaux doivent d'abord être transparents à $\lambda=1053$ nm. Les matériaux usuels pour les applications optiques du visible au proche infrarouge sont les oxydes pour leurs propriétés de stabilité chimique, environnementale et de transparence [24]. La fabrication de revêtements de types miroir de Bragg nécessite une alternance de matériaux à haut indice de réfraction « *High* » (H) et bas indice « *Low* » (L) [23] :

- matériau bas indice : la silice (SiO_2) a un indice de réfraction de 1,45-1,46 à $\lambda=1053$ nm [25, 26]. Elle présente la meilleure tenue au flux laser parmi les oxydes [27, 28]. C'est aussi le matériau le plus utilisé pour les applications optiques et donc le mieux maîtrisé.
- matériau haut indice : les oxydes tels que MgO , Ta_2O_5 , TiO_2 , Al_2O_3 et HfO_2 ont des indices de réfraction supérieurs à 1,8 dans le proche infrarouge [24]. Le dioxyde d'hafnium (HfO_2) se démarque par sa tenue au flux laser plus élevée pour les lasers impulsionnels dans le régime nanoseconde [28–30].

Les propriétés d'intérêt des matériaux SiO₂ et HfO₂ massifs sont données dans le Tableau 4.

Tableau 4 – Propriétés des matériaux massifs SiO₂ et HfO₂

Matériaux	HfO ₂	SiO ₂
Indice de réfraction $\lambda=1053$ nm	2,08 [31, 32]	1,45-1,46 [25, 26]
Longueur d'onde de coupe UV [nm]	220-250 [29, 33]	160-200 [33, 34]
Température de fusion [°C]	2758 [29]	1650-1700 [25]
Densité [g.cm ⁻³]	10,1 [25]	2,2 [25]

L'éventail des techniques de dépôts de couches minces est large [35]. Ces techniques sont divisées selon la nature chimique ou physique du procédé. Pour évaluer les techniques et les matériaux les plus adaptés aux lasers de puissance, la conférence *SPiE Laser damage* organise des compétitions pour la fabrication de composants à haute tenue au flux laser [29]. Les techniques de dépôt majoritairement employées sont le procédé sol-gel, l'évaporation sous vide par faisceau d'électrons et la pulvérisation qui présentent les plus hauts seuils de tenue au flux laser. Il est important de constater que les techniques de Chemical Vapor Deposition (CVD) sont assez peu représentées parmi les techniques usuelles pour les lasers de puissance.

Le procédé sol-gel est utilisé pour la fabrication de revêtements antireflets à haute tenue au flux laser [36]. Il n'est cependant pas adapté pour la fabrication de revêtements multicouches. L'évaporation sous vide est la méthode classique de dépôts de multicouches. Elle est historiquement mise en œuvre depuis la première moitié du XX^{ème} siècle. De nombreuses études ont permis de réduire la quantité de défauts dans les couches, ce qui en fait une des techniques les plus adaptées pour les lasers de puissance [28, 37]. Cependant, ces dépôts sont sensibles à l'environnement. Pour pallier ces problématiques, les fabricants utilisent de plus en plus des techniques énergétiques [35]. L'énergie supplémentaire est apportée avec un bombardement ionique ou par plasmas [38]. La pulvérisation et l'évaporation avec assistance plasma sont deux techniques qui permettent d'obtenir des dépôts moins sensibles à l'environnement et des tenues au flux laser élevées. Le choix de l'évaporation avec assistance plasma a été effectué car il permet de conserver la tenue au flux laser sur des surfaces de grandes dimensions.

Pour comprendre le choix des matériaux et des techniques de dépôt vis-à-vis de la tenue au flux laser, il est nécessaire de revenir sur les mécanismes physiques d'endommagement. L'endommagement laser se définit au travers de la norme ISO 21254-1 [39] comme toute modification permanente des caractéristiques de la surface ou du volume provoquée par un rayonnement laser et pouvant être observée par une technique de contrôle avec une sensibilité en rapport avec l'application prévue (microscope à contraste interférentiel). La durée d'impulsion et l'énergie du faisceau sont critiques dans les mécanismes physiques associés. Dans le cas des faisceaux LMJ, le régime laser est impulsif nanoseconde à $\lambda=1053$ nm. Dans ce régime, l'endommagement est majoritairement initié par les effets thermiques [40]. L'apport d'énergie se fait par l'absorption du faisceau dans la couche. La température augmente, ce qui induit la fusion, la vaporisation, l'éjection de matière ou la fracturation de la couche générant ainsi des dommages. Les matériaux diélectriques considérés sont réfractaires, avec une température de fusion de SiO₂ de 1650-1700°C et de HfO₂ de 2758°C, ce qui contribue à limiter l'impact de la température sur les couches.

Les mécanismes d'endommagement laser sont classifiés dans deux catégories : intrinsèques et extrinsèques [41]. Les mécanismes intrinsèques dépendent des matériaux purs et les mécanismes extrinsèques sont liés aux défauts et inclusions. Pour une couche homogène et sans défaut, le claquage diélectrique est prépondérant parmi les mécanismes d'amorce des dommages. En régime nanoseconde, ce cas n'existe pas puisque le seuil d'endommagement laser est plus bas que le seuil théorique d'endommagement des matériaux testés [42]. L'endommagement en régime nanoseconde est donc régi majoritairement par les mécanismes extrinsèques, c'est-à-dire par la présence de défauts dans les matériaux. Ces défauts sont des rayures, des nodules, des impuretés et de la contamination qui augmentent l'absorption locale et génèrent des surintensités [37]. La meilleure tenue au flux laser dans le régime nanoseconde des matériaux SiO_2 et de HfO_2 évaporés résulte de la faible densité de défauts des couches fabriquées par évaporation sous vide.

Les oxydes SiO_2 et HfO_2 fabriqués par évaporation sous vide conviennent donc aux spécifications de tenue au flux laser en tant que matériaux réfractaires qui présentent peu de défauts. Pour le LMJ, le meilleur compromis entre techniques et spécifications aboutit à l'évaporation sous vide par canon à électron, procédé « *e-beam* », pour les composants utilisés en air ambiant tels que les miroirs de transport. L'évaporation assistée par source plasma « *Plasma Ion Assisted Deposition* » (PIAD), est utilisée pour fabriquer les composants plus sensibles aux variations d'humidité et utilisés en air sec tels que les miroirs déformables et les polariseurs.

I.1.2.1. L'évaporation réactive sous vide : e-beam

Dans sa forme la plus simple, le dépôt par évaporation se déroule sous vide dans une chambre en acier inoxydable équipée de canons à électrons et de creusets refroidis contenant les matériaux à évaporer. La Figure 11 schématise ces différents éléments.

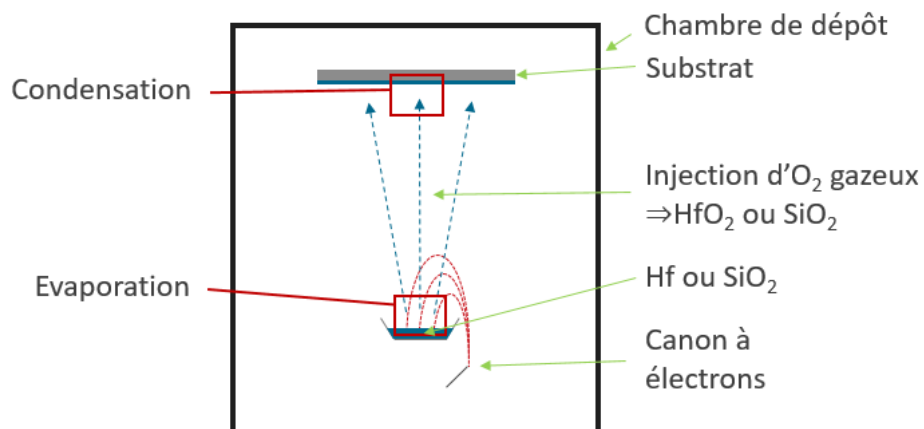


Figure 11 – Schéma du dépôt par évaporation réactive, e-beam.

Les matériaux Hf ou SiO_2 sont préparés dans un creuset et introduits dans la chambre. Après mise sous vide secondaire, un faisceau d'électrons balaye la surface du creuset pour évaporer les soit Hf, soit SiO_2 . Les vapeurs générées atteignent le substrat où elles réagissent avec l'oxygène injecté dans la chambre et se condensent. Cette réaction, qui sera décrite après, est nécessaire pour ajuster la stœchiométrie de SiO_2 ou former HfO_2 .

Le transport de la vapeur est contrôlé par la géométrie et par l'environnement dans l'enceinte :

- la disposition des éléments dans l'enceinte est d'importance pour assurer l'uniformité des dépôts. La distance creuset-substrat doit être ajustée en fonction du bâti. L'enceinte est aussi équipée de porte-substrats mobiles et de masques qui permettent d'homogénéiser le flux de particules atteignant le substrat [43].
- la gestion de l'environnement du dépôt est nécessaire. À des pressions résiduelles de 10^{-5} mbar, le flux de gaz résiduel est aussi important que le flux de matériau évaporé [44]. De plus, la croissance des dépôts dépend de l'énergie des atomes atteignant le substrat. Plus la pression du bâti est élevée et plus les atomes produisent des collisions et perdent leur énergie. Augmenter le libre parcours moyen est crucial pour la fabrication. La chambre est mise sous vide secondaire, de l'ordre de 10^{-6} - 10^{-7} mbar.

Les propriétés des dépôts résultent des mécanismes de condensation de la vapeur lors des différentes phases de croissance décrites par Ohring [45] et résumées sur la Figure 12.

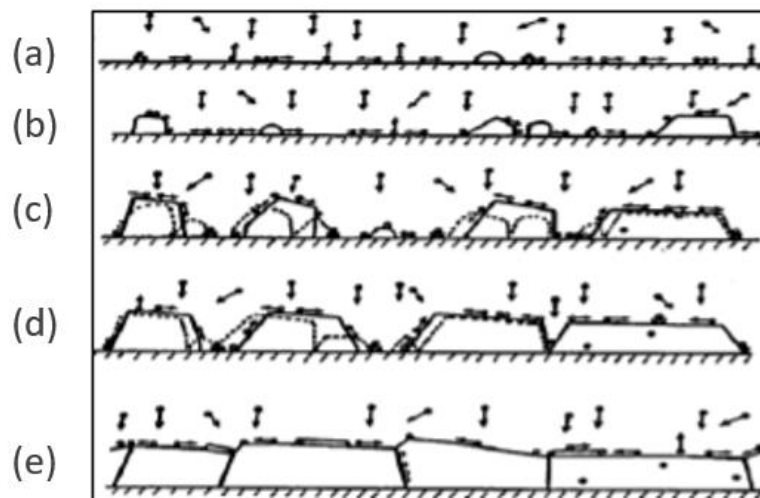


Figure 12 – Étapes de formation d'un revêtement mince par évaporation [45].

- (a) Adsorption des atomes,
- (b) Nucléation, formation des îlots,
- (c) et (d) Croissance des îlots,
- (e) Coalescence des îlots et formation de la couche.

Le dépôt est initié avec l'adsorption d'atomes sur les sites préférentiels du substrat (a). Les atomes sont alors appelés ad-atomes. S'ensuivent différents modes de croissance selon l'affinité chimique du matériau évaporé avec le substrat et la mobilité des ad-atomes. La Figure 12 illustre le cas d'une faible affinité chimique avec le substrat favorisant une croissance en îlots et d'une température assez élevée permettant la diffusion de surface des ad-atomes. Les atomes se regroupent en îlots qui constituent les prémices du changement de phase : la nucléation (b). S'ensuit la croissance des îlots (c, d) et leur coalescence (e) qui forme un film continu.

Ces étapes de transport et de condensation conditionnent la croissance des couches. La mobilité des atomes en surface, l'affinité chimique des ad-atomes avec le substrat et la composition chimique de l'environnement de dépôt sont majoritairement évoquées comme causes de la microstructure finale des revêtements. De nombreux paramètres influençant les propriétés de dépôt sont recensés par Ritter [46]. Leurs liens avec les propriétés des couches sont résumés dans le Tableau 5.

Tableau 5 - Dépendance des propriétés des revêtements optiques avec les paramètres de dépôt (évaporation), d'après [46].

Propriété du revêtement	Matériau du substrat	Nettoyage du substrat	Matériau source	Vitesse de dépôt	Pression	Angle de dépôt	Température de substrat
Indice de réfraction			•	••	••	••	••
Transmission			•	(•)	(•)		(•)
Diffusion	••	•	(•)	(•)	••	•	••
Epaisseur		•		•	•	•	••
Contraintes	••	(•)	••	•	•	•	•
Adhérence	•	••		•	•	•	•
Dureté	•	•		•	••	•	••
Stabilité	•			•	•	•	••
Insolubilité	(•)	•	•	•	••	•	••
Endommagement laser	(•)	•	•	•			•
Défauts	••	•	•	•	(•)		•

•• – Dépendance forte,
 • – Dépendance établie,
 (•) – Dépendance possible.

Au-delà des propriétés du substrat et de sa préparation, toutes les propriétés en lien avec les mécanismes de nucléation sont susceptibles de modifier le dépôt final. Parmi les différents paramètres physiques, il est donc primordial de contrôler :

- la température du substrat,
- le flux de gaz/la pression du bâti (en évaporation réactive),
- la vitesse de dépôt.

Influence de la température du substrat

L'influence des paramètres de dépôt sur les propriétés des revêtements est évaluée à l'aide de diagrammes de zones de structure. Le diagramme de Movchan et Demchishin décrit la microstructure des revêtements selon la température du substrat [47]. Il est présenté en Figure 13.

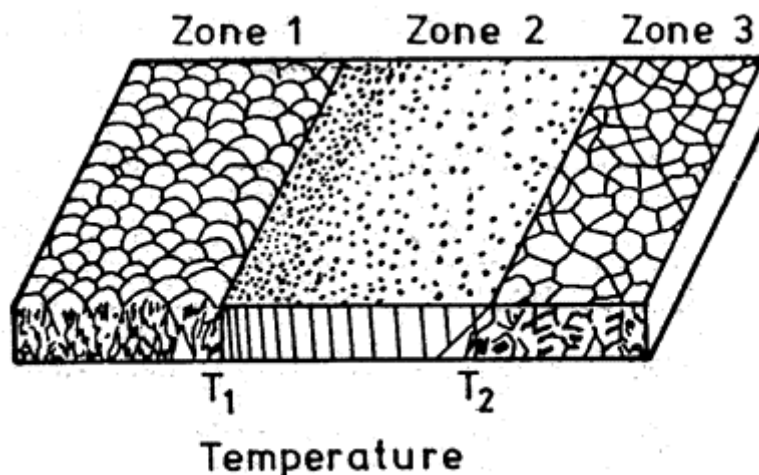


Figure 13 – Diagramme de structure en fonction de la température du substrat [47] avec $T_1=0,3T_f$ et $T_2=0,5T_f$ où T_f est la température de fusion du matériau.

Ce diagramme résulte de l'observation de revêtements de 10 µm à 2 mm, plus épais que les couches optiques étudiées. Il donne tout de même des indications sur l'influence de la température du substrat sur la microstructure des couches. Il illustre trois zones découpées selon la microstructure des revêtements principalement induite par l'augmentation de la mobilité des ad-atomes avec la température. La zone 1 est définie par des températures inférieures à T_1 . Les atomes se fixent à l'impact sur la surface du substrat ou de la couche. La microstructure dépend alors des paramètres géométriques de dépôt qui modulent les phénomènes d'ombrage (angle du substrat, masquages et mouvements). Les revêtements obtenus présentent des colonnes coniques, surmontées de dômes. Les espaces inter-colonnaires mesurent quelques nanomètres de largeur. La zone 2 est définie par des températures comprises entre T_1 et T_2 . La diffusion en surface des ad-atomes limite les effets d'ombrage. La croissance est colonnaire et les espaces inter-colonnaires sont resserrés. En zone 3, la diffusion de volume et la recristallisation ne sont plus négligeables. La couche est constituée de grains équiaxes qui augmentent de façon significative la diffusion en optique. Dans le cas de dépôts d'oxydes pour les applications optiques, la microstructure visée est généralement celle de la zone 2, présentant une microstructure dense, sans grains qui diffusent le faisceau. Les revêtements sont ainsi moins sensibles à l'environnement et l'absorption optique est limitée.

La température du substrat doit aussi être maîtrisée pour limiter les contraintes mécaniques, et particulièrement pour les dépôts multicouches [48]. Le substrat impose à l'ensemble de la structure ses dimensions d'équilibre, ce qui contrarie la libre déformation de la couche. Lors de la remise à température ambiante, la différence de coefficient de dilatation thermique entre le substrat et la couche induit des contraintes dans le revêtement. Quand la température de dépôt est trop élevée, les contraintes mécaniques peuvent entraîner des fissures ou des décollements.

Les dépôts e-beam à $T < T_1$ sont donc adaptés pour la fabrication des miroirs de transport qui ont des substrats plus épais que les polariseurs et les miroirs déformables. Les revêtements sont sensibles à l'humidité mais cela ne perturbe pas suffisamment le spectre et les contraintes mécaniques du composant, utilisé en air ambiant. En revanche, le substrat des polariseurs et des miroirs déformables est plus fin, les spécifications sont strictes et ces composants sont utilisés en air sec, ce qui implique que les variations d'humidité peuvent endommager les composants. Il est donc nécessaire d'utiliser d'autres moyens que l'augmentation de température pour limiter leur sensibilité à l'humidité (ces moyens seront expliqués lors de la présentation du procédé PIAD en partie I.1.2.2).

Influence de la pression d'oxygène

L'évaporation de la silice par faisceau d'électrons est décrite par la réaction dissociative suivante [24] :



Les dépôts d'oxydes par évaporation sans apport d'oxygène conduisent à une sous-stœchiométrie de l'oxygène. L'apport d'oxygène dans l'enceinte permet de compenser les liaisons pendantes du silicium lors de la condensation.

Cependant, la pression d'oxygène dans l'enceinte influe aussi sur l'énergie des atomes incidents. La relation entre la pression d'oxygène et la densité d'une couche de silice évaporée est présentée en Figure 14.

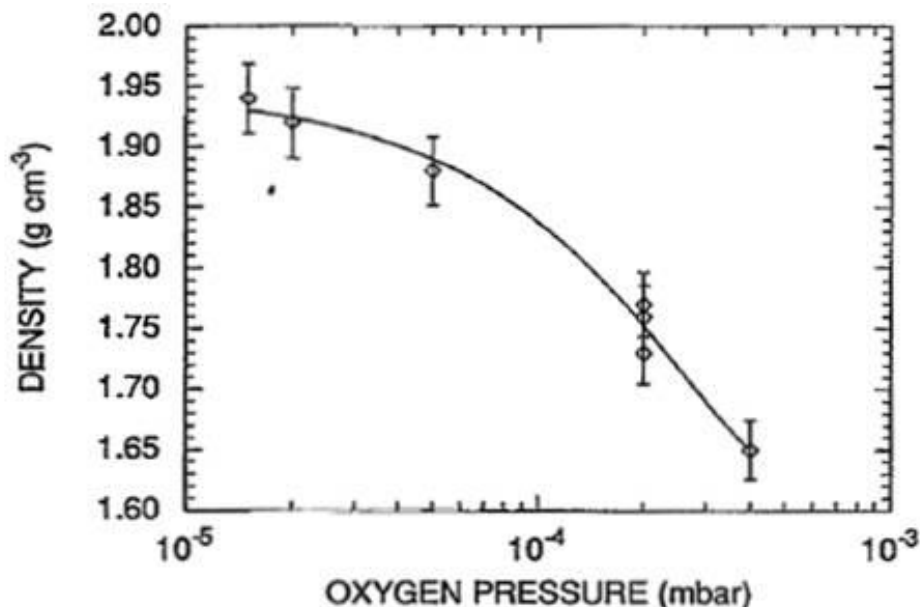


Figure 14 – Densité de revêtements SiO₂ en fonction de la pression d'oxygène dans l'enceinte [48].

La densité du revêtement diminue avec l'augmentation de la pression d'oxygène. L'énergie cinétique des espèces évaporées diminue quand le nombre de collisions avec des atomes en phase gazeuse augmente. Diminuer l'énergie des particules réduit la mobilité de surface des espèces. La pression d'oxygène doit donc être assez importante pour équilibrer la stœchiométrie du dépôt et assez faible pour limiter la perte d'énergie des particules. La pression utilisée est généralement comprise entre 10⁻⁴ et 10⁻⁵ mbar.

Des essais de tenue au flux laser, combinés aux observations au microscope électronique ont permis de dégager qu'un dépôt de HfO₂ par évaporation réactive à partir d'hafnium métallique permet de réduire la quantité de particules métalliques et de nodules par rapport à l'évaporation à partir de HfO₂ [37, 49]. Les nodules sont des défauts qui croissent à partir de particules et d'inhomogénéités de la couche [44, 50]. La réduction de ces défauts améliore la tenue au flux laser.

Influence de la vitesse de dépôt

La vitesse de dépôt est contrôlée avec l'intensité du canon à électrons. Elle fixe l'intervalle de temps durant lequel les particules diffusent sur la surface avant que celles-ci soient enterrées par les couches suivantes. Une diminution de la vitesse de dépôt octroie plus de temps aux ad-atomes pour diffuser en surface. Au premier ordre, l'impact d'une diminution de la vitesse de dépôt s'apparente donc à celui d'une augmentation de la température [48].

En pratique, pour les applications optiques, les dépôts utilisent l'évaporation réactive. La vitesse d'évaporation est faible pour déposer des oxydes stœchiométriques, et limiter l'absorption optique [37]. Généralement, la vitesse de dépôt est inférieure à 1 nm.s⁻¹. À ces valeurs, une variation de cette vitesse affecte peu les propriétés optiques et mécaniques des couches [37].

Exemples de couches de SiO₂ et de HfO₂ fabriquées par évaporation

Des images obtenues au Microscope Electronique à Balayage (MEB) sont illustrées en Figure 15.

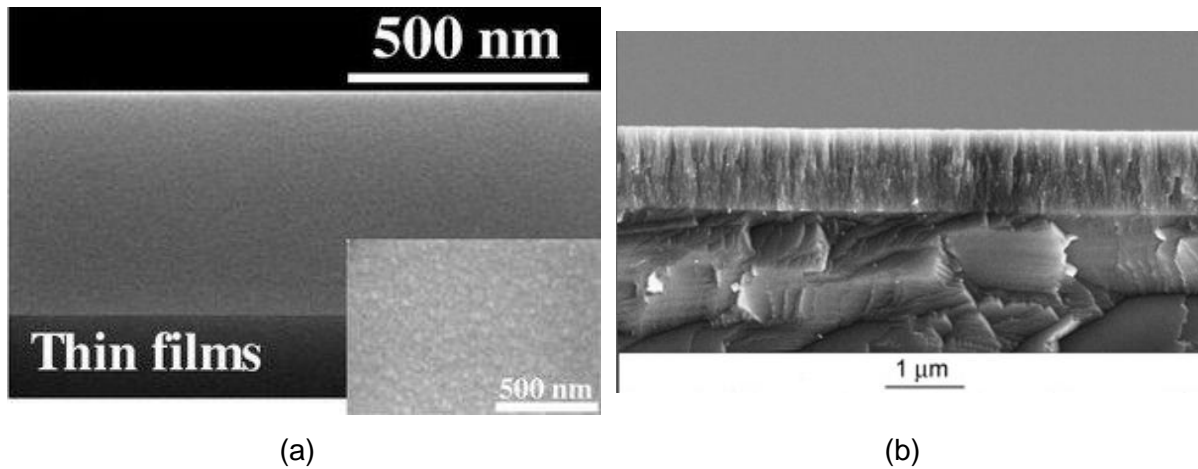


Figure 15 – Observation au MEB d'une couche de SiO_2 (coupe transverse et surface) (a) [51] et d'une couche de HfO_2 fabriquée par e-beam (coupe transverse) (b) [52].

Dans le cas des couches de SiO_2 , la microstructure est compacte, granulaire et vitreuse Figure 15 (a). Cette microstructure de la silice découlerait de sa plus faible température de fusion par rapport aux autres oxydes [44]. La microstructure des dépôts de HfO_2 est colonnaire (Figure 15 (b)), ce qui coïncide avec la zone 1 du diagramme de Movchan et Demchishin donné en Figure 13. La couche de HfO_2 présente des espaces inter-colonnaires caractéristiques des revêtements fabriqués par évaporation.

D'autres caractérisations montrent que les couches de SiO_2 e-beam sont généralement amorphes [44]. Les couches de HfO_2 présentent des cristaux incorporés dans une structure amorphe [53]. Le HfO_2 est amorphe quand la température du substrat est en dessous de 100°C et des cristaux monocliniques apparaissent au-dessus de 250°C [54].

La microstructure et la structure cristalline des couches conditionnent les propriétés optiques. Les propriétés des revêtements sont très variables selon les procédés de dépôt. Pour étayer cette variabilité, Smith et Baumeister précisent : « L'ingénieur qui fabrique des revêtements optiques ne peut qu'envier le concepteur optique, qui se base sur des indices de réfraction constants à 10^{-5} près d'échantillons à échantillons » [55]. En ordres de grandeur, l'indice de réfraction des couches de HfO_2 varie généralement entre 1,87 et 1,97 à $\lambda=1053$ nm selon la température du dépôt [54]. Celui des couches de SiO_2 varie entre 1,44 et 1,46 [48]. Le coefficient d'extinction, caractéristique de l'absorption optique des couches, est compris entre 10^{-4} et 10^{-3} [56]. La densité varie généralement entre 95-99% pour les dépôts sous ultra-vide avec chauffage du substrat et de 80-95% pour les dépôts par évaporation réactive ou réalisés à température ambiante [56, 57].

En conclusion, l'évaporation e-beam est considérée comme la méthode standard de dépôt de couches minces optiques pour les composants des installations lasers de puissance. Cependant, ces dépôts sont sensibles à l'environnement d'utilisation. La mobilité des ad-atomes peut être augmentée par un chauffage du substrat qui doit cependant être limité dans le cas des applications optiques du fait des contraintes mécaniques et des spécifications des composants. Une autre solution pour densifier et maîtriser les contraintes mécaniques des couches est d'apporter de l'énergie aux particules par bombardement ionique.

I.1.2.2. L'évaporation assistée par source plasma : PIAD

Les interactions ions-matière peuvent être utilisées pour fabriquer des films denses et contrôler les contraintes mécaniques des revêtements. Quand un plasma ou à un faisceau d'ions sont utilisés, les matériaux sont soumis aux différentes interactions illustrées en Figure 16.

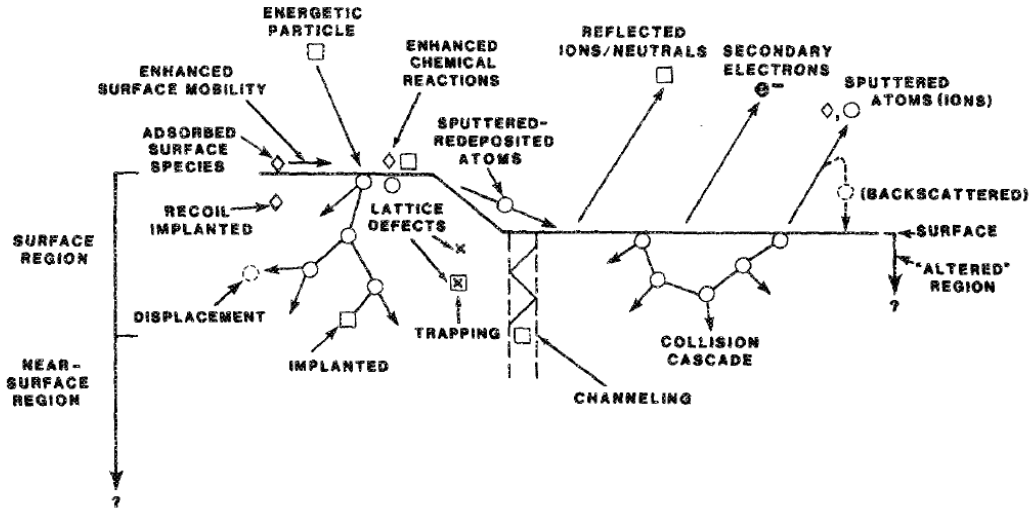


Figure 16 - Interactions ions-matière [45].

Selon leur énergie, les ions incidents peuvent être réfléchis, collés, adsorbés, diffusés ou implantés. Le transfert de leur énergie induit des réactions chimiques en surface, l'éjection de matière, la densification de la couche par exemple. Ces mécanismes sont gouvernés par les transferts de quantité de mouvement. L'impact de l'énergie cinétique sur la probabilité de collage des ions est illustré en Figure 17.

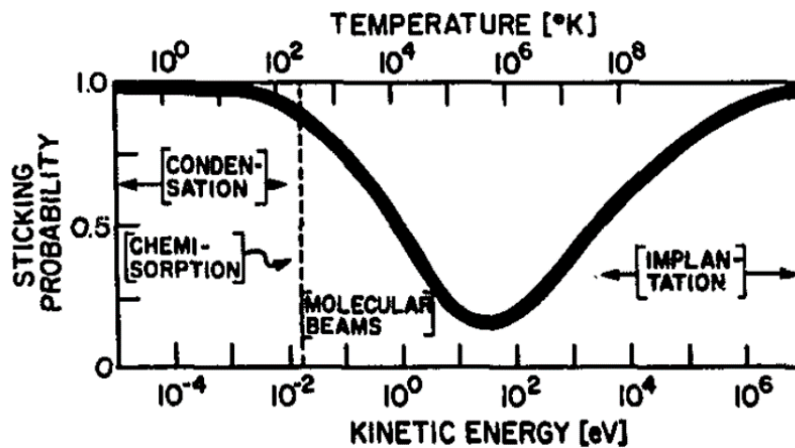


Figure 17 – Probabilité de collage des ions dans la couche en fonction de leur énergie [45]

La probabilité de collage est définie par le ratio entre le nombre d'ions fixés et le nombre d'ions incidents. Ce graphique définit trois régimes distincts. Aux énergies cinétiques inférieures à 10^{-2} eV, les ions sont adsorbés ou chimisorbés. Entre 10^{-2} et 10^4 eV, la probabilité de collage chute. Les ions pulvérisent la surface puis sont dispersés. Au-delà de 10^4 eV, les ions s'implantent dans la matière. Il est préférable d'éviter l'implantation d'ions lors de bombardements ioniques pour ne pas contaminer les revêtements. L'énergie des ions ciblée est donc typiquement comprise entre 10^{-2} et 10^4 eV.

Les polariseurs et les miroirs déformables du LMJ sont fabriqués par le procédé *Plasma Ion Assisted Deposition* (PIAD). Le bâti utilise, en plus de la configuration classique d'évaporation e-beam, une source plasma « *Advanced Plasma Source* » (APS). Une image d'un bâti du *Laboratory for Laser Energetics* (LLE) est représentée en Figure 18.

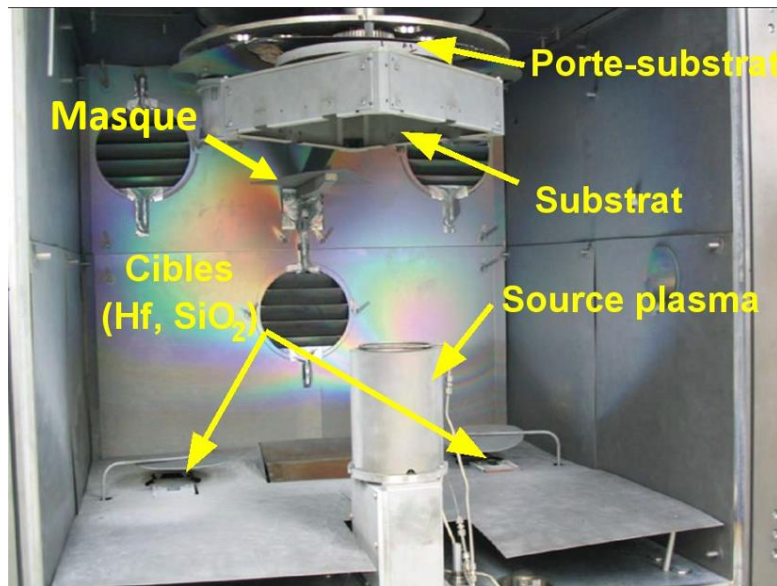


Figure 18 – Photographie d'un bâti du LLE [22]

Le substrat est placé au-dessus des creusets et de la source plasma. Il effectue une rotation planétaire au-dessus des masques fixes [43]. La disposition des sources, des masques et du substrat ainsi que les mouvements effectués permettent d'uniformiser les dépôts sur des substrats métriques. La source plasma est placée au milieu de la chambre pour homogénéiser le flux d'ions vers le substrat, ce qui déporte les creusets contenant les matériaux sources sur les bords de l'enceinte. Un schéma descriptif de la source plasma est représenté en Figure 19.

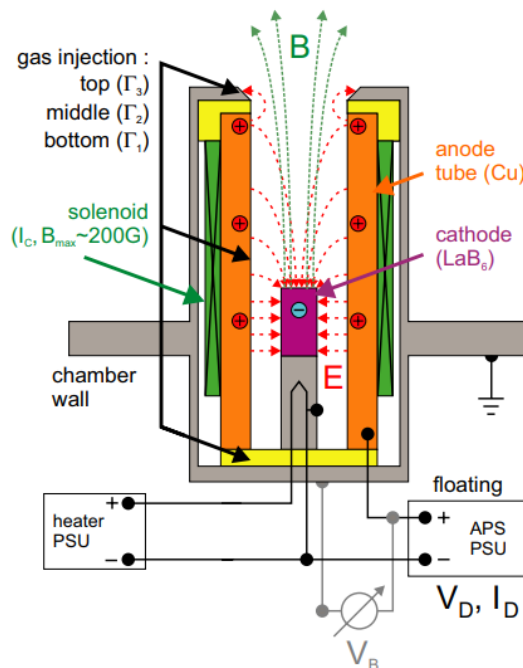


Figure 19 - Schéma de la source plasma APS [58]

Le gaz plasmagène (Ar ou Ar+O₂) est introduit via les injecteurs. La différence de potentiel appliquée entre l'anode et la cathode génère le plasma par décharge lumineuse. La cathode est en hexaborure de lanthane (LaB₆) pour émettre efficacement des électrons [59]. Ce matériau présente un point de fusion, une stabilité thermique et une résistance à l'oxydation adéquats. Le solénoïde qui entoure la source permet d'étendre le plasma vers la chambre de dépôt. La différence de potentiel V_{bias} établie entre la chambre reliée à la terre et l'anode dépend de façon complexe de la tension de décharge, de la force du champ magnétique et de la pression [58, 60].

L'intérêt majeur de la source plasma par rapport à l'IAD et à la pulvérisation est le contrôle de la distribution spatiale des ions à travers toute la chambre, ce qui en fait une technique dédiée aux optiques de grandes dimensions [22]. Le plasma introduit dans la chambre induit l'ionisation partielle des vapeurs, qui permet d'augmenter la réactivité de l'oxygène avec les métaux pour le dépôt d'oxydes stœchiométriques [59, 61]. Cependant, son utilisation nécessite une bonne maîtrise des plasmas pour assurer la répétabilité et l'uniformité des dépôts. Les électrodes sont considérées comme la principale source d'incertitude pour la reproductibilité d'un point de fonctionnement [58].

Influence de la tension de la source plasma V_{bias}

En plus des paramètres d'évaporation présentés précédemment, il est important de contrôler les différents paramètres de la source [58] et particulièrement la tension de la source plasma V_{bias} . Elle correspond à l'énergie des ions rapides bombardant le substrat, il faut donc ajuster pour ne pas implanter des espèces dans le revêtement. La majorité des ions ont une énergie comprise entre 50 et 150 eV pour une pression de $P=10^{-5}$ mbar [58].

Pour évaluer l'effet de ce bombardement, une première approche consiste à déterminer la densité des couches par évaluation de l'indice de réfraction. La Figure 20 montre la relation entre la densité et l'indice de réfraction de monocouches de HfO₂ pour plusieurs procédés par évaporation.

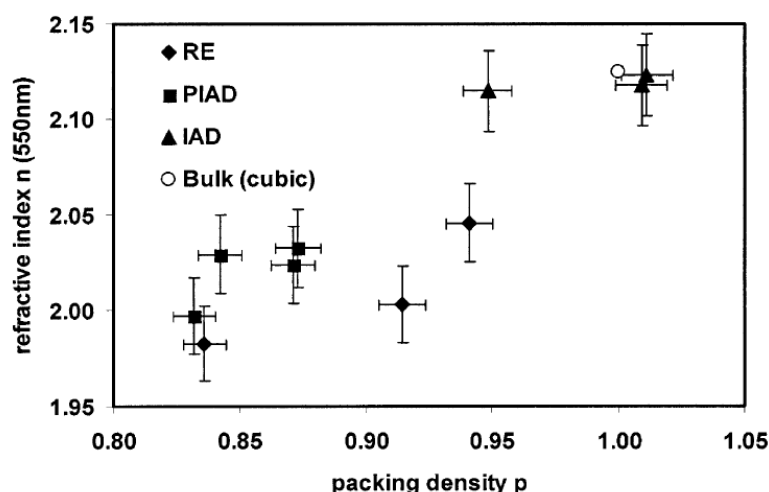


Figure 20 – Indice de réfraction de monocouches de HfO₂ en fonction de la densité des dépôts pour différentes techniques : *Reactive Evaporation* (RE), *Ion Assisted Deposition* (IAD) et PIAD [56].

La dépendance de l'indice de réfraction avec la densité est affine. Cette relation offre un moyen rapide d'évaluer la densité des revêtements. Le graphique obtenu montre que l'indice, et donc la densité des couches, augmente avec l'utilisation de bombardement ionique et de façon plus importante par IAD. Néanmoins, le procédé par PIAD reste plus adapté pour densifier le

revêtement de façon homogène pour les lasers de puissance et avec la configuration du bâti du LLE [22].

L'indice de réfraction et le coefficient d'extinction de revêtements HfO_2 obtenus pour différents potentiels V_{bias} sont illustrés en Figure 21.

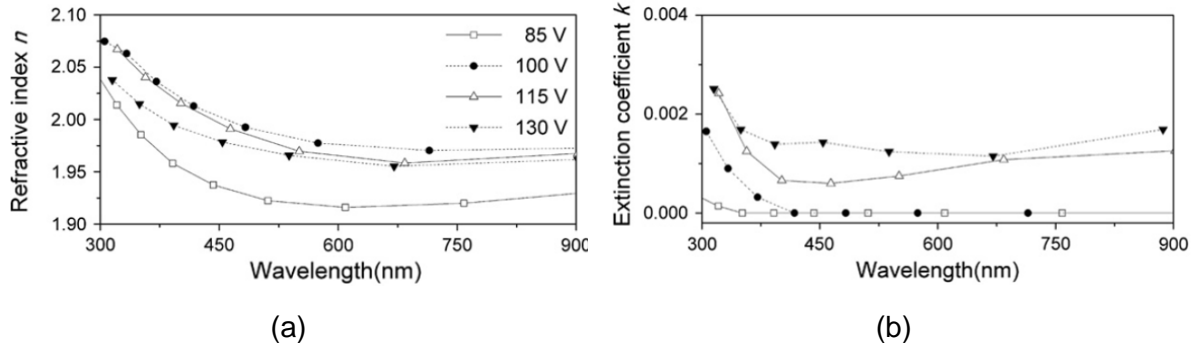


Figure 21 – Indice de réfraction (a) et coefficient d'extinction (b) selon V_{bias} pour différentes couches de HfO_2 PIAD [62]

Le graphique en Figure 21 (a) montre que l'indice de réfraction varie entre 1,95 et 2,05 dans le VIS-NIR selon V_b [62]. Dans le cas de SiO_2 , l'indice de réfraction augmente aussi avec l'énergie des ions. La plage d'indice de réfraction est alors 1,47-1,48, ce qui est encore supérieur aux indices obtenus par évaporation e-beam [63].

L'indice de réfraction augmente avec V_{bias} jusqu'à atteindre un maximum à $V_{\text{bias}}=100$ V. En augmentant davantage V_{bias} , l'indice de réfraction chute. Le coefficient d'extinction augmente aussi avec V_{bias} et atteint 2×10^{-3} à 130 V. Ces résultats sont interprétés par la densification des couches quand V_{bias} augmente [62]. En dépassant $V_{\text{bias}}=100$ V, la proportion de nodules devient plus importante, ce qui augmente aussi l'absorption optique. La densification par l'augmentation de V_b est donc limitée au risque de diminuer la tenue au flux laser des revêtements.

La tension V_{bias} influe aussi les contraintes mécaniques des couches. Cette dépendance est illustrée en Figure 22.

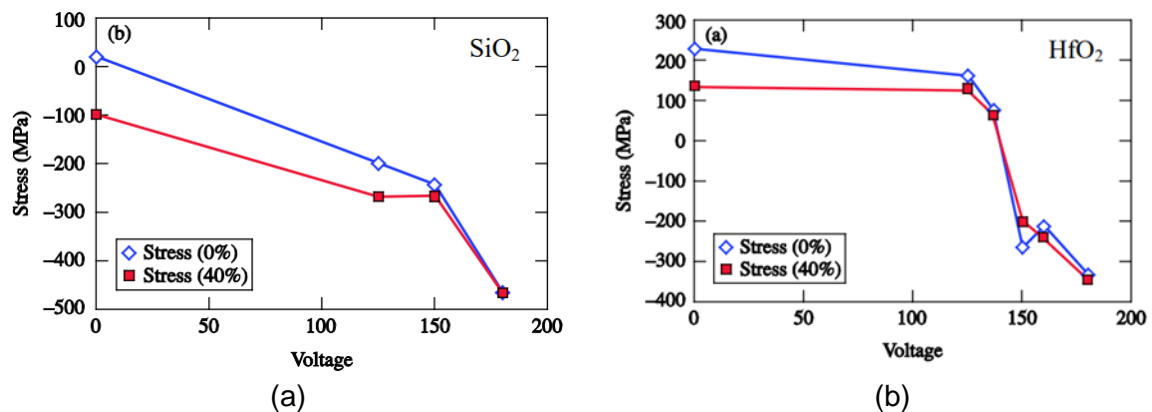


Figure 22 – Contraintes mécaniques des monocouches de SiO_2 (a) et de HfO_2 (b) PIAD en fonction de V_b et de l'humidité relative des conditions de mesures (HR=0% est représentée par la courbe rouge et HR=40% par la courbe bleue) [64].

L'effet d'un bombardement ionique est identique dans le cas de couches de SiO_2 et de HfO_2 . Plus l'énergie des ions est élevée, plus les contraintes mécaniques sont compressives. Il est

possible d'ajuster V_b pour modifier les contraintes dans les dépôts. Une tension de 145 V pour les dépôts de HfO_2 permet par exemple de limiter les contraintes mécaniques résiduelles (intersection de la courbure avec un état de contrainte à 0 MPa). Ces figures montrent aussi que l'amplitude de la variation de contraintes des couches entre un environnement sec, à $\text{HR}=0\%$, et un environnement humide, à $\text{HR}=40\%$, diminue quand la tension V_b augmente. Ces résultats sont interprétés par les auteurs comme une densification des couches qui rend moins sensibles, voire insensibles, les revêtements à l'environnement [64].

Exemple de couches de SiO_2 et de HfO_2 fabriquées par PIAD

Les microstructures des couches de HfO_2 et de SiO_2 fabriquées par PIAD sont illustrées par les observations MEB en Figure 23.

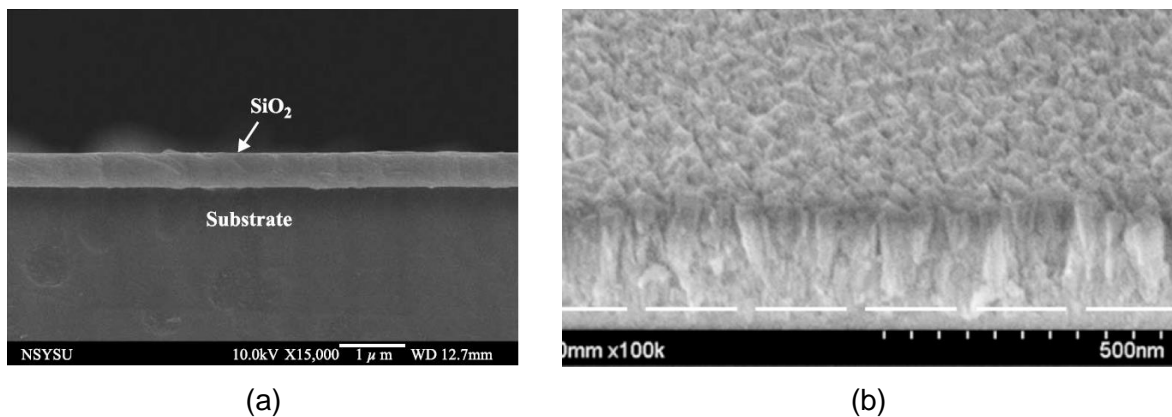


Figure 23 - Observation au MEB d'une couche de SiO_2 (a) [63] et d'une couche de HfO_2 (b) [65] fabriquées par PIAD.

Ces microstructures sont similaires à celles des couches e-beam (Figure 15). La silice est compacte alors que la couche de HfO_2 est colonnaire. La couche de HfO_2 PIAD présente néanmoins une transition compacte de faible épaisseur entre le substrat et zone colonnaire. Les têtes de colonnes du HfO_2 suggèrent une probable rugosité des couches de HfO_2 (Figure 23 (b)).

La densification des couches par bombardement ionique est interprétée dans les articles par une réduction de la porosité. Celle-ci peut être directement observée par des caractérisations aux microscopes électroniques [53, 66]. La porosité d'une couche de HfO_2 fabriquée par PIAD est par exemple caractérisée au MET en Figure 24.

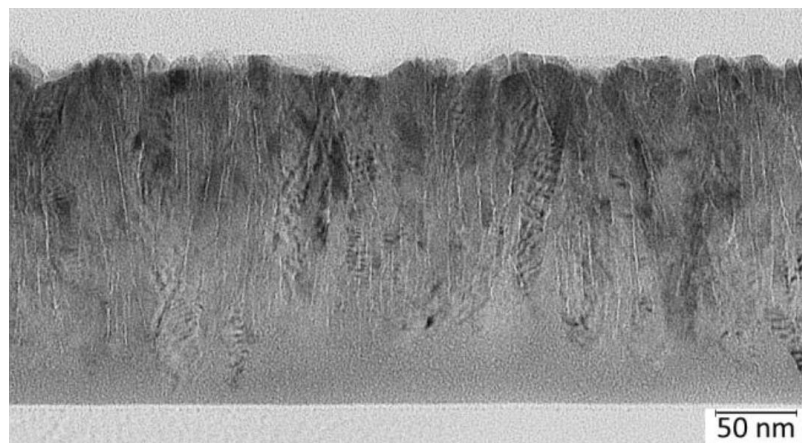


Figure 24 - Observation au MET de la porosité d'une couche de HfO_2 fabriquée par PIAD [66].

Les pores apparaissent ici en clair, fins et allongés dans l'épaisseur de la couche aux joints de grains. Les auteurs suggèrent une corrélation entre la porosité de revêtements observés au MET et les décalages de spectre obtenus au spectrophotomètre avec une mise sous vide et une hausse de température à 100°C. L'effet de la porosité sur les contraintes mécaniques a été étudié par les mêmes auteurs pour différentes techniques de dépôts [67]. Les échantillons poreux présentent un indice de réfraction, un décalage spectral et des contraintes mécaniques en tension par rapport aux revêtements ne présentant pas ou peu de porosité, qui sont moins sensibles aux variations d'humidité et présentent des contraintes en compression. Les auteurs précédemment mentionnés suggèrent une corrélation de la densité des couches ou de la porosité avec les instabilités induites par l'environnement par sorption d'eau [22, 56] ou sur le long terme [56]. Ces interprétations mènent à considérer la porosité, et plus généralement la microstructure des couches, pour comprendre l'origine des décalages spectraux à court et à long terme.

Bilan sur la fabrication de revêtements

Dans le contexte des lasers de puissance, la dimension métrique des composants et les spécifications optiques requièrent des technologies de dépôt et des matériaux spécifiques. L'évaporation par faisceau d'électrons avec ou sans assistance plasma aboutit à des dépôts à haut indice (HfO_2) et à bas indice (SiO_2) ayant une bonne tenue au flux laser dans le régime d'impulsion nanoseconde.

Le détail des paramètres de dépôt est confidentiel. Les procédés e-beam et PIAD ont donc été présentés de façon générale. La mobilité de surface des atomes se condensant sur le substrat est le principal paramètre qui détermine la structure cristalline et la microstructure des couches. Il est alors nécessaire de contrôler la température, la vitesse de dépôt et la pression d'oxygène (notamment en évaporation réactive). La densification par recuit thermique n'est pas envisageable sur les composants multicouches évaporés car les contraintes mécaniques seraient trop importantes et entraîneraient la destruction du revêtement. L'assistance plasma a alors été envisagée comme alternative au chauffage du substrat pour fabriquer des polariseurs et des miroirs déformables.

Les paramètres des procédés de fabrication sont figés pour pouvoir répondre aux différentes spécifications. La compréhension du phénomène de vieillissement permettra d'identifier des solutions compatibles avec les procédés déjà mis en œuvre. Des premières corrélations entre des mesures de porosité, de densité, de caractérisations optiques et mécaniques ont été relevées dans la littérature. Elles mènent à caractériser la microstructure des revêtements pour comprendre l'origine des instabilités induites par l'environnement à court et à long terme.

I.2. Vieillissement des composants optiques

Le **vieillissement** est défini par l'effet de l'ensemble des mécanismes physico-chimiques à l'origine d'instabilités des performances optiques des revêtements à l'échelle de l'année. C'est un enjeu à prendre en compte dès la fabrication des revêtements puisque son action peut rendre les composants hors spécifications, comme exposé dans la troisième partie du contexte.

Cette partie présentera le vieillissement de couches minces fabriquées par e-beam et PIAD au travers de la littérature. La compréhension du vieillissement et de ses mécanismes nécessite de présenter les diverses propriétés observées et comment le vieillissement les influence. Les conclusions majeures retenues dans les différents articles permettront de

donner des premiers éléments d'interprétations du vieillissement et de définir une démarche pour ce travail de thèse.

I.2.1. Suivis pré-vieillessement

La variation des propriétés des revêtements au cours du dépôt (variation intrinsèque) et après dépôt (variation extrinsèque) est un sujet important pour maîtriser la fabrication de couches minces. Après dépôt, un état dit « initial » des revêtements sert de référence pour le suivi du vieillissement dans le temps. Cette référence dépend des procédés utilisés et de leur paramétrage. L'exemple de l'évolution des contraintes mécaniques sera utilisé pour aborder l'évolution des propriétés des couches au cours du dépôt et en sortie de bâti.

Les contraintes mécaniques d'un revêtement sur un substrat s'expliquent par la mécanique de la flexion biaxiale et isotropique d'une plaque [68]. Les forces développées par les contraintes sont illustrées en Figure 25.



(a) Contraintes mécaniques en tension (b) Contraintes mécaniques en compression

Figure 25 – Moments et forces développés dans un composant pour des contraintes en tension (a) et en compression (b). σ_f correspond aux contraintes mécaniques par unité de longueur dans la couche, t_f à l'épaisseur de la couche, t_s à l'épaisseur du substrat [68].

Les revêtements sont soit en tension (Figure 25 (a)), soit en compression (Figure 25 (b)). Les forces courbent le substrat. Par excès de contraintes, les revêtements sont aussi exposés à des dégradations d'origine mécanique. Plusieurs de ces dommages sont illustrés en Figure 26.

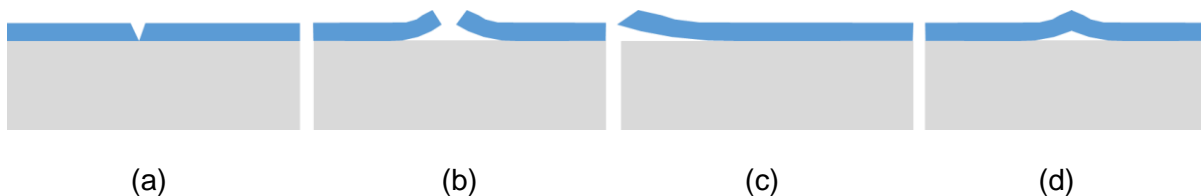


Figure 26 – Dommages mécaniques des revêtements sous l'effet des contraintes : fissure (a), fracture et délamination (b), délamination (c) et flambage (d) [48].

L'endommagement mécanique des revêtements rend les composants obsolètes. La variation de courbure induit aussi une modification du front d'onde du faisceau qui doit être limitée.

Le suivi des contraintes mécaniques peut être effectué en mesurant la courbure du composant. La relation de Stoney [69] (Equation 4) lie les contraintes mécaniques à la courbure du composant et s'applique dans le cas des couches minces, moyennant les hypothèses décrites par Chen *et al* [70].

$$\sigma = \frac{4E_s t_s^2 \delta}{3(1-\nu)D^2 t_f} \quad \text{Equation 4}$$

Avec σ les contraintes dans le revêtement, E_s le module d'Young du substrat, ν le coefficient de Poisson du substrat, δ la flèche du composant optique, D le diamètre du substrat et t_s et t_f l'épaisseur du substrat et du revêtement.

Il existe divers moyens de caractériser la courbure des composants tels que la déflectométrie, l'interférométrie ou encore la profilométrie. Pour suivre leur évolution lors du dépôt, des techniques de suivi in-situ doivent être mises en place. Les graphiques de la Figure 27 illustrent des exemples de suivis lors du dépôt et après la remise à l'air ambiant du bâti.

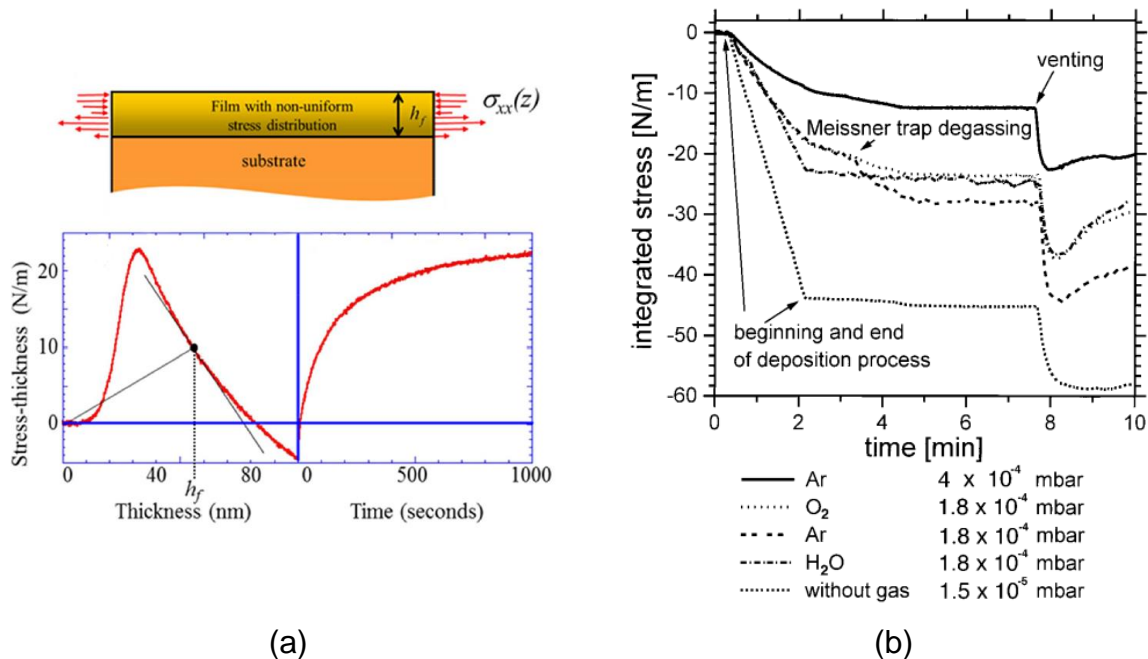


Figure 27 – Suivi pendant le dépôt de l'évolution des contraintes mécaniques d'un revêtement d'argent fabriqué par évaporation (gauche) et après remise en air ambiant (droite) (a) [71]. Suivi in situ des variations de contraintes mécaniques de couches de SiO₂ fabriquées par évaporation avec différentes compositions atmosphériques (b) [72].

Les différentes étapes de formation du dépôt mentionnées en Figure 12 ont un impact direct sur l'état de contrainte du film lors de sa fabrication. Le schéma Figure 27 (a) montre l'évolution du produit contrainte-épaisseur en fonction du temps. Les flèches représentent le signe des contraintes cumulées qui sont dans un premier temps en tension puis compressives. La pente nulle initiale caractérise la phase de nucléation qui n'impacte pas la mécanique de l'échantillon. Ensuite, les contraintes en tension augmentent, ce qui est interprété par la phase de coalescence des îlots et atteint un maximum au seuil de percolation. S'ensuit une évolution des contraintes avec l'épaisseur qui peuvent être en tension ou compression selon les matériaux. Les causes principales de génération de contraintes sont la formation des joints de grains, la diffusion d'atomes dans ou en dehors de ces joints de grains et la taille des grains. Il y a donc une dépendance directe avec la température de substrat et la vitesse de dépôt. Les modalités d'évolution des contraintes sont catégorisées par Abermann en deux types [73]. Les évolutions de type I considèrent des revêtements avec des contraintes mécaniques en tension et qui restent en tension lors du dépôt. Les évolutions de type 2 présentent des contraintes mécaniques en tension qui deviennent compressives lors du dépôt et se relâchent après dépôt. Cette différence est notamment expliquée par de faibles points de fusion et une forte mobilité des ad-atomes pour les évolutions de type I et inversement pour les revêtements de type II.

La Figure 27 (b) illustre un autre suivi in-situ des contraintes dans le cas d'une couche de SiO₂ évaporée. L'évolution des contraintes est cette fois-ci compressive. Lors de la remise à pression atmosphérique, une variation additionnelle compressive des contraintes a aussi lieu. Ce phénomène est souvent attribué à la sorption d'eau dans les pores du revêtement [74]. Les molécules d'eau sont polaires et les forces résultant des interactions entre dipôles s'appliquent sur les parois des pores. Les contraintes observées sont finalement compressives. Pour les revêtements denses ou encapsulés par une couche dense, la phase d'absorption d'eau n'existe pas, signifiant que la couche d'encapsulation constitue une barrière à l'humidité [75]. Au bout de quelques minutes, la tendance s'inverse et les contraintes deviennent moins compressives. Cette dernière variation est interprétée comme une relaxation de la structure de silice par hydrolyse des ponts siloxanes Si-O-Si [76, 77].

De plus, en sortie de bâti, les composants refroidissent et sont soumis à des contraintes mécaniques d'origine thermique. Pour évaluer la contribution de la température sur les contraintes mécaniques de couches d'oxydes, Thielsch *et al* [78] effectuent des cycles en thermiques entre 20 et 200 °C. La variation de contraintes mécaniques de revêtements fabriqués par e-beam, PIAD et pulvérisation magnétron en fonction de la température est représentée en Figure 28.

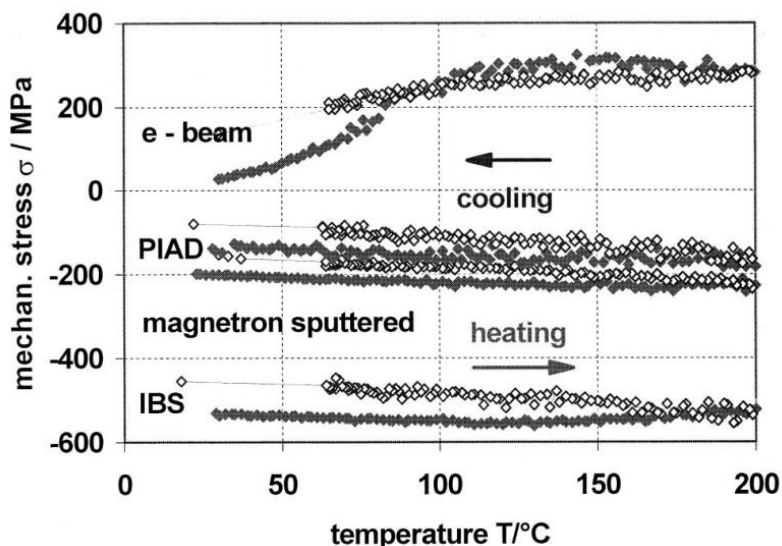


Figure 28 – Contraintes mécaniques en fonction de la température de monocouches de Al₂O₃ fabriquées par e-beam, PIAD et pulvérisation assistée par faisceau d'ions (*Ion Beam Sputtering*, IBS) sur substrat de silicium [78]. L'augmentation de la température est représentée par des losanges pleins (♦) et la diminution de température par des losanges vides (◇). Les auteurs précisent que le comportement des monocouches de HfO₂ et de SiO₂ sont similaires.

Les contraintes mécaniques des dépôts fabriqués par PIAD et par IBS varient linéairement avec la température. Les contraintes induites par une différence de dilatation thermique entre la couche et le substrat s'écrit selon l'Equation 5 [78].

$$\sigma_{therm} = \left(\frac{E}{1-\nu_s} \right) (\alpha_{sub} - \alpha_{cou})(T - T_{ini}) \quad \text{Equation 5}$$

Avec E et ν le module d'Young et le coefficient de Poisson de la couche, α_{sub} et α_{cou} les coefficients de dilatation thermique du substrat et de la couche et T-T_{ini} la variation de température. Cette loi linéaire élastique est vérifiée dans le cas des dépôts PIAD et IBS, plus

denses. L'hystérèse mise en évidence par une pente différente serait induite par la relaxation de la couche avec l'augmentation de la température.

Dans le cas des dépôts e-beam, l'évolution des contraintes est non-linéaire lors du chauffage et du refroidissement de la couche. Cette différence est interprétée par les auteurs par une composante additionnelle de désorption et de sorption dans les joints de grains.

En conclusion, le suivi in-situ et en sorti de bâti des contraintes mécaniques des revêtements met en évidence plusieurs schémas d'évolution qui dépendent des matériaux, des paramètres de dépôt et du substrat utilisé. L'évolution des contraintes mécaniques après dépôt pourrait donc être induite par :

- la porosité/densité des revêtements qui augmente la sensibilité des couches à l'humidité,
- la différence de coefficient de dilatation thermique entre le revêtement et le substrat,
- une relaxation de nature chimique par hydrolyse.

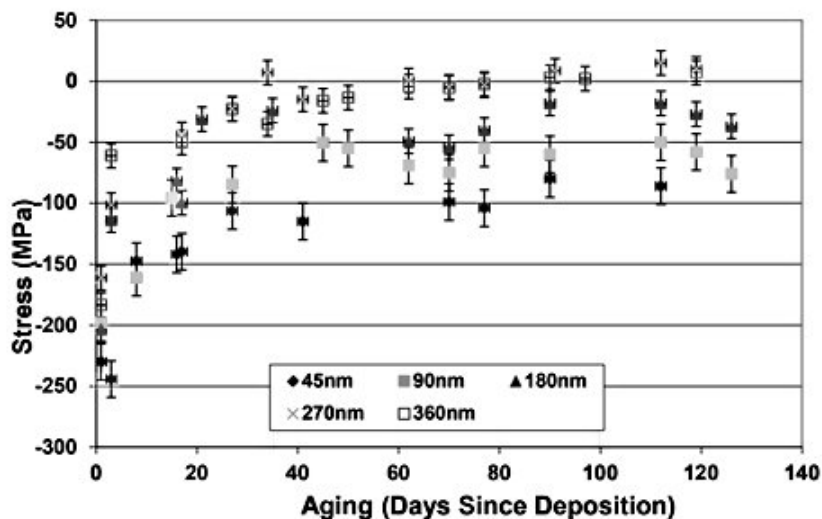
Des suivis à plus long terme sont nécessaires pour statuer sur l'origine du vieillissement.

I.2.2. Suivi du vieillissement

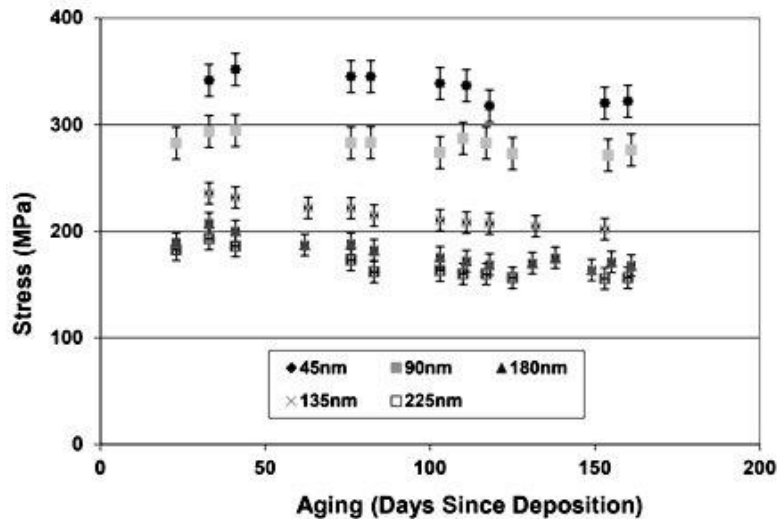
La caractérisation du vieillissement consiste à mesurer régulièrement une propriété optique ou mécanique pour évaluer la déviation des propriétés dans le temps. Cette partie présentera différents suivis du vieillissement pour des revêtements constitués de HfO_2 et de SiO_2 e-beam et PIAD (ou, à défaut, des données sur l'IAD).

I.2.2.1. Caractérisation par les contraintes mécaniques

La caractérisation du vieillissement par les contraintes mécaniques est plus courante dans la littérature en raison des problèmes majeurs engendrés (Figure 26). Des évolutions des contraintes mécaniques de monocouches SiO_2 et HfO_2 e-beam de différentes épaisseurs sont illustrées en Figure 29.



(a) e-beam SiO_2



(b) e-beam HfO₂

Figure 29 – Contraintes mécaniques de monocouches de différentes épaisseurs de SiO₂ (a) et de HfO₂ (b) e-beam en fonction du temps après dépôt. [64].

Dans le cas des monocouches de SiO₂ et comme vu précédemment, les contraintes évoluent vers des valeurs en tension, de façon logarithmique. Cette cinétique de vieillissement avec une stabilisation sur 3 mois a été constatée par différents auteurs pour des conditions de dépôt similaires [72, 77, 79]. La modification d'épaisseur ne semble pas avoir de conséquence sur la cinétique de vieillissement. Dans le cas des couches de HfO₂, l'évolution des contraintes est négligeable. Cependant des évolutions vers des valeurs en compression ont pu être relevées [80]. L'évolution des contraintes de revêtements multicouches SiO₂/HfO₂ a été menée par Anzelotti *et al* [81]. Elle est aussi vers la tension à l'échelle de quelques mois. Cette tendance rapide ne correspond pas au vieillissement des polariseurs du LMJ qui dure plusieurs années.

Les paramètres d'assistance ionique ont aussi un impact sur le vieillissement. La figure 28 compare l'évolution des contraintes mécaniques de monocouches de SiO₂ fabriquées par évaporation e-beam avec et sans assistance ionique (IAD).

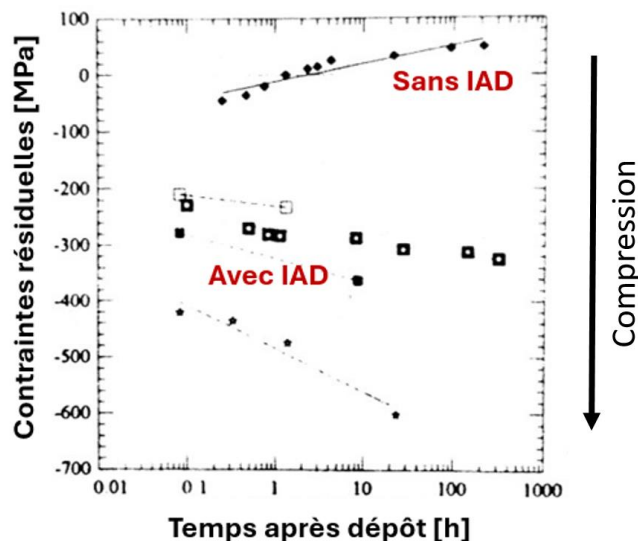


Figure 30 Contraintes mécaniques de monocouches de SiO₂ en fonction du temps après dépôt [48].

L'évolution en tension des contraintes des monocouches de SiO₂ e-beam est à nouveau montrée. La Figure 30 montre que les contraintes des couches IAD évoluent dans le sens de la compression. Les cinétiques de vieillissement observées sont bien plus lentes et comparables au vieillissement des polariseurs LMJ (1 an soit 8760 heures). Nishikawa *et al* observent les mêmes tendances de vieillissement [79]. Les effets du bombardement ionique sur la microstructure des couches sont donc à caractériser pour évaluer les propriétés susceptibles de ralentir la cinétique de vieillissement.

En conclusion, les différents suivis de contraintes mécaniques de couches fabriquées par e-beam de SiO₂ montrent une évolution en tension des contraintes et sur l'échelle de quelques mois. Les revêtements fabriqués avec assistance ionique présentent une évolution compressive des contraintes mécaniques avec une cinétique ralentie. Ces durées plus longues pour les revêtements IAD suggèrent que vieillissement serait induit par les modifications générées par l'assistance ionique. Il pourrait en être de même pour les revêtements fabriqués par procédé PIAD.

I.2.2.2. Caractérisations du vieillissement par suivi optique

Optique VIS/NIR

Le vieillissement induit aussi des problématiques de décalage des spectres en transmission et en réflexion. La Figure 31 montre le décalage spectral en fonction du temps d'un miroir e-beam.

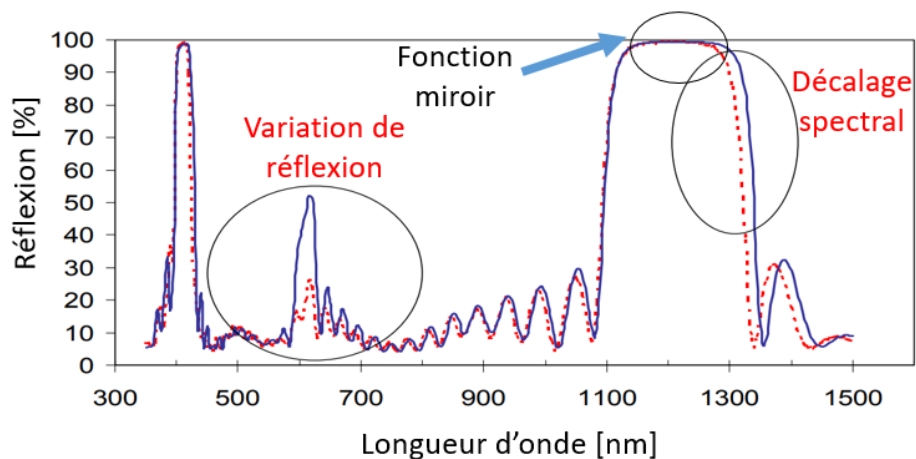


Figure 31 – Réflexion d'un miroir e-beam de 26 couches HfO₂/SiO₂ après dépôt (pointillés rouges) et trois ans plus tard (trait plein bleu) [82].

Un décalage spectral de plusieurs dizaines de nanomètres vers les grandes longueurs d'onde est observé sur trois ans. Dans le cas d'un miroir, la bande spectrale utile est suffisamment large pour préserver les spécifications. En revanche, pour des polariseurs ou des filtres types Fabry-Pérot, la bande est bien plus étroite ou se réduit à un pic. Des décalages sur plusieurs années peuvent atteindre plus de 40 nm [83], ce qui serait rédhibitoire dans le cas des polariseurs LMJ. Le décalage des spectres est constaté sur plusieurs années, en comparaison avec le suivi des contraintes mécaniques de revêtements monocouches qui stabilisent après quelques mois. Cet écart pourrait être dû à des effets plus complexes liés à l'empilement des couches qui ralentiraient le phénomène de vieillissement.

Spectroscopie IR

L'interaction d'un faisceau IR avec la structure des couches modifie les vibrations moléculaires. Les longueurs d'onde d'excitation sont relevées par des bandes d'absorption sur les spectres IR. Les bandes d'absorption caractéristiques de SiO_2 et les liaisons associées sont illustrées en Figure 32.

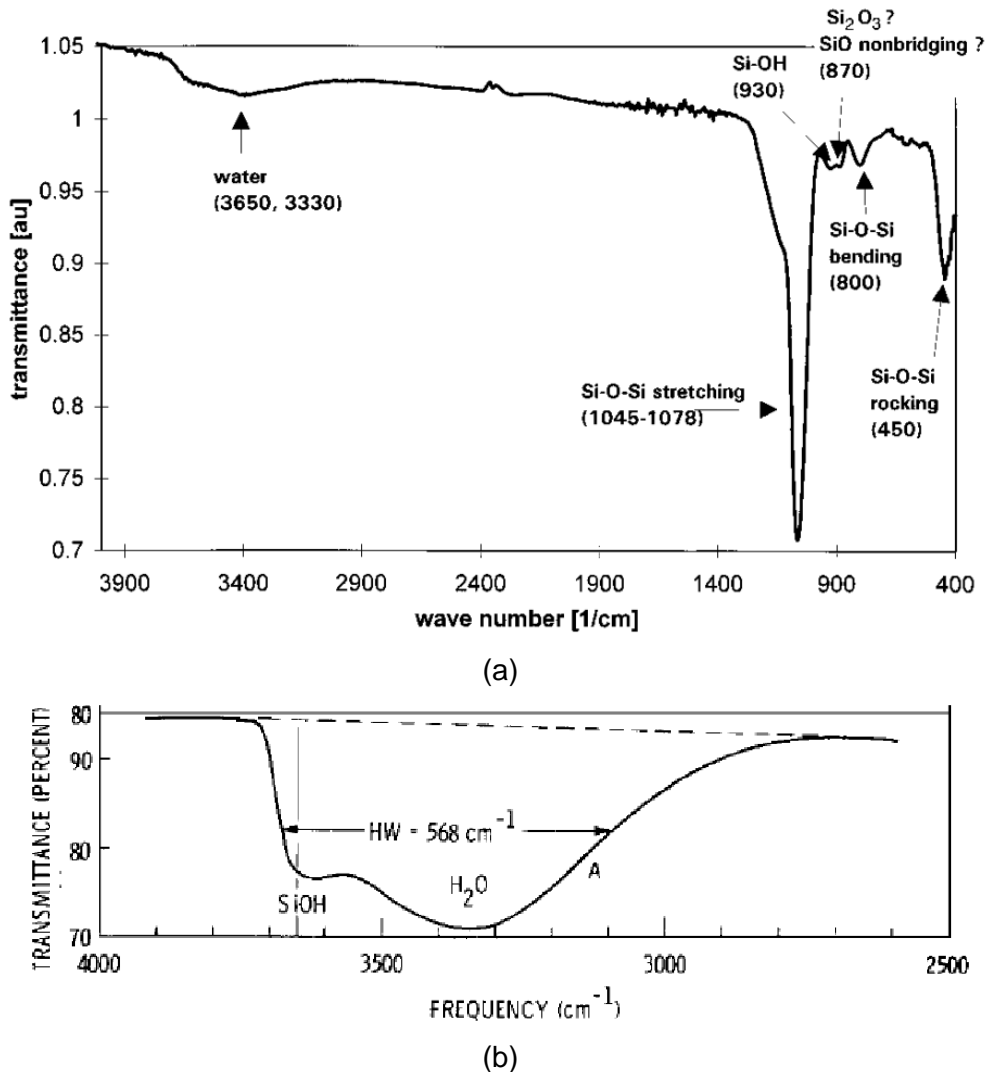
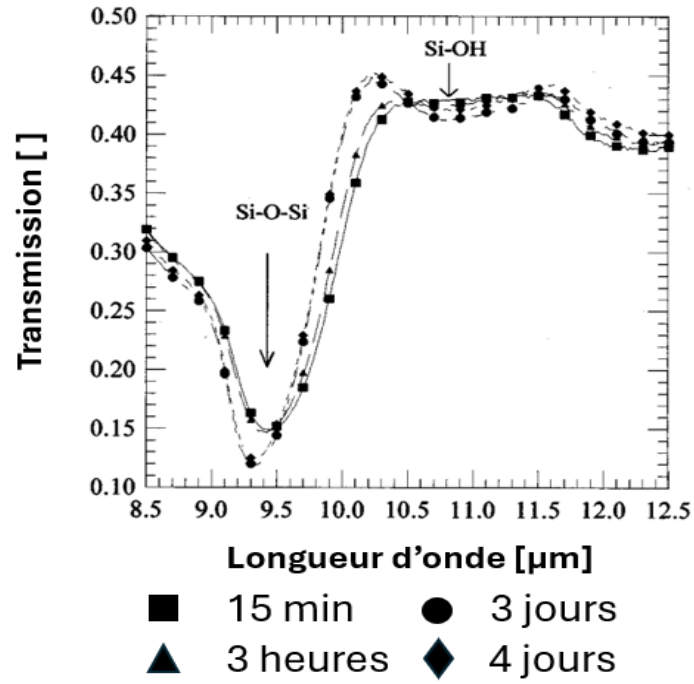


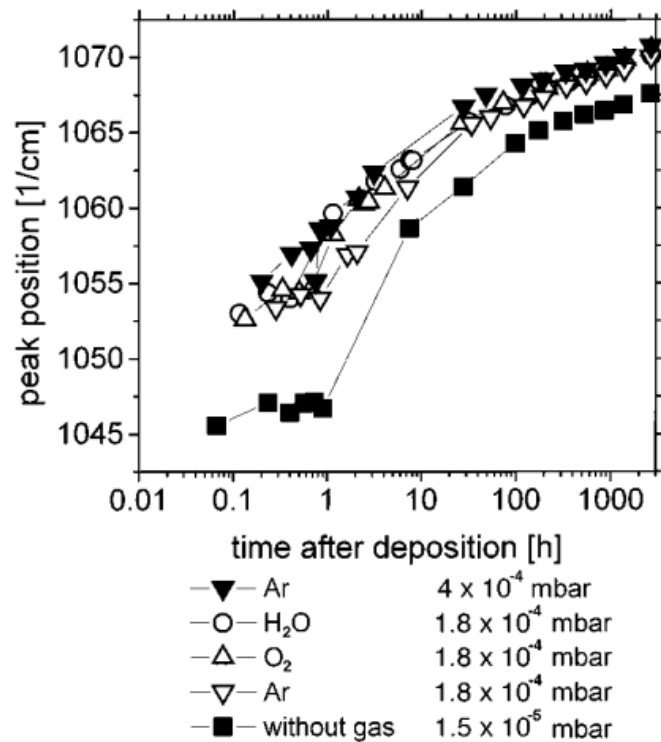
Figure 32 – Bandes d'absorption de SiO_2 en spectroscopie IR (a) [72] et différentes contributions de l'absorption entre 2800 et 3800 cm^{-1} (b) [84]

Les différentes contributions des silanols apparaissent entre 3360 et 3750 cm^{-1} et à 940 cm^{-1} . Les vibrations de l'eau adsorbée se situent sur la bande entre 2800 et 3600 cm^{-1} . La silice absorbe entre 400 et 1100 cm^{-1} : les bandes d'absorption des siloxanes Si-O-Si ressortent entre 1000-1130 cm^{-1} pour les vibrations *stretching*, 800 cm^{-1} pour les vibrations *bending* et à 450 cm^{-1} pour les vibrations *rocking* [85].

L'évolution des bandes Si-O-Si à 1050 cm^{-1} et Si-OH à 936 cm^{-1} dans le cas de SiO_2 e-beam est illustrée en Figure 33.



(a)



(b)

Figure 33 – Spectres infrarouges des bandes Si-O-Si et Si-OH de couches de SiO₂ e-beam en fonction du temps (a) [77]. Nombre d'onde du maximum de la bande d'absorption Si-O-Si de couches de SiO₂ e-beam sous différentes atmosphères en fonction du temps (b) [72].

La bande d'absorption Si-O-Si *stretching* se décale vers les grands nombres d'onde dans le temps. L'échelle de temps est relativement courte dans le cas de la Figure 33 (a) pour

considérer la variation liée au vieillissement. Ce suivi permet néanmoins de déterminer les décalages associés à des instabilités dans le temps. La bande des Si-O-Si à $9,5\ \mu\text{m}$ se décale vers les faibles longueurs d'onde et l'intensité de la bande des Si-OH à $10,75\ \mu\text{m}$ diminue. La Figure 33 (b) montre un suivi effectué sur 3 mois ($1000\text{h} = 41\text{j}$) de la position du maximum de la bande Si-O-Si à $1045\ \text{cm}^{-1}$. Le décalage est logarithmique dans le temps. Ces résultats ont été interprétés par une évolution chimique de la structure de silice par hydrolyse. Ce point sera détaillé dans la prochaine partie.

En spectroscopie IR, l'épaule de la bande à $1120\ \text{cm}^{-1}$ est caractéristique des vibrations parallèles à la direction de propagation de la lumière, mode longitudinal optique (LO), et la bande principale est liée au mode transverse optique (TO) [86]. Ces modes sont corrélés à la microstructure des couches. La variation du mode TO est liée à la densité de la silice et la variation du mode LO caractérise la porosité des couches [87]. La Figure 34 montre les résultats de suivi des fréquences TO et LO par ellipsométrie IR dans le cas de couches de SiO_2 fabriquées par e-beam.

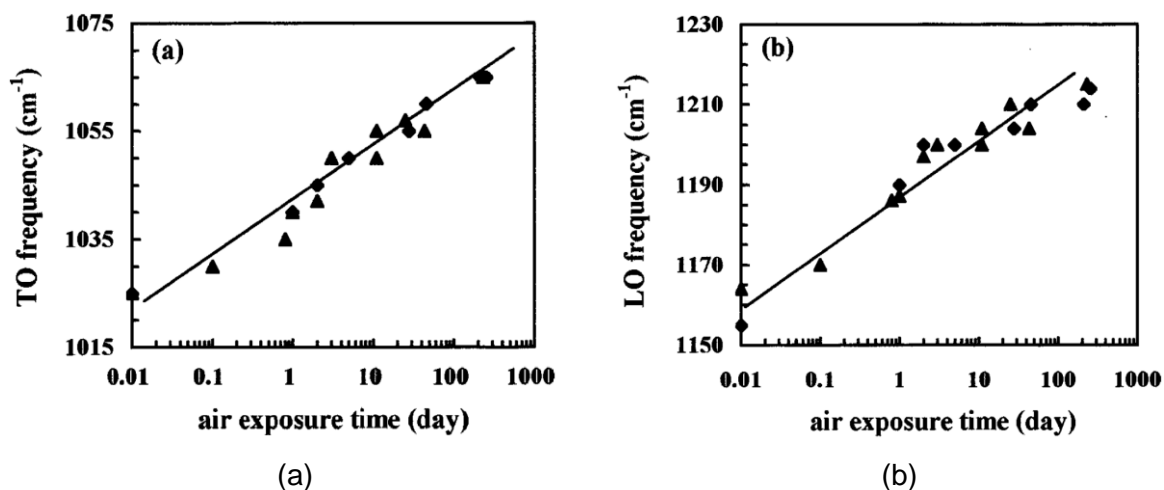


Figure 34 – Suivi par ellipsométrie infrarouge des décalages de fréquence TO (a) et LO (b) d'une couche de SiO_2 fabriquée par évaporation [88]

Une augmentation logarithmique de la fréquence des modes TO et LO a lieu à l'échelle de 3 mois. Ces décalages seraient associés à une relaxation de la silice et à une diminution de la porosité des couches dans le temps. Le décalage du mode TO correspond aux relevés de la position de la bande Si-O-Si effectué par Leplan *et al* [77] et Scherer *et al* [72] illustrés en Figure 33, ce qui vient corroborer l'hypothèse d'une hydrolyse de la structure de silice des couches e-beam à l'échelle de plusieurs mois.

Pour les dépôts IAD, un exemple de suivi de la bande d'absorption des liaisons -OH de l'eau à $3000\ \text{nm}$ ($\sim 3000\ \text{cm}^{-1}$) est donné sur la Figure 35 [37].

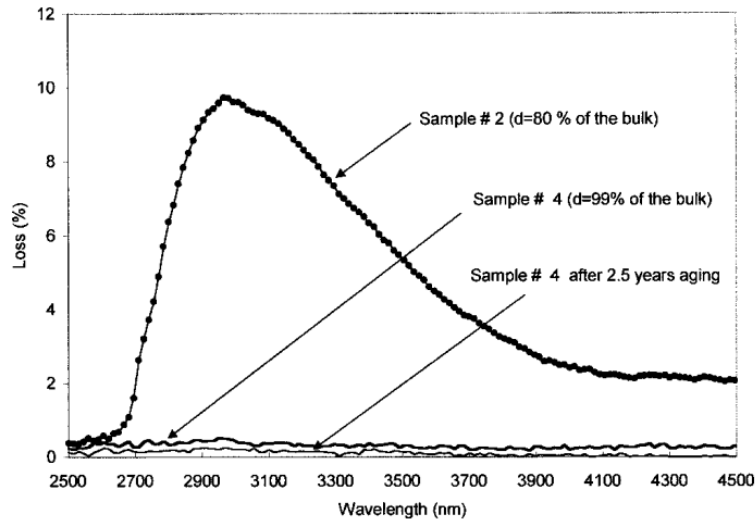


Figure 35 - Absorption d'une couche de HfO_2 fabriquée par IAD après dépôt et après 2,5 ans de vieillissement (*sample #4*) [37]. Un exemple d'échantillon fabriqué par e-beam présentant une densité de 80% est aussi indiqué (*sample #2*).

Les auteurs montrent que le bombardement d'ions Xénon permet d'atteindre des densités de 99% par rapport au matériau massif. La mesure après dépôt montre que le revêtement densifié par IAD ne présente pas d'absorption sur la bande caractéristique des liaisons -OH. Cela signifie que le bombardement ionique permet de réduire la quantité d'eau sorbée. Après 2,5 ans de vieillissement, aucune variation de la bande n'a lieu, ce qui montre que le revêtement n'absorbe pas d'eau dans le temps.

La densification des couches pourrait donc permettre de stabiliser les composants. L'encapsulation par un revêtement dense est souvent utilisée pour rendre insensible les revêtements à l'humidité [38]. Il sera donc nécessaire par la suite de caractériser la densité des revêtements LMJ. Une densité intermédiaire entre les revêtements fabriqués par e-beam et les revêtements densifiés à 99% pourrait expliquer une diffusion lente d'eau dans les revêtements.

Les exemples précédents constituent une liste non-exhaustive de suivis de la courbure des composants par des spectres VIS/IR. Les suivis présentés montrent que le vieillissement suit différentes tendances selon la technique de dépôt :

- vieillissement sur quelques mois après dépôt (e-beam),
- stabilité ou vieillissement à l'échelle du mois ou de l'année (IAD/PIAD).

Dans le cas des dépôts fabriqués par e-beam, la tendance générale de vieillissement est l'évolution vers des contraintes mécaniques en tension, un décalage spectral vers les grandes longueurs d'onde et un déplacement de la bande d'absorption Si-O-Si *stretching* vers les grands nombres d'onde. Dans le cas du revêtement densifié (IAD/PIAD), l'évolution des contraintes mécaniques est compressive ou stable. Il n'y a pas d'absorption d'eau après dépôt et sur le long terme.

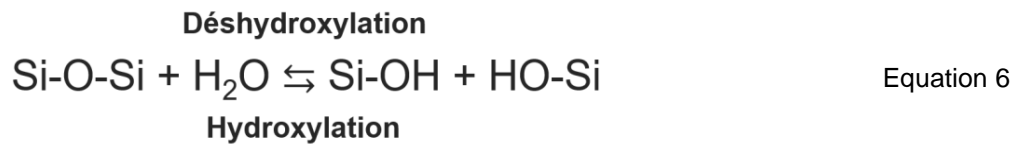
I.2.3. Les potentielles causes du vieillissement

Dans cette partie deux causes possibles du vieillissement des revêtements sont détaillées. Elles constituent des pistes d'études pour ces travaux de thèse.

I.2.3.1. Modifications de structure par hydrolyse de SiO₂

Les modifications chimiques, optiques, de masse, de contraintes mécaniques ou autres ne peuvent pas être indépendantes de la microstructure des couches. Pour les revêtements fabriqués e-beam, certains auteurs évoquent des mécanismes de relaxation de contraintes mécaniques dans les revêtements [72, 77] ou de modification de décalages de spectres [82] par hydrolyse de SiO₂.

L'explication d'une relaxation des contraintes mécaniques dans le temps est compatible avec les mécanismes d'hydrolyse-corrosion des verres silicatés [89]. L'hydrolyse correspond à une réaction d'hydroxylation dissociative dans le cas de la silice, c'est-à-dire que l'eau rompt les ponts siloxanes Si-O-Si de la structure. La réaction d'hydroxylation de la silice s'écrit suivant l'Equation 6.



Une représentation des mécanismes chimiques en jeu est donnée en Figure 36.

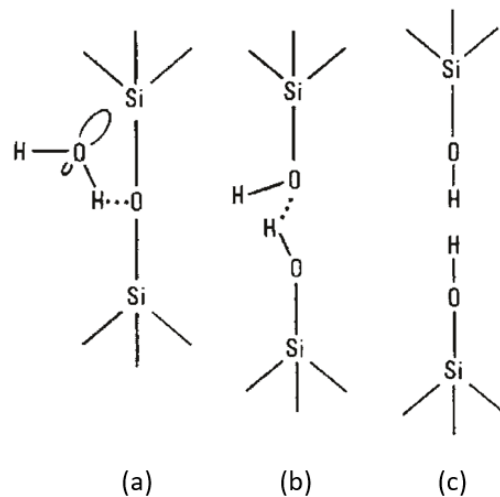


Figure 36 – Modélisation de la réaction d'hydrolyse de la silice selon Michalske et Freiman [76]

(a) – Adsorption d'une molécule d'eau

(b) – Hydrolyse de SiO₂

(c) – Formation des hydroxyles et relâchement des contraintes

Dans cette interprétation en trois temps, l'eau s'adsorbe sur les liaisons Si-O-Si, réagit et forme deux silanols Si-OH. La relaxation des ponts Si-O-Si induirait l'évolution en tension des contraintes mécaniques observée pour les revêtements e-beam.

Ces résultats s'appliqueraient aux revêtements des miroirs de transport du LMJ. En revanche, l'étude est majoritairement portée sur les polariseurs LMJ, à l'origine de la problématique de baisse de transmission des lasers. Il convient donc de s'intéresser aux revêtements PIAD qui dans le principe de dépôt est similaire aux revêtements IAD. Les suivis de revêtements IAD montrent des évolutions de contraintes mécaniques dans le sens de la compression. Il sera donc nécessaire de suivre la courbure mécanique et la dérive spectrale de couches de HfO₂ et SiO₂ représentatives des dépôts polariseurs LMJ pour comparer l'hydrolyse au(x) mécanisme(s) de vieillissement.

I.2.3.2. Absorption d'eau post-dépôt

L'absorption d'eau après remise à l'air ambiant des composants influe leurs performances de transmission, de réflexion et de courbure. Plusieurs solutions améliorent la stabilité des couches face à l'humidité :

- le recuit thermique pourrait densifier les revêtements, et donc limiter la quantité d'eau sorbée dans les couches [90]. Cette solution n'est pas applicable dans le cas des revêtements optiques multicouches e-beam et PIAD, notamment du fait que les contraintes mécaniques peuvent engendrer des dommages sur les revêtements [91].
- le dépôt en face arrière d'un revêtement permet de compenser la variation de courbure des composants [92]. Il n'est pas applicable dans le cas des polariseurs car ils augmenteraient les risques d'endommagement laser.
- la fabrication une couche dense d'encapsulation ou une couche dense recouvrant aussi les bords des revêtements [38]. Cette solution est envisageable mais les dépôt PIAD sont considérés denses et sont néanmoins sujets au vieillissement.

Zeng *et al* [38] montrent qu'il est possible d'améliorer la stabilité à long-terme de composants multicouches avec une couche d'encapsulation. Les résultats de suivi de décalage spectral et des contraintes mécaniques de miroirs e-beam encapsulés sont illustrés en Figure 37.

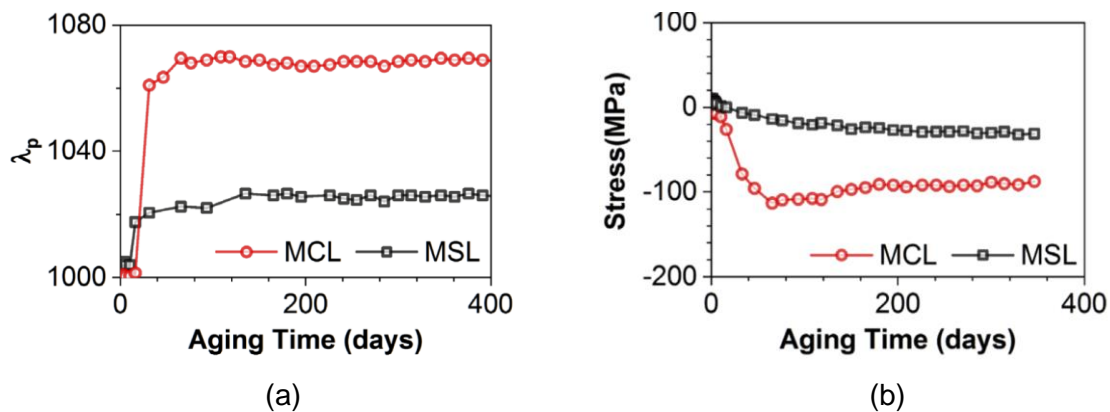


Figure 37 – Longueur d'onde du maximum de réflexion du spectre (λ_p) (a) et contraintes mécaniques (b) en fonction du temps. Les composants sont deux miroirs fabriqués par évaporation encapsulés sans (MCL) et avec (MSL) recouvrement des bords du revêtement [38].

La cinétique et l'amplitude de décalage du spectre et des contraintes mécaniques sont diminuées par l'effet de l'encapsulation. Cette solution ne constitue pas une protection totalement imperméable à long terme. Le ralentissement du transport de l'eau dans les revêtements denses pourrait contribuer au vieillissement des polariseurs car une augmentation de décalage spectral et une diminution des contraintes (évolution en compression) sont observées.

Une autre expérience menée par Leplan *et al* [93] montre l'impact de la présence d'humidité dans l'environnement des revêtements SiO_2 e-beam. L'expérience consiste à suivre l'état des contraintes mécaniques dans le temps pour un échantillon stocké en air ambiant et un échantillon placé temporairement sous vide. Les résultats sont illustrés en Figure 38.

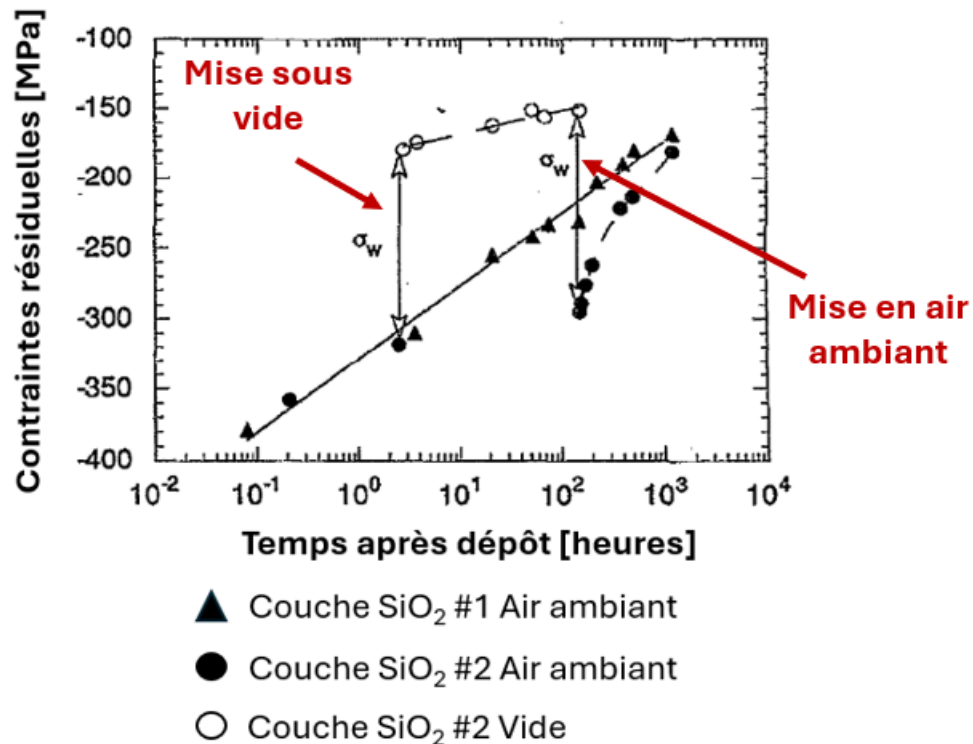


Figure 38 – Contraintes résiduelles de couches de SiO₂ fabriquées par e-beam en fonction du temps et de l'environnement de stockage [93].

L'évolution en tension des contraintes mécaniques des revêtements a déjà été relevée. Quand l'échantillon est placé sous vide, la cinétique de vieillissement est plus lente. Après remise à l'air ambiant, les contraintes résiduelles stabilisent à la même amplitude. De plus, la mise sous vide montre la rapidité de sorption et de désorption d'eau dans la couche. L'assèchement de l'échantillon par mise sous vide désorbe l'eau des couches et diminue les contraintes compressives. La contribution extrinsèque σ_w induite par sorption physique d'eau est identique en amplitude avant et après la phase d'essai et a une cinétique bien supérieure à celle du vieillissement. Ces résultats tendent à confirmer la contribution de deux effets disjoints de l'eau à court et à long-terme. Les cinétiques et comportements différents de ces deux phénomènes conduisent à distinguer :

- la sorption d'eau, « réversible » à court terme,
- une autre contribution à long terme (vieillissement).

Bilan de l'étude bibliographique

Pendant le dépôt, des suivis *in-situ* montrent que l'évolution des propriétés mécaniques dépend des modes de croissance des couches. Puis d'autres contributions surviennent dès la remise à l'air ambiant du bâti. Dans le cas des dépôts e-beam, une sorption d'eau est constatée. Cette sorption n'est pas observée de façon instantanée sur les dépôts fabriqués par IAD, moins sensibles à l'humidité. La différence de dilatation thermique entre le revêtement et le substrat lors du refroidissement des composants contribue aussi à l'évolution de la courbure du composant.

Le vieillissement des revêtements résulterait d'une somme d'au moins deux phénomènes, à savoir la sensibilité à l'humidité et l'hydrolyse de la silice. Parmi ces phénomènes, l'absorption d'eau dans les couches serait réversible et la modification de la structure de silice serait

irréversible. Ces mécanismes seraient dans tous les cas reliés à des modifications des couches induites par l'humidité de l'environnement. La sorption d'eau après dépôt qui induit des modifications de contraintes vers la compression et pourrait être à l'origine des décalages spectraux observés. Selon la densité des couches, la cinétique de sorption d'eau pourrait être suffisamment ralentie et expliquer ainsi la cinétique le vieillissement des polariseurs. Par ailleurs, dans le cas des couches e-beam, l'hydrolyse de la silice par l'eau est plusieurs fois suggérée pour expliquer la modification de structure à l'échelle du mois.

Cette étude bibliographique montre que l'eau est au cœur des instabilités des propriétés après dépôt. Il sera donc crucial de caractériser la microstructure des couches pour comprendre l'impact de l'humidité sur le vieillissement avant d'envisager des solutions.

Conclusions du chapitre

Les dimensions métriques des composants pour les lasers de puissance nécessitent des technologies de fabrication et un savoir-faire de pointe. La maintenance des composants est coûteuse car elle nécessite l'immobilisation du LMJ, l'intervention d'équipes et la gestion des co-activités. Il est donc primordial de maintenir les composants opérationnels sur le long terme. Les spécifications des composants multicouches sont sévères vis-à-vis des instabilités observées dans la littérature à long terme :

- une dérive des spectres de polariseurs vers les grandes longueurs d'onde induit une chute de transmission des faisceaux lasers (Figure 6 et Figure 9),
- un décalage du spectre des miroirs de transport aurait les mêmes conséquences mais la plage angulaire d'utilisation est plus large,
- les variations de courbure induites les contraintes mécaniques pourraient rendre les miroirs déformables hors spécifications.

Le choix des techniques de dépôt par évaporation et des matériaux SiO_2 et HfO_2 pour la fabrication de revêtements miroirs et polariseurs LMJ résulte du meilleur compromis satisfaisant les spécifications de tenue au flux laser, de dimensions, de transmission/réflexion et de planéité des composants. Les revêtements multicouches sont fabriqués par des techniques de dépôt physique (PVD). La dimension métrique des composants aboutit finalement au choix de l'évaporation par faisceaux d'électrons avec assistance plasma (PIAD) ou sans (e-beam) pour fabriquer les revêtements des polariseurs (PIAD G3), miroirs déformables (PIAD MD) et des miroirs de transport (e-beam). L'ajout de la source plasma est considérée pour densifier les revêtements les plus sensibles à l'environnement.

La mise en œuvre de ces procédés a été décrite pour comprendre comment les conditions de dépôts influent les propriétés des couches. Les paramètres du procédé de fabrication sont ajustés pour définir la structure cristalline et la microstructure des couches qui conditionnent les propriétés optiques et mécaniques des revêtements et maximisent la tenue au flux laser. Après la mise en évidence du vieillissement des polariseurs, leur design a été revu et leur angle de montage est devenu ajustable pour prendre en compte le décalage spectral induit par le vieillissement. Ces mesures sont cependant insuffisantes pour pallier au vieillissement. La compréhension des phénomènes permettra d'identifier des solutions alternatives à la modification des paramètres de dépôt.

L'étude bibliographique présentée montre que l'humidité de l'environnement serait la principale cause du vieillissement en modifiant les propriétés de couches par sorption ou par hydrolyse. Ces mécanismes sont deux pistes de recherche qui ont défini la démarche de ces travaux de thèse. Des monocouches et bicouches PIAD G3 et e-beam ont d'abord été fabriquées. Ces couches sont représentatives des polariseurs (PIAD G3) et des miroirs de transport (e-beam). La fabrication par deux techniques permet de comparer le vieillissement de revêtements moins denses, plus étudiés dans la littérature et caractéristiques des miroirs de transport LMJ par rapport aux couches PIAD G3. Ce protocole a aussi été défini pour quantifier l'amplitude du vieillissement sur chaque oxyde du polariseur, composant optique problématique pour le LMJ. Ces empilements élémentaires permettront de déterminer l'origine du vieillissement des multicouches. Des caractérisations physico-chimiques ont été envisagées pour évaluer les modes de croissances et la microstructure selon la technique de dépôt afin d'expliquer les résultats des suivis du vieillissement sur les différents revêtements. Cela fait l'objet du chapitre suivant.

Chapitre II. Propriétés physico-chimiques des revêtements

Avant d'évaluer les variations à long terme des propriétés opto-mécaniques des revêtements polariseurs, il est nécessaire de caractériser leur physico-chimie. L'étude de la microstructure, de la structure cristalline et de la composition chimique selon la technique de dépôt e-beam et PIAD a pour but d'identifier l'origine des instabilités à long terme et de mettre en évidence les caractéristiques qui conditionnent l'affinité des couches avec l'eau.

Ce chapitre s'organise en deux parties selon la nature des caractérisations. Une première partie sera consacrée aux caractérisations physico-chimiques usuelles. Une deuxième partie étudiera la sensibilité à l'humidité des revêtements par des caractérisations optiques.

II.1. Caractérisation de la physico-chimie des revêtements

Les couches étudiées sont des couches quart d'onde à $\lambda=1053$ nm PIAD G2, PIAD G3 et e-beam déposées sur des substrats de silicium monocristallins. L'épaisseur visée pour les couches de SiO₂ (« L », *low index*) et de HfO₂ (« H », *high index*) sont respectivement 170 nm et 135 nm. La dernière couche du polariseur est en silice et plus épaisse pour limiter l'endommagement laser. Des monocouches de SiO₂ épaisses (« L_t », *low index and thick*) de 540 nm ont donc aussi été fabriquées pour cette étude. L'objectif est aussi d'évaluer une éventuelle différence de microstructure selon l'épaisseur de la couche. L'ensemble des acronymes des échantillons et des substrats utilisés dans cette thèse est récapitulé dans le glossaire dans le Tableau 1 et 2.

II.1.1. Évaluation de la stœchiométrie des oxydes

La stœchiométrie des oxydes déposés est un élément clé de caractérisation des couches car elle impacte les propriétés d'absorption optique [37]. La correction de la stœchiométrie s'effectue lors du dépôt avec le réglage de la pression partielle d'oxygène.

Les échantillons monocouches de SiO₂ et de HfO₂ ont été caractérisés par Spectrométrie Photoélectronique par rayons X (XPS)¹. Le spectromètre utilisé est l'Axis Ultra DLD de la marque KRATOS, calibré en énergie selon le protocole ISO 15472 [94]. Les échantillons sont mis sous vide secondaire pour effectuer la mesure. Les spectres sont recalés sur les pics de photoélectrons Si2p à 104,0 eV pour les échantillons de SiO₂ et sur le pic Hf4f 7/2 à 17,5 eV pour les échantillons HfO₂. Ce choix résulte d'une controverse récente sur l'utilisation standard du carbone présent en surface pour recalibrer les spectres [95].

La caractérisation de semi-conducteurs est plus délicate que les métaux en raison des « effets de charge ». Les charges positives s'accumulent et retiennent les électrons vers la surface, ce qui décale les pics des niveaux de cœur vers les hautes énergies. Pour limiter cet effet, les échantillons sont caractérisés avec le système de neutralisation de charge.

Chaque échantillon est mesuré à trois endroits différents. Parmi ces trois positions, une a été choisie pour effectuer un décapage ionique. L'objectif est de sonder la stœchiométrie dans l'épaisseur de l'échantillon. Les résultats des spectres de survol sont illustrés en Figure 39.

¹ Les mesures et leurs analyses ont été effectuées à l'IRCER, Limoges, par E. LABORDE.

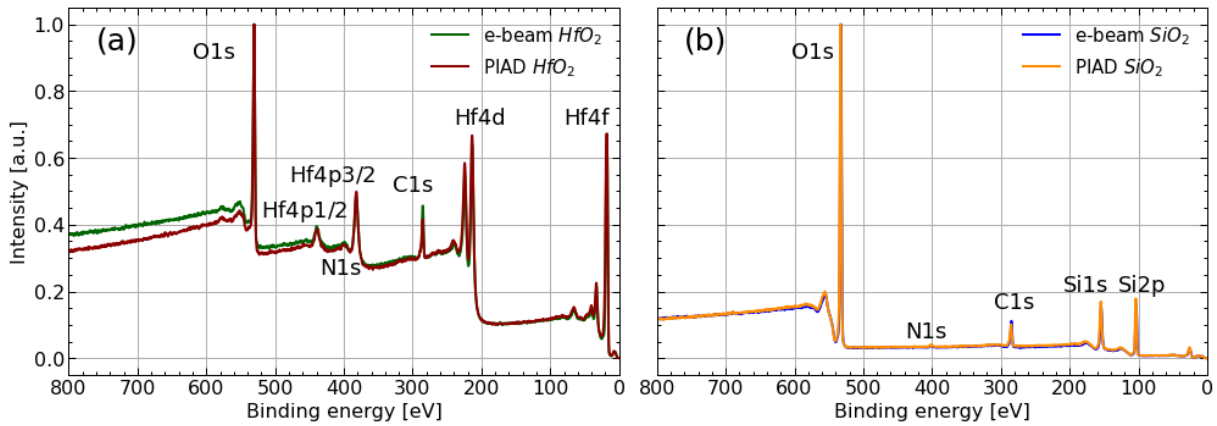


Figure 39 - Spectres XPS des matériaux HfO_2 (a) et SiO_2 (b) fabriqués par PIAD G3 et e-beam.

Les pics caractéristiques des électrons de cœur correspondant aux orbitales O1s, Hf4d et Hf4f sont détectés dans le cas de HfO_2 . De même pour SiO_2 , les pics caractéristiques de O1s, Si1s et Si2p sont détectés. Une contamination carbone est observable dans le cas des deux techniques de dépôt. Cette contamination n'est pas présente dans les spectres obtenus après décapage au canon à ions, ce qui traduit son caractère surfacique. Elle est issue de composés organiques volatiles de l'environnement [96]. Des traces d'azote sont aussi présentes dans les deux cas.

L'analyse quantitative est effectuée sur les spectres à haute résolution. Les spectres normalisés après soustraction du fond sont illustrés sur la Figure 40.

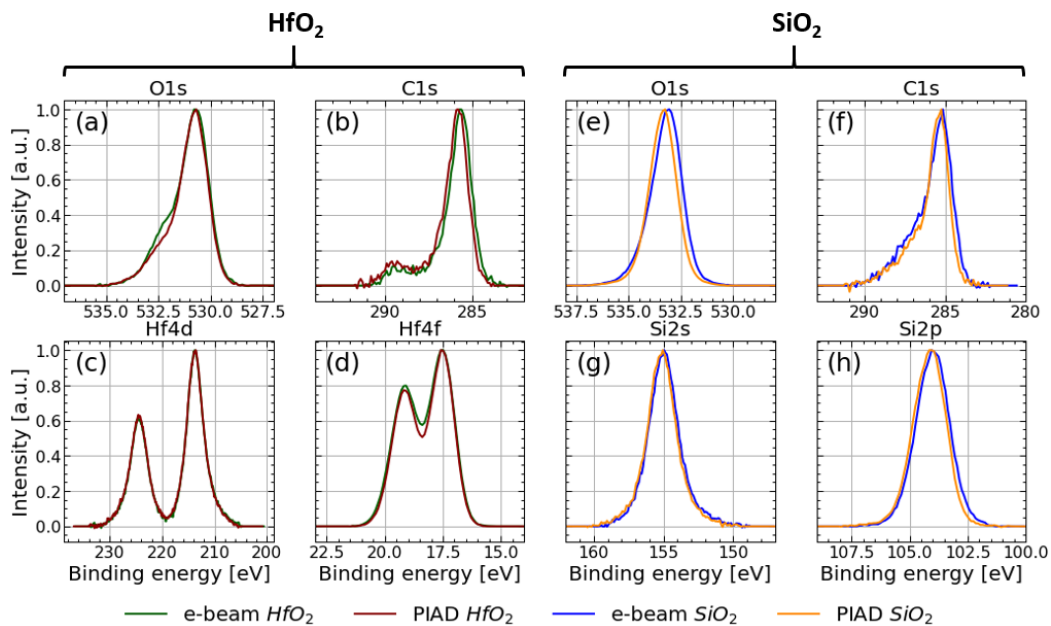


Figure 40 – Spectres XPS haute résolution des niveaux de cœur des couches de HfO_2 et de SiO_2 e-beam et PIAD G3.

Dans le cas du HfO_2 , le pic Hf4f est caractéristique des liaisons Hf-O de HfO_2 et est localisé à 17,5 eV (Figure 40 (d)). L'énergie de liaison associée au Hf métallique est située à 14,3 eV. La contribution des sous-oxydes est comprise entre les contributions de Hf métallique et du HfO_2 [97]. Les spectres obtenus en Figure 40 montrent que les couches HfO_2 e-beam et PIAD G3 ne présentent pas de sous-oxydes. De même, le pic Si2p est caractéristique des liaisons Si-O de SiO_2 à 104 eV. L'énergie de liaison Si-Si est située à 99,4 eV. La présence d'un pic

Si2p sans épaulement permet de valider que les couches de SiO₂ e-beam et PIAD G3 ne présentent pas de sous-oxydes [98]. Il n'y a pas de pic caractéristique des liaisons Si-Si et Hf-Hf donc les couches ne contiennent qu'un très faible nombre d'impuretés métalliques responsables de l'absorption des revêtements dans l'UV [37].

La détermination quantitative de la stœchiométrie des couches résulte de l'intégrale des différents pics, corrigée des facteurs relatifs de sensibilité de l'appareil. Les résultats sont affichés dans le Tableau 6.

Tableau 6 – Pourcentages atomiques calculés à partir des spectres à haute résolution et ratios métal/oxygène.

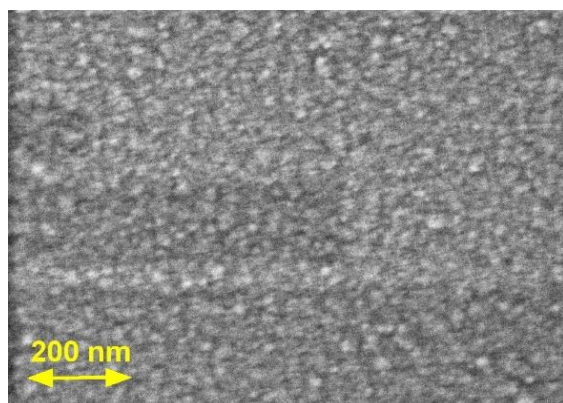
Matériau	Procédé	O1s	C1s	Si2p	Hf4f	Hf-Si/O
HfO ₂	e-beam	44,4	33,8		21,8	0,49
HfO ₂	PIAD	49,8	25,7		24,6	0,49
SiO ₂	e-beam	55,0	15,8	29,2		0,53
SiO ₂	PIAD	57,3	13,2	29,6		0,52

La proportion de contamination carbone surfacique est plus importante pour les revêtements de HfO₂ que SiO₂. Cette augmentation pourrait être induite par une rugosité de surface plus élevée du HfO₂ qui augmente la surface spécifique de la couche [99, 100].

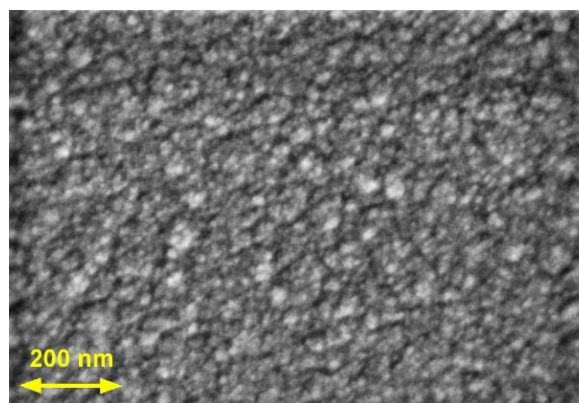
Les rapports Hf/O et Si/O sont proches de 0,5, ce qui correspond à des oxydes HfO₂ et SiO₂ stœchiométriques. L'apport d'oxygène gazeux pour les deux procédés permet de compenser les défauts métalliques.

II.1.2. Caractérisation de la microstructure des revêtements

L'étude de la microstructure des couches a pour objectif de qualifier les caractéristiques physiques qui pourraient être liées au vieillissement, incluant une éventuelle sensibilité à l'humidité relative. Les échantillons e-beam et PIAD G3 ont été caractérisés ainsi que des monocouches épaisses de SiO₂ et de HfO₂ PIAD G2. Les appareils utilisés sont des microscopes LEO 1530 VP, FEI Quanta 450 FEG et JSM 6700F NT². Les wafers ont préalablement été clivés à la pointe diamant et les surfaces métallisées au platine (épaisseur ≤ 5 nm). La Figure 41 montre les résultats des observations des surfaces des échantillons e-beam et PIAD G2.

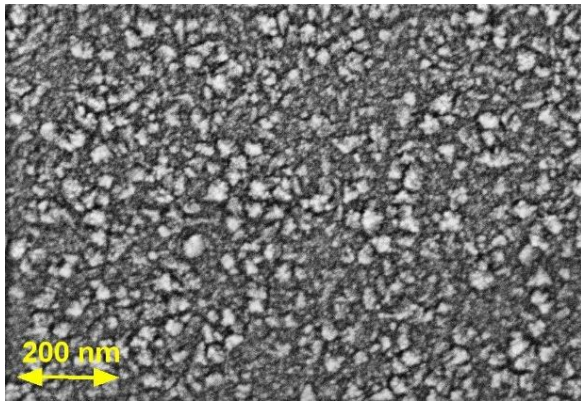


(a) SiO₂ e-beam e=170 nm

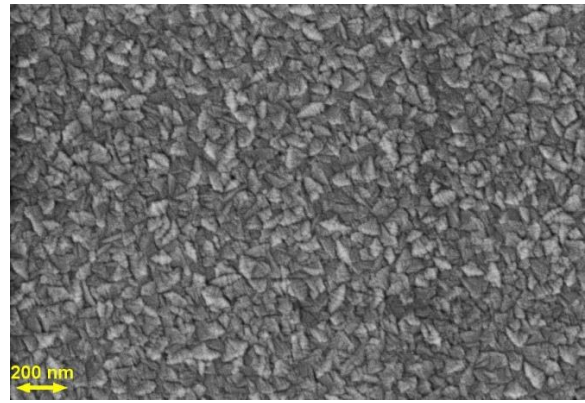


(b) SiO₂ PIAD G2 e=760 nm

² Les observations ont été effectuées à l'IRCER, Limoges, par E. HYVERNAUD, Y. LAUNAY et à Placamat, Bordeaux, par P. LEGROS.



(c) HfO₂ e-beam e=135 nm

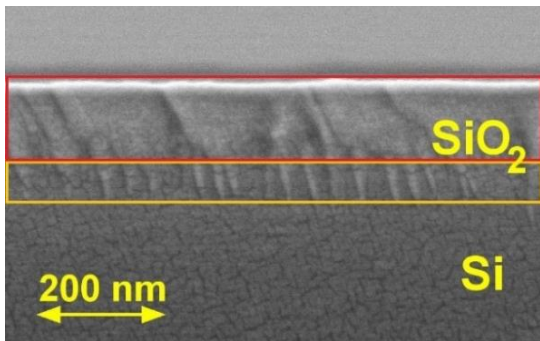


(d) HfO₂ PIAD G2 e=540 nm

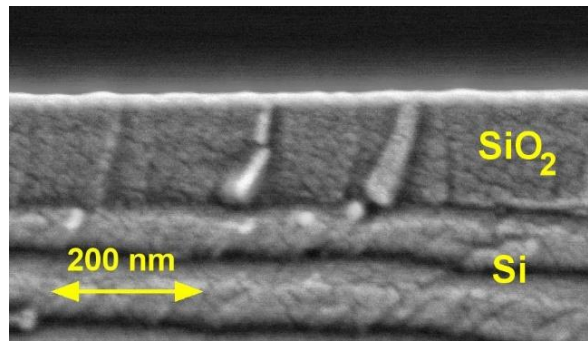
Figure 41 – Observations MEB de la surface de monocouches SiO₂ et de HfO₂ e-beam (a) et (b) et par PIAD G2 (c) et (d).

La surface des couches de SiO₂ a un aspect nodulaire (Figure 41 (a) et (b)). Dans le cas du HfO₂ e-beam, les têtes de colonnes constituent des dômes qui se distinguent du reste de la couche (Figure 41 (c)). La surface de la couche épaisse de HfO₂ PIAD G2 est recouverte de grains plus ou moins facettés qui représentent une plus grande proportion que pour les couches e-beam (Figure 41 (d)). Cette microstructure de surface correspond aux observations de Deng *et al* [65] (Figure 23 (b)). L'épaisseur plus importante de la couche et le bombardement ionique pourraient expliquer la proportion plus importante de grains s'apparentant à des cristaux en surface des couches de HfO₂ PIAD G2 [65]

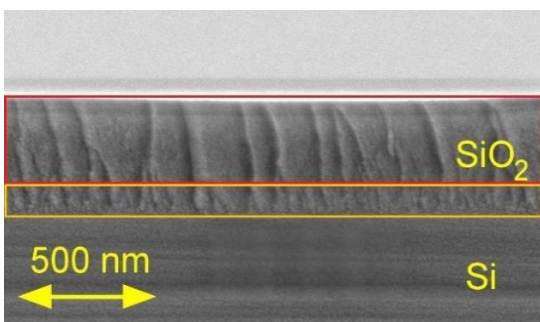
Des observations de coupes transverses ont aussi été effectuées. Les acquisitions MEB des coupes transverses des monocouches SiO₂ sont illustrées en Figure 42.



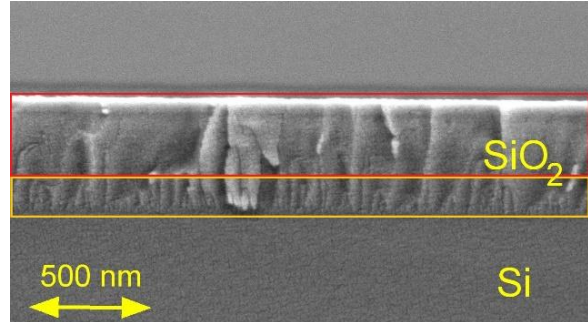
(a) SiO₂ e-beam e=170 nm



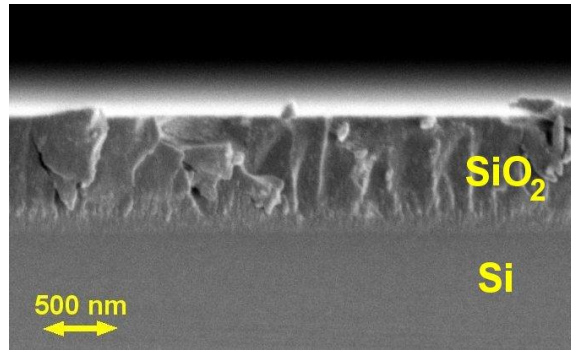
(b) SiO₂ PIAD G3 e=170 nm



(c) SiO₂ e-beam e=530 nm



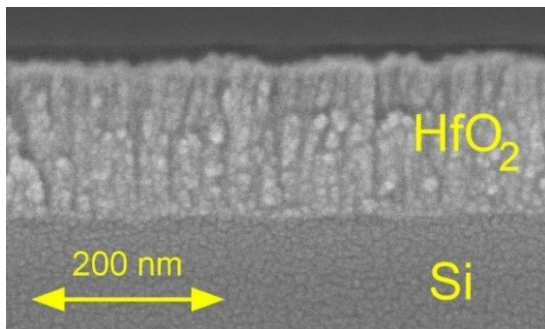
(d) SiO₂ PIAD G3 e=530 nm



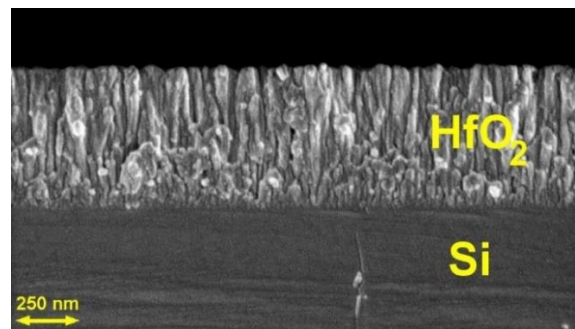
(e) SiO₂ PIAD G2 e=780 nm

Figure 42 - Observation MEB des coupes transverses de monocouches de SiO₂ e-beam, PIAD G2 et PIAD G3.

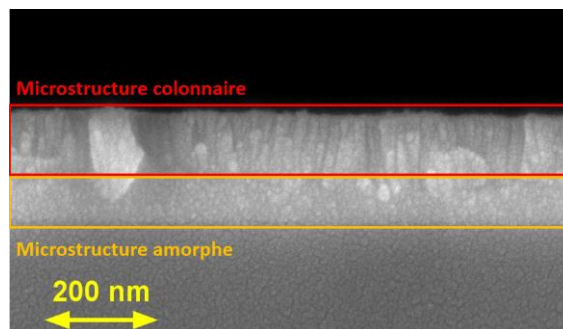
La majorité des échantillons de SiO₂ observés présente des fissures le long de la couche qui seraient induites par la découpe lors de la préparation des échantillons (Figure 42). Ces fissures nettes sont la preuve de la fragilité des couches de SiO₂. Les couches de SiO₂ présentent deux zones distinctes selon l'épaisseur. Sur les premiers 60-140 nm, les couches présenteraient plus de fissures ou un début de croissance colonnaire. La métallisation observée par la texture granuleuse, caractéristique de la croissance en îlots du platine, masque les informations de dimensions inférieures à 5 nm. Cependant, la couche semble plutôt compacte, ce qui est attendu pour les dépôts de SiO₂ [51].



(a) HfO₂ e-beam e=135 nm



(b) HfO₂ PIAD G2 e=540 nm



(c) HfO₂ PIAD G3 e=135 nm

Figure 43 - Observation MEB des coupes transverses de monocouches de HfO₂ fabriquées par e-beam, PIAD G2 et PIAD G3.

La Figure 43 (a) montre une microstructure colonnaire de la couche de HfO₂ e-beam. La largeur des colonnes varie entre 10 et 40 nm. Les espaces intercolonnaires sont normaux au substrat et traversent la couche. Leurs largeurs sont comprises entre 5 et 20 nm. Ces espaces pourraient évoquer une porosité des couches de HfO₂. Cette microstructure est caractéristique de la faible mobilité de surface des ad-atomes, résultant d'une température de substrat basse lors du dépôt [45].

Sur les 150 premiers nanomètres, la couche de HfO₂ PIAD G2 présente des colonnes nombreuses et plus petites que sur la partie haute de la couche (Figure 43 (b)). La diminution du nombre de colonnes et l'augmentation de leur diamètre avec l'épaisseur serait caractéristique d'une croissance avec une orientation préférentielle des grains. La croissance des colonnes sur une plus grande épaisseur pourrait en partie expliquer les différences d'aspect des surfaces des échantillons HfO₂ e-beam et PIAD G2 (Figure 41 (c) et (d)).

La Figure 43 (c) met en avant deux modes de croissance de la couche de HfO₂ PIAD G3. Le haut de la couche présente des colonnes plus rectilignes et resserrées que les dépôts par e-beam et PIAD G2, avec des espaces intercolonnaires inférieurs à 8 nm. Une zone de transition plus compacte de 0 à 70 nm sur la partie basse de la couche est observée. Cette transition a été relevée dans plusieurs articles pour les dépôts PIAD [65, 66, 101, 102]. Il est probable que la croissance proche du substrat découle des effets du bombardement ionique [102]. Le diagramme de zone de structure d'Anders [103] décrit la microstructure résultant des différents paramétrages de techniques de dépôt énergétique (Figure 44).

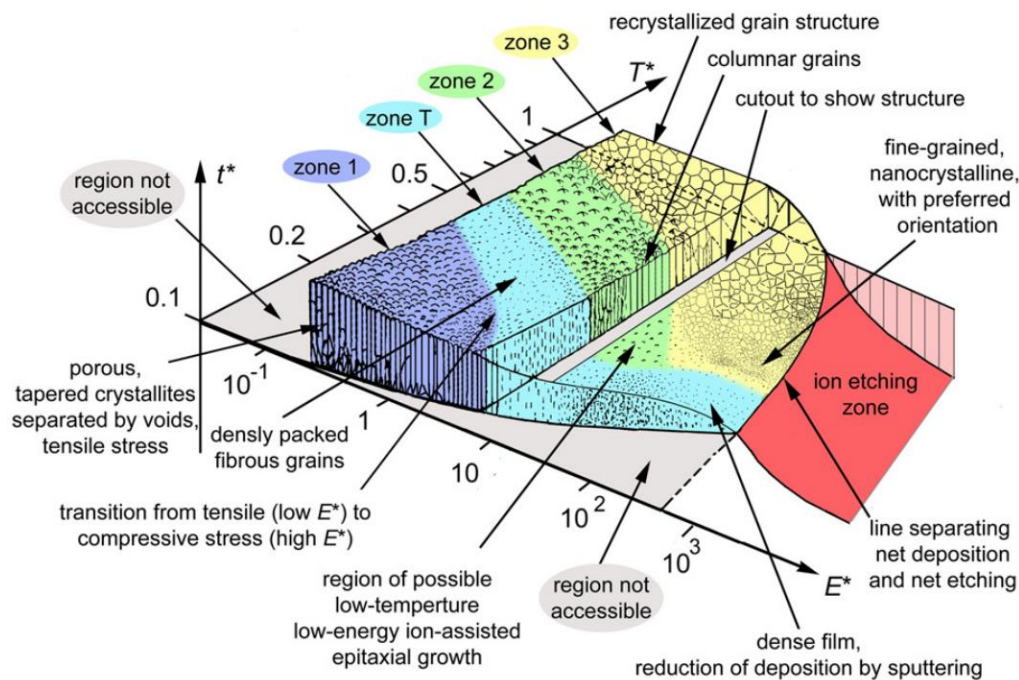
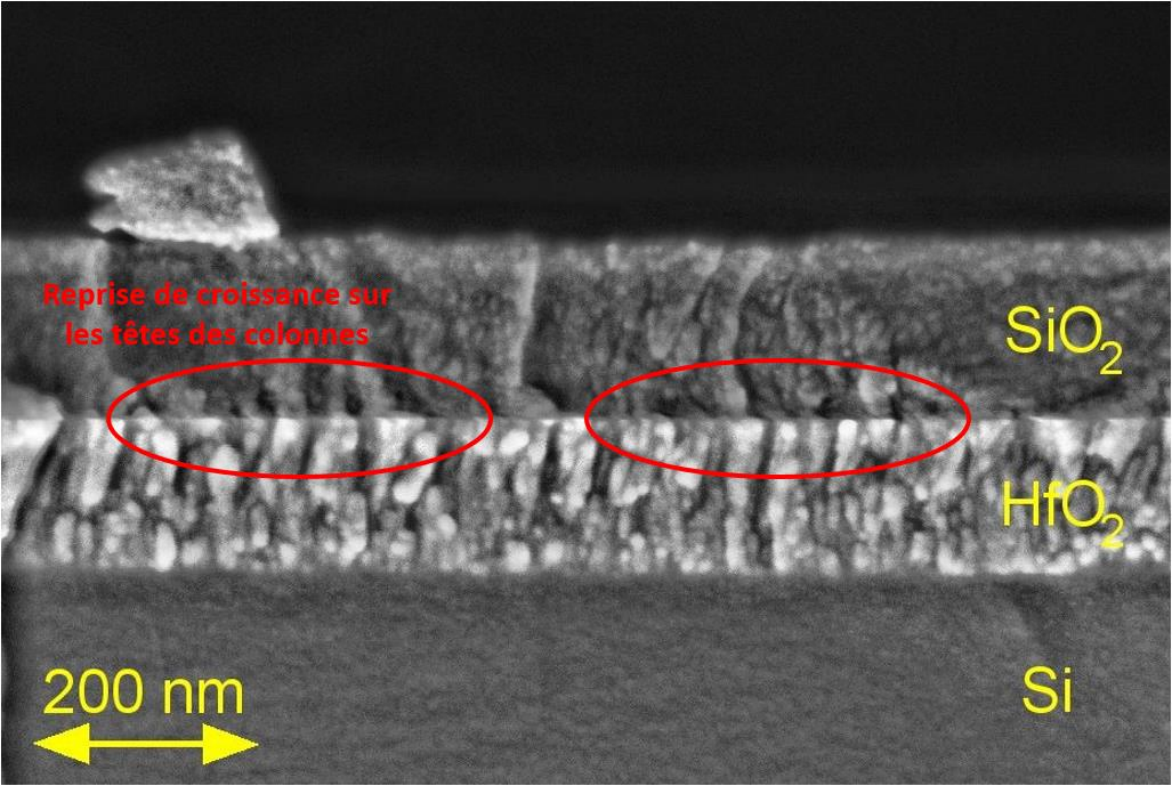


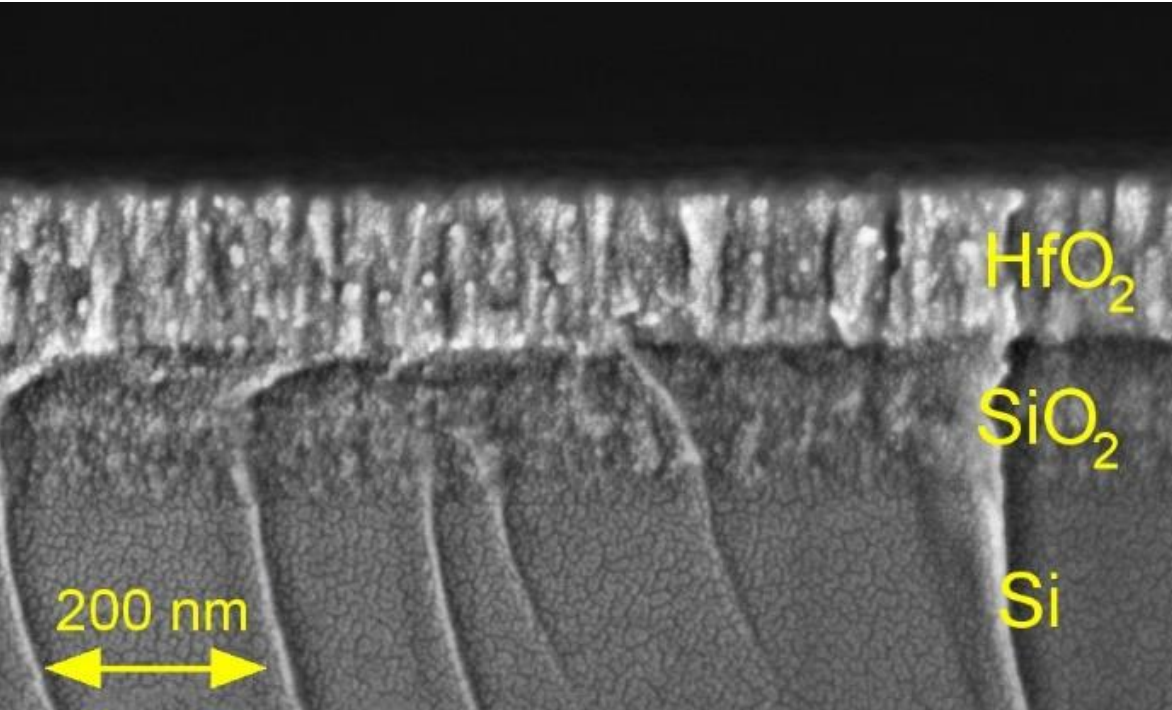
Figure 44 – Diagramme de zone de structure appliqué aux techniques énergétiques. T^* est la température généralisée, E^* le flux énergétique normalisé et t^* l'épaisseur de la couche [103].

Les 4 zones sont décrites par Thornton [104]. À basse température ($T^* \sim 0,3$), l'impact d'un bombardement d'ions énergétiques sur les couches est de passer de la zone 1 caractéristique de couches poreuses et colonnaires, à la zone T puis à la zone 2 avec des colonnes plus fines, rectilignes et denses. Dans les premiers instants de croissance, la couche croît avec une microstructure compacte où les colonnes ne sont pas encore formées. La croissance de colonnes rectilignes et rapprochées serait ensuite induite par une transition vers la zone 2.

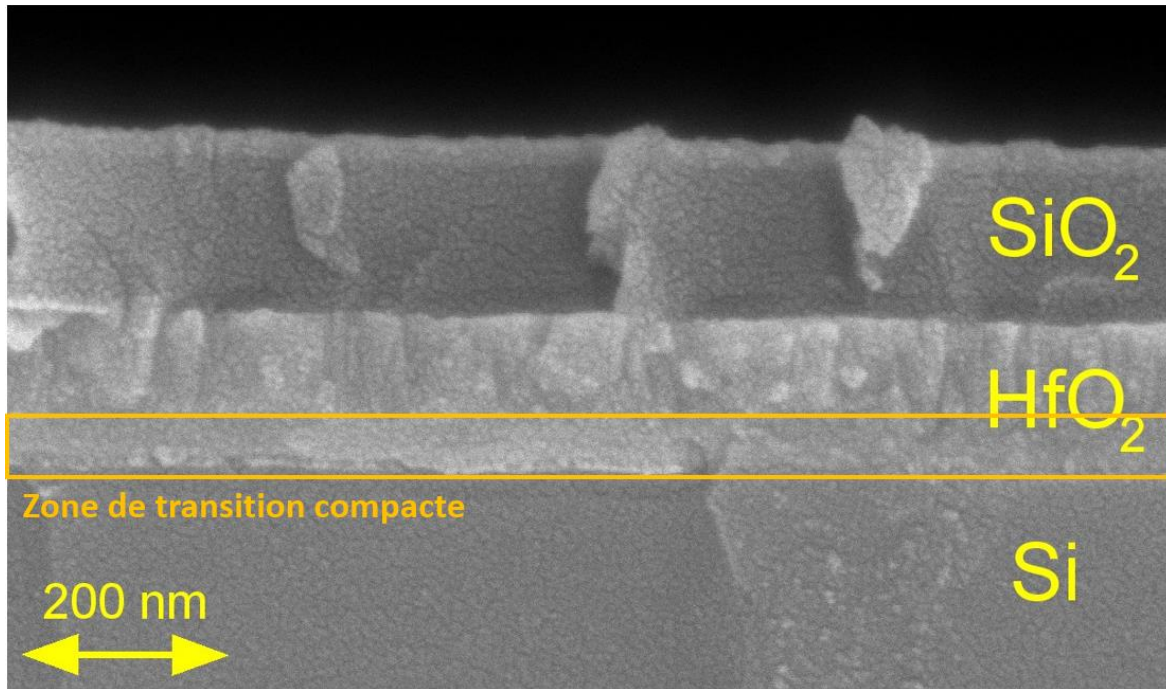
Des échantillons bicouches ont aussi été observés dans le but d'étudier d'éventuels effets aux interfaces $\text{SiO}_2/\text{HfO}_2$ et $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$. Les images MEB sont illustrées en Figure 45.



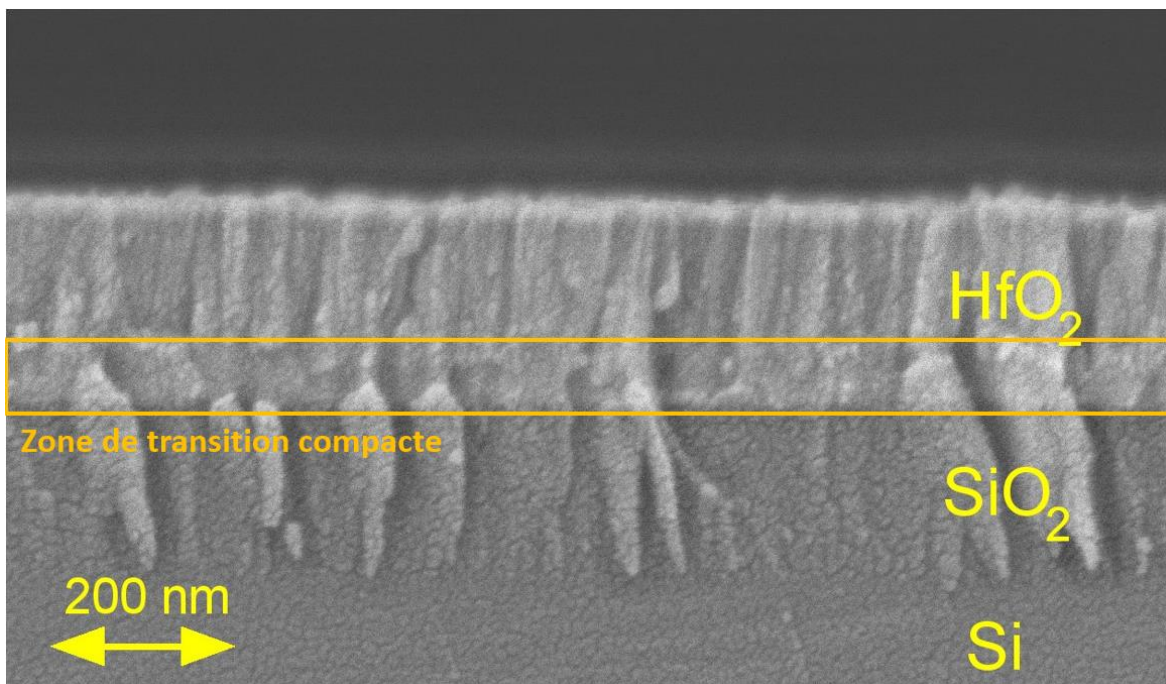
(a) HfO_2 135 nm/ SiO_2 170 nm e-beam



(b) SiO_2 170 nm/ HfO_2 135 nm e-beam



(c) HfO₂ 135 nm/SiO₂ 170 nm PIAD



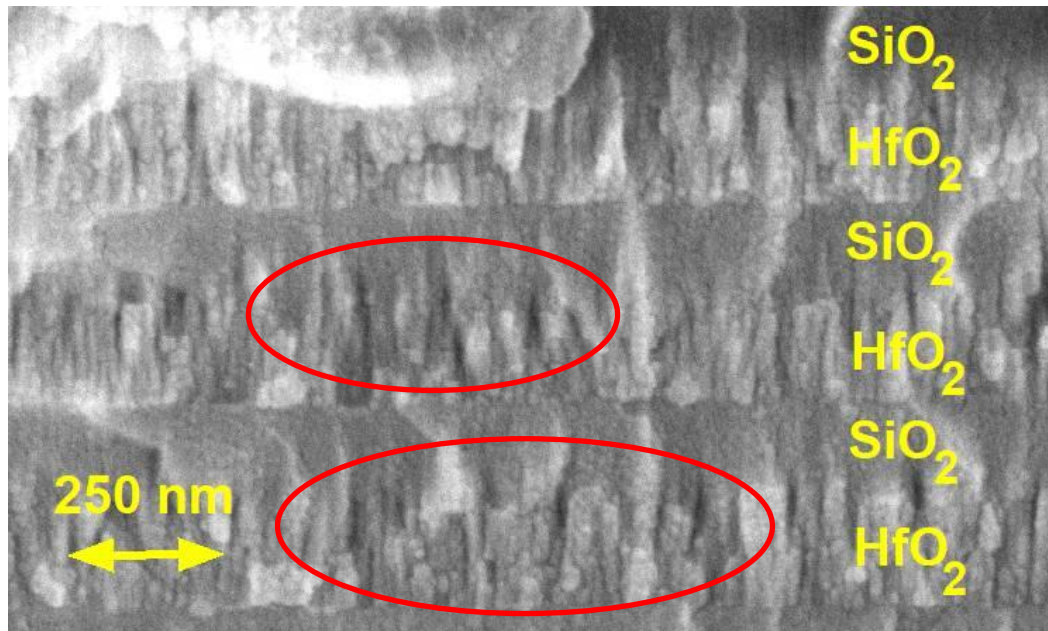
(d) SiO₂ 170 nm/HfO₂ 135 nm PIAD

Figure 45 – Observations des coupes transverses de bicouches e-beam et PIAD G3.

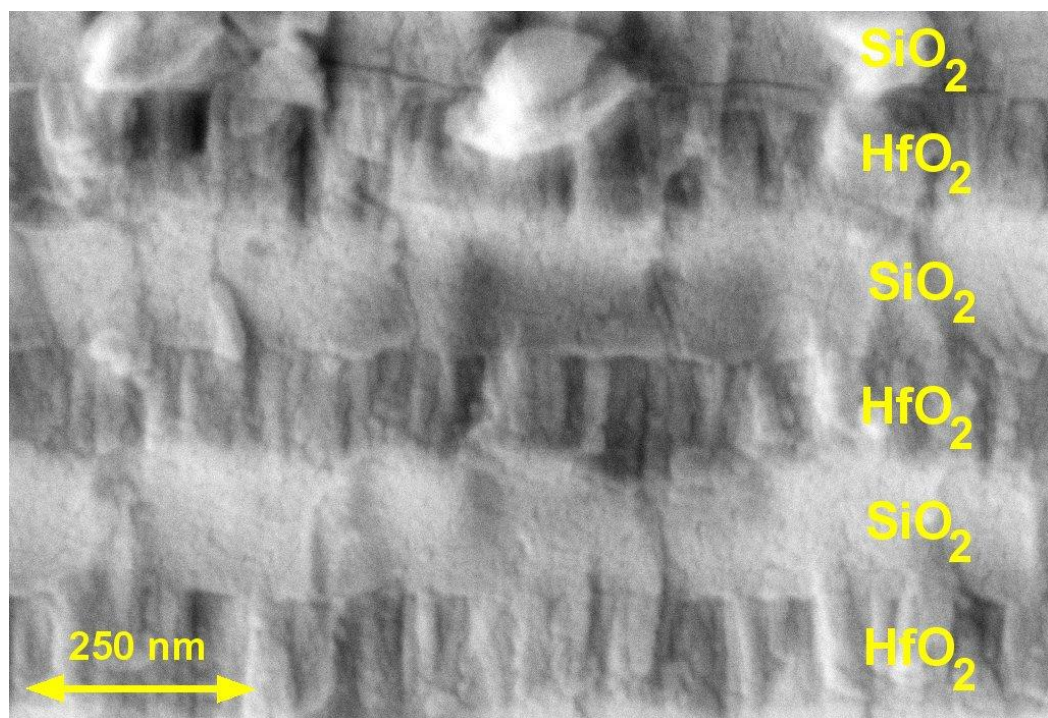
La microstructure des bicouches ne diffère pas de celle des monocouches. Les espaces intercolonnaires des couches de HfO₂ sont plus visibles sur ces images et compris entre 5 et 15 nm pour les dépôts e-beam et entre 5 et 10 nm pour les couches PIAD G3. Le contraste chimique entre les deux matériaux définit une interface nette. Les interstices entre les colonnes de HfO₂ sont parfois prolongés dans la silice (ellipses rouges en Figure 45 (a)). Ce constat montre que la croissance de la silice reprend sur les têtes des colonnes de HfO₂ et pourrait former des porosités dans la silice. A l'inverse, la croissance de HfO₂ sur SiO₂ n'est pas

perturbée à l'interface (Figure 45 (b)). Cette reprise de croissance n'est pas non plus constatée sur les revêtements PIAD G3 (Figure 45 (c) et (d)). Les couches de silices e-beam et PIAD G3 n'ont pas le même comportement aux interfaces, ce qui serait la conséquence de la différence de mobilité des ad-atomes lors du dépôt.

Finalement, des échantillons multicouches polariseur PIAD G3 et un miroir e-beam ont également été observés. Les images sont présentées en Figure 46.



(a) Miroir e-beam



(b) Polariseur PIAD G3

Figure 46 – Coupes transverses d'un échantillon miroir fabriqué par e-beam (a) et d'un polariseur LMJ fabriqué par PIAD G3 (b)

La microstructure des couches du miroir et du polariseur sont identiques à celles des monocouches et bicouches. Ce résultat montre qu'il n'y a pas d'impact majeur de l'empilement de couches sur leur microstructure. Les effets aux interfaces du miroir e-beam sont aussi visibles (ellipses rouges en Figure 46 (a)). La couche de HfO₂ marque une rupture de croissance avec une interface nette et la croissance de SiO₂ reprend sur les têtes de colonnes du HfO₂. Ces éléments ne sont pas observés sur le revêtement polariseur PIAD G3 qui présente des interfaces nettes.

La caractérisation de différents revêtements a permis de décrire la microstructure des couches fabriquées par e-beam, PIAD G2 et PIAD G3. La microstructure colonnaire des couches de HfO₂ pourrait être à l'origine de sorption d'eau ou de vieillissement qui induisent des instabilités vis-à-vis de l'environnement. Dans le cas des couches de SiO₂, la microstructure semble plus compacte car elle ne présente pas de colonnes et d'espaces intercolonnaires. Il est toutefois possible que ces couches présentent une porosité de dimension nanométrique masquée par la métallisation. En réduisant les temps de métallisation, la mise au point est plus difficile et les images n'apportent pas d'informations supplémentaires.

II.1.3. Caractérisation de la structure cristalline des revêtements

La caractérisation des échantillons monocouches de HfO₂ par Diffraction des Rayons X (DRX) est effectuée pour étudier leur structure cristalline et évaluer la taille des cristallites. Les diffractogrammes obtenus sont présentés en Figure 47.

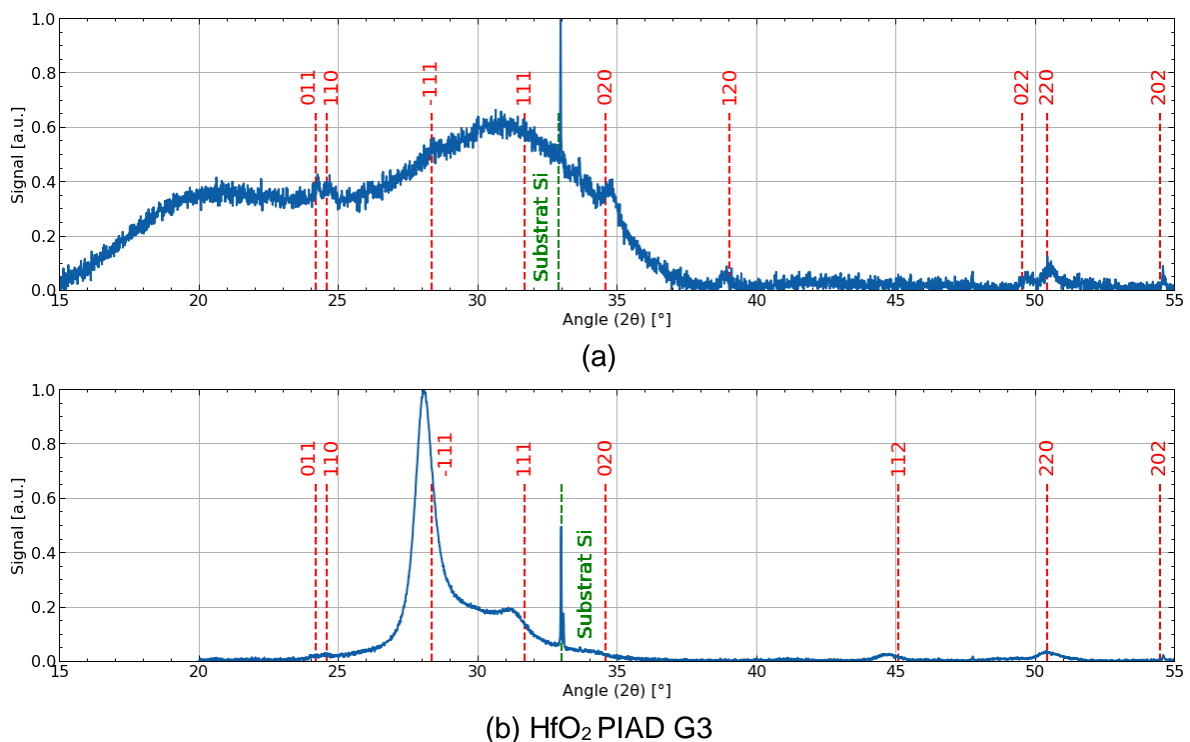


Figure 47 – Mesures DRX de monocouches HfO₂ e-beam (a) et PIAD (b). Les pics sont identifiés selon la fiche ICCD 00-043-1017.

Le diffractogramme de la monocouche de HfO₂ e-beam (Figure 47 (a)) présente des dômes représentatifs d'une couche majoritairement amorphe. Quelques pics caractéristiques d'une cristallisation monoclinique mais peu intenses sont aussi observés, ce qui est attendu pour les revêtements fabriqués par évaporation [65]. La faible intensité des pics résulterait d'une faible proportion de cristallites.

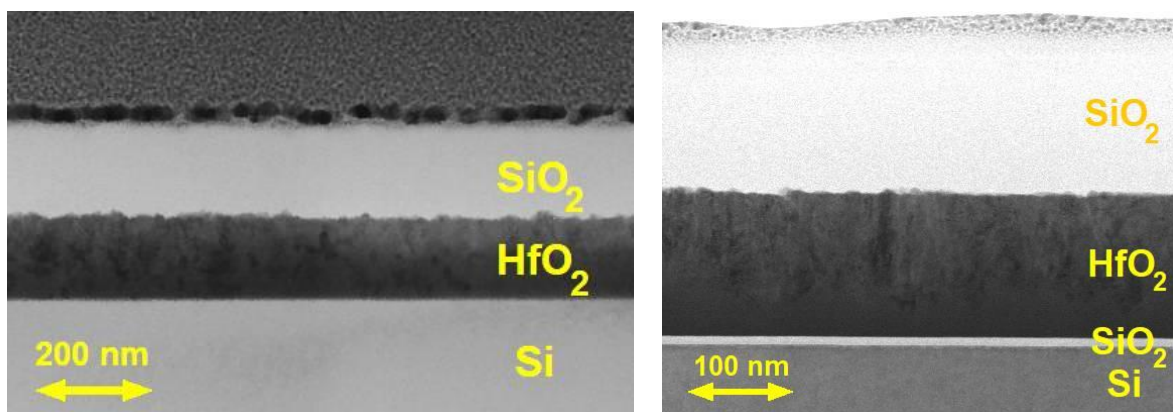
Dans le cas du HfO₂ PIAD G3 (Figure 47 (b)), les pics caractéristiques de la cristallisation sont plus intenses, et ce pour la même épaisseur de couche (135 nm). Une orientation préférentielle (-111) est observée. La proportion de phase cristallisée est plus importante pour les échantillons PIAD G3, ce qui est attendu quand l'énergie des ions augmente [65, 105]. Les pics sont relativement larges, signifiant que les cristallites sont de petites dimensions.

Le diffractogramme obtenu pour la couche de HfO₂ PIAD G3 est constitué de pics suffisamment intenses pour évaluer la taille des cristallites selon la formule de Scherrer [106].

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta_{\tau} \cos(\theta)} \quad \text{Equation 7}$$

Avec τ la largeur moyenne des cristallites, λ la longueur d'onde du faisceau, β_{τ} la largeur à mi-hauteur des pics, θ l'angle de diffraction et K un facteur géométrique valant 0,9. Les cristallites ainsi évaluées ont des dimensions comprises entre 15 et 20 nm.

Des observations au Microscope Électronique en Transmission (MET) ont également été effectuées³. Cette caractérisation nécessite une préparation de lamelles fines des coupes transverses, d'épaisseur comprise entre 25 et 75 nm. Elle a été réalisée au MEB-Focus Ion Beam (MEB-FIB) via un faisceau d'ions énergétiques. L'appareil MET utilisé est un Jeol 2100F. Les acquisitions en champ clair (*Bright Field*, BF) et sombre (*High-Angle Annular Dark Field*, HAADF) au *Scanning Transmission Electron Microscope* (STEM) ont été effectuées sur deux bicouches Si/HfO₂/SiO₂ e-beam et PIAD G3. Des images STEM sont présentées en Figure 49.



(a) Bicouche e-beam Si/HL - BF

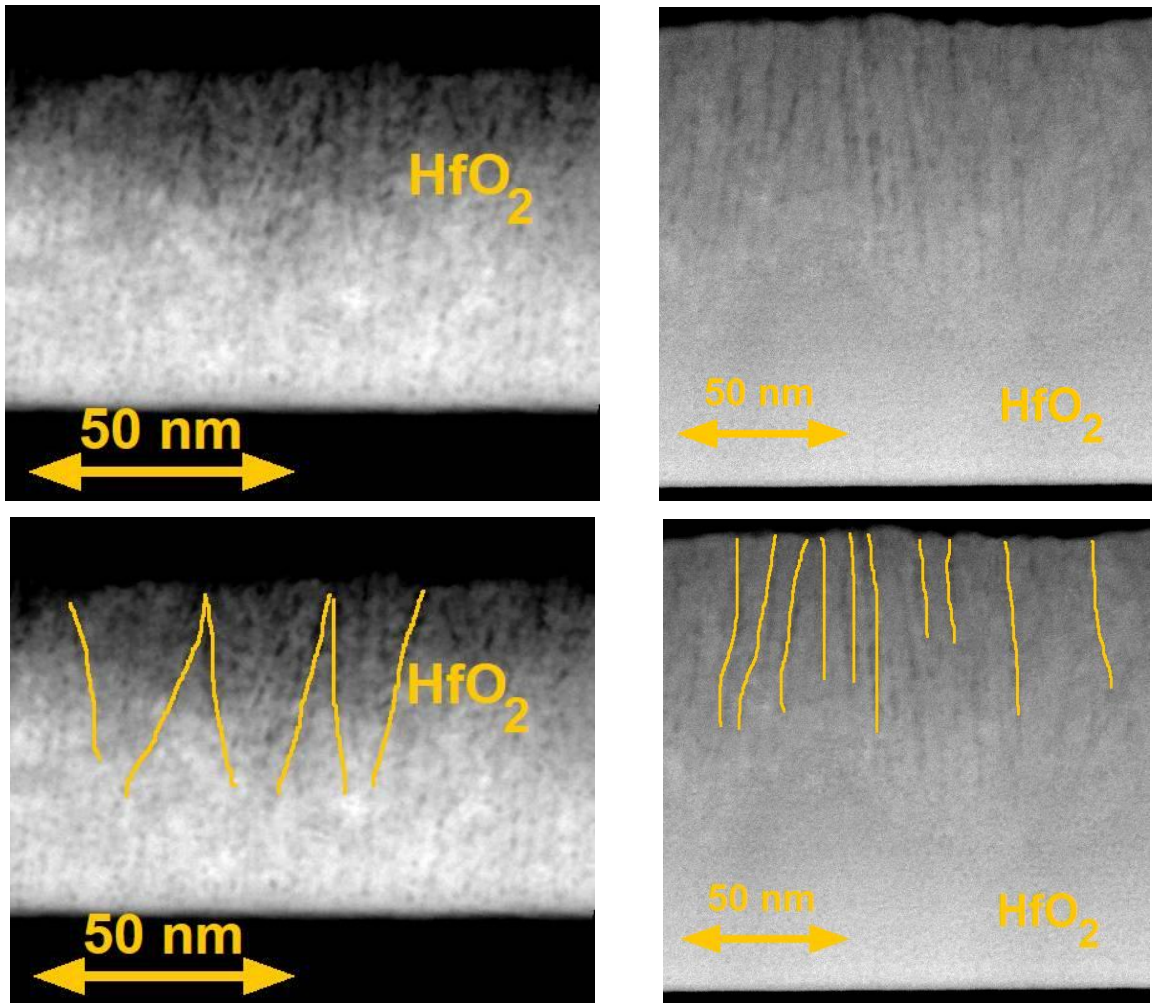
(b) Bicouche PIAD G3 Si/HL - BF

Figure 48 - Images STEM en champ clair d'échantillons bicouches Si/HfO₂/SiO₂ e-beam (a) et (b)

Les images STEM des bicouches (Figure 49 (a) et (b)) présentent un contraste marqué entre la silice amorphe qui diffracte peu le faisceau et le HfO₂ cristallisé. Une couche de SiO₂ est observable à l'interface entre le substrat et la couche de HfO₂ sur les deux bicouches. Cette couche correspond en partie à la silice native du wafer de silicium [107]. Cependant l'épaisseur de cette couche est de 2 nm pour la bicouche e-beam et de 8 nm sur la bicouche PIAD G3. Le procédé PIAD G3 fait intervenir un bombardement ionique qui serait responsable de l'augmentation de l'épaisseur de cette couche avant le dépôt du HfO₂ [108]. Elle pourrait être constituée de SiO₂ et de sous-oxydes SiO_x.

³ Les observations ont été effectuées à l'IRCER, Limoges, par P. CARLES.

Des images STEM HAADF des couches de HfO_2 des mêmes échantillons sont illustrées en Figure 49.



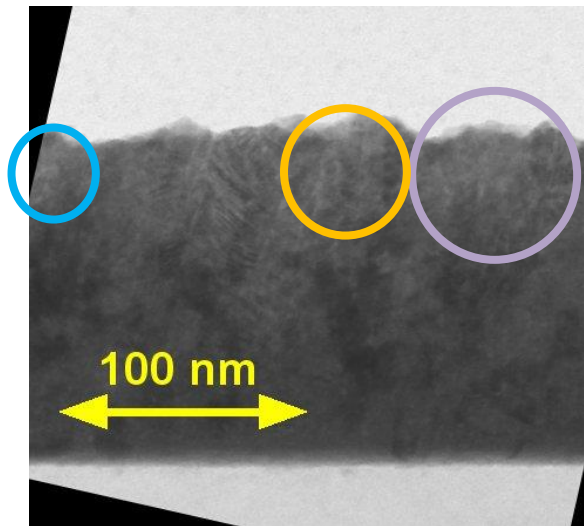
(a) Bicouche e-beam Si/HL – HAADF

(b) Bicouche PIAD G3 Si/HL - HAADF

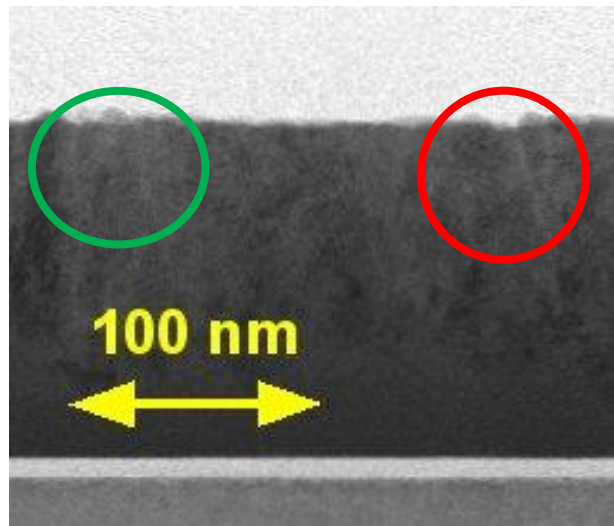
Figure 49 – Images STEM HAADF d'échantillons bicouches $\text{Si}/\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ e-beam (a) et PIAD G3 (b).

Évaluer la disposition des colonnes de HfO_2 est ici moins évident qu'au MEB. Sur les images de la Figure 49 sont tracées les délimitations des colonnes en orange. Les dômes en surface sont associés aux sommets des colonnes du HfO_2 . Les colonnes ainsi déterminées mesurent entre 20 et 40 nm d'épaisseur et sont coniques dans le cas du HfO_2 e-beam et rectilignes et plus fines dans le cas du HfO_2 PIAD G3. La géométrie et les largeurs de colonnes correspondent aux résultats des mesures MEB. Le MET permet de confirmer la présence d'une zone de transition du HfO_2 PIAD G3 (Figure 52 (b)).

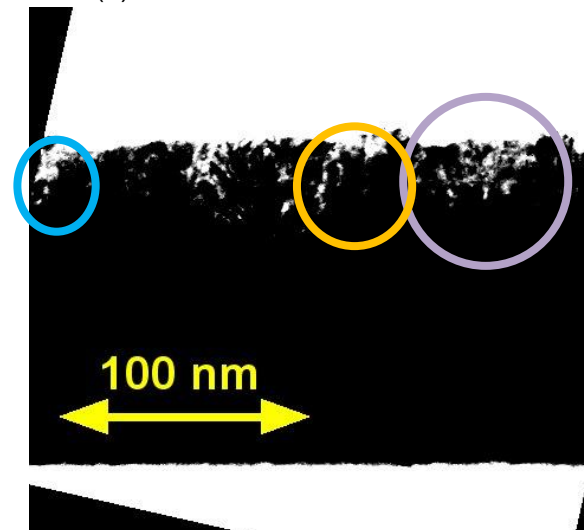
Sur ces images, les couches de HfO_2 semblent présenter des pores, selon l'interprétation de Oliver [22], qui correspondraient aux espaces intercolonnaires observés au MEB. Ces pores seraient de dimensions inférieures à 2 nm. Pour compléter cette remarque, des comparaisons entre des images STEM en champ clair et en champ sombre sont présentées en Figure 50. Un rehaussement du contraste a été effectué sur les zones d'intérêt des images en champ clair, appelées images « traitées ».



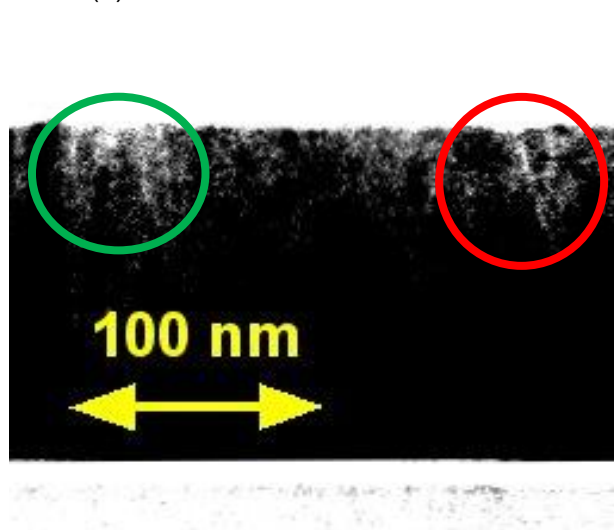
(a) Bicouche Si/HL e-beam – BF



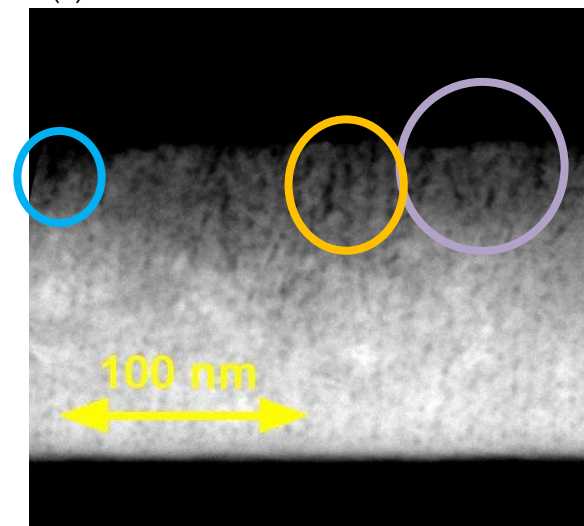
(b) Bicouche Si/HL PIAD G3 – BF



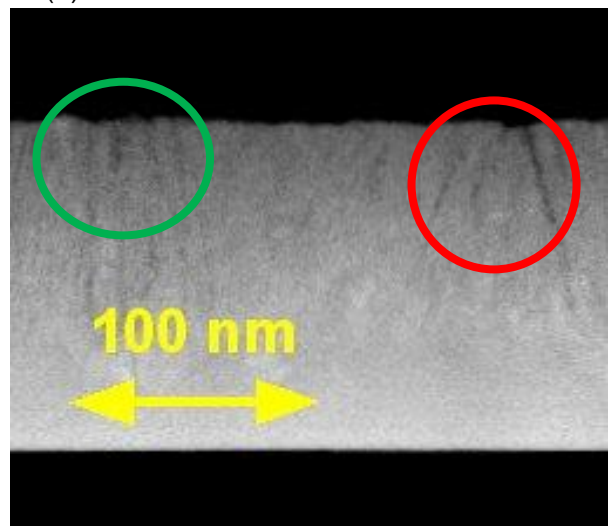
(c) Bicouche Si/HL e-beam – BF traitée



(d) Bicouche Si/HL PIAD G3 – BF traitée



(e) Bicouche Si/HL e-beam – HAADF



(f) Bicouche Si/HL PIAD G3 – HAADF

Figure 50 – Images MET en champ clair (BF) avec et sans rehaussement du contraste des couches de HfO_2 des échantillons Si/HL e-beam (a), (c) et PIAD G3 (b), (d). Images de la même zone en champ sombre Si/HL e-beam (e) et PIAD G3 (f). Les ellipses indiquent la porosité des couches et sont identiques entre les images (une couleur par zone).

D'après la Figure 24 (chapitre 1), une couche poreuse présente des contrastes importants sur les images en champ clair, caractéristiques de pores allongés entre les grains [66]. Ces pores sont difficilement observables sur les images des couches de HfO₂ e-beam et PIAD G3 (Figure 50 (a) et (b)). Le rehaussement du contraste permet néanmoins de détecter des porosités. Les images STEM HAADF (Figure 50 (e) et (f)) montrent que les porosités sont allongées, de largeur comprise entre 1 et 2 nm pour les plus larges. Que ce soit par procédé e-beam ou PIAD G3, la couche de HfO₂ présenterait donc des micropores ($\Phi_{\text{pores}} < 2$ nm).

La résolution obtenue au MET accentue aussi la définition des interfaces entre les différents matériaux. La rugosité de l'interface HfO₂/SiO₂ est plus importante pour la bicouche e-beam que PIAD G3. Pour appuyer cette remarque, elle a été évaluée par traitement d'images. Après détection des contours, les interfaces sont évaluées en traçant le profil de niveau de gris et en repérant les maxima d'intensité le long du revêtement. Les interfaces ainsi relevées sur les images sont illustrées en Figure 51.

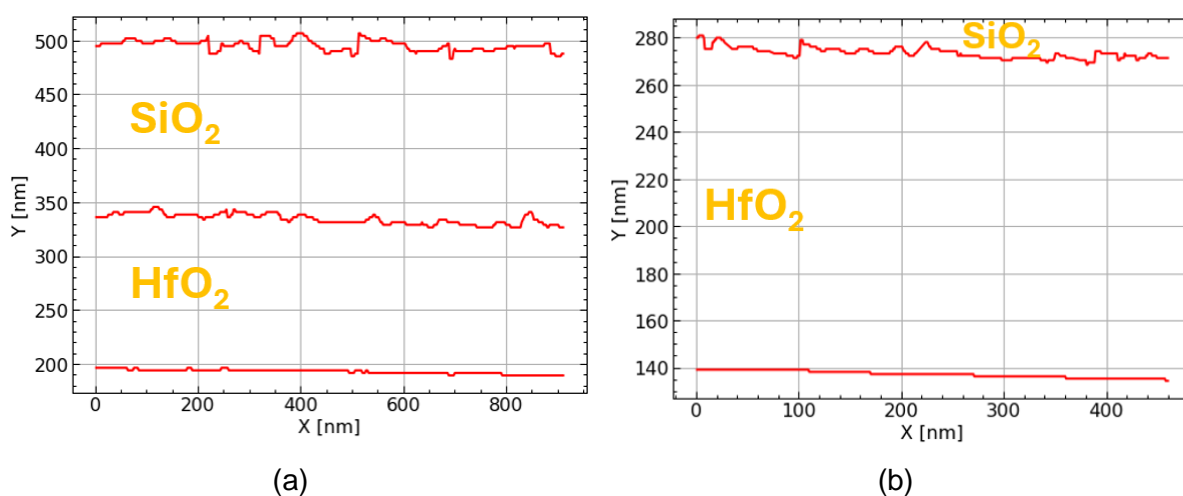
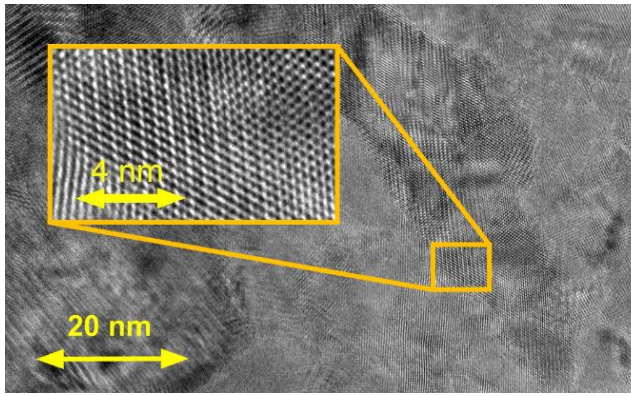


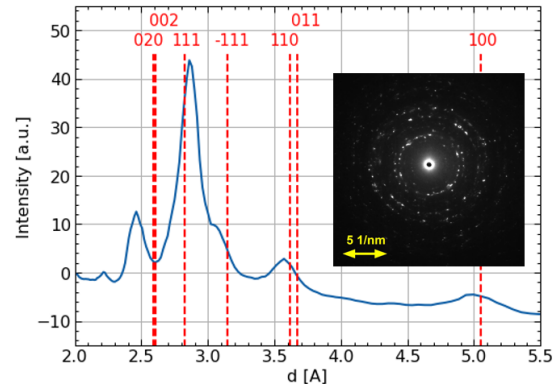
Figure 51 – Relevé des interfaces sur les images Figure 49 (a) Si/HfO₂/SiO₂ e-beam et (b) Si/HfO₂/SiO₂ PIAD G3

La valeur quadratique moyenne (RMS) qualifie la rugosité des interfaces. Celle de l'interface HfO₂/SiO₂ est de $R_q=4,50$ nm pour la bicouche e-beam et de $R_q=1,65$ nm pour la bicouche PIAD G3. Ces résultats montrent que la croissance sous bombardement ionique diminue la rugosité.

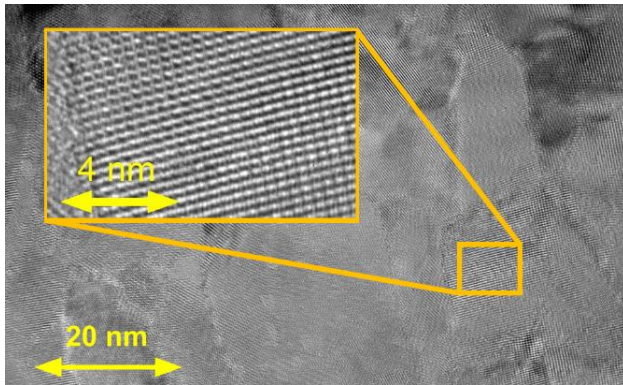
Des images MET haute résolution ont été effectuées pour évaluer la cristallinité des couches et confirmer la présence de micropores. Les figures de diffraction sont évaluées expérimentalement dans le plan de Fourier de l'appareil et ont été analysées avec des profils radiaux d'intensité. Les résultats sont illustrés en Figure 52.



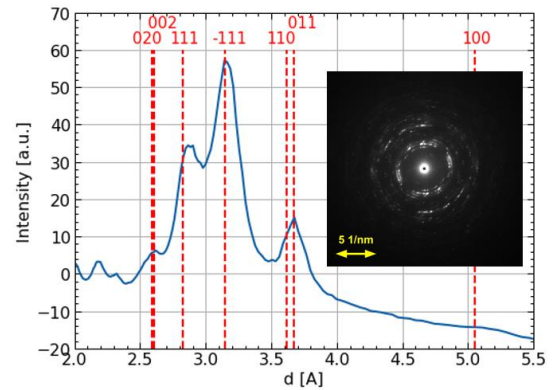
(a) HfO₂ e-beam



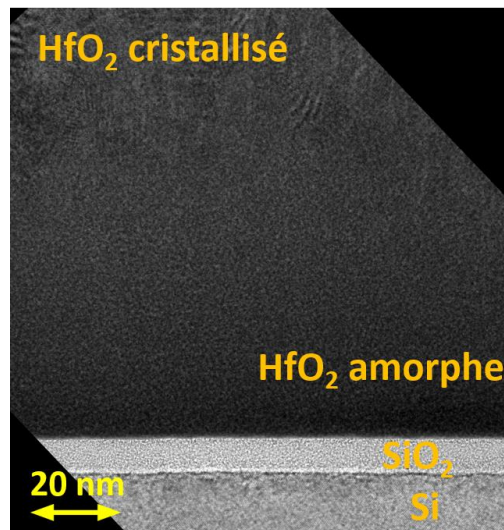
(b)



(c) HfO₂ PIAD G3 – haut de la couche



(d)



(e) HfO₂ PIAD G3 – bas de la couche

Figure 52 – Observations HRTEM des bicouches e-beam (a), PIAD G3 haut de la couche (c), PIAD G3 bas de la couche (e) et exemples de profils radiaux d'intensité des figures de diffraction du HfO₂ e-beam (b) et PIAD G3 (d). Les espaces inter-réticulaires du HfO₂ monoclinique selon la fiche ICDD 00-043-1017 sont représentés en pointillés rouges.

La partie supérieure des couches de HfO₂ est entièrement cristallisée, sans contraste caractéristique de la présence de pores. Compte tenu de l'épaisseur des lamelles observées, comprises entre 25 et 100 nm, et des petites dimensions des pores détectés au STEM, il

semble possible qu'une différence nette de contraste induite par les micropores ne soit pas détectable.

Les images en Figure 52 (a) à (e) montrent que la couche de HfO_2 e-beam est cristallisée et la couche de HfO_2 PIAD G3 est amorphe puis cristallisée en fonction de l'épaisseur. La taille des cristallites est inférieure à 20 nm. Les clichés de diffraction sont constitués de cercles concentriques caractéristiques des matériaux polycristallins. La comparaison du profil et de la fiche ICCD 00-043-1017 montre que le HfO_2 e-beam et PIAD G3 cristallise dans le système monoclinique. Les orientations préférentielles des couches de HfO_2 sont 111 pour la couche fabriquée par e-beam et -111 pour la couche fabriquée par PIAD G3. Hormis cette différence d'orientation préférentielle, la majeure distinction entre la cristallinité des couches serait donc une proportion amorphe plus importante dans le cas des dépôts fabriqués par e-beam, comme montré par les mesures DRX qui permettent de sonder de plus grands volumes.

Pour finaliser l'étude de la microstructure et de la cristallinité des couches, un polariseur de 3^{ème} génération a également été observé au MET. Les images sont présentées en Figure 53.

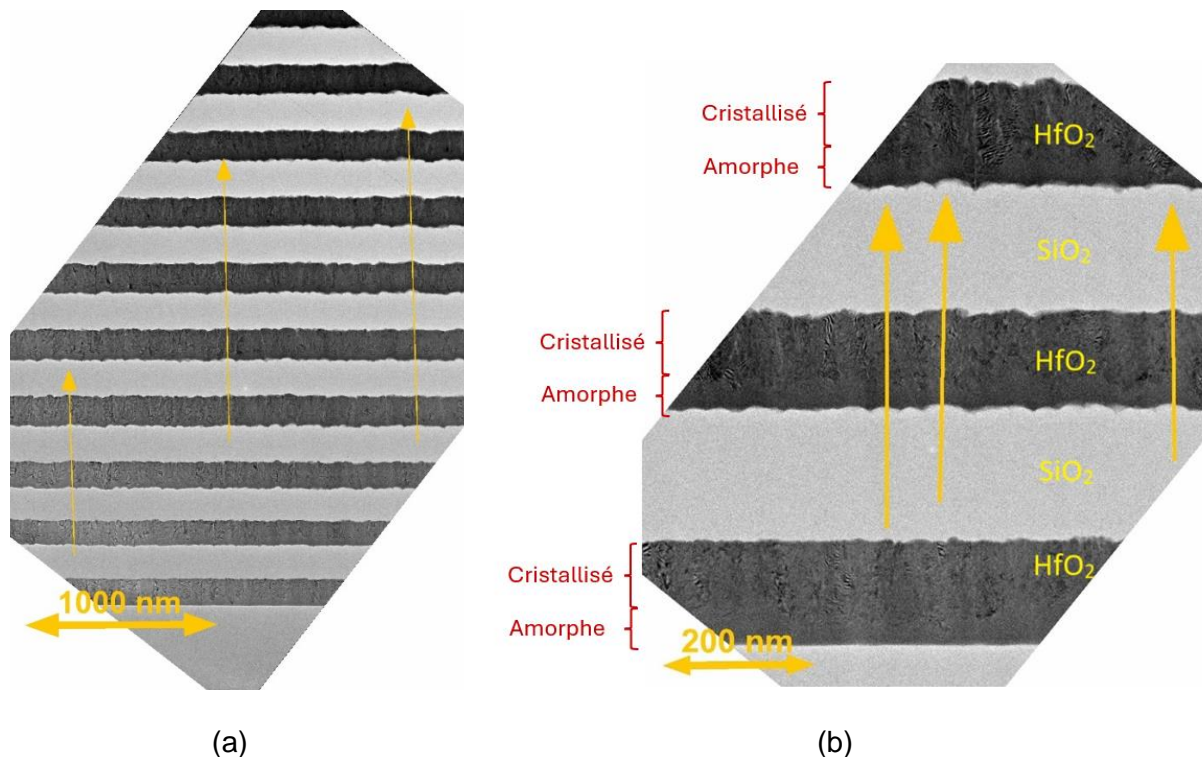


Figure 53 – Observation MET de la première moitié d'un revêtement polariseur PIAD G3 (a) et zoom (b). Les flèches oranges indiquent une réplique des interfaces.

Seule la partie proche du substrat est représentée ici. Toutes les couches du revêtement du polariseur présentent une microstructure et une structure identiques aux monocouches et aux bicouches fabriquées par PIAD G3. Les couches de SiO_2 sont amorphes et les couches de HfO_2 présentent d'abord une zone de transition amorphe puis une couche colonnaire et polycristalline (Figure 53 (b)). L'empilement de couches n'a donc pas d'effet sur la structure cristalline et la microstructure des matériaux.

La croissance cristalline du HfO_2 semble être responsable de la rugosité aux interfaces. Ce comportement est notamment observable près du substrat où l'interface avec celui-ci est lisse alors que l'interface avec la couche de silice est plus rugueuse. Les têtes de colonnes

semblent être responsables de cette rugosité. La couche de SiO₂ complètement amorphe n'a pas d'influence sur la rugosité, elle reproduit l'interface comme pointé par les flèches oranges sur la Figure 52.

Bilan des caractérisations physico-chimiques des revêtements

La compréhension des mécanismes de vieillissement nécessite une caractérisation complète de la physico-chimie des revêtements. Cette première partie tente de répondre à cette exigence par la caractérisation des revêtements des composants du LMJ. Des couches de HfO₂ et de SiO₂ fabriquées selon les procédés e-beam et PIAD ont été caractérisées par MEB, MET, DRX et XPS.

Les mesures XPS ont permis de vérifier que l'apport d'oxygène pendant le dépôt est bien maîtrisé pour assurer la stœchiométrie des oxydes. C'est une condition nécessaire pour les applications optiques qui nécessitent des dépôts transparents et une bonne tenue au flux laser.

Des différences de microstructures et de structures cristallines entre les procédés e-beam et PIAD ont été mises en évidence. Dans le cas du procédé e-beam, les couches de SiO₂ apparaissent compactes et sont amorphes. Les couches de HfO₂ sont colonnaires, avec une microstructure caractéristique d'une croissance à faible température. Les dépôts de SiO₂ PIAD G3 sont amorphes et semblent compactes. Les couches en HfO₂ PIAD G3 présentent une zone de transition amorphe, d'épaisseur comprise entre 20 à 70 nm, puis une microstructure colonnaire plus dense que les dépôts e-beam. La différence entre les procédés est notamment visible sur les dépôts multicouches. Les interfaces sont nettes dans le cas des dépôts PIAD G3 alors que la reprise de croissance de silice sur les têtes de colonnes de HfO₂ traduit l'aspect peu énergétique des dépôts fabriqués par e-beam. Les mesures DRX montrent que cette énergie augmente la proportion de phase cristalline. Les cristallites sont néanmoins de petite taille, inférieures à 20 nm.

A une échelle plus locale, la microscopie MET montre que les revêtements ne présentent pas de mésopores ($2 \text{ nm} \leq \Phi_{\text{pores}} \leq 50 \text{ nm}$). Une microporosité ($\Phi_{\text{pores}} \leq 2 \text{ nm}$) est néanmoins observable au STEM mais reste délicate à observer. Les différentes observations au MET mènent à penser que les couches de SiO₂ et de HfO₂ sont denses ou microporeuses. Ce doute a nécessité des caractérisations complémentaires de porosité. Des méthodes indirectes optiques de caractérisation de la porosité des couches existent et seront mises en place dans la partie suivante.

II.2. Physisorption d'eau dans les revêtements

Les observations en microscopie électronique ont permis d'étudier la microstructure des couches à des échelles supérieures à quelques nanomètres. En deçà, seules les images STEM ont confirmé la présence de micropores des couches de HfO₂. Dans l'objectif de confirmer ce résultat, des expériences complémentaires incluant des montages de sorption d'eau en parallèle des mesures optiques ont été utilisés. Ces caractérisations permettent aussi d'évaluer la variation des performances optiques des composants en fonction de l'humidité.

Dans cette partie, les principes de propagation d'un faisceau dans les couches minces sont brièvement rappelés pour interpréter les variations optiques induites par la sorption d'eau. La caractérisation des revêtements par ellipso-porosimétrie permet de déterminer la taille des pores selon des modèles effectifs (macroscopiques) des milieux. Enfin, la sensibilité des

propriétés de transmission et de courbure des composants à l'humidité est mesurée directement par spectrophotométrie et interférométrie. Cette quantification permet de s'assurer qu'une variation d'humidité n'a pas de conséquence par rapport aux spécifications des composants.

II.2.1. Optique des filtres interférentiels

Les filtres interférentiels sont obtenus à partir de revêtements qui modulent la propagation de la lumière pour obtenir des propriétés de transmission et de réflexion ciblées. L'essentiel des principes optiques dans les filtres interférentiels est présenté dans le livre de A. Macleod [109]. Cette partie constitue une introduction pour définir les paramètres des couches et du faisceau permettant de modéliser les phénomènes de sorption et d'interpréter les mesures optiques par ellipso-porosimétrie [110] et au spectrophotomètre.

Pour évaluer la transmission et la réflexion d'un revêtement, les modèles considèrent les milieux incidents (air, vide) et les substrats comme semi-infinis. Les angles de réflexion et transmission aux interfaces sont régis par la loi de Snell-Descartes.

$$n_i \sin(\theta_i) = n_j \sin(\theta_j) \quad \text{Equation 8}$$

avec $n_{i,j}$ et $\theta_{i,j}$, les indices de réfraction et angles du faisceau à la normale dans les milieux i et j .

L'indice de réfraction complexe est une propriété optique caractérisant les matériaux. Il s'écrit $N = n + ik$ avec n l'indice de réfraction réel qui caractérise la dispersion de la lumière et k le coefficient d'extinction qui caractérise l'absorption optique du revêtement. Il est important de noter que l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction dépendent de la longueur d'onde d'utilisation selon une loi de dispersion adaptée au milieu considéré, faisant de ces grandeurs des propriétés « spectrales ». Dans les couches minces optiques, les milieux sont considérés linéaires, homogènes et isotropes. La propagation d'une onde plane selon un vecteur \vec{r} , s'écrit alors :

$$\vec{E} = A \exp\left(i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r} + \phi)\right) \quad \text{Equation 9}$$

$$\vec{H} = \frac{1}{\omega} (\vec{k} \times \vec{E}) \quad \text{Equation 10}$$

avec A l'amplitude de l'onde, \vec{r} la direction de propagation, ϕ une phase arbitraire, $\omega = 2\pi f = \frac{2\pi c}{\lambda}$ la pulsation et f la fréquence correspondant à la longueur d'onde choisie. La lumière, se propageant sur une distance d dans un matériau, accumule une phase $\phi_d = \frac{2\pi N d}{\lambda}$ qui dépend de l'indice de réfraction du matériau et du parcours de la lumière dans la couche, donc de l'angle d'incidence. Φ_d détermine la nature constructive ou destructive des interférences.

La réflexion et la transmission aux interfaces dépendent aussi de la polarisation de la lumière selon sa composante incluse dans le plan d'incidence (polarisation transverse magnétique (TM), p) et celle perpendiculaire au plan d'incidence (transverse électrique (TE), s). Aux interfaces, ces deux composantes sont réfléchies différemment, ce qui modifie les interférences.

Les coefficients de Fresnel sont caractéristiques de la réflexion et de la transmission à l'interface entre deux milieux et dépendent de la polarisation. Ils découlent des formules de

continuité des champs électrique et magnétique aux interfaces. Ils s'écrivent selon les équations ci-dessous [109] :

$$r_p = \frac{n_1 \cos(\theta_0) - n_0 \cos(\theta_1)}{n_1 \cos(\theta_0) + n_0 \cos(\theta_1)} \quad r_s = \frac{n_0 \cos(\theta_0) - n_1 \cos(\theta_1)}{n_0 \cos(\theta_0) + n_1 \cos(\theta_1)}$$

$$t_p = \frac{2n_0 \cos(\theta_0)}{n_1 \cos(\theta_0) + n_0 \cos(\theta_1)} \quad t_s = \frac{2n_0 \cos(\theta_0)}{n_0 \cos(\theta_0) + n_1 \cos(\theta_1)}$$

L'intensité des faisceaux réfléchis et transmis est respectivement définie par $R = |r|^2$ pour la réflectance et $T = \frac{n_1}{n_0} |t|^2$ pour la transmittance. Ces grandeurs se mesurent au spectrophotomètre et seront appelées transmission et réflexion par abus de langage.

La propagation dans des monocouches denses et poreuses est schématisée en Figure 54.

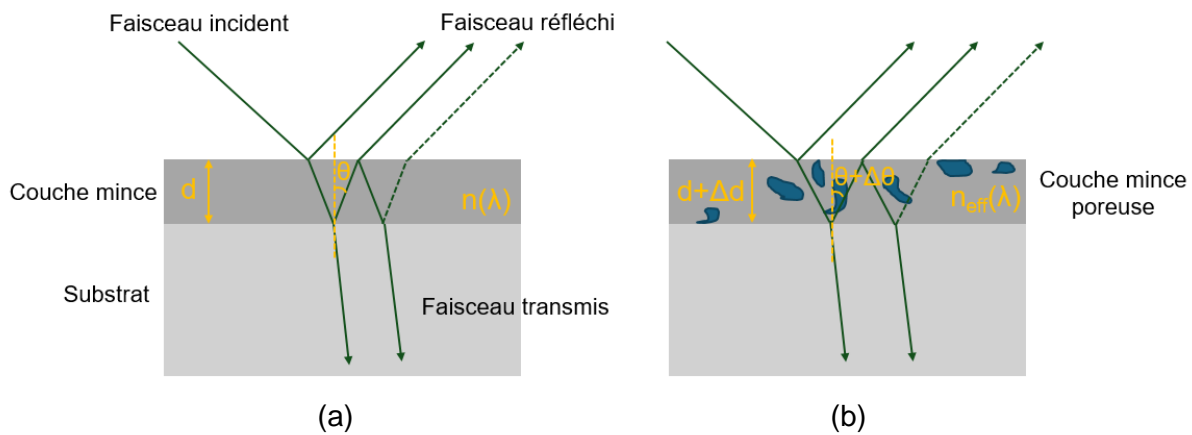


Figure 54 - Propagation d'un faisceau lumineux dans une monocouche dense (a) et dans une monocouche poreuse (b)

Le contrôle de la propagation de la lumière est multiparamétrique. Les ondes réfléchies et transmises dépendent des propriétés du faisceau incident et du composant. Selon l'indice de réfraction n du matériau et l'épaisseur d de la couche, la différence de phase entre le faisceau réfléchi en surface et à l'interface avec le substrat varie. Il est donc possible de contrôler les interférences entre les réflexions et les transmissions aux interfaces (Figure 54 (a)).

Selon le procédé et la microstructure de la couche, l'indice de réfraction et l'épaisseur du matériau peuvent varier en fonction de l'humidité (Figure 54 (b)) [111]. La transmission et la réflexion sont alors affectées. Il est possible d'évaluer cette variation des propriétés par mesures optiques. Pour estimer la fraction de pores dans la couche, des modèles de milieux effectifs sont adaptés aux calculs optiques dans les couches minces. Le modèle considéré pour modéliser les phénomènes de sorption est celui décrit par l'équation de Bruggeman [112].

$$\frac{\epsilon_{MG} - \epsilon_b}{\epsilon_{MG} + 2\epsilon_b} = \sum_1^N f_n \frac{\epsilon_n - \epsilon_b}{\epsilon_n + 2\epsilon_b} \quad \text{Equation 11}$$

avec ϵ_{MG} la permittivité effective du milieu, ϵ_b la permittivité du matériau hôte, ϵ_n la permittivité des inclusions du matériau n et f_n les fractions volumiques correspondantes. L'approximation des milieux effectifs est d'intérêt pour les couches minces car elle modélise une couche de matériau par un milieu homogène, qui est une des hypothèses des modèles optiques. Plusieurs lois de mélange existent mais le modèle de Bruggeman a été retenu car il dispose de la propriété de symétrie entre les constituants et reste donc plus général [112].

Dans cette thèse, les logiciels Optilayer [113] et CompleteEase [114] ont été utilisés pour le calcul et la caractérisation optique des couches minces. Cette démarche, appelée *reverse-engineering*, est couramment utilisée pour caractériser les propriétés des revêtements à partir de mesures ellipsométriques et spectrophotométriques [115].

II.2.2. Evaluation de la porosité des couches

La caractérisation optique des monocouches et des bicouches constituées de HfO₂ et de SiO₂ e-beam et PIAD G3 a été effectuée par ellipsométrie spectroscopique. Le principe de mesure repose sur la variation de la polarisation lors de la réflexion du faisceau sur l'échantillon. Le changement de polarisation s'exprime au travers de deux paramètres ψ et Δ selon l'Equation 12.

$$\tan(\psi) e^{i\Delta} = \frac{r_p}{r_s} \quad \text{Equation 12}$$

avec r_p et r_s la réflexion de lumière polarisée p et s respectivement. L'intérêt de cette caractérisation est la sensibilité de la détection du changement de polarisation qui est meilleure que la détection d'une variation d'intensité au spectrophotomètre. Pour effectuer de la porosimétrie optique, un ellipsomètre est combiné à une régulation de l'environnement dans une cellule à pression atmosphérique où est placé l'échantillon [110]. Un mélange azote/eau (vaporisée) est envoyé dans un circuit passant par la cellule. Les appareils utilisés sont un ellipsomètre RC2 du fabricant J.A. Woolam pour la mesure et un régulateur d'humidité relative de la marque Bronkhorst pour la régulation de la cellule environnementale. Un schéma du moyen de caractérisation est présenté en Figure 55.

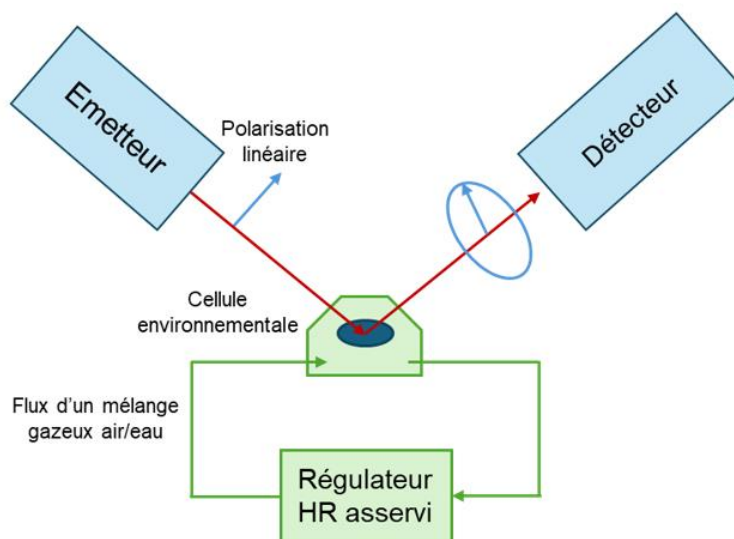


Figure 55 – Schéma de principe d'ellipso-porosimétrie.

L'intérêt et la difficulté de l'ellipsométrie résident dans la modélisation des mesures. Afin d'appliquer un modèle optique réaliste, il est nécessaire de bien connaître la microstructure des échantillons, leur comportement optique et de se conformer aux références de la littérature. Ces divers éléments ont été vus en détails dans les parties précédentes.

L'étude a été réalisée sur les monocouches et bicouches e-beam et PIAD G3 déposés sur substrats Si monocristallins. Les mesures ont été effectuées sur la gamme de longueur d'onde 200-1700 nm lors des différents cycles d'humidité relative. Un cycle est constitué de paliers

de dix mesures à humidité relative constante. Les paliers d'hygrométrie sont effectués de 0% à 20% avec un pas de 5% et de 20% à 90% avec un pas de 10%. L'humidité relative est contrôlée avec une précision inférieure à 0,1% (valeur constructeur).

La caractérisation du substrat étant sans importance pour l'étude, l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction du Si ont été mesurés et modélisés par des polynômes avec des β splines [116]. Les couches ont en revanche été modélisées avec des modèles paramétriques : par une loi de Cauchy pour l'indice de réfraction et par une queue d'Urbach pour le coefficient d'extinction (Equation 13).

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} \text{ et } k(\lambda) = k_{amp} e^{k_{exp}(E - BandEdge)} \quad \text{Equation 13}$$

avec A, B, C, k_{amp} et k_{exp} les paramètres et $E = \frac{hc}{\lambda}$ l'énergie du faisceau avec h la constante de Planck et c la vitesse de la lumière. L'angle d'incidence est aussi ajouté aux paramètres de l'optimisation pour compenser d'éventuels désalignements du montage.

Dans le cas des couches de HfO_2 , l'étude de la microstructure a montré qu'il est raisonnable de considérer une rugosité de surface. Celle-ci est représentée par une couche surfacique d'un matériau composé d'un mélange HfO_2 /air, modélisé par un modèle effectif de Bruggeman (Equation 11). Pour les couches de HfO_2 PIAD G3, les images MET ont montré qu'une couche de SiO_2 constitue l'interface entre le substrat et le dépôt. Cette monocouche de HfO_2 est modélisée du substrat à l'environnement par une couche fine de silice, une couche de HfO_2 et une couche résultat du mélange HfO_2 /Air pour représenter la rugosité.

L'ajustement des modèles sur les courbes de mesures est évalué d'abord visuellement sur les données expérimentales puis par la valeur *Mean Square Error* (MSE) définie par l'Equation 14.

$$MSE = \sqrt{\frac{1}{3n - m} \sum_{i=1}^n \left[\left(\frac{N_{Ei} - N_{Gi}}{0,001} \right)^2 + \left(\frac{C_{Ei} - C_{Gi}}{0,001} \right)^2 + \left(\frac{S_{Ei} - S_{Gi}}{0,001} \right)^2 \right]} \quad \text{Equation 14}$$

avec n le nombre de longueurs d'onde, m le nombre de paramètres du modèle, $N = \cos(2\psi)$, $C = \sin(2\psi)\cos(\Delta)$, $S = \sin(2\psi)\sin(\Delta)$, E_i et G_i des indices associés à la mesure et au modèle généré.

Les résultats des mesures pour les monocouches e-beam sont illustrés dans le Tableau 7 et sur la Figure 56. Les incertitudes obtenues par répétabilité pour les différents paramètres sont de l'ordre de 10^{-1} nm pour l'épaisseur et de 10^{-4} pour l'indice de réfraction.

Tableau 7 – Valeur des propriétés des couches fabriquées par e-beam selon l'humidité relative

Design	HfO ₂ e-beam		SiO ₂ e-beam		SiO ₂ e-beam épaisse	
	0	50	0	50	0	50
RH [%]	0	50	0	50	0	50
Epaisseur [nm]	135,6	135,5	165,6	165,6	529,0	534,8
Indice de réfraction à 1053 nm []	1,9711	1,9849	1,4206	1,4501	1,42	1,4487
k_{amp} []	0	0	0,0002	0,0004	0,0004	0,0002
MSE maximum	3	3	3	2	9	7

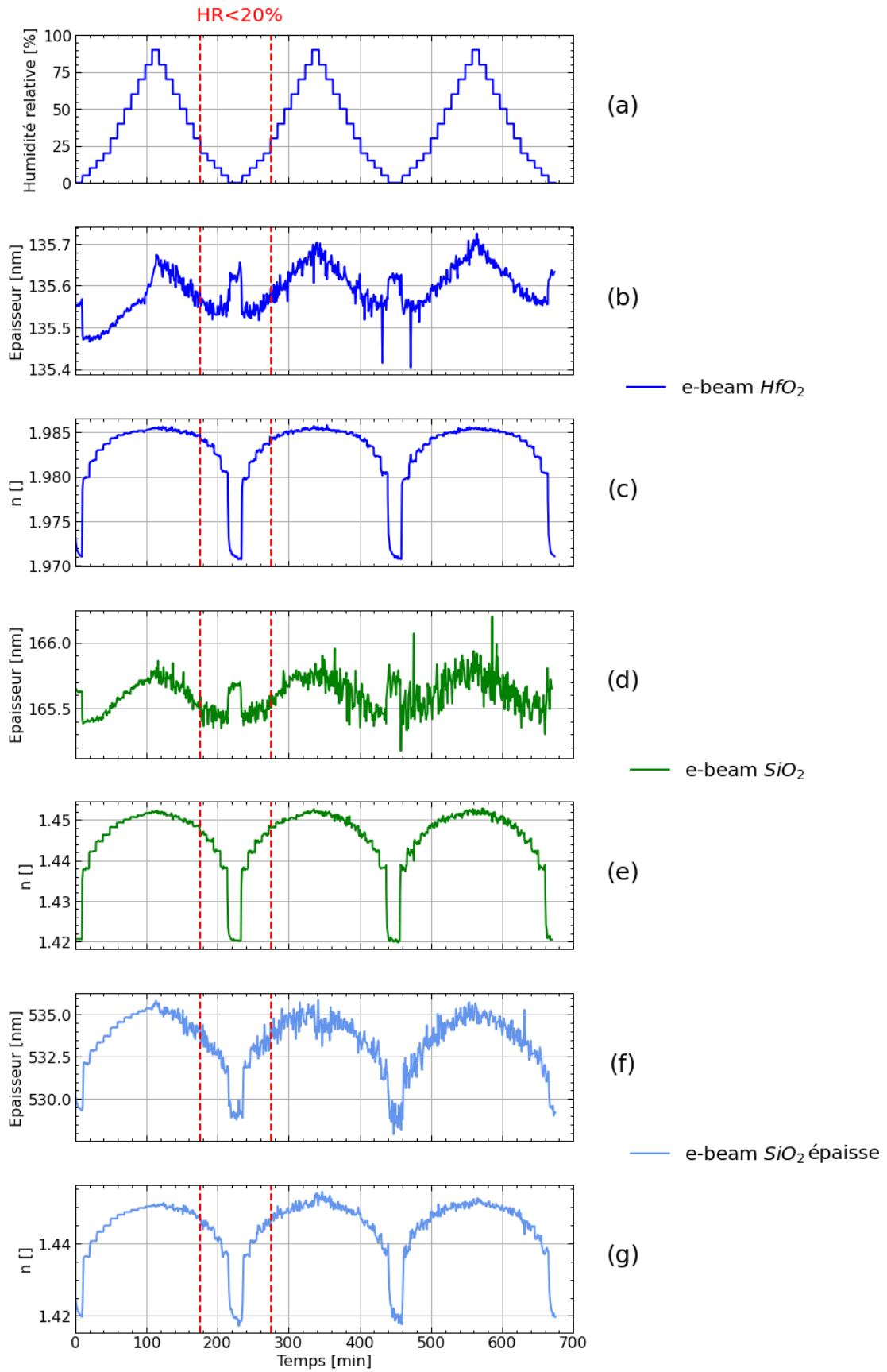


Figure 56 - Mesure des variations d'indice de réfraction et d'épaisseur des différentes monocouches fabriquées par e-beam.

Les trois cycles d'humidité relative sont indiqués en Figure 56 (a). Lors d'un cycle, l'épaisseur et l'indice des couches augmentent puis diminuent en accord la variation d'humidité relative. Ce résultat fait ressortir une propriété fondamentale de réversibilité du phénomène de sorption sur les couches e-beam. Une stabilisation rapide de quelques minutes est généralement observée.

Ces résultats montrent que l'indice optique varie entre 1 et 3% alors que les variations d'épaisseur sont inférieures à 1%. Ce résultat est important car il permet de soutenir le choix de l'indice de réfraction pour l'évaluation des fractions volumiques des matériaux composant les couches. Il indique aussi que les mécanismes de sorption seraient majoritairement induits par un remplissage progressif de pores en fonction de l'humidité relative de l'environnement plutôt qu'à un gonflement des couches [117]. L'indice de réfraction varie majoritairement à faible humidité relative, entre 0 et 5%, et l'essentiel de la variation est effectué entre 0 et 20%. L'amplitude de la variation d'indice est plus importante pour SiO₂ ($\Delta n=0,030$) que pour HfO₂ ($\Delta n=0,014$).

Le premier cycle présente des mesures de meilleure qualité. Une perte de l'alignement est souvent constatée après 2 heures de mesure, ce qui induit le bruit observé. Dans le cas de la couche de HfO₂ et de SiO₂ e-beam (Figure 56 (b), (c), (d) et (e)), le comportement à 0% d'humidité relative semble se distinguer de la tendance générale d'augmentation et de diminution de l'indice et de l'épaisseur lors des cycles d'humidité. Cet écart est attribué à la convergence de l'algorithme d'optimisation de l'ajustement qui aboutit à une meilleure MSE. L'intercorrélation des paramètres pourrait induire une augmentation de l'épaisseur compensée par une diminution de l'indice. Cet écart est toutefois négligeable et n'est pas considéré comme physique donc il ne sera pas pris en compte par la suite.

Les échantillons PIAD G3 ont aussi été mesurés. L'évolution de l'indice de réfraction et de l'épaisseur des couches en fonction de l'humidité relative sur un seul cycle est donnée dans le Tableau 8 et sur la Figure 57. Les incertitudes obtenues par répétabilité pour les différents paramètres sont de l'ordre de 10⁻¹ nm pour l'épaisseur et de 10⁻⁴ pour l'indice de réfraction.

Tableau 8 - Valeur des propriétés des couches fabriquées par PIAD G3 selon l'humidité relative.

Design	HfO ₂ PIAD		SiO ₂ PIAD		SiO ₂ PIAD épaisse	
	0	50	0	50	0	50
RH [%]	0	50	0	50	0	50
Épaisseur [nm]*	132,4	132,4	169,0	169,2	525,0	524,9
Indice de réfraction à 1053 nm []*	2,0314	2,0321	1,4636	1,4637	1,4608	1,4615
k_{amp} []	0,001	0,001	0,002	0,002	0,001	0,001
MSE maximum	12	12	18	18	21	21

L'amplitude de variation de l'indice de réfraction est bien inférieure à celle des revêtements e-beam. Dans le cas des couches de HfO₂ et de SiO₂ fines (Figure 57 (b), (c), (d) et (e)), les variations observées sont proches des incertitudes de mesure, de l'ordre de $\Delta n=0,0006$ pour la couche de HfO₂ et de $\Delta n=0,0001$ pour la couche de SiO₂. L'épaisseur tend à augmenter quand l'humidité augmente et à diminuer en asséchant l'environnement.

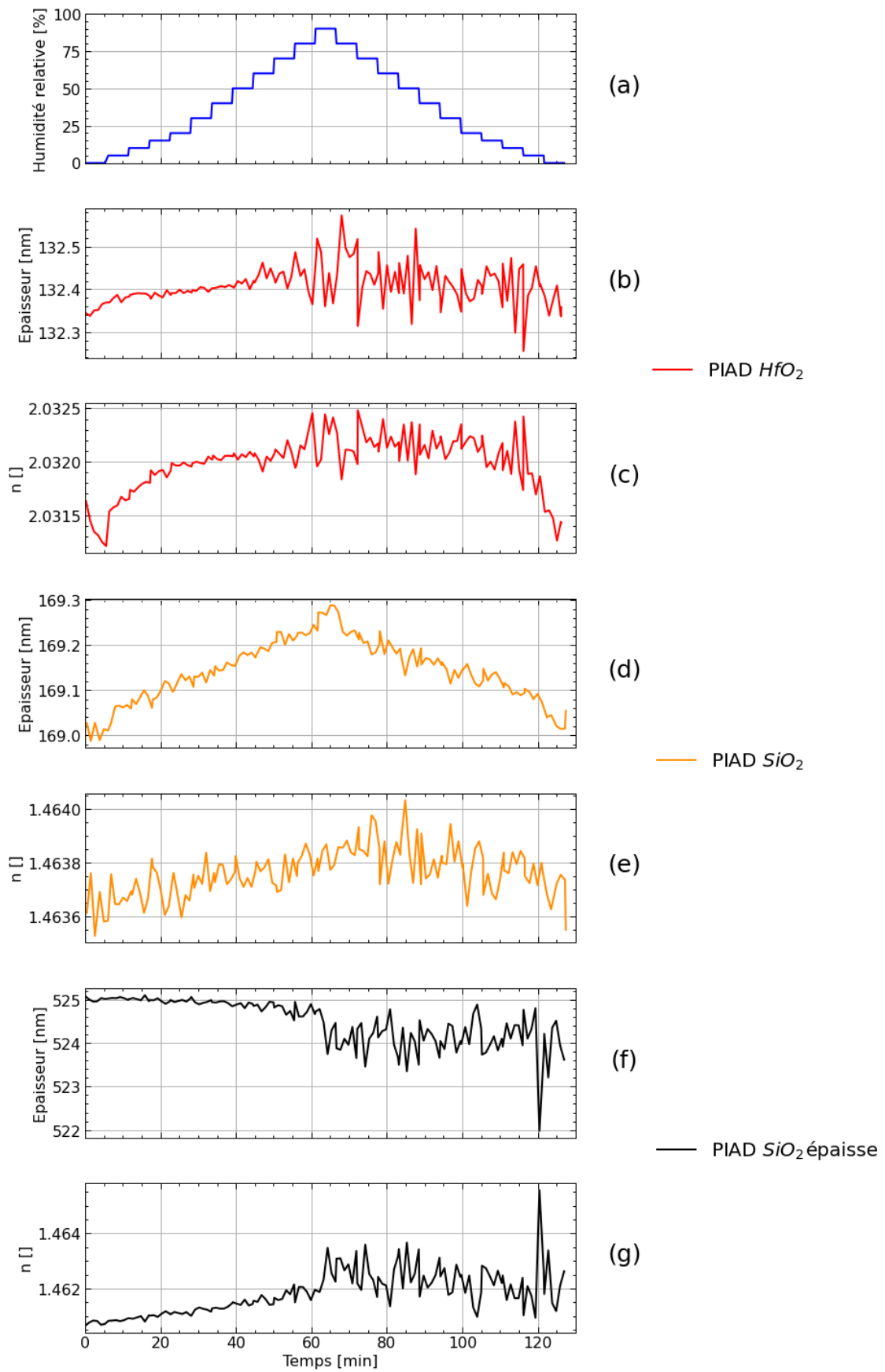


Figure 57 - Mesure des variations d'indice de réfraction et d'épaisseur des différentes monocouches fabriquées par PIAD G3.

Pour la couche de SiO₂ épaisse (Figure 57 (f) et (g)), les variations d'indice et d'épaisseur sont complémentaires. Ces propriétés sont corrélées, signifiant qu'une augmentation de l'indice aura au premier ordre un impact similaire à une augmentation d'épaisseur. Les propriétés ayant une forte corrélation dans le modèle posent des problèmes dans les algorithmes d'optimisation car ces derniers offrent plusieurs solutions de convergence. Le fait que les variations d'indice et d'épaisseur soient complémentaires justifie que les variations de ces propriétés sont négligeables. De plus, les variations observées ne sont pas physiques car elles ne correspondent pas à une diminution de l'indice en asséchant la cellule de l'échantillon. Ces résultats tendent à confirmer que les revêtements PIAD G3 ne sont pas sensibles à l'humidité.

Il y a donc une différence majeure de réaction à l'humidité de l'environnement selon la technique de dépôt e-beam ou PIAD G3. Les revêtements e-beam sont plus sensibles à l'humidité que les revêtements PIAD G3 du fait de la microstructure des couches : les revêtements e-beam sont en effet moins denses que les couches fabriquées avec assistance ionique.

Pour les revêtements e-beam, la sensibilité de l'indice de réfraction des couches de SiO₂ est plus importante que les couches colonnaires de HfO₂ alors que la microstructure semble plus compacte. La couche colonnaire des revêtements PIAD G3 n'est pas sensible à l'humidité. La microstructure colonnaire des couches de HfO₂ ne semble donc pas avoir de rôle prépondérant dans les mécanismes de physisorption. L'hypothèse faite est que la sensibilité à l'humidité découle de nanostructures, qui n'a pas été observée aux microscopes électroniques.

L'ellipso-porosimétrie permet de déterminer le pourcentage de fraction d'air des couches par le modèle des milieux effectifs [110, 118]. La variation d'indice de réfraction est interprétée comme une évolution du volume d'eau et d'air dans les pores des couches. En supposant que le mélange matériau/air/eau peut être modélisé par l'approximation de Bruggeman (Equation 11) et que l'eau est entièrement désorbée à humidité relative de 0%, la fraction volumique d'air peut être déterminée. De plus, en supposant que la fraction de matériau est constante, il est possible de déterminer les proportions du mélange air/eau quand l'humidité augmente. Ce choix est fait pour contraindre le modèle à converger vers des résultats physiques. Une optimisation simultanée sur les proportions des trois matériaux serait envisageable mais l'interprétation est plus délicate. Il est nécessaire de choisir une référence d'indice de réfraction des matériaux massifs pour évaluer la fraction des mêmes matériaux dans les couches. Les références choisies sont des dépôts réalisés par faisceau d'ions, une des techniques présentant les couches les plus denses [32]. L'indice de réfraction pour chaque matériau vaut $n_{\text{SiO}_2}=1,48$ et $n_{\text{HfO}_2}=2,08$ à 1053 nm.

Les résultats pour les couches e-beam sont illustrés sur la Figure 58.

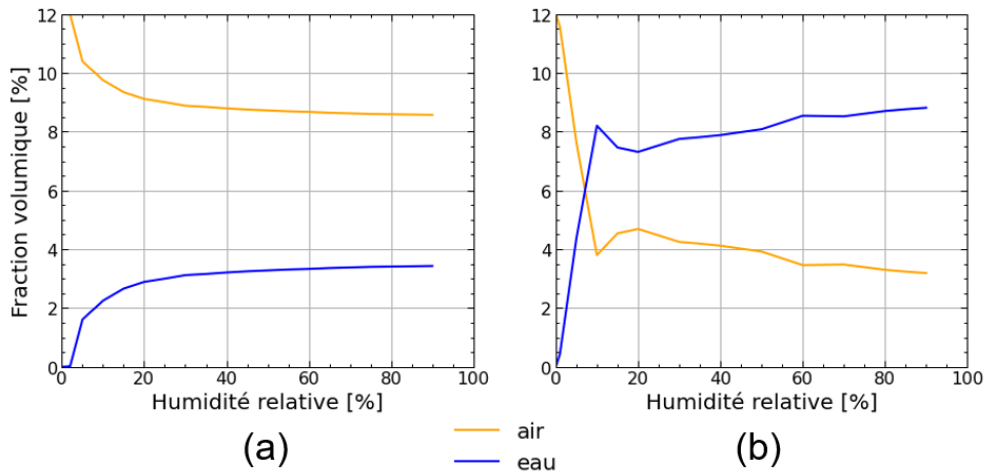


Figure 58 – Fractions volumiques d’air et d’eau dans les couches de HfO₂ (a) et de SiO₂ (b) e-beam en fonction de l’humidité relative déterminées à partir de l’indice effectif.

Avec ce modèle, la fraction d’air vaut 12% pour les revêtements e-beam et 5% pour les revêtements PIAD G3. Ces porosités semblent surestimées par rapport aux valeurs de la littérature [67, 119] et aux observations en microscopie électronique, ce qui découle du choix d’un indice de réfraction de référence élevé. Ce choix est donc primordial pour évaluer la porosité des revêtements. De plus, peu de standards comme pour la silice [26] semblent exister pour le HfO₂.

L’augmentation de la fraction d’eau et la diminution de la fraction d’air dans les couches avec l’augmentation de l’humidité relative est ainsi observée. Entre 0 et 5% d’humidité relative, la moitié de l’eau a déjà été sorbée et à 20% d’humidité relative, entre 80 et 90% de l’eau est sorbée. L’évolution de la sorption et de la désorption sont identiques, signifiant que les phénomènes de physisorption dans les couches e-beam sont réversibles et qu’il n’y a pas d’effet de blocage. La fraction d’air n’est pas complètement remplacée par de l’eau, signifiant que des pores resteraient partiellement vides.

L’intérêt des isothermes réside dans la pente de la sorption et de la désorption d’eau qui correspond à une quantité de pores qui absorbent à humidité relative donnée. Les isothermes de sorption sont classifiées par l’International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) en 6 catégories différentes [120]. Les isothermes des revêtements e-beam sont de type I, signifiant que les couches sont majoritairement constituées de micropores.

En considérant que la sorption d’eau à humidité relative donnée correspond à une largeur de pore fixe, il est possible d’évaluer cette dimension avec l’équation de Kelvin (Equation 15) [110].

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = -\frac{2\gamma V_m \cos(\theta)}{r_p RT} \quad \text{Equation 15}$$

avec P/P_0 la pression relative de l’absorbat, γ la tension de surface, V_m le volume molaire, θ l’angle de contact, R la constante des gaz parfaits, et T la température. Seuls les rayons des pores et la pression partielle d’eau sont considérés comme variables. L’épaisseur des couches d’eau adsorbées sera négligée pour la détermination des rayons de pores [121].

Ces valeurs correspondent à des tailles de pore de 0,06 nm (RH=5%) et de 0,1 nm (RH=20%). A ces tailles de pores, les mécanismes de sorption ne sont plus régis par la condensation

capillaire et l'équation de Kelvin ne s'applique pas. Des auteurs traitent plus en détail le sujet des micropores [122] mais, dans le cadre de cette thèse, l'intérêt est simplement d'obtenir un ordre de grandeur des dimensions de pores. Les résultats montrent que couches fabriquées par évaporation sont microporeuses ($\Phi_{\text{pores}} < 2 \text{ nm}$). Cela confirme les résultats des observations au STEM (Figure 50) pour les couches de HfO_2 et suggère que les couches de SiO_2 e-beam sont aussi microporeuses.

Une principale différence observée entre les revêtements e-beam et PIAD G3 est donc une sensibilité à l'humidité plus importante dans le cas des revêtements e-beam qui correspond à une sorption dans les micropores de la couche. En revanche, les revêtements PIAD G3 sont insensibles à ces variations rapides.

Un cycle d'humidité relative a aussi été effectué sur les échantillons bicouches e-beam, avec pour objectif de déceler d'éventuelles différences induites par l'empilement des couches. Le coefficient d'extinction a cette fois été négligé pour limiter le nombre de paramètres du modèle. Cette hypothèse est justifiée en considérant la plage 300-1700 nm où HfO_2 et SiO_2 sont transparents. Les résultats pour les échantillons e-beam sont affichés sur la Figure 59 et dans le Tableau 9. Les incertitudes obtenues par répétabilité pour les différents paramètres sont de l'ordre de $5 \times 10^{-1} \text{ nm}$ pour l'épaisseur et de 2×10^{-3} pour l'indice de réfraction.

Tableau 9 – Valeur des propriétés des bicouches e-beam selon l'humidité relative

Design	Si/LH e-beam				Si/HL e-beam			
	HfO_2		SiO_2		SiO_2		HfO_2	
Couche								
HR [%]	0	50	0	50	0	50	0	50
Épaisseur [nm]*	131,5	132,3	179,1	178,8	175,2	175,0	138,5	139,1
n [*]	1,957	1,972	1,416	1,447	1,410	1,435	1,958	1,971
MSE max	6	6,7	6	6,7	8,6	7,7	8,6	7,7

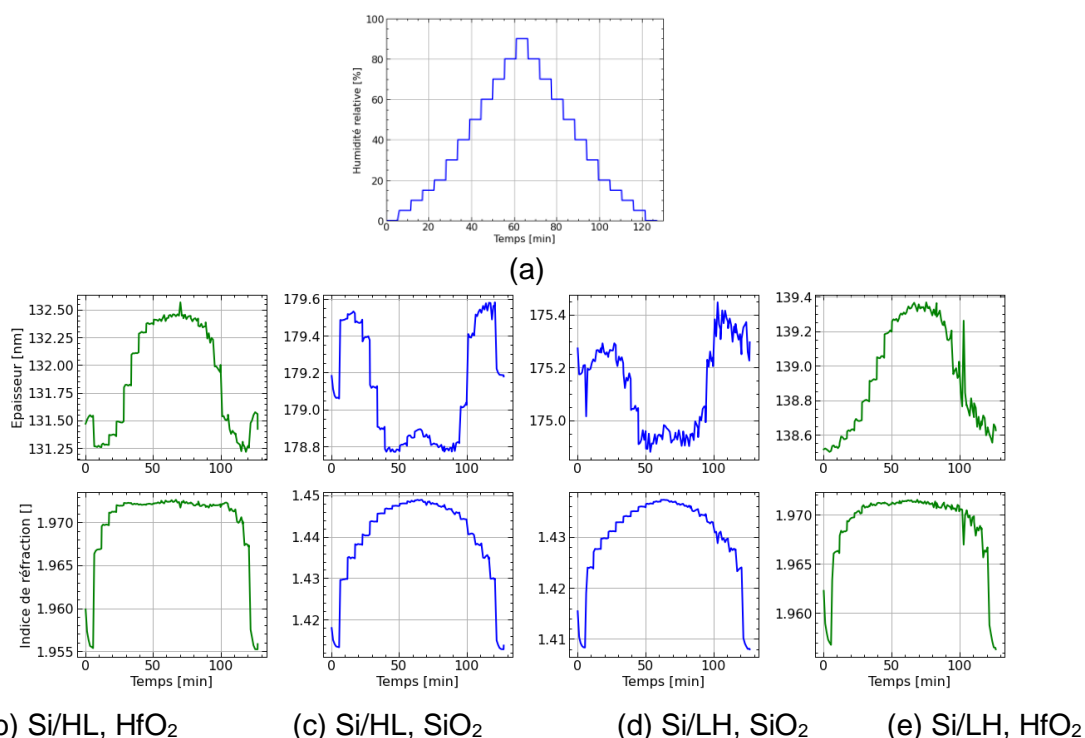


Figure 59 – Cycle d'humidité relative (a). Épaisseur et indice de réfraction durant un cycle d'humidité pour des bicouches Si/HL (b) et (c) et Si/LH (d) et (e) e-beam.

Le premier constat est que les variations d'indices de réfraction et d'épaisseurs sont du même ordre de grandeur que les monocouches e-beam, à savoir $\Delta n=0,03$ pour les couches de SiO_2 et $\Delta n=0,015$ pour les couches de HfO_2 . L'indice de HfO_2 est moins sensible à l'humidité que l'indice de SiO_2 . Ces résultats tendent à montrer que l'empilement de couches n'induit pas de variation du comportement des matériaux e-beam.

La sensibilité des revêtements e-beam à l'humidité relative justifie de regarder l'impact de la physisorption sur les performances optiques d'intérêt pour le LMJ qui sont la transmission, la réflexion et la variation de courbure des composants.

II.2.3. Impact de l'humidité relative sur les performances optiques

Cette partie évaluera l'impact de l'humidité relative sur la transmission, la réflexion et la courbure des échantillons. Contrairement aux mesures par ellipsométrie, ces caractérisations sont des mesures directes des performances optiques, ce qui permet d'évaluer la sensibilité à l'humidité sans utilisation de modèle. Cela apporte un regard plus objectif sur les mécanismes de sorption d'eau vis-à-vis des performances requises. Ces considérations sont particulièrement vraies pour la caractérisation des revêtements multicouches. Appliquer le *reverse-engineering* sur plusieurs couches est plus délicat [115]. Plus le modèle comporte de paramètres, et spécifiquement de paramètres corrélés, plus l'optimisation est instable.

II.2.3.1. Variation de transmission et de réflexion

La dépendance des propriétés optiques à l'humidité relative est déjà amplement répertoriée dans la littérature [67, 123, 124]. Hidalgo *et al* [123] effectuent des mesures de porosité en utilisant un spectrophotomètre réglé en humidité relative. Le concept a été reproduit et une photographie de l'appareil est donnée en Figure 60.

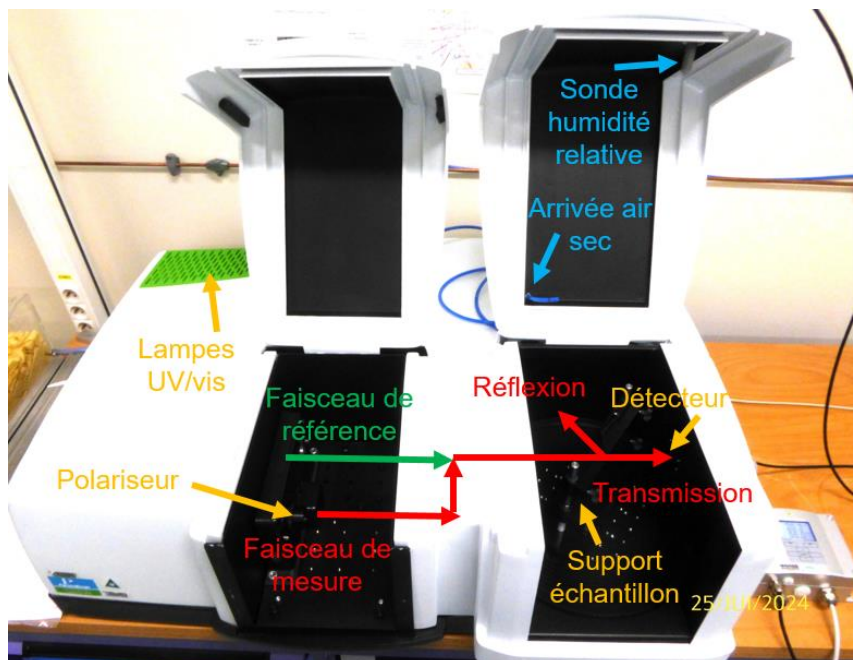


Figure 60 – Spectrophotomètre équipé d'une arrivée d'air sec.

Un spectrophotomètre PerkinElmer lambda 950 a été utilisé pour mesurer la transmission et la réflexion en fonction de la longueur d'onde. Le module TAMS contrôle mécaniquement l'angle du détecteur et du support pour pouvoir effectuer des mesures entre 8° et 180° en réflexion et entre 0° et 180° en transmission. L'acquisition est effectuée de 200 à 1400 nm par

pas de 1 nm pour les monocouches et de 450 à 1400 nm pour les multicouches. Pour comparer les résultats obtenus au spectrophotomètre à ceux d'ellipso-porosimétrie, des modèles ont tout de même été utilisés. Les modèles sont ajustés sur les mesures avec une description de l'indice des matériaux par une loi de Cauchy et une absorption constante.

Une arrivée d'air sec permet de diminuer l'humidité du compartiment de l'échantillon de façon répétable. L'arrêt du flux augmente à nouveau l'humidité relative par les fuites du capot. Cette configuration permet de varier l'humidité relative d'un air sec <1% RH à un air ambiant de salle blanche contrôlé à $50 \pm 10\%$ et $T = 21 \pm 1^\circ\text{C}$. Les résultats de l'impact de l'humidité relative sur les monocouches e-beam sont montrés sur la Figure 61.

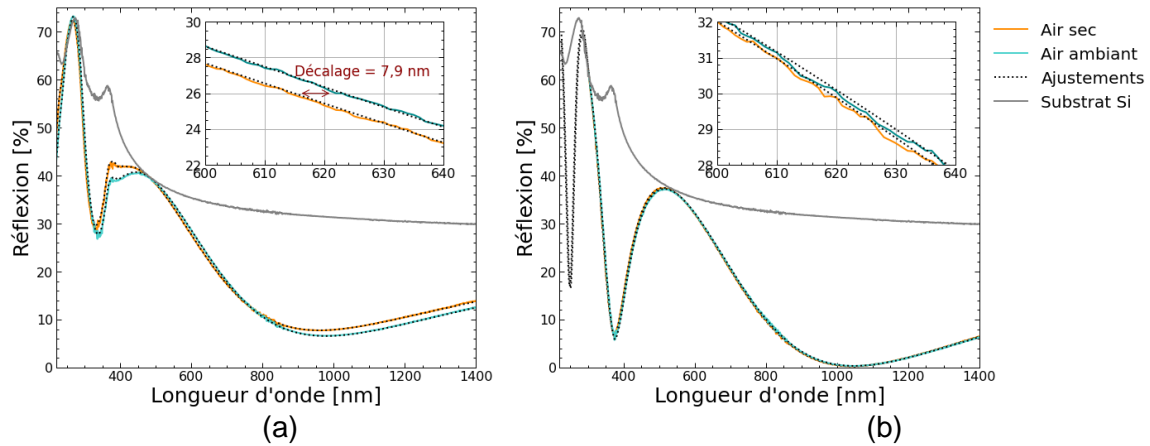


Figure 61 – Mesure de la réflexion de couches de HfO₂ et de SiO₂ e-beam en air sec et en air ambiant. Les réflexions modélisées sont illustrées en pointillés.

Tableau 10 – Résultats des ajustements de modèles sur les mesures au spectrophotomètre.

Design	HfO ₂ e-beam		SiO ₂ e-beam		SiO ₂ e-beam épaisse		
	RH [%]	0	50	0	50	0	50
Epaisseur [nm]		131	131,1	165,6	166,1	532,5	537,5
Indice de réfraction à 1053 nm [n]		1,978	1,990	1,417	1,447	1,416	1,445
k [k]		0,003	0,005	0,0007	0,0005	0,0004	0,0003

Il convient de remarquer que le décalage des propriétés optiques des couches est du même ordre de grandeur que celui mesuré à l'ellipso-porosimétrie : les variations d'indice optique sont de l'ordre de $\Delta n = 0,01$ pour HfO₂ et de $\Delta n = 0,03$ pour SiO₂. L'épaisseur augmente quand l'humidité relative augmente. Ces mesures ont aussi montré que le phénomène est réversible, ce qui confirme les résultats obtenus par ellipso-porosimétrie.

Les graphiques de la Figure 61 montrent que l'effet majeur de l'humidité sur les performances optiques est un décalage du spectre vers les grandes longueurs d'onde quand l'humidité relative augmente et inversement. Cependant, il n'est pas possible de réduire l'action de l'humidité relative à un simple décalage horizontal. Au second ordre, des modifications des formes des pics (à 400 nm sur la Figure 61 (a)) et de largeur des pics sont aussi à relever. Par exemple, dans le proche infrarouge, le spectre se décale plus que dans l'UV et l'amplitude de la réflexion varie aussi. Pour quantifier un décalage spectral, il est possible de le définir à transmission constante [125] ou de l'évaluer aux extrema des spectres [124]. Le décalage spectral sera ici défini comme l'écart en longueur d'onde entre les spectres à transmission ou à réflexion constante (Equation 16).

$$\text{D\u00e9calage} = \lambda_{T,HR=50\%} - \lambda_{T,HR=0\%}$$

Equation 16

avec T une transmission constante.

Une m\u00e9thode de d\u00e9termination du d\u00e9calage spectral large-bande a \u00e9t\u00e9 sp\u00e9cifiquement d\u00e9velopp\u00e9e pour \u00e9tendre la gamme spectrale d'\u00e9tude et exploiter toutes les informations issues de la variation d'humidit\u00e9 [126]. L'algorithme de d\u00e9termination du d\u00e9calage spectral a \u00e9t\u00e9 \u00e9labor\u00e9 pour \u00eatre robuste au bruit, aux variations du second ordre (non-horizontales) et s'adapter aux spectres pour d\u00e9terminer automatiquement les extrema locaux. Les amplitudes du d\u00e9calage spectral d\u00e9termin\u00e9es pour les \u00e9chantillons e-beam et PIAD G3 sont donn\u00e9es sur la Figure 62.

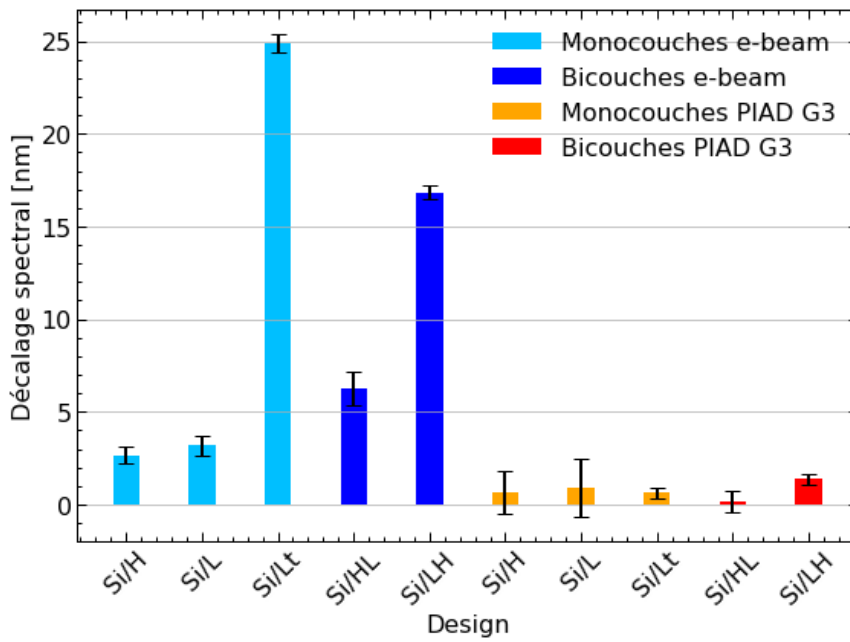
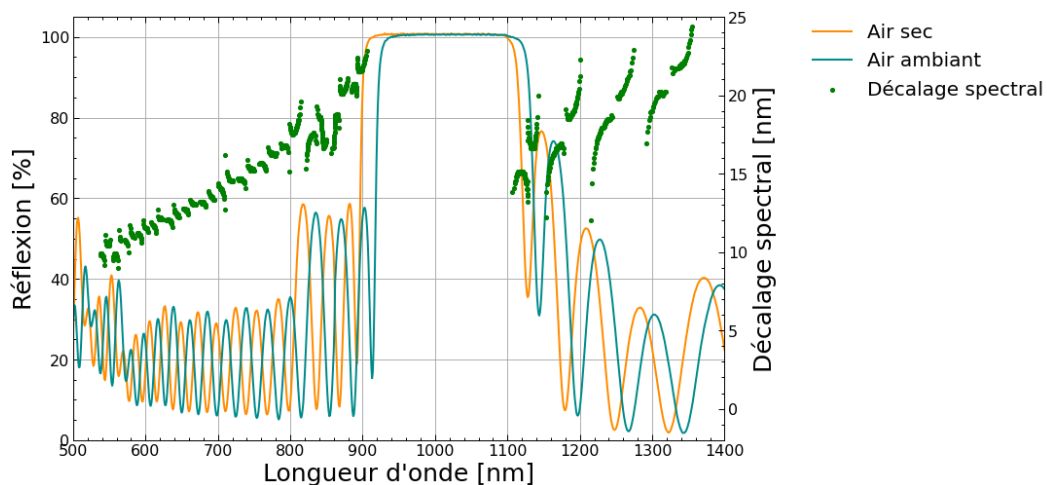


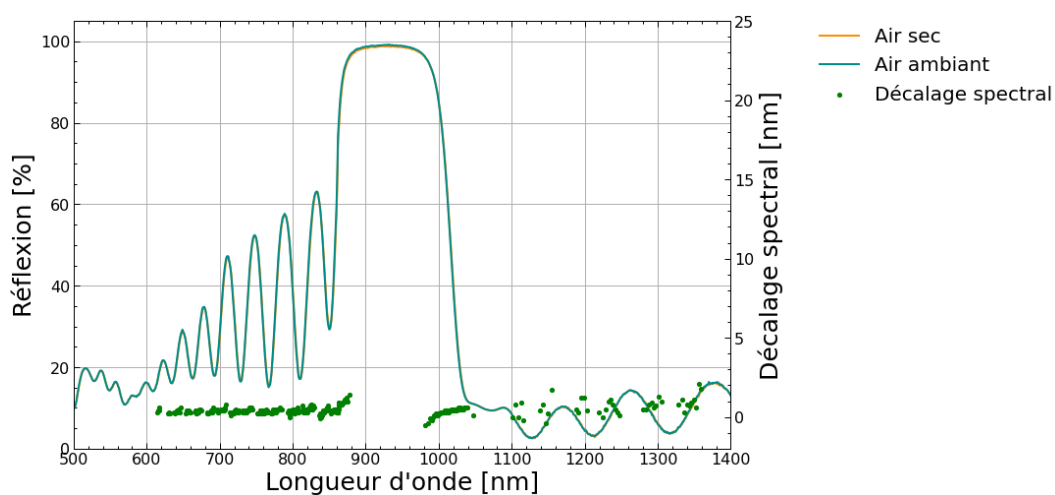
Figure 62 – D\u00e9calages spectraux \u00e0 $\lambda=700$ nm induit par une variation de 50% \u00e0 0% d'humidit\u00e9 relative.

Les \u00e9chantillons e-beam pr\u00e9sentent un d\u00e9calage significatif vers les grandes longueurs d'onde quand l'humidit\u00e9 relative augmente. Les couches PIAD G3 ne r\u00e9agissent pas \u00e0 l'humidit\u00e9. Ces r\u00e9sultats sont coh\u00e9rents avec les mesures par ellipso-porosim\u00e9trie.

Les d\u00e9calages spectraux induits par l'ass\u00e8chement d'un miroir e-beam et d'un polariseur PIAD G3 sont illustr\u00e9s en Figure 63.



(a)



(b)

Figure 63 – Décalage spectral d'un miroir e-beam (a) et d'un polariseur PIAD G3 (b) lors de l'assèchement de l'environnement.

Tableau 11 – Décalages spectraux de revêtements multicouches induit par l'assèchement de l'environnement.

Design	Technique	Décalage spectral à 700 nm [nm]	Décalage spectral à 1053 nm [nm]
Miroir	e-beam	-14,4	-13,8
Polariseur	PIAD G2	-6,5	-14
Polariseur	PIAD G3	-0,4	-1,3

Dans le cas du revêtement miroir e-beam (Figure 63 (a)), le décalage du spectre augmente avec la longueur d'onde. La largeur à mi-hauteur du miroir diminue quand l'humidité augmente, signifiant que le contraste d'indice $\frac{n_{SiO_2}}{n_{HfO_2}}$ chute. Ce constat montre que l'indice de la silice augmente plus que l'indice du HfO_2 [126], ce qui confirme les résultats obtenus sur les monocouches et les bicouches (Tableau 7, Tableau 9). Le décalage spectral des revêtements multicouches e-beam prend plus de temps à stabiliser, de l'ordre de plusieurs jours. Cela pourrait être la conséquence du temps nécessaire pour la diffusion de l'eau dans les couches ou d'une dérive de l'appareil dans le temps. L'essentiel de la variation a tout de même lieu le premier jour d'assèchement.

Contrairement au polariseur PIAD G3, le polariseur PIAD G2 est sensible à l'humidité (Tableau 7). Ce résultat montre que le procédé PIAD G2 a une sensibilité intermédiaire entre les couches e-beam et PIAD G3. Cette sensibilité intermédiaire s'anticipe par observation de microstructure des couches de HfO_2 (Figure 43). La microstructure des couches PIAD G2 sur les premiers 170 nm est similaire aux couches e-beam. Ces différences entre les procédés PIAD G2 et G3 découleraient de la plus forte densification des couches lors des dépôts PIAD G3.

En faisant l'hypothèse que le décalage spectral est proportionnel à la variation d'indice mesurée par ellipso-porosimétrie, il est possible d'évaluer l'impact qu'aurait une variation d'humidité sur les revêtements multicouches PIAD G2. Par exemple, à 2% d'humidité relative, une variation de 1% induit un décalage de 1,5 nm. Autour de 50% d'humidité relative, la variation devient négligeable. Ces résultats pointent la nécessité de stabilité de l'environnement des divers composants pour le maintien des performances. L'impact est moindre concernant les miroirs qui sont majoritairement en atmosphère ambiante et dont le plateau est centré sur la longueur d'onde d'utilisation. En revanche, pour les polariseurs PIAD G2, une faible variation d'humidité impacterait la transmission du faisceau.

II.2.3.2. Variations des contraintes mécaniques

Les notions de contrainte mécanique dans les revêtements ont déjà été introduites dans le chapitre 1 (Figure 25). Leplan *et al* [93] montrent que les contraintes dépendent des contributions extrinsèques telles que la relaxation thermique des matériaux mais aussi des conditions environnementales de stockage et d'utilisation des composants. L'influence de l'humidité relative sur la courbure, et donc sur les contraintes, des échantillons a été étudiée par interférométrie.

L'étude porte sur les monocouches et les bicouches de HfO_2 et SiO_2 e-beam et PIAD G3 fabriquées sur des substrats en silice fondue (FS) et en verre borosilicate (BK7) de 2 mm d'épaisseur. Le contrôle environnemental se fait en plaçant le composant sous une tente comme illustré sur la Figure 64.

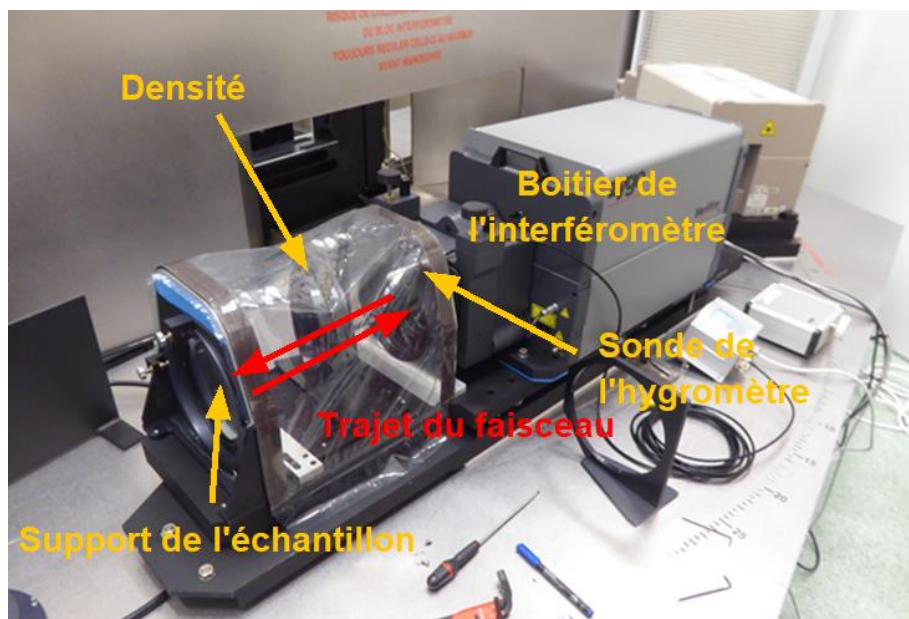


Figure 64 – Montage de l'interféromètre en environnement sec.

Ce dispositif permet, comme pour le spectrophotomètre, d'assécher l'environnement et d'humidifier à nouveau l'air en allumant et coupant l'arrivée d'air sec. Il permet d'atteindre de façon répétable des humidités relatives inférieures à 1% dans un environnement de salle blanche à $HR=50\pm 10\%$ et $T=21\pm 1^\circ\text{C}$.

La courbure de l'échantillon est extraite du front d'onde réfléchi par le logiciel Anaphase développé au CEA-Cesta [15]. Les contraintes mécaniques sont ensuite évaluées par la relation de Stoney (Equation 4). Les résultats pour les différents échantillons monocouches et bicouches sont illustrés en Figure 65.

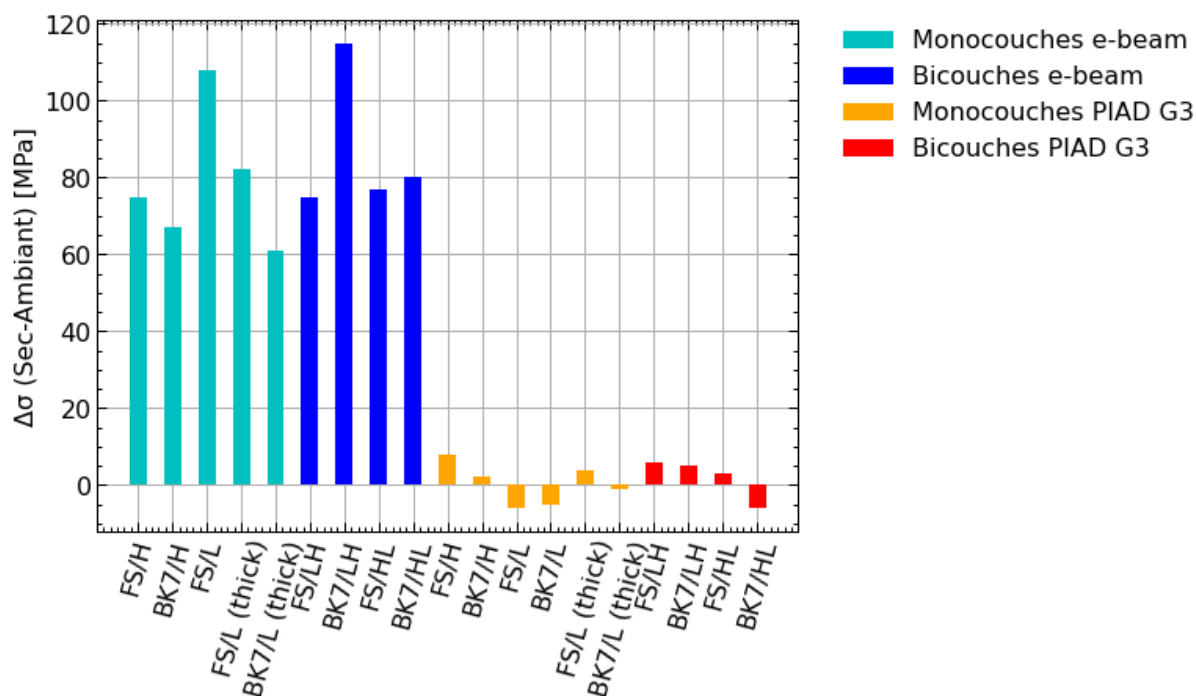


Figure 65 – Variations de contraintes mécaniques induites par l'assèchement de l'environnement (de $RH=50\%$ à $RH=0\%$) pour des échantillons e-beam et PIAD G3.

Ces variations sont comprises entre 60 et 120 MPa pour les revêtements e-beam, ce qui est une valeur usuelle [93, 127]. Les variations de contraintes des revêtements PIAD G3 sont négligeables, ce qui montre à nouveau que les revêtements PIAD G3 sont insensibles à l'humidité relative.

Le modèle de Hirsch montre que la polarité de l'eau pourrait être à l'origine des variations de contraintes [74]. Une fois sorbées, les molécules sont confinées dans les pores des couches et se repoussent mutuellement, exerçant ainsi une pression sur les parois des pores. Les contraintes ainsi générées pourraient induire le décalage d'indice de réfraction observé au spectrophotomètre et à l'ellipsomètre.

Bilan de la caractérisation de porosité par physisorption

Les caractérisations de microstructure par microscopie électronique sont insuffisantes pour évaluer la présence de micropores dans les couches de silice et suggèrent que les couches de HfO_2 e-beam et PIAD G3 sont microporeuses. Il a été nécessaire de compléter ces caractérisations par des mesures optiques en fonction de l'humidité pour confirmer ces résultats et évaluer la porosité des couches SiO_2 .

Les isothermes obtenus par ellipso-porosimétrie confirment que la sensibilité des revêtements e-beam à l'humidité découlerait de la présence de micropores et que les couches ne sont pas mésoporeuses. Ce résultat est appuyé par une variation d'indice prépondérante par rapport à une variation d'épaisseur lors des cycles d'humidité. En revanche, les revêtements fabriqués par PIAD G3 sont très peu sensibles aux variations d'humidité à court terme.

Les mesures avec trois moyens de caractérisations différents ont montré que la sorption d'eau est réversible pour les composants monocouches, bicouches et miroirs. La stabilisation rapide de la sorption suggère que ce phénomène est bien différent du vieillissement pour les revêtements e-beam. Les revêtements fabriqués par PIAD G3 sont insensibles aux variations d'humidité à l'échelle de la journée. Mais, à plus long terme, la diffusion d'eau dans les couches est envisageable. Cette absence de sensibilité à l'humidité mène également à considérer des mécanismes de vieillissement par hydrolyse pour expliquer le vieillissement.

La variation des performances des composants optiques selon l'humidité est aussi d'intérêt pour respecter les spécifications. Les résultats montrent que les performances des composants sont majoritairement impactées à faible humidité relative pour les polariseurs PIAD G2. Le polariseur agissant en air sec ($HR \leq 2\%$), il est indispensable de maîtriser la stabilité de la régulation de l'humidité des chaînes lasers. Pour les miroirs, le domaine spectral et les conditions d'utilisation sont plus favorables.

Conclusions sur l'étude physico-chimique des revêtements

L'étude bibliographique menée dans le chapitre précédent a permis de dégager deux hypothèses pour expliquer le vieillissement des polariseurs : la réaction d'hydrolyse et la sorption d'eau. Ces phénomènes seraient liés à l'humidité de l'environnement de stockage des composants. Les objectifs étaient de caractériser les propriétés physico-chimiques de revêtements élémentaires $\text{SiO}_2/\text{HfO}_2$ fabriqués par les techniques de dépôt des miroirs de transport et des polariseurs LMJ (e-beam et PIAD G3). La variation des performances optiques avec l'humidité a aussi été corrélée à la microstructure des couches.

L'analyse XPS confirme que les couches ne contiennent pas de sous-oxydes. L'apport d'oxygène dans les deux procédés corrige efficacement la sous-stœchiométrie des dépôts e-beam, ce qui limite l'absorption optique [37]. Les caractérisations en microscopie électronique ont permis de montrer que les couches SiO_2 et HfO_2 ne sont pas mésoporeuses. Les couches de HfO_2 présenteraient une microporosité et aucune porosité a été observée de façon directe sur les couches de SiO_2 . La microstructure de la silice est granuleuse et apparaît compacte pour les deux techniques. La microstructure du HfO_2 e-beam est colonnaire et est compacte puis colonnaire pour les revêtements PIAD G3. Les couches de SiO_2 sont amorphes et les couches de HfO_2 sont polycristallines. L'observation des interfaces des multicouches montre que la reprise de croissance de la silice sur les couches de HfO_2 diffère selon le procédé. Les microstructures distinctes obtenues par e-beam et PIAD G3 permettent ainsi d'identifier deux modes de croissances selon la mobilité des ad-atomes.

Les revêtements e-beam sont sensibles à l'humidité et l'analyse des isothermes attribuent cette sensibilité à une microporosité des couches. En revanche, les échantillons PIAD G3 sont insensibles à l'humidité. La sensibilité à l'humidité des revêtements polariseurs de 2^{ème} génération pourrait induire des décalages sur la transmission des chaînes lasers, à faible humidité relative.

L'essentiel des résultats obtenus est récapitulé dans le Tableau 12.

Tableau 12 – Bilan des propriétés des revêtements fabriqués par e-beam et PIAD G3

Matériaux	HfO_2		SiO_2	
	e-beam	PIAD G3	e-beam	PIAD G3
Technique				
Microstructure	Amorphe/Cristallisé	Amorphe/Cristallisé	Amorphe	Amorphe
Microstructure	Colonnaire	Colonnaire	« Compacte », granuleuse	« Compacte », granuleuse
Porosité	Microporosité ?	Dense	Microporosité ?	Dense
Sensibilité à l'humidité	Oui	Non	Oui	Non
n (VIS-NIR)	1,97-1,99	2,03	1,42-1,45	1,46
k (VIS)	10^{-4}	10^{-3}	10^{-4}	2×10^{-3}

L'insensibilité à l'humidité des dépôts PIAD G3, les cinétiques rapides et la réversibilité des sorptions observées sur les échantillons e-beam mettent en évidence deux phénomènes contribuant au décalage des spectres des composants :

- la physisorption d'eau pour les échantillons e-beam.
- le vieillissement des polariseurs (sorption d'eau lente/hydrolyse) qui sera caractérisé dans le chapitre suivant.

Chapitre III. Vieillissement de couches minces

Pour rappel, le **vieillissement** est défini par l'effet de l'ensemble des mécanismes physico-chimiques à l'origine d'instabilités des performances optiques des revêtements à l'échelle de l'année. Dans cette partie, l'objectif est de quantifier expérimentalement le vieillissement de SiO_2 et de HfO_2 selon les procédés de dépôt et les différents empilements. L'évaluation de la cinétique et de l'amplitude de variation du phénomène sera effectuée sur le décalage spectral et la flèche des composants. Des caractérisations chimiques compléteront ensuite l'étude. L'effet de l'humidité des conditions de stockage sera étudié pour évaluer le rôle de l'eau dans ces mécanismes.

Par ailleurs, la cinétique, et en particulier la stabilisation, du vieillissement étant les éléments contraignants pour l'exploitation du LMJ, des essais en enceinte climatique ont été effectués pour tenter d'accélérer le vieillissement. L'objectif est d'évaluer l'effet d'un passage en enceinte climatique sur les propriétés des revêtements et le comparer au vieillissement. Cette partie contribuera donc aussi à trouver des solutions de stabilisation des composants avant leur intégration sur le LMJ.

III.1. Suivi du vieillissement des couches

L'étude bibliographique présentée dans le chapitre 1 a permis de dégager des premières interprétations des mécanismes de vieillissement et de présenter des exemples de suivis selon différentes caractérisations. L'objectif est de comparer ces résultats aux échantillons monocouches, bicouches et aux revêtements complets e-beam et PIAD G3 fabriqués lors de cette thèse.

III.1.1. Suivis de décalages spectraux

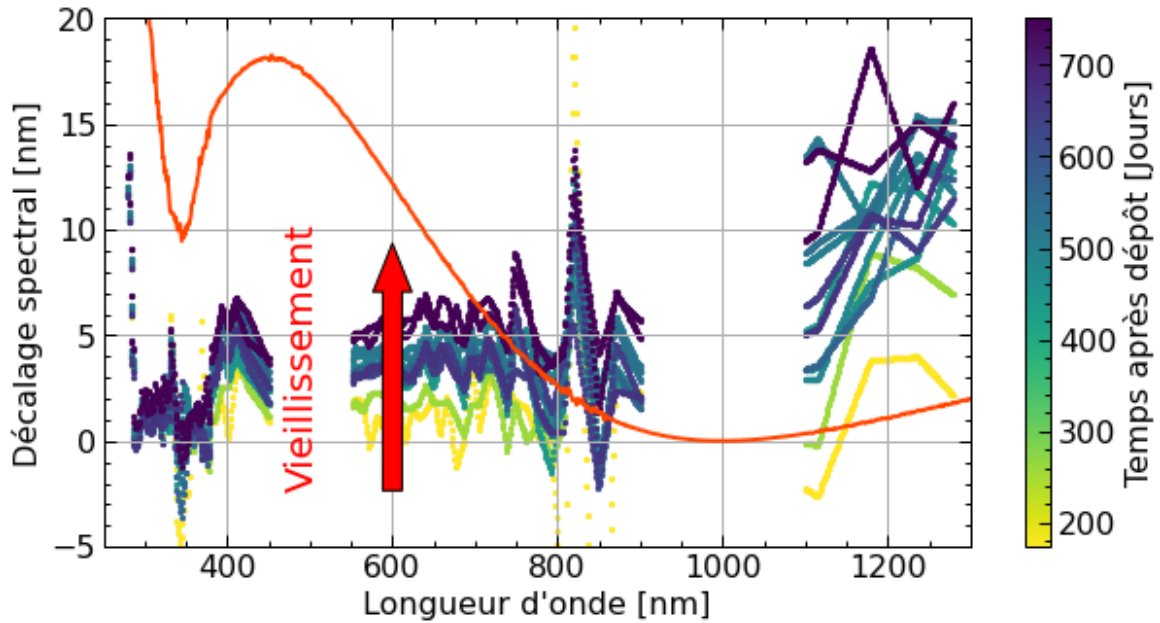
Le contexte et le premier chapitre ont montré que les spectres des composants multicouches se décalent vers les grandes longueurs d'onde dans le temps [82, 83]. Le suivi du vieillissement au spectrophotomètre est effectué en évaluant le décalage spectral (Equation 16). Le vieillissement agissant sur des cinétiques de plusieurs années, il a été nécessaire de s'assurer de la significativité des décalages mesurés sur les trois années de thèse. Un protocole de mesure a été spécifiquement mis au point pour suivre le décalage spectral avec la meilleure résolution possible.

III.1.1.1. Protocole et incertitudes de mesure

Les mesures ont été effectuées au spectrophotomètre Perkin Elmer lambda 950, dans les conditions de salle blanche à $\text{RH}=50\pm 10\%$ et $T=21\pm 1^\circ\text{C}$. Les spectres ont été acquis à un angle d'incidence de 8° de 200 à 1400 nm, avec un pas de 1 nm, sans polariseur pour les monocouches (polarisation moyenne) et de 450 à 1400 nm en lumière polarisée p pour les multicouches. La ligne de base est effectuée à chaque début de demi-journée, de sorte que la déviation des mesures relative à l'appareil soit minimisée.

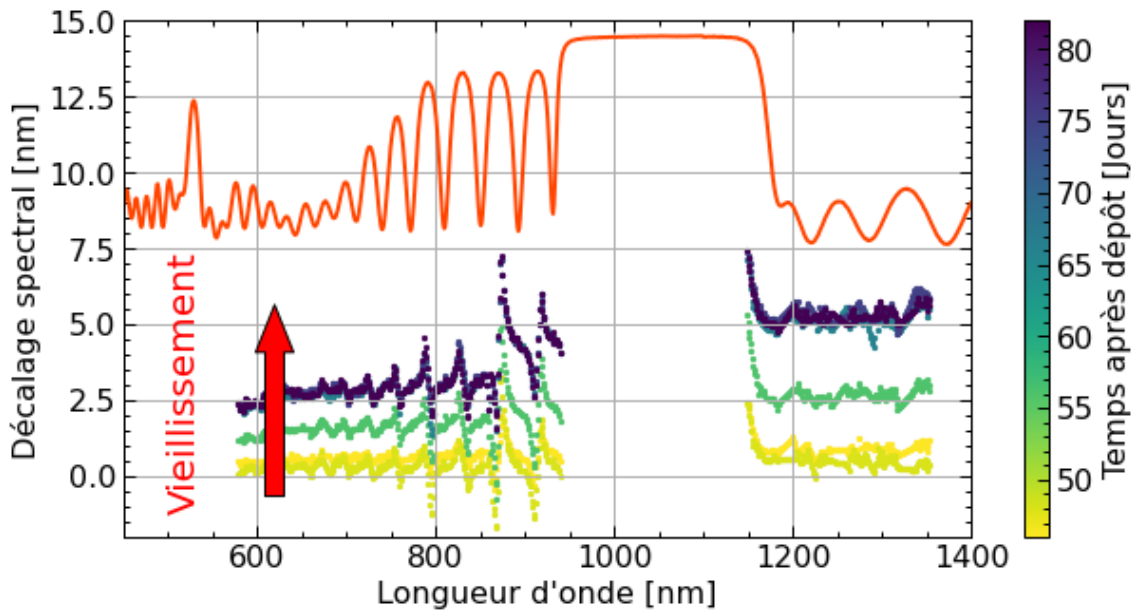
La référence considérée pour la détermination du décalage spectral est la première mesure après dépôt. La méthode établie lors de cette thèse permet de déterminer le décalage automatiquement et sur une large bande spectrale. L'élargissement de la bande spectrale permet d'exploiter plus d'informations issues des spectres et d'avoir un avis quantitatif sur le comportement global et local du spectre [126]. Deux exemples de suivis large bande du

vieillessement dans le cas d'une monocouche de SiO₂ et d'un polariseur PIAD G3 sont illustrés en Figure 66.



— Spectre de référence normalisé

(a) Si/L PIAD G3



— Spectre de référence normalisé

(b) Polariseur PIAD G3

Figure 66 – Détermination du décalage spectral dans le temps sur une couche Si/L PIAD G3 (a) et sur un polariseur PIAD G3 (b). Les flèches rouges indiquent la tendance de décalage au cours du temps.

L'échelle des ordonnées sur la gauche indique le décalage mesuré en fonction de la longueur d'onde à un temps donné après dépôt. Chaque couleur représente une mesure effectuée un certain nombre de jours après dépôt, indiqué par l'échelle de couleur à droite du graphique.

Les spectres normalisés sont représentés en rouge pour visualiser les pics du spectre concernés par le décalage à une longueur d'onde donnée.

Pour les deux composants, le décalage spectral induit par le vieillissement est positif et augmente avec la longueur d'onde. Les spectres se décalent donc vers le rouge et ce de façon plus importante quand la longueur d'onde augmente. Ce constat justifie d'autant plus l'intérêt d'effectuer un suivi large-bande.

Dans ce chapitre, **le décalage spectral sera moyenné dans le visible entre 550 et 800 nm** pour lisser le bruit et synthétiser l'information en évitant une représentation à trois axes (temps, longueur d'onde et décalage spectral). L'étude est effectuée dans le visible car le spectre de certains composants n'est pas toujours adapté à la détermination du décalage dans l'UV et dans le proche IR. Par exemple sur la Figure 66 (a) (monocouche de SiO₂), les pics de réflexions sont plus larges dans le proche infrarouge. Le choix de la bande spectrale visible a donc été effectué pour pouvoir comparer le décalage entre les échantillons.

Les incertitudes ont été évaluées par répétabilité sur cinq mesures pour chaque échantillon différent. Les mesures incluent le redémarrage de l'appareil et l'acquisition d'une nouvelle ligne de base pour être représentatif des conditions de suivi du vieillissement. Les résultats sont affichés dans le Tableau 13.

Tableau 13 – Incertitudes sur le décalage spectral induit par vieillissement déterminées par répétabilité sur cinq mesures pour différents échantillons (intervalle de confiance à 95%).

Échantillons	Si/L e-beam	Si/H e-beam	Si/L PIAD G3	Si/H PIAD G3	Si/Pol #1 PIAD G3	Si/Pol #2 PIAD G3
Incertitude sur le décalage spectral [nm]	0,4	0,4	0,1	0,3	0,1	0,1
Minimum (en absolu) [nm]	0,1	0,1	0	0,1	0	0
Maximum (en absolu) [nm]	1,2	0,6	0,3	0,7	0,2	0,2

Les résultats montrent que l'incertitude de mesure de décalages sur ces échantillons est inférieure à 0,5 nm. Parfois certaines mesures sont anormales car les spectres peuvent présenter des sauts de détecteur, un bruit élevé ou l'humidité relative de la salle chute. Ces mesures ne sont pas exploitées et les échantillons sont systématiquement mesurés une seconde fois après avoir redémarré l'appareil et effectué une nouvelle ligne de base.

La première mesure sert de référence pour le suivi du vieillissement. Elle est conditionnée par le temps de mise à disposition de l'échantillon après dépôt. La durée entre la fin du dépôt et la première mesure doit être prise en compte pour la comparaison de l'amplitude de décalage des échantillons ou à défaut un décalage d'amplitude est à appliquer. La référence sera ici considérée comme ayant une valeur de décalage spectral nulle.

Protocole de vieillissement accéléré

Les cinétiques de vieillissement étant lentes, des essais de vieillissement accéléré ont été effectués. Ces essais sont très communs en astronomie [128], pour les technologies du solaire [129] et en microélectronique [130]. Les protocoles sont définis par des normes, telles que ISO-9022 [131] pour les instruments optiques de façon générale et les revêtements associés. En électronique, certains essais sont similaires pour évaluer la stabilité des composants [132].

La potentielle dépendance du vieillissement à l'humidité (Figure 38) a conduit à la mise en place d'un protocole de vieillissement accéléré en chaleur humide. Considérant les standards,

il est usuel d'effectuer des essais à humidité relative comprise entre 50 et 90% et à des températures comprises entre 50 et 85°C. Cette augmentation légère de température est nécessaire pour avoir un effet sur les couches fabriquées par PIAD G3 et reste suffisamment faible pour préserver l'intégrité des revêtements. Le vieillissement accéléré consistera dans le cadre de ce travail à placer les échantillons en enceinte climatique à T=65°C et HR=90%. Ces essais seront par la suite nommés « passages/essais en enceinte climatique » et labellisés « CC » sur les graphiques (pour « *Climate Chamber* »).

La **réversibilité** caractérise la possibilité de revenir à l'état initial sous l'effet d'une variation de paramètres environnementaux. D'autres essais ont été effectués à T=65°C et HR=10% pour dissocier l'effet de la température de celui de l'humidité, tenter d'assécher le composant et évaluer la réversibilité du vieillissement.

III.1.1.2. Mise en œuvre du suivi

La comparaison entre le décalage spectral au cours du temps et des passages en enceinte climatique est effectuée sur des échantillons jumeaux de traitement, c'est-à-dire issus du même lot de dépôt. La durée et le premier jour de chaque passage en enceinte seront indiqués par des bandes rouges annotées du nombre de jours passés en enceinte.

III.1.1.2.1. Échantillons monocouches PIAD G3

Le suivi du vieillissement des couches Si/H PIAD G3 est illustré en Figure 67.

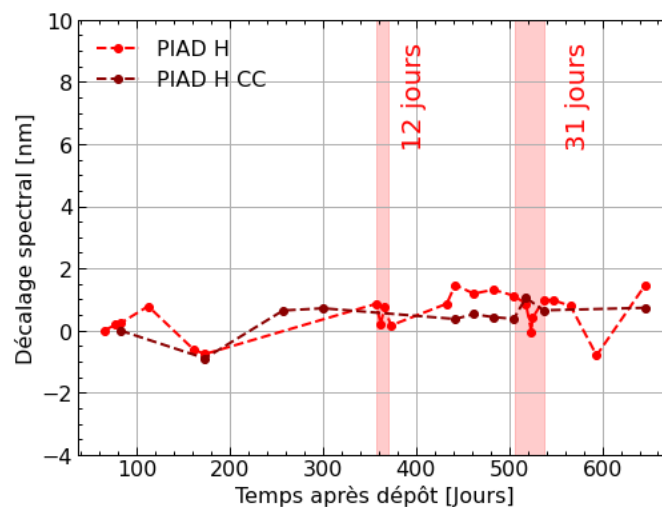


Figure 67 - Décalage spectral des échantillons Si/H PIAD G3 en fonction du temps.

Un décalage spectral sera considéré significatif quand l'amplitude est supérieure à 1 nm. Les échantillons seront considérés comme stables quand l'amplitude de décalage spectral sur plus de 100 jours est inférieure au nanomètre. Le décalage spectral mesuré sur les monocouches de HfO₂ montre que l'échantillon est stable. Avec les critères définis, les couches de HfO₂ PIAD G3 ne vieillissent pas et ne sont pas impactées par les passages en enceinte climatique. Par ailleurs, il a précédemment été montré que ces couches sont insensibles aux variations d'humidité « instantanées » (chapitre 2). Ces deux constats permettent de conclure que :

- les couches de HfO₂ PIAD G3 ne contribuent pas au vieillissement des polariseurs,
- les contributions du substrat et de l'appareil (lignes de bases et maintenances) ne sont pas majoritairement impliquées dans les autres décalages observés.

Les suivis des monocouches de SiO₂ L et L_t PIAD G3 sont illustrés en Figure 68.

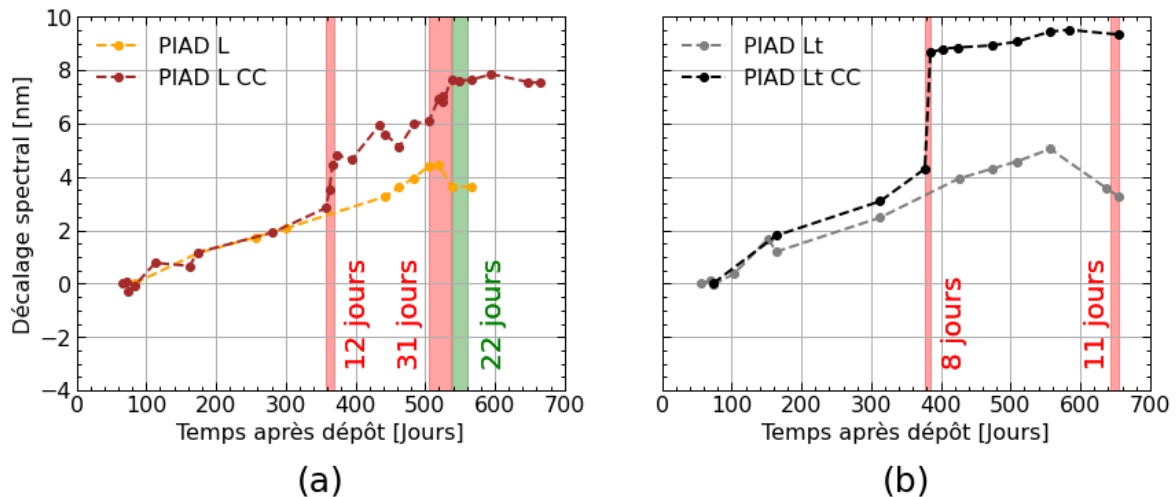


Figure 68 - Décalage spectral des échantillons Si/L (a) et Si/L_t (b) PIAD G3 en fonction du temps. La bande verte correspond à un passage en enceinte climatique sèche (T=65°C et HR=10%).

Suivi du décalage spectral

Le décalage spectral est positif et les spectres dérivent vers les grandes longueurs d'onde à l'échelle de l'année. L'évolution du décalage est linéaire et la pente évaluée sur les 350 premiers jours vaut $A=0,01 \text{ nm.jour}^{-1}$ pour les monocouches Si/L et Si/L_t. En deux ans, les échantillons ne sont toujours pas stabilisés. Ces suivis montrent que le vieillissement est détectable au spectrophotomètre. Compte-tenu de la stabilité du HfO₂, un résultat majeur est que le vieillissement est imputable uniquement aux monocouches de SiO₂ PIAD G3.

Essais en enceinte

Pendant les 12 jours en enceinte, la couche Si/L PIAD G3 varie linéairement (Figure 66 (a)), avec un coefficient directeur de $A=0,13 \text{ nm.jour}^{-1}$. Après 12 jours en enceinte, l'échantillon reprend une tendance linéaire avec une pente $A= 0,01 \text{ nm.jour}^{-1}$. Le deuxième passage en enceinte de 31 jours a un effet moins important que le premier, une estimation linéaire de la cinétique donne $A=0,03 \text{ nm.jour}^{-1}$. Il permet cependant de stabiliser l'échantillon. Dans le cas des couches Si/L_t PIAD G3, le premier passage en enceinte augmente rapidement et stabilise le décalage spectral. Après 8 jours passés en enceinte, l'échantillon vieillit autant qu'en un an de vieillissement. La stabilisation après les passages en enceinte met en évidence l'effet similaire du vieillissement et du passage en enceinte climatique.

L'enceinte climatique est à considérer comme une perspective de solution pour les problématiques de vieillissement des polariseurs LMJ. En incluant un passage en enceinte climatique dans la chaîne de fabrication des composants, les composants seraient stabilisés avant leur utilisation. Il sera tout de même nécessaire de vérifier la conformité des spécifications de courbure et de tenue au flux laser après une telle étape de fabrication.

Afin d'évaluer la réversibilité du phénomène à température plus élevée et pour dissocier l'effet de l'humidité de celui de la température, la monocouche Si/L PIAD G3 a été placée 22 jours dans l'enceinte à température $T=65^\circ\text{C}$ et $\text{HR}=10\%$ (pointillés verts en Figure 68 (a)). Ce passage en « enceinte sèche » n'a pas eu d'impact sur le décalage spectral. Ce résultat montre que le vieillissement et les passages en enceinte climatique sont irréversibles pour les conditions de température et d'humidité testées. Cela constitue une deuxième similarité entre les effets de l'enceinte et ceux du vieillissement. Néanmoins, il semble important de prendre

en compte l'historique de l'échantillon pour évaluer l'effet des essais en enceinte. La stabilisation préalable du vieillissement après plusieurs passages en enceinte et 550 jours de vieillissement fait que l'on ne peut pas conclure sur un éventuel décalage positif induit par le passage en enceinte sèche. L'expérience sera à nouveau menée sur d'autres échantillons plus rapidement après dépôt pour statuer sur ce point.

III.1.1.2.2. Échantillons monocouches e-beam

Les suivis des échantillons monocouches Si/H et Si/L e-beam sont illustrés en Figure 69.

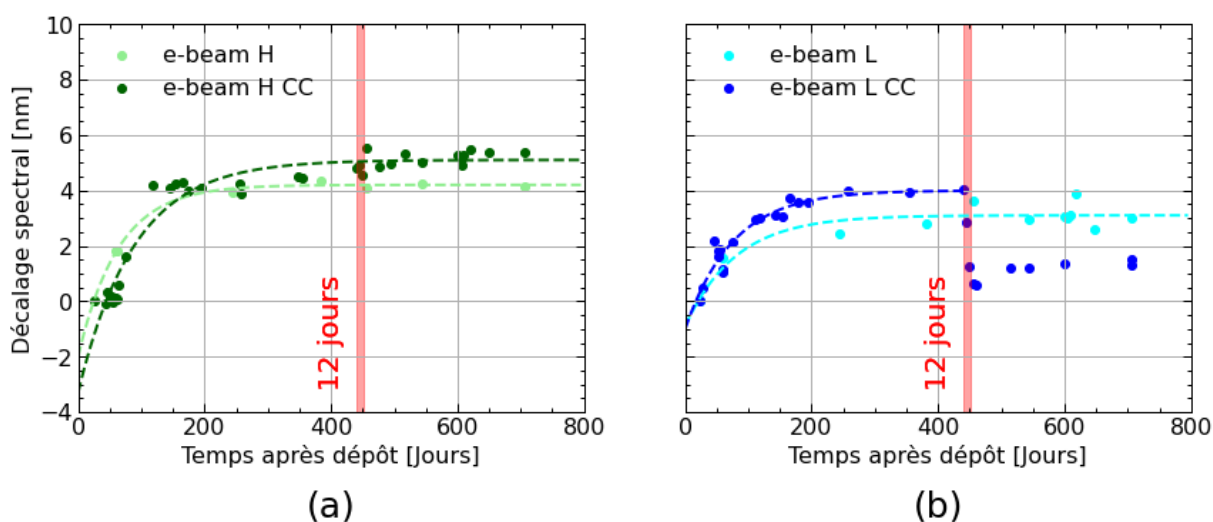


Figure 69 – Décalage spectral des échantillons Si/H (a) et Si/L (b) e-beam en fonction du temps. Les pointillés représentent l'ajustement de courbe selon l'Equation 17.

Suivi du vieillissement

Les spectres des couches Si/H et Si/L se décalent vers les grandes longueurs d'onde au cours du temps. Dès les premiers mois, le décalage spectral sort des incertitudes de mesure. Ce décalage n'est pas induit par la sensibilité des échantillons aux variations d'humidité, qui ont été étudiées dans le chapitre 2 (Figure 62). Les conditions de mesure sont en effet fixées à HR=50±10% et à température T=21±1°C. Les échantillons stabilisent après 200 jours. Plus précisément, le décalage spectral suit une tendance exponentielle décroissante (Equation 17).

$$\text{Décalage}(\lambda) = Ae^{-\frac{t}{\tau}} + C \quad \text{Equation 17}$$

avec A et C des constantes et τ une constante de temps caractéristique de l'évolution. Les constantes de temps sont similaires pour les monocouches de SiO₂ et de HfO₂ et valent $\tau=80$ jours. Les échantillons e-beam ont donc une cinétique de décalage rapide et les effets observés ne correspondent pas au vieillissement.

Essais en enceinte

Seule la couche Si/L e-beam semble être impactée par les passages en enceinte climatique. Le décalage spectral est négatif, le spectre se décale vers les courtes longueurs d'onde. Ce résultat s'oppose à la propriété d'irréversibilité du vieillissement des échantillons PIAD G3. Cela impliquerait donc que l'effet de l'enceinte sur ces échantillons e-beam diffère du vieillissement ou que le décalage spectral est partiellement induit par un phénomène de nature différente.

Un comportement similaire a été observé par Park *et al* sur les variations de contraintes mécaniques de couches fabriquées par PECVD [133]. Une explication possible et adaptée aux comportements des échantillons e-beam serait que le décalage spectral serait divisé en deux composantes, une première irréversible induite par une modification de structure et une seconde réversible induite par l'absorption d'eau. La composante irréversible du vieillissement serait déjà stabilisée et la composante réversible diminuerait avec l'augmentation de température (désorption). De plus, le décalage spectral augmente à nouveau après le passage en enceinte climatique. Il est possible que la température plus élevée en enceinte désorbe une partie de l'eau [134]. Ensuite, l'eau se sorbe progressivement en air ambiant pour revenir vers l'état d'équilibre avant l'essai. Il est également à noter que l'amplitude du décalage négatif induit par le passage en enceinte est légèrement inférieure à l'amplitude totale du vieillissement. La proportion réversible du décalage spectral est plus importante dans le cas des couches e-beam que des couches PIAD G3.

Les couches de SiO₂ e-beam plus sensibles à l'humidité seraient sujettes à la sorption réversible d'eau et à un décalage de spectre rapide par rapport aux couches PIAD G3. La dérive des couches e-beam est au minimum 5 fois plus rapide que les couches PIAD G3 sur les 100 premiers jours après dépôt

III.1.1.2.3. Suivi des échantillons bicouches

Le suivi du décalage spectral a aussi été effectué sur des bicouches e-beam et PIAD G3 Si/HL et Si/LH pour caractériser d'éventuels effets de l'empilement et des interfaces SiO₂/HfO₂ et HfO₂/SiO₂. Les résultats sont illustrés en Figure 70.

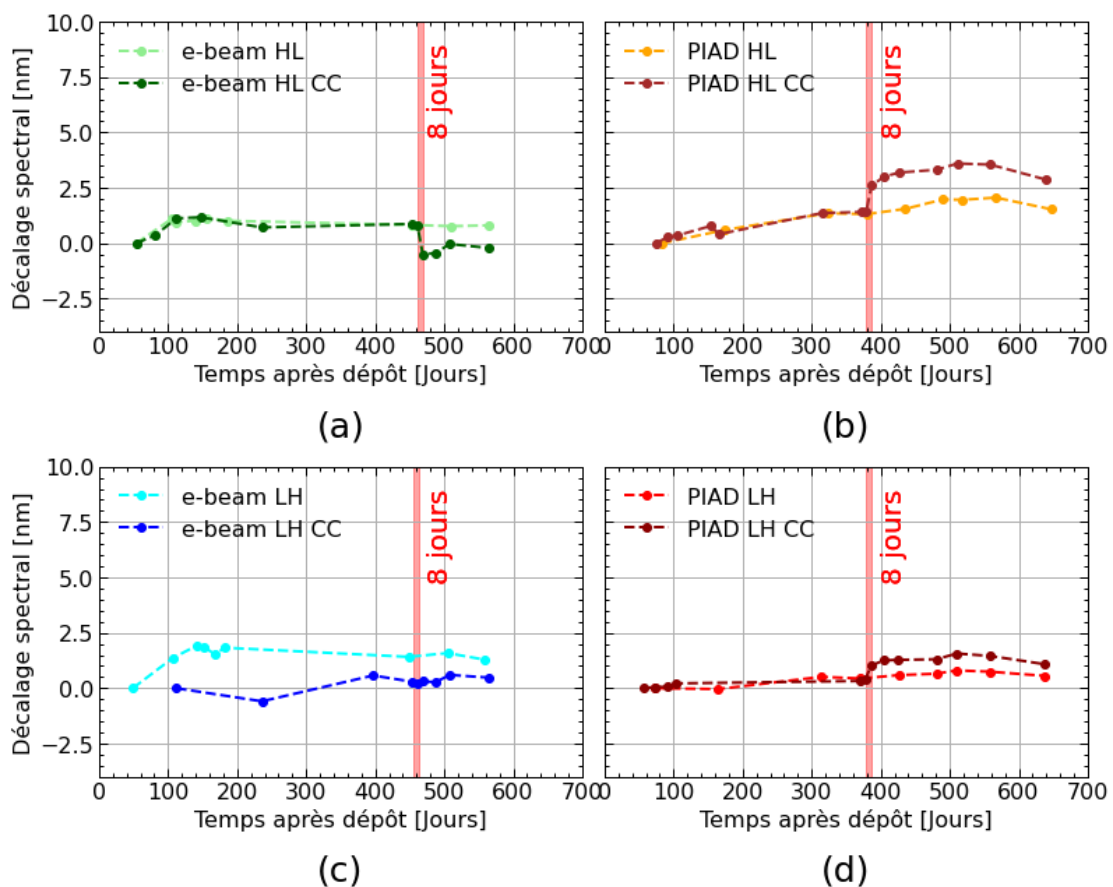


Figure 70 - Décalage spectral des bicouches Si/HL (a) et Si/LH (b) e-beam et Si/HL et Si/LH PIAD G3.

Échantillons e-beam (Figure 70 (a) et (c))

Les décalages présentés sont bien plus faibles que dans le cas des revêtements monocouches. Les premières mesures sont effectuées environ 50 jours après dépôt. En considérant une évolution exponentielle amortie (Equation 17), l'essentiel du décalage spectral aurait été effectué avant cette première mesure. Le décalage spectral augmente encore faiblement sur les premiers mois de suivi puis stabilise.

Échantillons e-beam CC

Le passage en enceinte climatique de ces échantillons révèle deux comportements différents. L'échantillon Si/HL e-beam agit de la même manière que l'échantillon monocouche Si/L e-beam (Figure 69 (b)), c'est-à-dire par une chute du décalage spectral. L'échantillon Si/LH e-beam ne semble pas réagir à l'enceinte climatique. Une hypothèse serait que l'effet de l'enceinte a lieu uniquement en surface du revêtement et la silice n'est pas exposée dans le cas de la bicouche Si/LH.

Échantillons PIAD G3 (Figure 70 (b) et (d))

Le décalage spectral est significatif au bout de deux ans de vieillissement. Bien que le décalage soit faible par rapport aux monocouches et aux incertitudes, la tendance est à l'augmentation du décalage spectral.

Échantillons PIAD G3 CC

Après passage en enceinte climatique, une augmentation significative du décalage spectral est observée dans les deux cas. Sachant que seule la silice est responsable du vieillissement, cela montre que les couches inférieures sont affectées par l'enceinte climatique pour les dépôts PIAD G3.

Il ressort de ces mesures une différence des effets du passage en enceinte climatique entre les échantillons e-beam et PIAD G3.

III.1.1.3. Focus sur la silice du polariseur LMJ

Des échantillons Si/Pol LMJ et d'autres monocouches SiO₂ PIAD G3 ont été fabriqués pour quantifier expérimentalement le décalage spectral d'échantillons de type polariseurs et pour confirmer le vieillissement observé sur les monocouches Si/L. Pour évaluer l'impact de l'humidité sur le vieillissement, plusieurs échantillons ont été stockés en air sec. L'assèchement est effectué avec des dessiccants, ce qui permet de diminuer l'humidité relative entre 10 et 15% à température ambiante. Les résultats en fonction du stockage et du design sont illustrés en Figure 71.

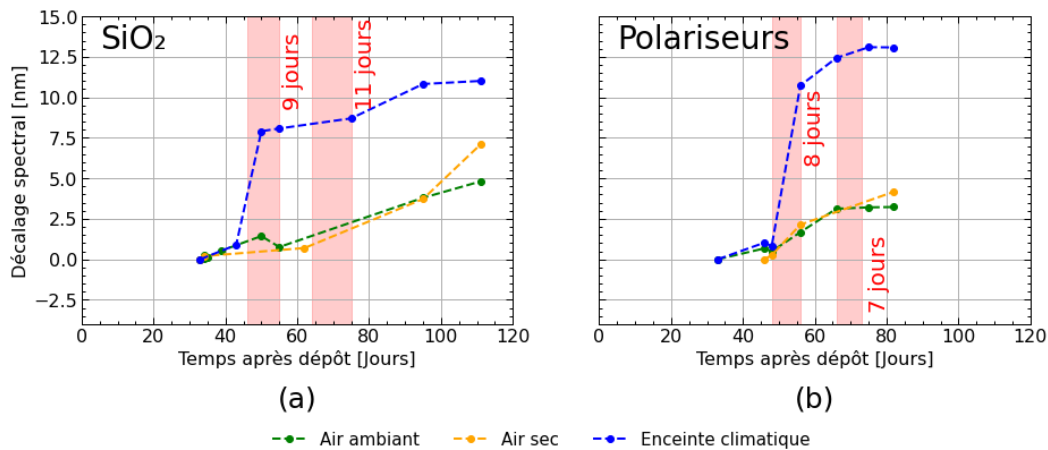


Figure 71 - Décalage spectral de monocouches Si/L (a) et de polariseurs (b) PIAD G3 en fonction du temps. Les échantillons sont stockés en air sec (courbe orange) ou en air ambiant avec (courbe bleue) et sans (courbe verte) passages en enceinte climatique.

Monocouches SiO₂ PIAD G3

Le vieillissement des monocouches de SiO₂ PIAD G3 est à nouveau observé, et ce plus rapidement que pour les échantillons précédents. Le décalage apparaît linéaire avec un coefficient directeur $A=0,06 \text{ nm.jour}^{-1}$. Cette cinétique accrue par rapport aux précédents échantillons ($A=0,01 \text{ nm.jour}^{-1}$) pourrait résulter de la réception plus rapide des échantillons (mesure de référence effectuée plus tôt) et d'un comportement en exponentiel amorti du décalage spectral lors des premiers mois après dépôt.

A nouveau, l'enceinte climatique permet d'augmenter le décalage spectral mais les 20 jours cumulés sur les deux passages en enceinte climatique ne semblent pas être suffisants pour stabiliser les spectres.

Polariseurs PIAD G3

La cinétique de vieillissement des polariseurs est aussi importante, avec une pente de $A=0,08 \text{ nm.jour}^{-1}$. L'effet de l'enceinte est d'accélérer le vieillissement avec un décalage de plus de 10 nm sur 15 jours en enceinte. D'autres mesures seront nécessaires pour évaluer la stabilisation de l'échantillon.

Conditions de stockage pour les 2 types d'échantillons

Les évolutions du décalage selon le stockage en air sec et en air ambiant sont similaires. Il semble que l'assèchement avec des dessiccants n'est pas suffisant pour inhiber le phénomène. Cette hypothèse est particulièrement appuyée par les résultats de sensibilité des couches à l'humidité établis dans le chapitre 2. L'essentiel de la variation « instantanée » à l'humidité se fait à faible humidité relative dans le cas de l'assèchement des échantillons e-beam (II.2.2 Figure 56). L'absorption d'eau pourrait agir de façon similaire mais substantielle dans le cas de dépôts PIAD G3, signifiant qu'assécher le composant à 10-15% d'humidité relative n'est pas suffisant pour limiter l'impact de l'eau. Dans la littérature, Leplan *et al* [77] montrent aussi qu'un passage sous vide réduit la cinétique de vieillissement mais ne l'annule pas. Cela montre que même une mise sous vide n'est pas suffisante pour contrer le vieillissement. L'assèchement des composants lors de leur stockage ne constitue donc pas une solution à la problématique des polariseurs LMJ.

Pour vérifier la contribution de l'eau dans les mécanismes en jeu lors des passages en enceinte climatique, d'autres échantillons polariseurs ont été fabriqués sur substrat en silice

fondue (FS). Ces échantillons sont passés en enceinte climatique sur quatre jours selon deux programmes différents : un premier programme correspond à T=65°C et RH=90% (« enceinte humide ») et le deuxième correspond à T=65°C et RH=10% (« enceinte sèche »). Les résultats sont consignés dans le Tableau 14.

Tableau 14 – Décalage spectral d'échantillons FS/Pol entre la mesure effectuée avant et après 4 jours en enceinte climatique.

	Référence (pas de passage en enceinte)	Enceinte humide T=65°C et HR=90%	Enceinte sèche T=65°C et HR=10%
Décalage spectral [nm]	1,3	2,8	-1,7

Le spectre de la référence se décale légèrement vers les grandes longueurs d'onde. Ce résultat peut s'expliquer par le vieillissement rapide des échantillons polariseurs et l'écart de deux semaines entre les deux mesures. Le passage en enceinte humide décale le spectre du polariseur de façon plus importante vers les grandes longueurs d'onde, contrairement au passage en enceinte « sèche » présentant un décalage spectral négatif. Cette variation négative montre que le décalage spectral des revêtements PIAD G3 n'est pas complètement irréversible. En émettant l'hypothèse qu'une faible proportion du décalage est induite par un phénomène réversible par diffusion lente de l'eau dans la couche, l'augmentation de la température pourrait désorber cette eau. Ce décalage négatif pourrait aussi provenir de la modification de contraintes mécaniques dans les revêtements avec l'augmentation de la température [78].

En conclusion, les tendances et cinétiques observées sur les différents échantillons sont récapitulées dans le Tableau 15.

Tableau 15 – Tendances et cinétiques de vieillissement des différents échantillons

Technique de dépôt	Design	Tendance de vieillissement	Stabilisation	Tendance enceinte humide (T=65°C, HR=90%)
e-beam	Si/H 135 nm	Exponentielle amortie	6 mois	Stable
	Si/L 170 nm	Exponentielle amortie	6 mois	Décalage spectral négatif, rapide
	Si/L _t 540 nm	Linéaire	-	
	Si/HL 135/170 nm	Exponentielle amortie	5 mois	
	Si/LH 170/135 nm	Exponentielle amortie	5 mois	Stable
PIAD G3	Si/H 135 nm	Stable	Stable	Stable
	Si/L 170 nm	Linéaire	>2 ans	Décalage spectral positif, rapide
	Si/L _t 540 nm			
	Si/HL 135/170 nm			
	Si/LH 170/135 nm			
	Si/Polariseur			

Au cours du vieillissement et lors des passages en enceinte climatique, les échantillons e-beam et par PIAD G3 se comportent différemment. Contrairement aux échantillons PIAD G3 et aux polariseurs LMJ (Contexte, Figure 9), les échantillons e-beam stabilisent en 6 mois. Ces évolutions rapides pourraient être la conséquence d'une sensibilité à l'humidité plus élevée qui accélère les phénomènes physico-chimiques à l'origine du vieillissement.

A l'inverse, la densité et l'insensibilité à l'humidité des couches PIAD G3 ralentiraient le vieillissement de la silice. Le décalage spectral des couches de SiO_2 évolue linéairement à l'échelle de plusieurs années et les couches de HfO_2 sont stables. Les couches de SiO_2 PIAD G3 du polariseur sont donc seules responsables du vieillissement. La durée nécessaire pour la stabilisation du vieillissement des échantillons PIAD G3 stockés en air ambiant est encore à déterminer.

Les écarts de comportement entre les revêtements e-beam et PIAD G3 sont d'autant plus creusés par l'effet de l'enceinte climatique. Sous l'action de l'enceinte, les spectres des échantillons SiO_2 e-beam se décalent vers les courtes longueurs d'onde. Leur vieillissement serait donc partiellement réversible par chauffage de l'échantillon. Le chauffage pourrait modifier les contraintes dans les revêtements et provoquer le décalage observé. L'aspect partiellement réversible pourrait aussi être décrit par des phénomènes de physisorption d'eau. La littérature évoque différentes modalités de physisorption, avec des énergies plus ou moins importantes selon les liaisons chimiques de type Van-der-Waals ou incluant des liaisons hydrogène entre l'eau et la silice [135]. L'assèchement de l'environnement suffirait à désorber l'eau faiblement liée (cf chapitre 2 partie II.2) et un apport thermique serait nécessaire pour désorber l'eau plus énergétiquement liée. L'aspect « réversible » du décalage spectral dépendrait donc des modalités de sorption d'eau et des variations de contraintes mécaniques (induites par la température ou la présence d'eau).

Pour les revêtements fabriqués par PIAD G3 et contenant de la silice, l'enceinte climatique semble accélérer le vieillissement. Le décalage spectral obtenu après une dizaine de jours en enceinte humide équivaut à un an de vieillissement. A conditions ambiantes de température et d'humidité, le vieillissement et les passages en enceinte climatique des dépôts PIAD G3 ne sont pas réversibles. En augmentant la température à $T=65^\circ\text{C}$ et à faible humidité ($\text{HR}=10\%$), un passage en enceinte climatique induit un faible décalage négatif des revêtements polariseurs.

Le suivi du vieillissement des échantillons permet de conclure que :

- la silice fabriquée par PIAD G3 est à l'origine du vieillissement des polariseurs.
- le passage en enceinte climatique accélérerait le vieillissement des échantillons fabriqués par PIAD G3. Selon la littérature [78], la modification de contraintes mécaniques pourrait s'ajouter aux contributions de l'humidité lors des passages en enceinte climatique, sous l'effet de la température.
- les conséquences des mécanismes de vieillissement sur les échantillons e-beam et PIAD G3 sont différentes. Le décalage spectral des couches de SiO_2 PIAD G3 est long et irréversible alors que celui des échantillons SiO_2 e-beam est plus rapide et partiellement réversible.

III.1.2. Suivis de la flèche des échantillons

Dans cette partie, l'évolution de la flèche des échantillons sera étudiée à l'interféromètre et au profilomètre. La flèche est définie comme la distance entre une surface et un plan tangent à cette surface [136]. Le schéma représenté en Figure 72 illustre cette définition.

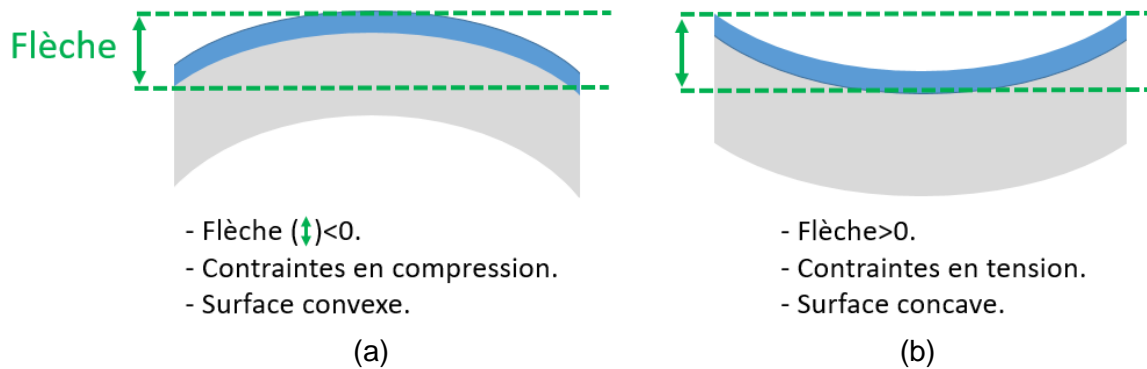


Figure 72 – Définition de la flèche et conventions de signe associées.

La convention de signe adoptée est une flèche positive pour des échantillons concaves, présentant des contraintes mécaniques en tension (Figure 72 (a)) et une flèche négative pour les échantillons convexes, signe de contraintes mécaniques en compression (Figure 72 (b)). Ces mesures ont pour objectif de comparer l'évolution de la flèche des échantillons aux tendances observées par mesures spectrales et d'évaluer une éventuelle dérive des performances des composants en dehors des spécifications de courbure.

III.1.2.1. Suivi à l'interféromètre

Le suivi de la flèche des échantillons a été effectué par interférométrie sur des monocouches et bicouches PIAD G3. Les revêtements ont été déposés sur des substrats en silice fondue (FS) ou en verre borosilicate (BK7) de diamètre 50 mm et d'épaisseur 2 mm. Les mesures de la flèche sont effectuées en salle blanche à $T=21\pm 1^\circ\text{C}$ et $HR=50\pm 10\%$ sur des échantillons stockés en air ambiant, à température et humidité non contrôlées. Les incertitudes ont été évaluées sur cinq mesures en démontant et en remontant les supports de l'interféromètre sur des journées différentes. Les résultats sont indiqués dans le Tableau 16.

Tableau 16 – Répétabilité des mesures de flèche à l'interféromètre

	FS/L PIAD	FS/H PIAD	FS/Polariseur
Incertitude sur la flèche [nm]	7	5	2

Une incertitude de mesure de 10 nm sur la flèche sera considérée sur les mesures des différents échantillons. L'évolution de la flèche des monocouches PIAD G3 au cours du temps est illustrée en Figure 73.

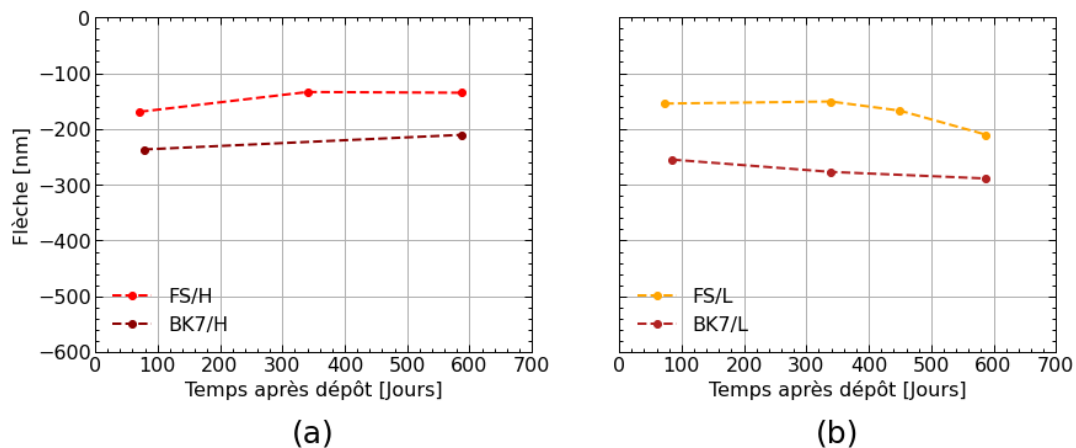


Figure 73 – Flèche des monocouches H (a) et L (b) PIAD G3 en fonction du temps après dépôt.

Une faible augmentation de la flèche des couches de HfO_2 PIAD G3 est observée, signifiant que les contraintes évoluent vers la tension. Pour les échantillons SiO_2 , la flèche diminue légèrement, signe de l'augmentation des contraintes en compression. Néanmoins, la faible épaisseur des couches de HfO_2 (135 nm) et de SiO_2 (170 nm) sur des substrats de 2 mm d'épaisseur ne permet pas de détecter une évolution majeure de la flèche.

Les résultats des monocouches épaisses L_t sont plus probants comme illustré en Figure 74.

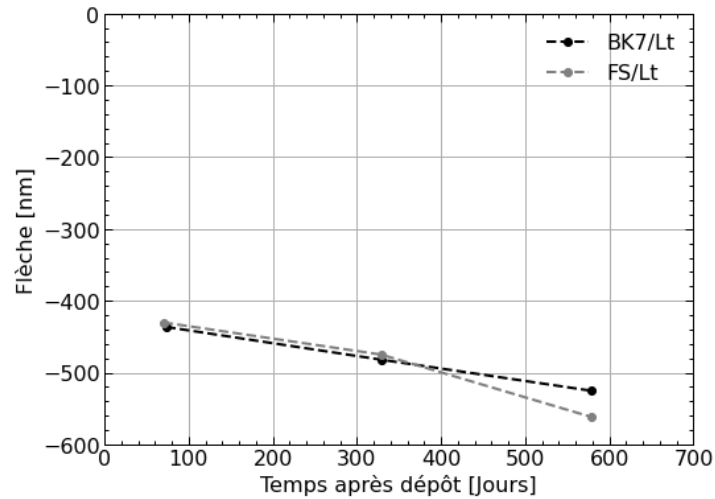


Figure 74 – Flèche des monocouches L_t PIAD G3 en fonction du temps après dépôt.

La diminution de la flèche est plus accentuée, comme attendue dans la mesure où l'état de contrainte est proportionnel à l'épaisseur de la couche. Cette tendance est de plus observée sur deux ans, ce qui confirme l'évolution à long terme des échantillons de SiO_2 . Il est important de constater que la flèche augmente en valeur absolue, ce qui va à l'encontre d'un phénomène de relaxation des contraintes. Le vieillissement de la silice PIAD G3 se caractérise par une augmentation des contraintes en compression et s'accompagne d'un décalage spectral vers les grandes longueurs d'onde.

Le suivi a aussi été effectué sur des bicouches Si/LH et Si/HL. Les résultats sont donnés en Figure 75.

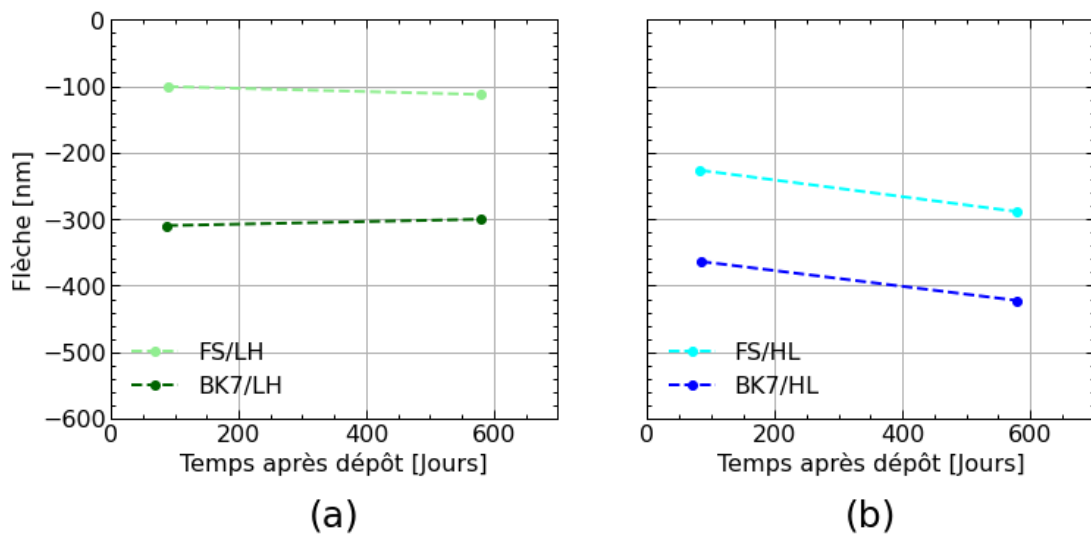


Figure 75 – Flèche des revêtements LH (a) et HL (b) PIAD G3 en fonction du temps après dépôt.

La flèche des revêtements LH est stable dans le temps alors que la flèche des bicouches HL diminue, ce qui est caractéristique d'une évolution vers la compression des contraintes. Ces tendances sont en accord avec les résultats obtenus au spectrophotomètre. Le HfO_2 pourrait jouer un effet de barrière plus ou moins efficace.

Effet de passages en enceinte climatique

Des essais en enceinte climatique humide (« CC »), HR=90% et T=65°C, ont été effectués sur ces monocouches de SiO_2 e-beam et PIAD G3. Les résultats d'évolution des flèches avant et après 7 jours en enceinte climatique sont présentés sur la Figure 76.

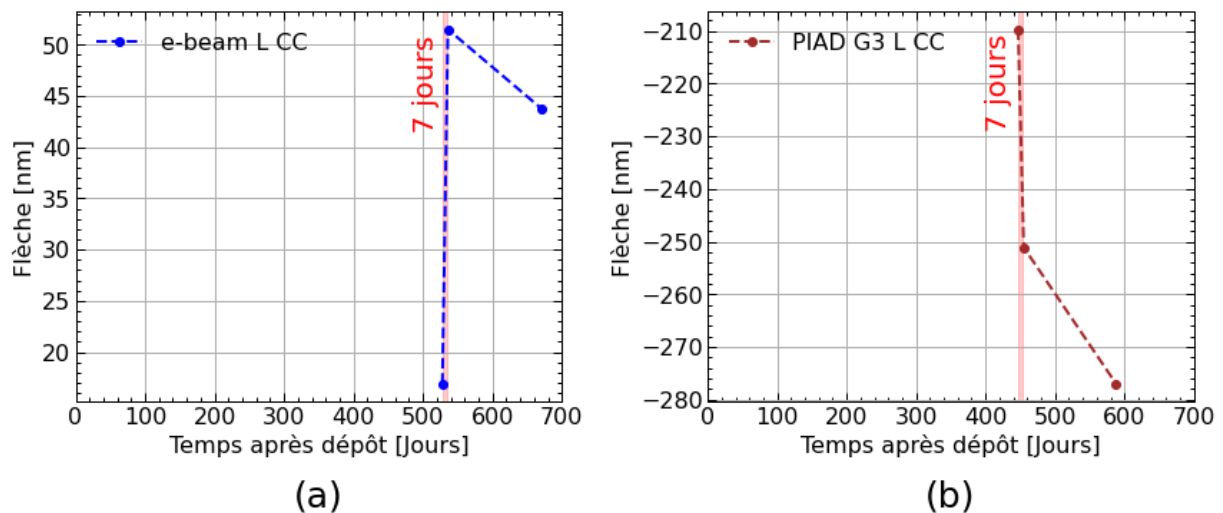


Figure 76 - Mesures de flèche avant et après 7 jours en enceinte climatique d'échantillons FS/L e-beam (a) et PIAD G3 (b).

Dans le cas de la couche de SiO_2 e-beam, le passage en enceinte climatique augmente la flèche. Cette fois-ci, la variation est positive, signifiant que les contraintes mécaniques évoluent en tension. 135 jours après le passage en enceinte climatique, la flèche diminue. Ce résultat est à comparer avec l'évolution au spectrophotomètre en Figure 69 (b). Après les premiers mois de vieillissement, le passage en enceinte climatique induit un décalage spectral vers les courtes longueurs d'onde puis il augmente à nouveau. Ces résultats seraient compatibles avec l'hypothèse d'une désorption d'eau lors du passage en enceinte d'échantillons e-beam. L'évolution en tension des couches est comparable à l'assèchement d'un échantillon (chapitre 2, Figure 71) [111]. Après quelques jours, la sorption d'eau reprend (Figure 69 (b)) et la courbure évoluerait aussi vers l'état d'équilibre défini par les conditions environnementales ambiantes.

Dans le cas de l'échantillon PIAD G3, l'enceinte climatique induit une diminution de la flèche de 40 nm en 7 jours. 135 jours après le passage en enceinte, la flèche diminue à nouveau de 26 nm. Cette tendance a aussi été constatée au spectrophotomètre en Figure 68 (a), où le décalage spectral augmente à nouveau après passage en enceinte climatique. Cette fois-ci, les contraintes évoluent vers la compression et la stabilisation par un retour à un état d'équilibre n'est pas constatée.

Pour appuyer ces résultats et confirmer l'effet de l'humidité dans l'enceinte, une comparaison selon deux paramétrages d'humidité relative a été effectuée. Des monocouches de SiO_2 et des polariseurs PIAD G3 ont été déposés sur des substrats fins en silice fondue (FS), de 1 mm d'épaisseur. Les échantillons polariseurs sont les mêmes que ceux utilisés pour l'expérience effectuée au spectrophotomètre (Tableau 14). Les composants sont passés sur 4 jours en

enceinte humide (« CC », HR=90%, T=65°C) et en enceinte sèche (« CC sèche », HR=10%, T=65°C). Lorsqu'ils sont en dehors de l'enceinte, les échantillons sont stockés en air ambiant et les échantillons de référence sont stockés en air sec. Ils ont été mesurés à l'interféromètre avant dépôt (substrat nu), puis deux fois, avant et après les passages en enceinte climatique. Les variations de flèche par rapport aux mesures avant dépôt sont illustrées sur la Figure 77.

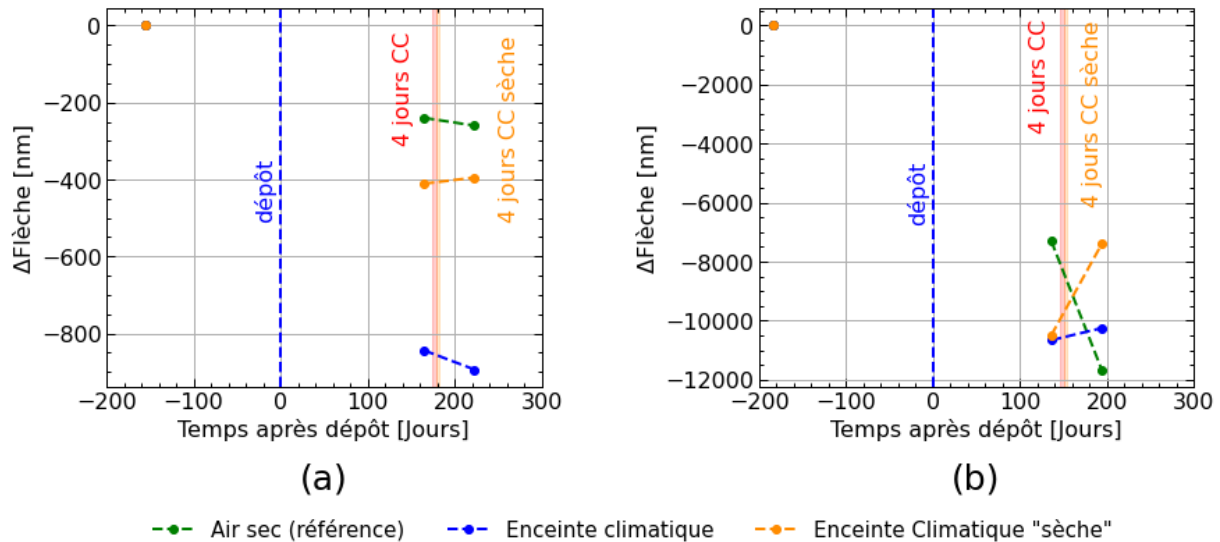


Figure 77 - Variation de la flèche d'échantillons monocouches de SiO₂ PIAD G3 (a) et de revêtements polariseurs PIAD G3 (b) par rapport aux mesures avant dépôt et selon les différents essais.

Variation de flèche avant/après dépôt

La variation de flèche est négative pour les monocouches SiO₂ et les polariseurs PIAD G3 (Figure 77 (a) et (b)). L'évolution des contraintes vers la compression est caractéristique des dépôts fabriqués par procédé PIAD [22]. L'amplitude de variation de la flèche est largement supérieure pour les polariseurs qui comportent 36 couches. Cela confirme que la variation de courbure est plus importante quand l'épaisseur du revêtement augmente. En moyenne, les variations de contraintes dans les couches de SiO₂ et les polariseurs, induites par la croissance du dépôt et 4 mois de vieillissement, valent $\Delta\sigma_{\text{SiO}_2} = -78$ MPa et $\Delta\sigma_{\text{Polariseur}} = -73$ MPa.

L'évolution de la flèche lors du dépôt et des premiers mois de vieillissement est moins importante pour la référence stockée en air sec que pour les deux autres composants stockés en air ambiant. Le maintien en air sec ralentit le vieillissement. Ce constat n'a pas été observé au spectrophotomètre mais pourrait être expliqué par une sensibilité plus importante de la mesure de la flèche par rapport au décalage spectral. La dépendance du vieillissement avec l'humidité justifierait la chute de transmission plus lente (sur des dizaines d'années) des performances de transmission des chaînes lasers où l'humidité est abaissée, HR < 2% (Contexte, Figure 6).

Après 2 mois supplémentaires de vieillissement en air sec, la flèche de la référence des composants monocouches et des polariseurs diminue à nouveau. Les contraintes varient de $\Delta\sigma = -6$ MPa pour les monocouches et de $\Delta\sigma = -44$ MPa pour les polariseurs. Cela confirme que le vieillissement des contraintes des couches de silice PIAD G3 est vers la compression. Cette tendance domine dans les revêtements polariseurs PIAD G3, ce qui pourrait être expliqué par le comportement plus stable des couches de HfO₂.

Le miroir déformable est le composant ayant les spécifications les plus critiques concernant les variations de courbure, qui doivent être comprises entre -2 et 2 μm (Chapitre 1, Tableau

3). Pour simuler l'effet d'une telle variation de contraintes sur ces miroirs, les ordres de grandeur de variation des échantillons polariseurs PIAD G3 ont été injectés dans l'équation de Stoney avec les paramètres des composants à grande échelle (dimension et épaisseur de substrat) (Equation 4). Le composant est supposé circulaire de diamètre 425 mm. La flèche du miroir déformable évoluerait de -2850 μm en deux mois. Le vieillissement est donc critique pour ces composants. Néanmoins, les spécifications de courbure des miroirs déformables peuvent être relâchées en considérant la plage entière de fonctionnement des actionneurs (acceptation de composants par dérogation quand la courbure est comprise en -7 et 10 μm (Tableau 3)). Cela limite les problématiques liées à ces composants.

Variation de flèche avant/après passage en enceinte

Après passage en enceinte humide (Figure 77), la flèche de la monocouche de SiO_2 diminue. Cela montre que l'effet de l'enceinte climatique serait comparable au vieillissement observé au spectrophotomètre (Figure 68). En revanche, un passage en enceinte sèche augmente la flèche. Une augmentation de la température seule n'a donc pas les mêmes effets. Cette expérience met en évidence la contribution de l'eau dans les mécanismes physiques lors des passages en enceinte. Cette variation est comparable à l'hystérèse observée par Thielsch *et al* [78] lors de cycles thermiques sur des couches denses. Les cycles thermiques tendent à augmenter les contraintes (en tension) des couches denses sous l'effet d'une relaxation thermique.

Dans le cas des échantillons polariseurs, la flèche des échantillons passés en enceinte humide et sèche augmente. La contribution de l'eau est à nouveau mise en évidence par une amplitude de décalage moins importante dans le cas du passage en enceinte humide. La température agit différemment sur les contraintes selon l'humidité relative dans l'enceinte. Il y aurait donc une contribution de la température en parallèle de phénomènes de sorption d'eau.

Il est à noter que ces revêtements ne sont pas sensibles à l'humidité lors de l'assèchement de l'environnement en air ambiant ($T=21^\circ\text{C}$). L'augmentation de température lors des passages en enceinte montre que les variations induites par le vieillissement des polariseurs peuvent présenter une composante réversible à plus haute température.

Plusieurs hypothèses peuvent être émises suite à ces résultats :

- le vieillissement des revêtements PIAD G3 s'apparente à la sorption d'eau avec des cinétiques très lentes. La présence d'un faible taux d'humidité dans l'environnement suffirait à amorcer le vieillissement des revêtements ($\text{HR}<2\%$). Plus l'humidité augmente, plus le vieillissement est « rapide ».
- les passages en enceinte climatique pourraient contribuer à la sorption d'eau supplémentaire en élevant la température, ce qui augmenterait la sensibilité à l'eau.
- le chauffage en environnement sec semble en revanche avoir l'effet inverse en provoquant une désorption d'eau et/ou une relaxation des contraintes. L'eau se désorberait des couches dans une proportion inférieure à l'amplitude totale de vieillissement.

Le vieillissement des revêtements e-beam et PIAD G3 résulterait d'un équilibre thermodynamique complexe avec une contribution irréversible induite par la modification de la structure des couches et une contribution réversible qui correspondrait à la sorption d'eau. La détermination de la proportion des contributions réversibles/irréversibles et de la rapidité des variations est encore à l'étude mais découlerait de la microstructure des couches.

III.1.2.2. Suivi au profilomètre

Le suivi du vieillissement a aussi été effectué au profilomètre pour compléter et confirmer les résultats obtenus à l'interféromètre. Des couches de SiO₂ et des polariseurs PIAD G3 ont été fabriqués sur substrat en silicium d'une épaisseur plus fine, de 0,25 mm, afin d'augmenter la sensibilité de la flèche au vieillissement. Le suivi a été effectué sur des monocouches de SiO₂ stockées en air sec, HR=10-15%, et en environnement ambiant avec et sans passages en enceinte climatique. La répétabilité a été évaluée en effectuant trois mesures par jour. Les résultats sont illustrés sur la Figure 78. Des exemples de profils associés sont tracés en Figure 79.

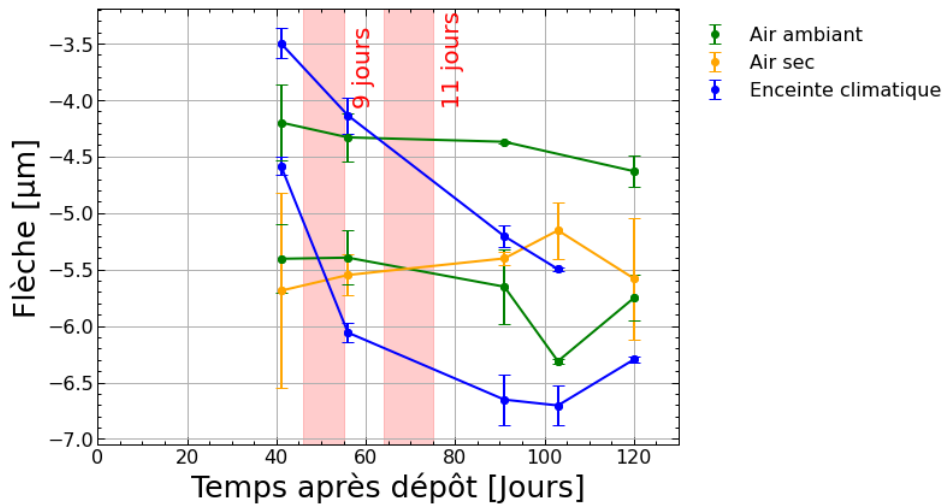


Figure 78 – Flèche des échantillons monocouches de SiO₂ PIAD G3 selon le temps et le mode de stockage.

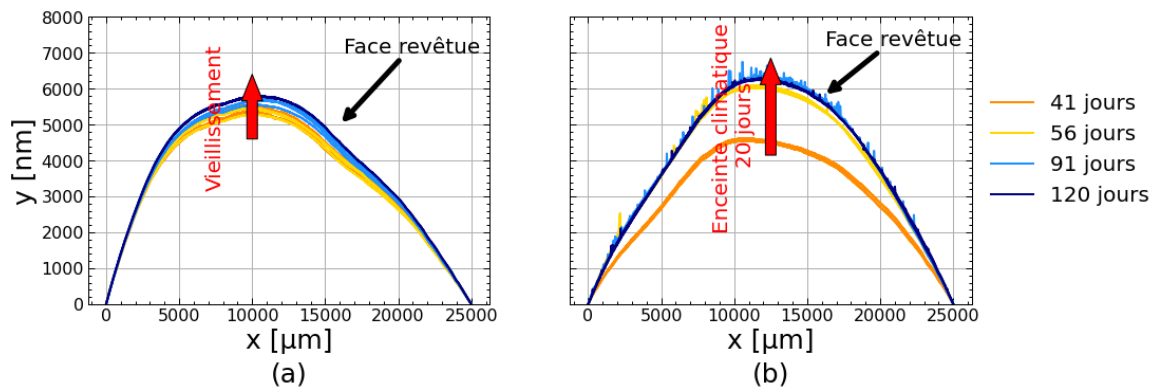


Figure 79 - Profils de monocouches de Si/L PIAD G3 dans le cas d'un stockage en air ambiant sans (a) et avec passages en enceinte climatique (b). La légende indique le temps après dépôt.

Les monocouches de SiO₂ PIAD G3 sont stables ou présentent une faible diminution de la flèche (Figure 78 courbes vertes) alors que l'échantillon stocké en air sec (courbes jaunes) a une flèche stable. Le passage en enceinte climatique induit une diminution significative de la flèche (Figure 78 courbes bleues). Ces tendances de vieillissement confirment les résultats obtenus à l'interféromètre.

La diminution de la flèche (augmentation de l'amplitude de la flèche pour les surfaces convexes) des échantillons stockés en air ambiant en fonction du temps est plus perceptible par observation directe des profils (Figure 79). Pour les échantillons passés en enceinte

climatique, l'évolution est bien plus importante. Ce résultat montre que l'évolution de la flèche est en accord avec le décalage spectral illustré en Figure 71 (a). Cela qui pointe que les mécanismes de vieillissement influent de la même manière ces deux propriétés.

Les polariseurs stockés en air ambiant ont aussi été suivis au profilomètre. Les échantillons passés en enceinte climatique (15 jours) et stockés en air sec sont comparés à la même date 3 mois après dépôt. Les données sont récapitulées dans le Tableau 17 et sur la Figure 80.

Tableau 17 – Flèche des échantillons Si/Pol 3 mois après dépôt selon les différents stockages.

Revêtement	Polariseur PIAD G3		
Stockage	15 jours en enceinte climatique	Ambiant	Sec
Nombre d'échantillons	2	2	2
Flèche [μm]	-61,4	-40,5	-27,4

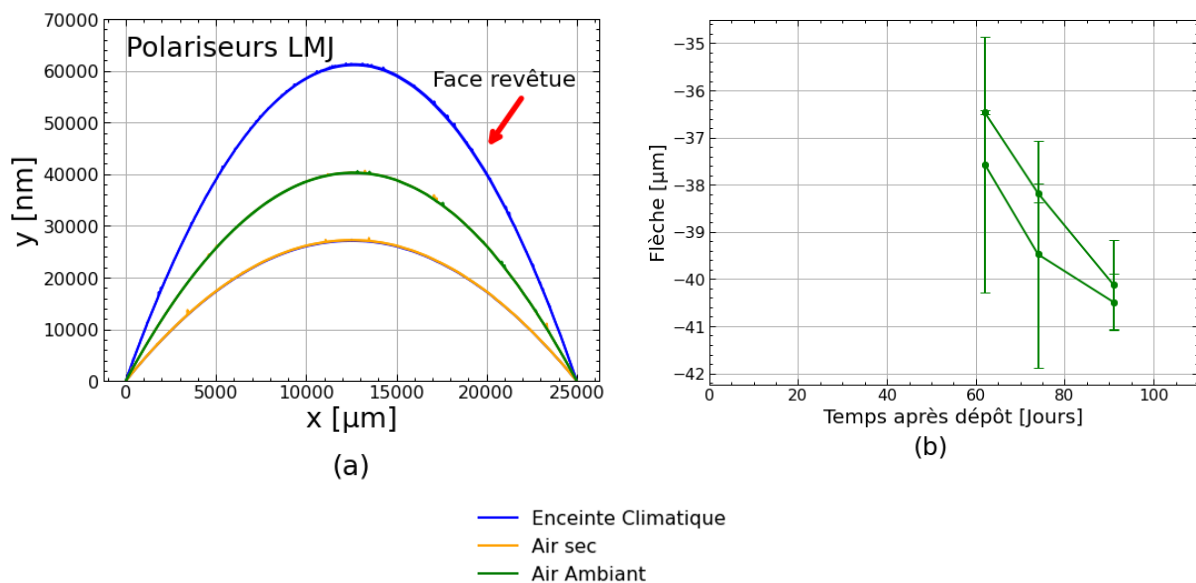


Figure 80 – Comparaison de la flèche des différents échantillons polariseurs au même jour selon le mode de stockage, 3 mois après dépôt (a) et évolution de la flèche de deux polariseurs PIAD G3 (b).

Les mesures au profilomètre montrent des résultats semblables aux mesures à l'interféromètre avec une diminution de la flèche due au vieillissement et aux passages en enceinte climatique humide. Un ralentissement du vieillissement est aussi constaté lorsque les échantillons sont stockés en air sec.

Les différentes tendances observées suite aux mesures des spectres et de la flèche des composants sont récapitulées sur le schéma en Figure 81.

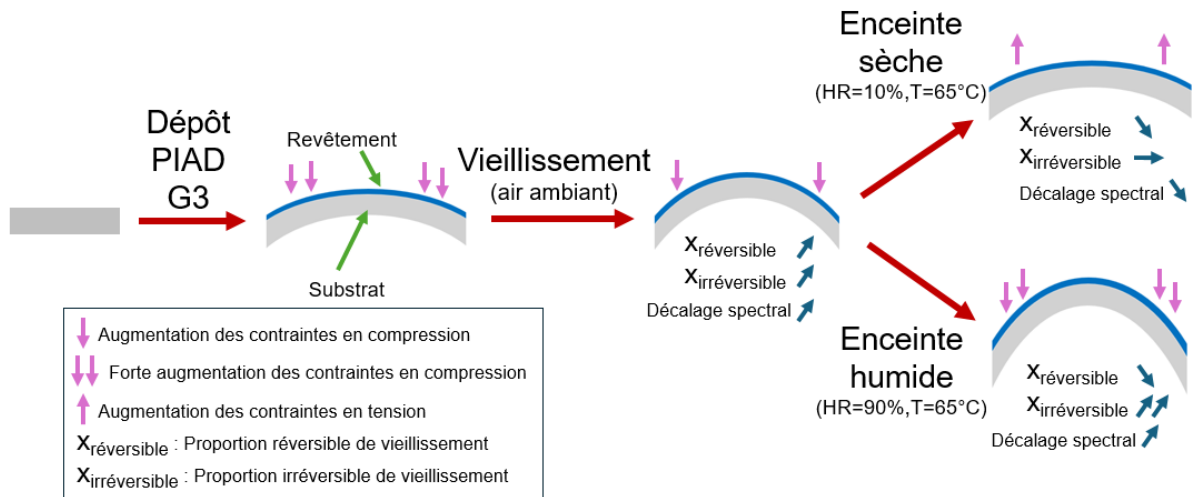


Figure 81 – Schéma récapitulatif des tendances observées lors du dépôt, du vieillissement et des passages en enceinte climatique des échantillons contenant des couches de SiO_2 fabriquées par PIAD G3.

Pour résumer les résultats obtenus sur les contraintes mécaniques :

- le dépôt par procédé PIAD G3 augmente considérablement les contraintes en compression dans les revêtements.
- les contraintes en compression et le décalage spectral augmentent ensuite sous l'effet du vieillissement. Cette évolution est similaire aux observations de la littérature (Figure 30) [48, 79]. Le vieillissement présenterait une composante réversible et une composante irréversible en proportions différentes selon la microstructure des couches.
- une baisse d'humidité des conditions de stockage ralentit le vieillissement. Cela met en évidence la contribution de l'eau dans les mécanismes sous-jacents.
- les tendances de vieillissement et les variations lors des passages en enceinte climatique observées à l'interféromètre et au profilomètre sont en accord avec les mesures de décalages spectraux. Les passages en enceinte climatique humide tendent à accélérer le vieillissement des échantillons stockés en air ambiant pour les revêtements PIAD G3.

Si les ordres de grandeurs des variations des contraintes s'appliquent aux revêtements des miroirs déformables, les composants pourraient rapidement ne plus être conformes aux spécifications de courbure (Chapitre 1, Tableau 3). Une attention particulière doit être portée sur le phénomène de vieillissement par la mesure de courbure pour vérifier la conformité des miroirs déformables.

La caractérisation des proportions réversible/irréversible du vieillissement nécessiterait une étude paramétrique complémentaire. La description du comportement des échantillons sera néanmoins complétée par des recherches bibliographiques sur ce sujet, dans le chapitre 4. Les résultats précédents montrent que le taux d'humidité est un facteur qui conditionne la cinétique du vieillissement. Des caractérisations chimiques des couches ont donc été envisagées pour compléter l'étude du vieillissement.

III.2. Effets du vieillissement sur la chimie des revêtements

L'objectif de cette partie est d'évaluer les conséquences du vieillissement et des passages en enceinte climatique sur la chimie des revêtements.

Des mesures XPS ont été effectuées dans le but de caractériser d'éventuelles variations de stœchiométrie et de nature des liaisons chimiques en surface. D'après la littérature, l'hydratation et l'hydrolyse de la silice sont observées par des variations du pic O1s [137, 138]. Le pic devient faiblement asymétrique avec la sorption d'eau. La contribution des Si-OH est identifiée avec un décalage de 0,56 eV du pic O1s vers les grandes énergies de liaison.

Les mesures ont été effectuées sur des échantillons monocouches de SiO₂ PIAD G3 avec des références mesurées quatre mois après dépôt. Deux autres mesures ont été effectuées dans des conditions identiques 14 mois après la référence sur des échantillons stockés en air ambiant, sans et avec un essai de 12 jours en enceinte climatique humide (HR=90 % et T=65°C). Les spectres haute résolution des pics Si2p et O1s pour la monocouche de SiO₂ PIAD G3 sont illustrés sur la Figure 82.

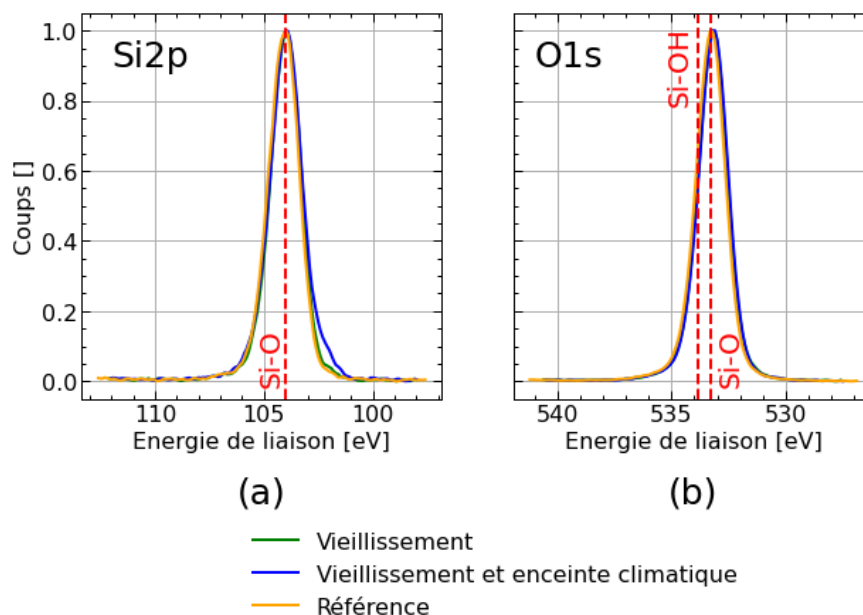


Figure 82 – Spectres XPS des pics Si2p (a) et O1s (b) d'une monocouche de SiO₂ PIAD G3 avant vieillissement, après vieillissement et après vieillissement et passage en enceinte climatique (12 jours). Seuls les spectres pas ou peu affectés par les effets de charges ont été représentés.

Les mesures ont montré que la contribution des Si-OH sur le pic O1s est affectée par les effets de charge, et ce malgré l'utilisation du système de compensation. Ces effets de charge décalent le spectre vers de plus hautes énergies et déforment les pics [95, 137]. Détecter une faible variation de ce pic vers les hautes énergies n'est donc pas envisageable.

Pour les échantillons passés en enceinte climatique, une variation est observable sur le pic Si2p à 102 eV. Cette contribution n'est pas clairement identifiable à une liaison dans la littérature : certains articles attribuent la contribution des Si-OH proche de SiO₂ où la variation est observée [139, 140] alors que d'autres articles montrent les Si-OH proches du pic Si à 98-99 eV [141, 142]. Les contributions des sous-oxydes sont généralement observées entre le pic Si et SiO₂ [143] mais il n'y aurait pas de raison que ces liaisons se forment a priori. Cette variation reste néanmoins faible, ce qui mène à conclure qu'une contribution lente induite par le vieillissement est masquée par les effets de charge.

Le suivi du vieillissement au FTIR a aussi été effectué entre 500 et 4000 cm^{-1} avec une résolution de 8 cm^{-1} sur les monocouches de SiO_2 PIAD G3. Les résultats sont illustrés en Figure 83 et en Figure 84.

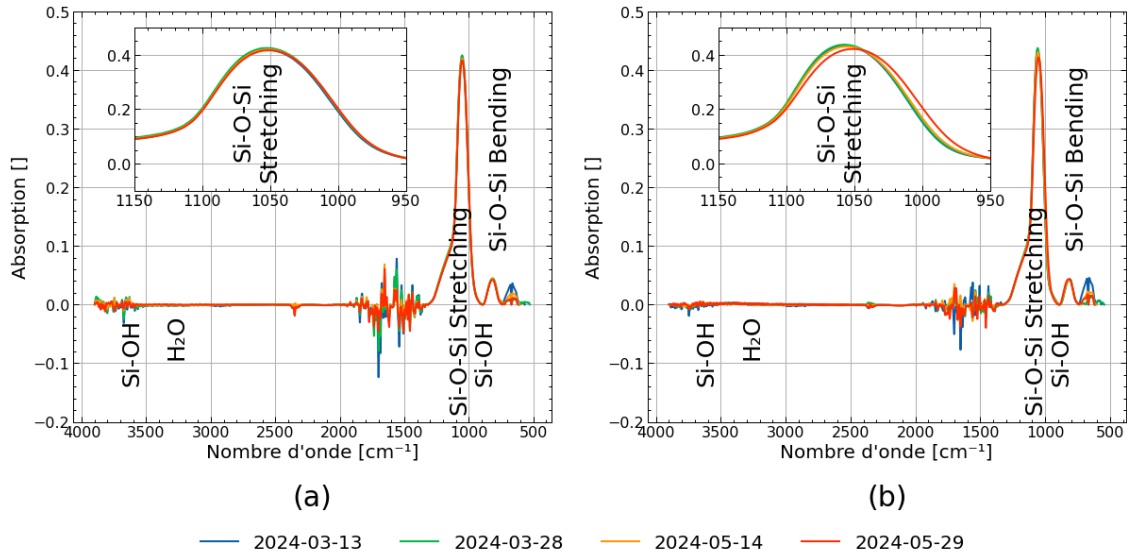


Figure 83 – Spectres infrarouges de monocouches de SiO_2 PIAD G3. Exemples représentatifs d'un échantillon stocké en air ambiant (a) et d'un échantillon passé en enceinte climatique (9 et 11 jours) (b).

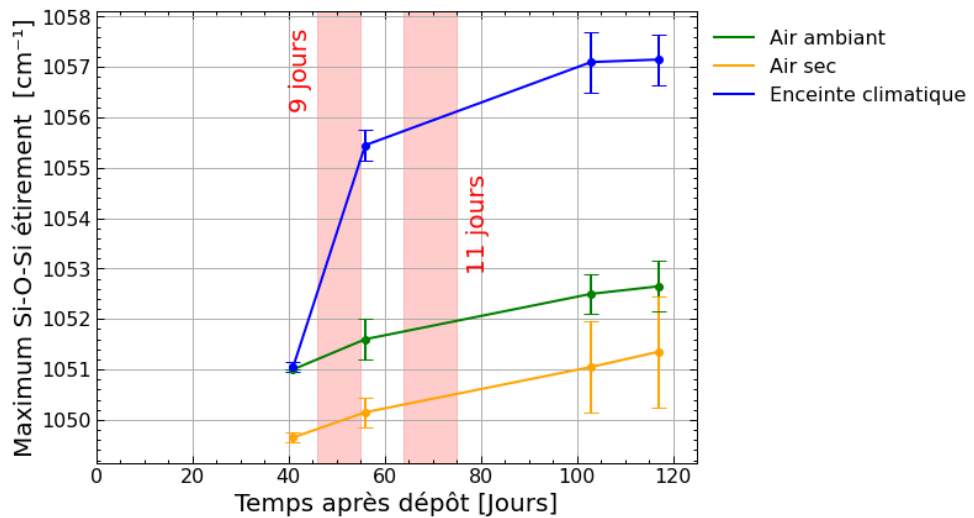


Figure 84 – Décalage spectral du maximum d'absorption des bandes Si-O-Si *stretching* des monocouches de SiO_2 PIAD G3 selon le mode de stockage.

Les couches de silice PIAD G3 ne présentent pas de bande d'absorption d'eau ou de silanols entre 3000 et 3800 cm^{-1} et ce même après deux mois de vieillissement. La bande caractéristique des Si-OH à 940 cm^{-1} n'est pas non plus observée. Ces résultats rejoignent dans un premier temps les caractérisations physico-chimiques effectuées dans le chapitre 2 partie II.2 qui concluent que les revêtements PIAD G3 sont insensibles à l'humidité relative. L'absence de sorption d'eau serait aussi caractéristique de la densité des couches fabriquées par PIAD G3. Même si les contributions des liaisons Si-OH et H-OH ne sont pas observées, une très faible quantité d'eau responsable des mécanismes de vieillissement pourrait suffire à amorcer le vieillissement et ne pas être détectée au FTIR.

Le graphique de la Figure 84 montre néanmoins que la bande d'absorption des liaisons Si-O-Si se décale vers les grands nombres d'onde sous l'effet du vieillissement et lors des passages en enceinte climatique. Ces observations rejoignent les conclusions de Scherer *et al* [72] et de Leplan *et al* [77] qui interprètent ces variations par une relaxation des contraintes mécaniques avec l'hydrolyse de SiO₂.

D'autres interprétations consistent à considérer qu'une variation de bande caractéristique des liaisons Si-O-Si dépend de la porosité, des défauts, des contraintes et de la stœchiométrie des couches [84]. Brunet *et al* [88] montrent qu'une variation du mode TO de 1025 à 1065 cm⁻¹ vers un nombre d'onde proche de celui de la silice massive, $\omega_{TO,FS}=1075$ cm⁻¹, est caractéristique de la relaxation de la matrice de SiO₂. Ces décalages peuvent aussi être induits par chauffage ou en appliquant des contraintes externes, ce qui est interprété par des variations d'angle et de longueur de liaisons des Si-O-Si [144, 145]. Cette modification de structure de silice induirait l'évolution des contraintes mécaniques vers la compression (Figure 80).

Dans le cas du vieillissement (Figure 83), le décalage de la bande Si-O-Si *stretching* est vers les grands nombres d'onde. D'après les interprétations précédentes, cela correspondrait à une augmentation de l'angle Si-O-Si avec modifications des contraintes mécaniques dans la couche. La principale cause de vieillissement identifiée serait une modification de la structure des couches de silice qui influe les contraintes mécaniques, sans évolution chimique majeure détectée. Les contraintes des dépôts e-beam évoluent en tension alors que celles des dépôts PIAD G3 évoluent vers la compression. L'évolution des contraintes est donc différente selon le procédé de fabrication des revêtements.

L'enceinte climatique semble aussi agir de la même manière, en intensifiant le décalage de la bande d'absorption Si-O-Si *bending* vers les grands nombres d'onde. Encore une fois, l'enceinte reproduit les effets du vieillissement avec une cinétique accrue. Le stockage en air sec semble avoir seulement retardé le vieillissement car un décalage de la bande est tout de même observable.

Finalement, les résultats des caractérisations chimiques montrent que :

- la modification de liaisons chimiques n'a pas été observée lors du vieillissement avec les moyens utilisés,
- la quantité d'eau sorbée dans les couches de PIAD G3 semble négligeable,
- le vieillissement impacterait principalement la structure des couches de silice qui aurait pour effet de modifier des contraintes mécaniques. Ces modifications seraient aussi responsable des décalages spectraux observés.

Conclusions sur le vieillissement de couches minces

Des échantillons représentatifs des techniques de dépôt des polariseurs (PIAD G3) et des miroirs de transport LMJ (e-beam) ont été fabriqués. Le premier objectif était d'évaluer l'amplitude de la variation de performances optiques pour comprendre les modalités du vieillissement des composants. Le deuxième objectif était de mettre en œuvre des essais en enceinte climatique pour tenter d'accélérer le vieillissement et de le caractériser.

Une méthode de suivi des décalages spectraux a été développée puis mise en œuvre sur les échantillons e-beam et PIAD G3. Pour les revêtements PIAD G3, les mesures optiques spectrales montrent que seules les couches de silice vieillissent. Le décalage des polariseurs est de 5 nm en deux mois, ce qui est problématique par rapport aux spécifications de transmission du composant. Dans le cas des échantillons e-beam, les couches de SiO₂ et de HfO₂ évoluent des cinétiques plus importantes et se stabilisent en six mois. Une évolution en compression des contraintes mécaniques a été relevée sur les échantillons contenant des couches de SiO₂ PIAD G3. Les observations sont résumées sur la Figure 85.

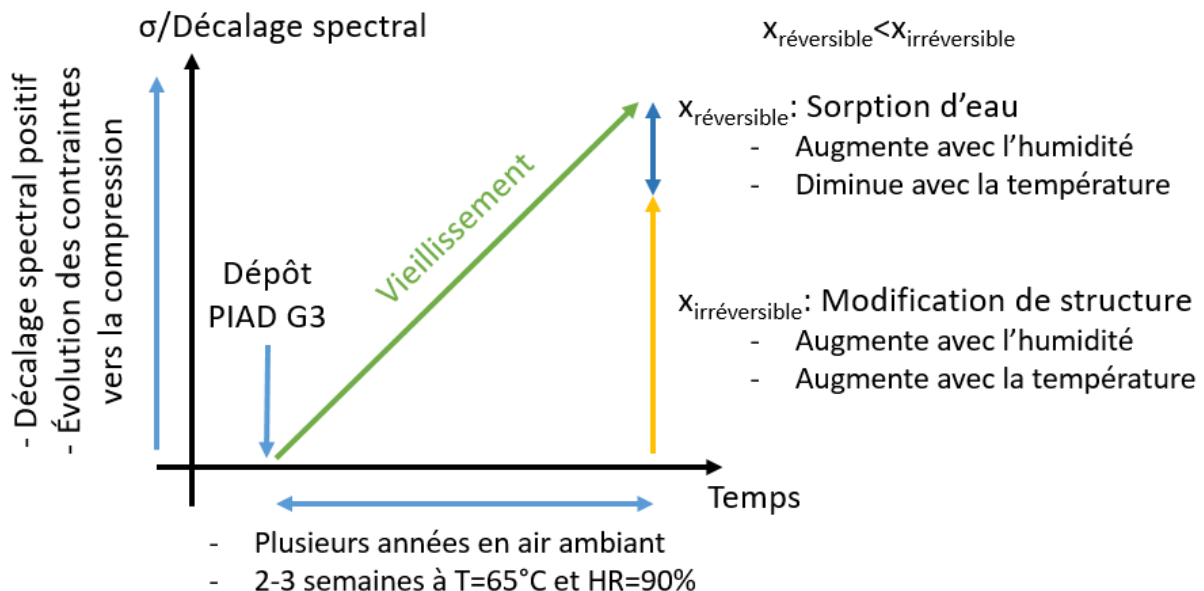


Figure 85 – Propriétés du vieillissement et des composants contenant des couches de SiO₂ PIAD G3 selon le temps et les paramètres environnementaux.

Les résultats suggèrent que le vieillissement présente deux contributions : l'une réversible et l'autre irréversible. Suite aux essais de sensibilité à l'humidité menés dans le chapitre 2 (Figure 56, Figure 57), il y aurait une proportion prépondérante de la contribution irréversible pour les revêtements PIAD G3 par rapport aux revêtements e-beam.

L'évolution observée lors du passage en enceinte est similaire au vieillissement, irréversible et plus rapide. Ces résultats suggèreraient que les passages de l'enceinte climatique accélèrent le vieillissement. Le stockage en enceinte constitue donc une piste de solution pour stabiliser rapidement les performances des polariseurs.

Les caractérisations tendent à montrer que l'évolution des liaisons chimiques des couches et de la sorption d'eau dans le temps est négligeable alors que la structure de la silice évolue. Cette modification de la structure serait à l'origine de la génération des contraintes mécaniques en compression. La comparaison de flèche selon le mode de stockage des échantillons polariseurs met néanmoins en évidence la contribution de l'eau dans les mécanismes de

vieillissement. Les composantes réversibles et irréversibles correspondraient à une sorption d'eau et une modification de structure par hydrolyse. Les quantités en jeu sont certainement faibles mais suffiraient à déclencher les instabilités observées.

A partir de ces conclusions, un modèle décrivant l'évolution des propriétés des couches en fonction de la structure de la silice, des cinétiques observées et de l'environnement de stockage peut être proposé. Des solutions à la problématique de vieillissement des polariseurs seront également étudiées dans le dernier chapitre.

Chapitre IV. Modélisation du vieillissement

Un des résultats majeurs mis en évidence dans les chapitres précédents est l'attribution du vieillissement du polariseur aux couches de SiO_2 . Un autre résultat est la contribution de l'eau aux phénomènes de vieillissement. Les instabilités des propriétés seraient attribuées à au moins deux composantes : une composante réversible correspondant à la sorption d'eau et une autre irréversible induite par les modifications de la structure de silice par hydrolyse. Les couches de SiO_2 PIAD G3 sont moins sensibles à l'humidité ambiante que les dépôts e-beam, ce qui aurait tendance à diminuer la cinétique de vieillissement et la proportion réversible.

Ce dernier chapitre tente de répondre au second objectif de thèse en proposant un modèle du vieillissement à partir de l'ensemble des données collectées. Ce modèle est axé, sur la diffusion de l'eau et la réaction de l'eau avec la silice des couches SiO_2 PIAD G3 en fonction de la microstructure des couches. Une première partie présentera la structure chimique de la silice amorphe ainsi que les réactions avec l'eau pour établir des liens avec le vieillissement observé dans ce travail. Une deuxième partie proposera un synopsis d'évolution des couches après dépôt par rapport aux modèles suggérés. Enfin, une troisième partie proposera des solutions aux problématiques de vieillissement des polariseurs vis-à-vis des applications concrètes d'exploitation du LMJ.

IV.1. Réaction de la silice avec l'eau

Cette partie est une étude de la littérature sur le sujet du vieillissement, orientée par les résultats expérimentaux obtenus dans le chapitre 2 et 3. Dans le chapitre précédent, les observations du vieillissement restent expérimentales et liées aux propriétés optiques et mécaniques des composants. Les mesures de spectroscopie vibrationnelle représentent un premier pas vers une interprétation chimique du phénomène. L'objectif est de s'appuyer sur les résultats obtenus par divers auteurs et des modèles de chimie plus aboutis pour interpréter l'évolution de la couche de silice en environnement humide.

IV.1.1. Structure de SiO_2 amorphe et réactions avec l'eau

Tout d'abord, il convient de décrire la structure moléculaire de la silice amorphe. Une représentation de silice amorphe est donnée en Figure 86.

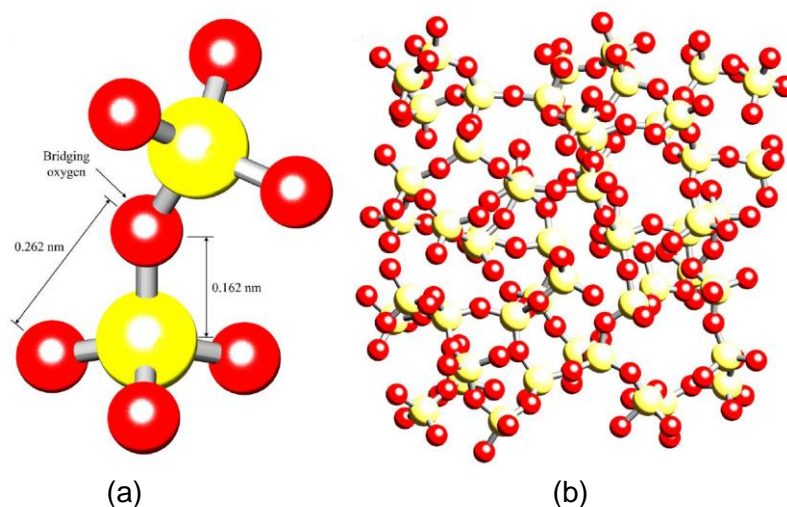
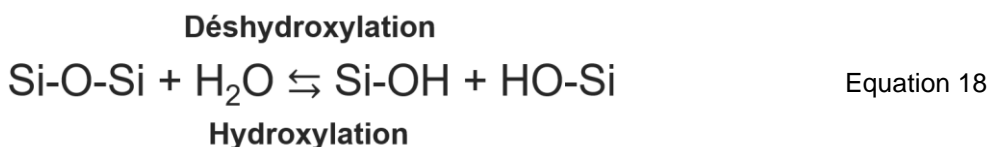


Figure 86 – Tétraèdres de SiO_4 (a) et agencement de ces tétraèdres dans une structure moléculaire amorphe [146]

La structure moléculaire de la silice est notamment caractérisée par la longueur et les angles des liaisons Si-O. Pour la silice amorphe, la distance entre les atomes Si-O vaut environ 1,62 Å et l'angle entre les liaisons varie entre 120° et 180° [146, 147]. Les atomes de silicium sont tétravalents et les atomes d'oxygène sont bivalents. La silice est constituée de liaisons siloxanes Si-O-Si, formant un tétraèdre SiO₄ comme unité structurale 3D (Figure 86 (a)). Ces tétraèdres s'agencent en formant des boucles fermées appelées « anneaux » comme illustré en Figure 86 (b). Ces anneaux comprennent entre deux et neuf tétraèdres. La longueur des liaisons, les angles Si-O-Si et le nombre de tétraèdres définissent la structure amorphe ou cristallisée et les propriétés des couches [144].

De manière générale, la silice réagit avec l'eau de l'environnement de fabrication ou de stockage via des mécanismes physiques (physisorption) ou chimiques (chimisorption) :

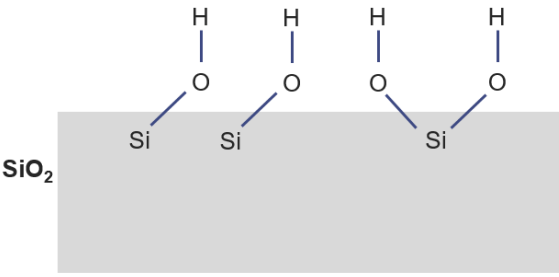
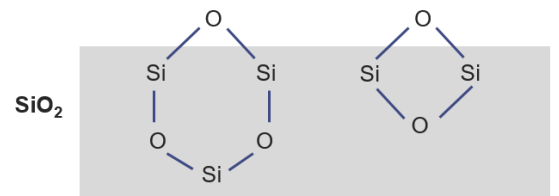
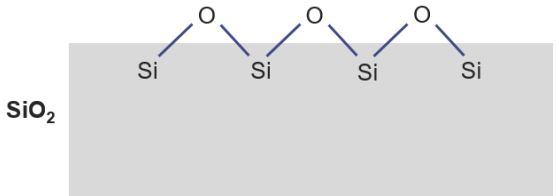
- dans le cas de la physisorption, les forces de Van-der-Waals attirent et repoussent les molécules du fluide environnant. Un équilibre, correspondant généralement à une distance interatomique de l'ordre de l'angström, peut toutefois être atteint et l'adsorption devient possible. Les molécules d'eau sont adsorbées, en monocouches puis en multicouches sur la surface et dans les pores du revêtement quand l'humidité augmente [121]. Ces liaisons sont peu énergétiques, comprises entre 0,5 et 40 kJ/mol [148]. L'accumulation d'eau par physisorption est donc considérée réversible.
- la chimisorption se caractérise par la sorption de l'eau comprenant la formation d'une liaison chimique avec la silice. La liaison se fait par la réaction d'hydroxylation, donnée en Equation 18 :



Les groupements hydroxyles –OH se fixent sur une liaison des atomes de Si et forment des silanols Si-OH. Différentes configurations de silanols existent : vicinaux, liés, simples etc. Les énergies de liaisons sont comprises entre 50 et 500 kJ.mol⁻¹ [148], faisant de la sorption chimique un phénomène considéré irréversible.

La réactivité de la silice à l'eau dépend de nombreux facteurs tels que les conditions de pression et de température [149] (qui seront vus en partie IV.1.3), les contraintes des ponts Si-O-Si [150], la surface spécifique [120] ou encore le niveau d'hydroxylation de la silice [151]. Morel définit différentes affinités de la silice avec l'eau selon sa structure moléculaire et sa teneur en silanols [152]. Un résumé de la référence [152] est décrit dans le Tableau 18.

Tableau 18 - Affinité de la silice avec l'eau selon la structure moléculaire et le nombre de tétraèdres par anneau [152].

Structure moléculaire	Schéma	Affinité avec l'eau
Silanols surfaciques	<p>Environnement</p> 	Faible à forte selon les silanols
Anneaux siloxanes $2 \leq n \leq 4$ tétraèdres (contraints)	<p>Environnement</p> 	Très faible mais hydroxylable
Siloxanes $n > 4$ (peu contraints)	<p>Environnement</p> 	Très faible (peu hydroxylable)

Les silanols et leurs groupements constituent des sites d'adsorption d'eau à réactivité variable. L'engagement des doublets libres de l'oxygène dans les groupements siloxanes est responsable du caractère hydrophobe de la silice [153]. Cependant, selon le niveau de contraintes, la silice peut être sensible à l'hydroxylation. Une fois hydroxylée, les propriétés de la silice sont conditionnées par les groupements silanols créés. Plus les silanols sont regroupés et plus la sorption d'eau est favorisée.

IV.1.2. Mécanismes et cinétique de diffusion de l'eau dans la silice amorphe

L'évaluation de la sorption des couches e-beam a été traitée dans le chapitre 2 en partie II.2. La cinétique est instantanée par rapport à celle du vieillissement des revêtements PIAD G3. Quand la structure est dense, les phénomènes de diffusion sont la diffusion physique de la molécule et la diffusion « chimique » par réaction d'hydrolyse (hydroxylation dissociative) [154].

Le premier élément à prendre en compte pour la diffusion de l'eau est la microstructure poreuse ou dense de la couche. Selon la taille des pores et le libre parcours moyen du gaz diffusant, les mécanismes diffèrent [155] :

- lorsque le diamètre des pores est supérieur au libre parcours moyen de la molécule, la diffusion est moléculaire,

- quand le libre parcours moyen est inférieur, la diffusion est de type Knudsen, signifiant que les molécules collisionnent fréquemment les parois,
- la diffusion peut aussi être surfacique après adsorption et désorption successives,
- la diffusion peut être moléculaire, à l'intérieur de la structure de la couche.

Pour une faible concentration, un point de départ pour décrire la diffusion surfacique dans un matériau est la loi de Fick donnée en Equation 19 [155].

$$J_s = -D_s \frac{dC_s}{dz} \quad \text{Equation 19}$$

Avec J_s le flux molaire, D_s le coefficient de diffusion et $\frac{dC_s}{dz}$ le gradient de concentration. Le coefficient de diffusion D_s suit une relation d'Arrhenius avec l'énergie d'activation. Cela signifie que la diffusion dépend de la structure des couches et de la température. La dépendance de l'énergie d'activation en fonction de la taille de pores est illustrée en Figure 87.

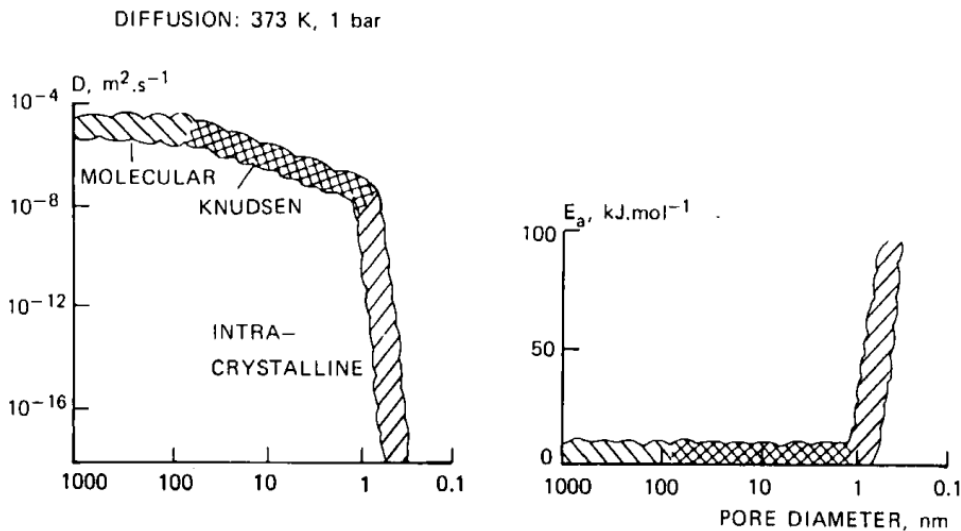
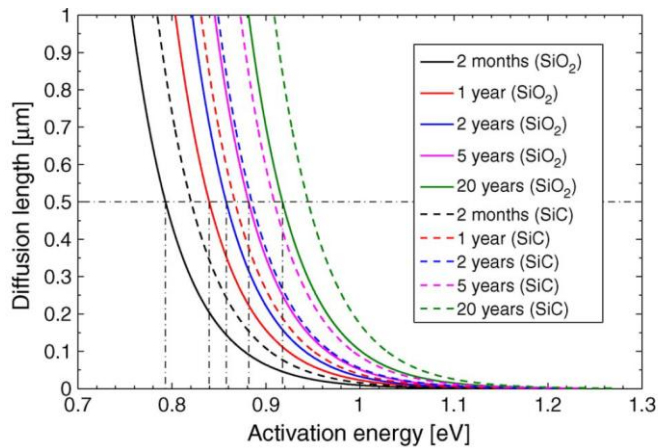


Figure 87 – Effet du diamètre des pores sur le coefficient de diffusion et sur l'énergie d'activation [156]

Plus les revêtements sont denses, plus l'énergie d'activation augmente et plus le coefficient de diffusion chute. La taille des pores définit les mécanismes prépondérants de diffusion dans le matériau. Les caractérisations effectuées dans le chapitre 2 montre que les couches de SiO_2 e-beam et PIAD G3 ne sont pas mésoporeuses ($2 \text{ nm} < \phi_{\text{pores}} < 50 \text{ nm}$) mais pourraient présenter des micropores ($\phi_{\text{pores}} < 2 \text{ nm}$). Dans les micropores, la diffusion est surfacique et moléculaire, et le coefficient de diffusion varie sur une dizaine d'ordres de grandeur pour des diamètres de pores compris entre 0,5 et 1 nm. Il y a donc une différence majeure entre des échantillons présentant des tailles de pores de l'ordre du nanomètre et des échantillons très denses.

Pour évaluer des durées de diffusion découlant de différentes activations, Kostinski *et al* [157] ont réalisé une étude de diffusion de l'eau dans des couches de silice amorphe. Les ordres de grandeur des temps de diffusion sont donnés en fonction de l'épaisseur de la couche et de l'activation de la réaction en Figure 88 (a). L'énergie d'activation est donnée pour diverses silices amorphes dans le tableau de la Figure 87 (b).



(a)

Nombre de tétraèdres	D (Å)	E _a (eV)
3	3,4	41,7
4	4,3	9,6
5	5,3	2,0
6	6,3	0,4
7	7,2	0,01

(b)

Figure 88 – Cinétique de diffusion de l'eau dans une couche amorphe de silice en fonction de l'énergie d'activation (a). Diamètre des anneaux et énergie d'activation selon le nombre de tétraèdres (b) [157].

Les cinétiques de diffusion varient selon l'énergie d'activation qui dépend du nombre de tétraèdres des anneaux de la couche de silice. Il convient de constater qu'en-deçà de cinq tétraèdres, l'énergie d'activation est élevée. Cela implique des cinétiques de diffusion de l'eau de l'ordre de l'année. Un deuxième point à relever est l'activation thermique de la diffusion d'eau. Dans l'article, une variation de 27 à 59°C induit une variation d'énergie d'activation de 0,88 eV à 0,97 eV, ce qui, à température constante, correspond à une variation de temps de diffusion de 2 mois à 5 ans [157]. Ce phénomène expliquerait l'accélération de la diffusion de l'eau par élévation de la température ($T = 65^\circ\text{C}$) lors des passages en enceinte climatique (chapitre 3, Figure 68). Ces durées sont aussi compatibles avec celles du vieillissement et des passages en enceinte climatique observées lors des suivis des couches SiO₂ PIAD G3.

De plus, lors du dépôt PIAD, le bombardement ionique pourrait diminuer la taille des micropores ou générer plus d'anneaux de silice contraints par rapport aux couches e-beam. Cela augmenterait l'énergie d'activation et limiterait la diffusion de l'eau dans les couches PIAD G3. Les siloxanes contraints sont néanmoins plus sensibles à l'hydrolyse, mécanisme chimique qui modifie la structure de silice [158]. L'eau diffuserait lentement et réagirait avec des siloxanes, ce qui relâcherait localement les contraintes mécaniques. L'équilibre du vieillissement serait atteint quand la surface de la silice est complètement hydroxylée, équilibre défini par une concentration en silanols $\alpha_{OH} = 4.9 \text{ OH} \cdot \text{nm}^{-2}$ [149]. Cette constante caractérise l'équilibre de la réaction et justifierait la saturation observée dans le cas des essais de vieillissement accélérés de silice PIAD G3.

IV.1.3. Réversibilité des mécanismes physico-chimiques

Les résultats obtenus dans le chapitre 3 montrent que l'irréversibilité du vieillissement dépend des conditions environnementales. Un des modèles les plus établis de chimie de surface de la silice en fonction de l'environnement est celui de Zhuravlev [149]. Le modèle étudie les relations entre la silice et l'eau, c'est-à-dire l'hydratation/déshydratation et l'hydroxylation/déshydroxylation. Le modèle définit des températures « frontières » entre les différents états de surface de SiO₂.

L'hydratation et la déshydratation de la silice modifient la quantité d'eau présente en surface en fonction de la température et de l'humidité. Les différents états de surface à température inférieure à 190°C et sous vide sont décrits en Figure 89.

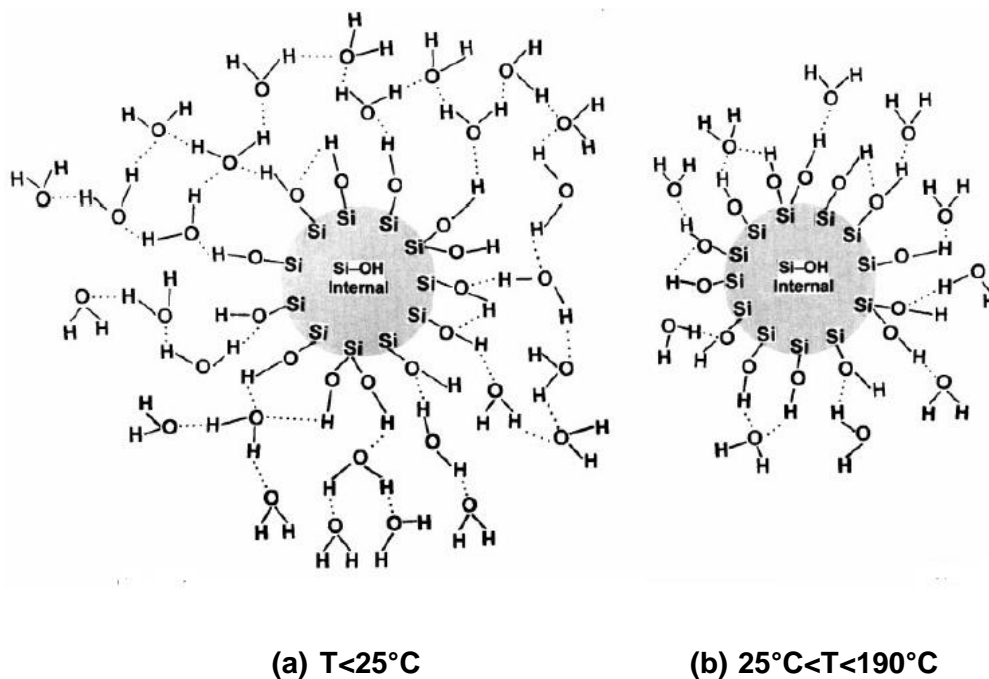


Figure 89 – Transition de l'état de surface de SiO_2 à $T=25^{\circ}\text{C}$ sous vide ; d'une surface de silice complètement hydroxylée présentant des multicouches d'eau adsorbées (a) vers une surface complètement hydroxylée présentant une monocouche d'eau adsorbée (b). [149]

Ce modèle décrit l'état de surface de silice sous vide, ce qui diffère des conditions expérimentales étudiées dans cette thèse mais permet tout de même d'interpréter les mesures. Selon ce modèle, dans les conditions expérimentales des suivis de vieillissement, à $T=21^{\circ}\text{C}$ et à $\text{RH}=50\%$, la surface de la silice serait composée des différents agencements de silanols et l'eau s'adsorbe en multicouches par des liaisons physiques. Les liaisons hydrogènes entre les molécules d'eau sont responsables de l'adsorption en multicouches. Pour désorber les couches d'eau supérieures, il faudrait placer les échantillons sous vide à 25°C , température de transition entre les états de surface présentés en Figure 89 (a) et (b).

La désorption de la monocouche d'eau restante est totale à $T=190^{\circ}\text{C}$ et sous vide, ce qui est largement au-dessus des températures de stockage des composants optiques. Les molécules d'eau physisorbées se désorbent progressivement jusqu'à 190°C , selon l'énergie de liaison. La présence d'eau physisorbées à des températures inférieures à $T=190^{\circ}\text{C}$ expliquerait le caractère partiellement réversible des décalages spectraux :

- les variations réversibles et rapides observées des propriétés des échantillons e-beam lors des cycles d'humidité (chapitre 2, partie II.2.2) seraient induites par la sorption/désorption des multicouches d'eau,
- les passages en enceinte climatique d'échantillons e-beam effectués à $T=65^{\circ}\text{C}$ et $\text{RH}=90\%$ réduiraient davantage la quantité d'eau en surface avec un effet prépondérant de la température par rapport à l'humidité. Le décalage spectral résultant est donc négatif (Chapitre 3, Figure 69),
- après le passage en enceinte de la silice e-beam, la surface se recouvrirait progressivement d'une monocouche et de multicouches d'eau.
- la proportion réversible à $T=65^{\circ}\text{C}$ du décalage des couches PIAD G3 découlerait de ces mécanismes avec une plus forte énergie activation de la diffusion.

Concernant les réactions d'hydroxylation et de déshydroxylation, les températures requises pour désorber complètement les silanols sont beaucoup plus importantes. De 190°C à 1200°C, les silanols se dissocient progressivement de la surface. La transition du modèle à 900°C est illustrée sur le schéma Figure 90.

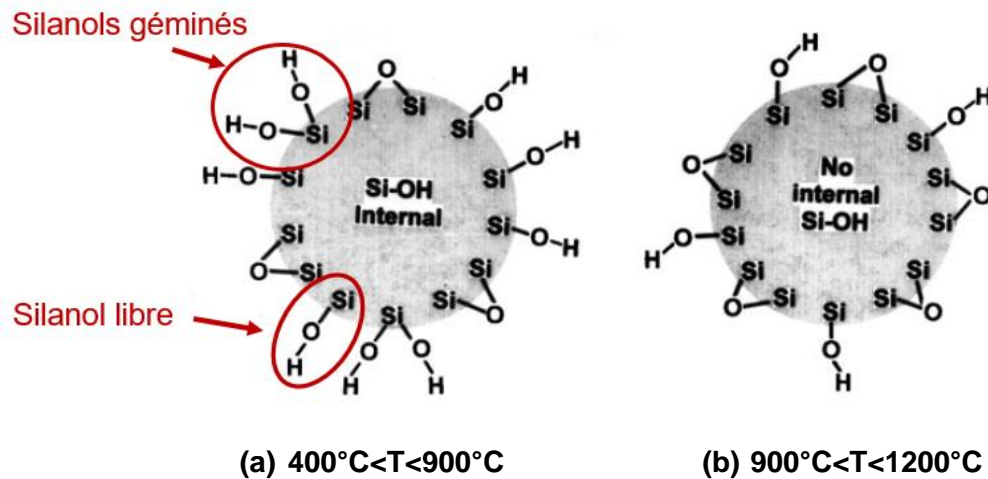


Figure 90 - Transition à $T=900^{\circ}\text{C}$ sous vide entre un état de surface de SiO_2 entre 400 et 900°C présentant des silanols géminaux, internes et libres (a) et un état de surface ne présentant que des silanols libres et des siloxanes (b). La désorption des derniers silanols se produit à $T=1200^{\circ}\text{C}$. [149]

La transition d'un état de surface décrit en Figure 90 (b) vers (a) par hydroxylation est principalement décrite par son « irréversibilité », caractéristique propre à la chimisorption. A température ambiante, l'introduction de silanols dans la structure est faiblement activée. Dans un autre article [159], l'auteur précise que l'hydroxylation de la surface dure 5 ans à température ambiante. Il est aussi précisé qu'un traitement hydrothermique de la silice, placée dans l'eau bouillante à 100°C pendant 60h, accélère la réhydroxylation de la silice.

Ces derniers points sont d'importance pour la compréhension du modèle. L'irréversibilité de l'hydroxylation de la surface est relative aux conditions environnementales et aux durées considérées. L'ordre de grandeur des durées d'hydroxylation à température ambiante et à 100°C selon Zhuravlev est comparable à celles du vieillissement des échantillons stockés en air ambiant et passés en enceinte climatique étudiés dans cette thèse (chapitre3, Figure 68). La faible augmentation de température en présence d'eau diminue significativement les durées d'hydroxylation de la surface. Il y a donc une similarité entre l'hydrolyse, la sorption d'eau et le vieillissement mise en évidence par les cinétiques et l'activation de la réaction/diffusion, avec et sans passage en enceinte climatique.

Les similarités des comportements des échantillons SiO_2 étudiés dans cette thèse et du modèle de Zhuravlev corroborent des hypothèses émises sur les mécanismes de vieillissement :

- L'évolution rapide des propriétés de la silice e-beam dans le temps résulterait de la sorption d'eau, partiellement réversible à température ambiante, qui accélérerait l'hydrolyse de la structure de silice,
- le vieillissement lent de la silice PIAD G3 serait attribué à une diffusion moléculaire ralentie par la densité des couches puis à l'hydrolyse de la silice.

- l'accélération de la diffusion et de la réaction est possible avec un traitement hydrothermique de type passage enceinte climatique. L'effet de la température lors des passages en enceinte se distingue selon la proportion de vieillissement réversible/irréversible. Cette proportion serait définie par la microstructure des couches, l'état de surface préalable de la silice et l'humidité de l'environnement (réaction chimique en présence d'eau, désorption en air sec).

IV.2. Synopsis du vieillissement des échantillons

Cette partie propose un modèle décrivant les mécanismes responsables de l'évolution des propriétés des échantillons depuis leur fabrication.

Les deux techniques de fabrication de couches minces présentées reposent sur l'évaporation sous vide secondaire. Les atomes qui parviennent au substrat pour constituer le dépôt ne sont pas exposés à l'humidité ambiante et la silice se condense sans réaction avec l'eau. L'ajout d'oxygène gazeux dans l'enceinte permet de fabriquer une silice stœchiométrique (Tableau 6). La couche formée serait très majoritairement constituée de ponts Si-O-Si, sans silanol.

Deux comportements de vieillissement ont alors été observés selon la sensibilité à l'humidité et la microstructure des dépôts.

IV.2.1. Cas des revêtements e-beam

Les propriétés des échantillons évoluent par relaxation thermique quand la température du substrat baisse à la fin du dépôt [78]. De plus, après remise à la pression atmosphérique et à l'air ambiant des échantillons SiO₂ et HfO₂ e-beam, l'eau diffuse dans la couche par physisorption, ce qui implique une variation négative de courbure, une évolution des contraintes mécaniques en compression et un décalage du spectre vers les grandes longueurs d'onde (Figure 65 et Figure 62). La diffusion de l'eau est rapide dans l'épaisseur. L'eau interagirait ensuite par hydrolyse avec la surface des pores [77]. Un schéma décrivant la relaxation de la structure de silice par hydrolyse selon le modèle de Michalske et Freiman [76] est illustré en Figure 91.

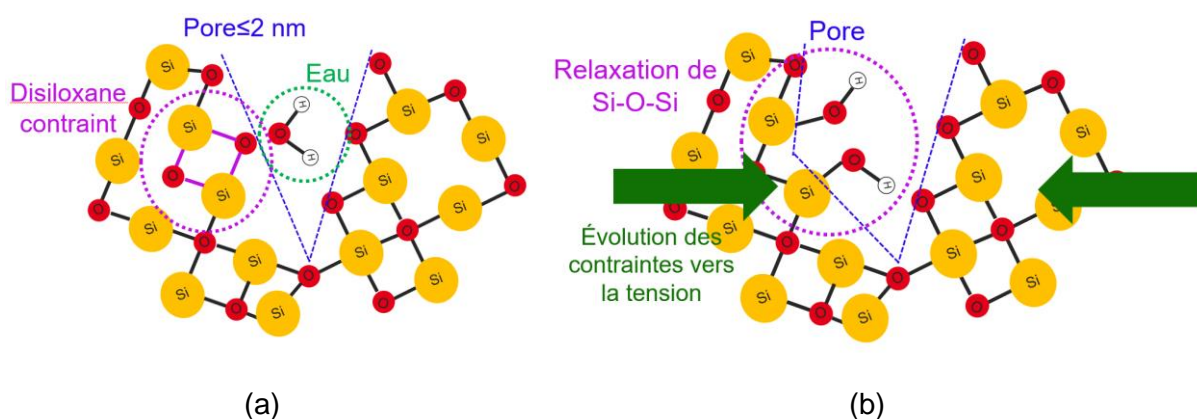


Figure 91 – Modèle de vieillissement des couches de silice e-beam. Sorption d'eau (a) et relâchement de la matrice de silice (b) d'après [76].

Les phénomènes d'hydrolyse induisent le relâchement des ponts siloxanes contraints, ce qui induit une évolution en tension des contraintes mécaniques [77]. En six mois, la structure de silice stabilise. Le décalage spectral serait la conséquence de l'accumulation progressive d'eau dans les couches et de la modification de la structure de la silice [82]. De plus, les

propriétés de la silice et sa réactivité dépendent de la concentration en silanols [152]. En vieillissant, la quantité d'eau physisorbée augmenterait et les contraintes évoluent, ce qui décalerait les spectres vers les grandes longueurs d'onde.

IV.2.2. Cas des revêtements denses

Dans le cas des revêtements denses (PIAD G3), les ions énergétiques induisent des contraintes en compression lors du dépôt. En sortie de bâti, les échantillons sont aussi soumis aux contraintes induites par les variations de températures. Contrairement aux revêtements e-beam, les couches fabriquées par assistance plasma ont des propriétés indépendantes des conditions environnementales (Figure 57). Cette insensibilité à l'humidité est la conséquence du bombardement ionique qui pourrait être à l'origine d'une structure moléculaire de la silice comprenant une proportion plus importante d'anneaux contraints de type disiloxanes et trisiloxanes. Ces petits anneaux de silice sont plus imperméables à la diffusion moléculaire de l'eau. En sortie de bâti, l'absorption d'eau n'est alors pas constatée (Figure 83). L'augmentation des contraintes compressives induites par la sorption d'eau n'a donc pas lieu de façon immédiate.

L'eau diffuserait tout de même dans la couche par diffusion moléculaire et/ou hydrolyse sur des durées de l'ordre de l'année. La diffusion de l'eau est compatible avec une diminution des contraintes mécaniques (vers la compression) observée lors du suivi à l'interféromètre (Chapitre 3, Figure 73). En parallèle, le spectre se décale vers les grandes longueurs d'onde (Chapitre 3, Figure 68). L'hydrolyse étant plus activée sur les siloxanes contraints, l'eau pénétrerait aussi dans la couche par des mécanismes chimiques dissociant la structure de la silice. L'évolution en compression des contraintes mécaniques dans les revêtements denses est représentée sur le schéma en Figure 92.

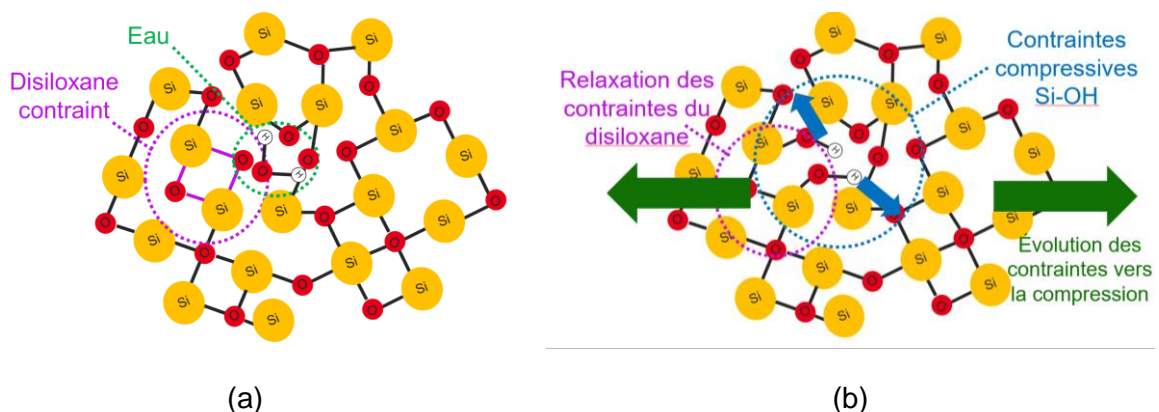


Figure 92 – Suggestion de modèle de vieillissement chimique des couches de silice PIAD G3. Diffusion de l'eau (a) et hydrolyse de la silice (b) dans une structure amorphe et dense.

Dans la littérature, cette augmentation des contraintes en compression a été expliquée par deux contributions possibles :

- une différence de volume entre les ponts Si-O-Si et les Si-OH [130]. Les silanols créés seraient plus volumineux que la structure de la silice,
- les forces électrostatiques de répulsion des deux silanols sorbés sur le même site [160].

Cette évolution en compression des contraintes et la modification de la structure de silice seraient à l'origine des décalages spectraux observés.

Dans le cas des multicouches, une diffusion par le bord des revêtements, une diffusion dans les micropores des couches de HfO_2 et une diffusion moléculaire sont envisageables pour atteindre les couches de SiO_2 et amorcer le vieillissement.

A partir des résultats obtenus dans le chapitre 3 et du modèle présenté précédemment, plusieurs possibilités peuvent être envisagées pour contrer le vieillissement des composants optiques LMJ.

IV.3. Remédiations au vieillissement des polariseurs LMJ

Parmi les deux matériaux étudiés qui composent le revêtement polariseur, la silice instable est à l'origine des décalages spectraux observés à l'échelle de plusieurs années. Cette dernière partie montre les résultats de divers essais mis en œuvre pour tendre vers une stabilisation du vieillissement. Les résultats, le modèle et la compatibilité avec la production actuelle des polariseurs convergent d'abord vers la solution d'un passage en enceinte climatique pour accélérer le vieillissement. La modification du design des polariseurs est ensuite envisagée en changeant de matériau bas indice ou en réduisant la quantité de silice dans les revêtements polariseurs. Enfin, une fonctionnalisation de la surface avec l'hexaméthylsilazane (HMDS) connu pour ses propriétés hydrophobes a également été envisagée.

IV.3.1. Enceinte climatique

A la fois supporté par la littérature [159], par la modélisation des mécanismes de vieillissement et par les résultats sur échantillons obtenus dans le chapitre 3, le passage en enceinte climatique pourrait être une solution adaptée pour accélérer et stabiliser le vieillissement des polariseurs. Le passage en enceinte climatique (HR=90% à T=65°C) agit alors comme un rodage des échantillons avant leur utilisation.

Les essais en enceinte climatique appliqués aux revêtements polariseurs (Figure 71 (b)) ont montré un décalage des spectres des polariseurs vers les grandes longueurs d'onde, qui tend à se stabiliser. Le suivi à plus long terme sur les monocouches de SiO_2 PIAD G3 montre que l'enceinte est capable de reproduire la modification de la structure de silice responsable du vieillissement et de stabiliser l'échantillon (Chapitre 3, Figure 68, Figure 83).

Le principal avantage de cette solution par rapport aux autres possibilités envisagées est qu'elle est applicable sans modification majeure du reste des procédés de fabrication des composants. Des essais de vieillissement accéléré sur les composants LMJ de grande dimension sont maintenant à l'étude. Des caractérisations de variation de courbure et de tenue au flux laser devront néanmoins être effectuées.

Zhuravlev montre qu'il est aussi possible d'accélérer la réaction d'hydroxylation par chauffage de la silice dans un bain d'eau [159]. Il est à noter que selon sa phase liquide ou gazeuse, l'eau pourrait diffuser différemment dans les couches [158, 161]. Les effets d'un bain d'eau pourraient être différents des effets du passage en enceinte climatique mais la solution est aussi envisageable.

IV.3.2. Nouveau paramétrage de dépôt et design de polariseur

Le vieillissement pourrait être contré en modifiant le procédé de dépôt, le paramétrage des bâtis ou en changeant le design des polariseurs. Une fabrication des polariseurs par e-beam permettrait de s'affranchir du vieillissement (accélération de la cinétique), mais il serait nécessaire de trouver un moyen différent du bombardement ionique pour limiter les contraintes

mécaniques. De plus, cet axe d'étude est délicat car il nécessiterait une requalification complète du procédé de fabrication avec un matériau sensible à l'humidité. Considérer un traitement thermique n'est pas non plus adapté pour des raisons de contraintes mécaniques qui provoqueraient des fractures du revêtement [48].

Deux solutions ont été considérées : remplacer la silice par un matériau bas indice plus stable que la silice et réduire la quantité de silice dans les traitements. Ces solutions nécessitent de trouver un nouveau compromis satisfaisant les spécifications des lasers de puissance et la stabilité des performances. La première solution consisterait à remplacer la silice par l'alumine Al_2O_3 . La seconde est de fabriquer des polariseurs avec nouveau design contenant moins de silice.

IV.3.2.1. Remplacer la silice

Les matériaux adaptés pour les lasers de puissance sont les fluorures et les oxydes [24]. La fabrication de composants avec des fluorures a historiquement été écartée les fluorures haut et bas indices ont un faible contraste d'indice. Parmi les oxydes, le matériau bas indice le plus utilisé est la silice, raison de son utilisation dans la majorité des revêtements. La silice a aussi une excellente tenue au flux laser [28].

L'alumine (Al_2O_3) présente un indice de réfraction intermédiaire, entre la silice et les autres oxydes, compris entre 1,6 et 1,75 dans le NIR [162]. L'insertion de couches d'alumine permettrait de corriger les contraintes en tension dans les revêtements fabriqués par évaporation e-beam [163]. Les revêtements Al_2O_3 e-beam présentent une tenue au flux laser adéquate [29]. Par ailleurs, le bombardement ionique des couches d'alumine rend les revêtements insensibles à l'humidité [56].

Pour remplacer la silice, l'utilisation d'alumine serait donc envisageable mais cela nécessiterait des essais complémentaires, notamment pour améliorer la tenue au flux laser des revêtements multicouches fabriqués par IAD/PIAD. Cette piste n'a donc pas été envisagée dans l'immédiat mais constitue une perspective de cette thèse.

IV.3.2.2. Réduire la quantité de silice

La silice étant le matériau instable du polariseur, un nouveau design contenant moins de silice a été conçu et fabriqué. Un polariseur est conçu à partir d'un design de miroir de Bragg [23] puis est optimisé pour séparer la polarisation S de la polarisation P à une longueur d'onde et à un angle d'incidence souhaité. Le principe de fonctionnement du miroir repose sur la somme de bicouches à retard de phase $\lambda/2$. Le design d'un miroir peut différer du miroir de Bragg en réduisant l'épaisseur de SiO_2 et en augmentant l'épaisseur de HfO_2 en conservant un retard de $\lambda/2$. Un nouveau design nommé « polariseur V2 » a été créé à partir de ce constat et des échantillons ont été fabriqués par PIAD G3 avec le paramétrage de dépôt des polariseurs LMJ.

La somme des épaisseurs des couches de SiO_2 et de HfO_2 est donnée dans le Tableau 19 et les spectres en transmission en polarisation S et P à angle d'incidence de $55,4^\circ$ des deux designs sont simulés et représentés en Figure 93.

Tableau 19 – Somme des épaisseurs des couches de SiO₂ et de HfO₂ pour les deux designs.

Design	Polariseur LMJ	Polariseur V2
Total épaisseurs SiO ₂ [nm]	3903	2824 (-28%)
Total épaisseurs HfO ₂ [nm]	2218	2794 (+26%)
Epaisseur du revêtement [nm]	6121	5618 (-8.2%)

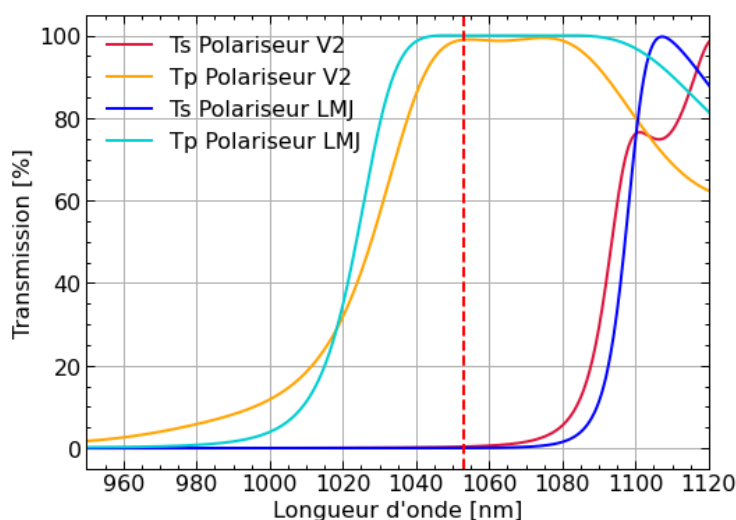


Figure 93 - Simulation des spectres en transmission en polarisation *s* et *p* à angle d'incidence de 55,4° du design du polariseur LMJ et du polariseur V2. Les pointillés rouges indiquent la longueur d'onde d'utilisation.

Le design du revêtement a été conçu à partir des polariseurs LMJ en multipliant l'épaisseur des couches de silice par $\frac{2}{3}$ et des couches de HfO₂ par $\frac{4}{3}$. Il a ensuite été optimisé sur le logiciel Optilayer pour répondre aux spécifications de transmission en *s* et *p*. L'épaisseur totale de silice diminue de 28% alors que l'épaisseur totale de HfO₂ augmente de 26%. Les spectres simulés répondent ainsi aux spécifications de transmission pour le LMJ.

Ces échantillons, fabriqués à partir du désign précédent, ont été suivis en parallèle des échantillons polariseurs LMJ et selon différents stockages : en air sec, en conditions ambiantes avec et sans passage en enceinte climatique (T=65°C et HR=90%). Les échantillons stockés en « air sec » sont asséchés avec des dessiccants, ce qui permet d'obtenir une humidité relative entre 10 et 15% à température ambiante. Les échantillons passés en enceinte climatique ont été placés à T=65°C et RH=90% sur les durées indiquées par les bandes rouges (Figure 94).

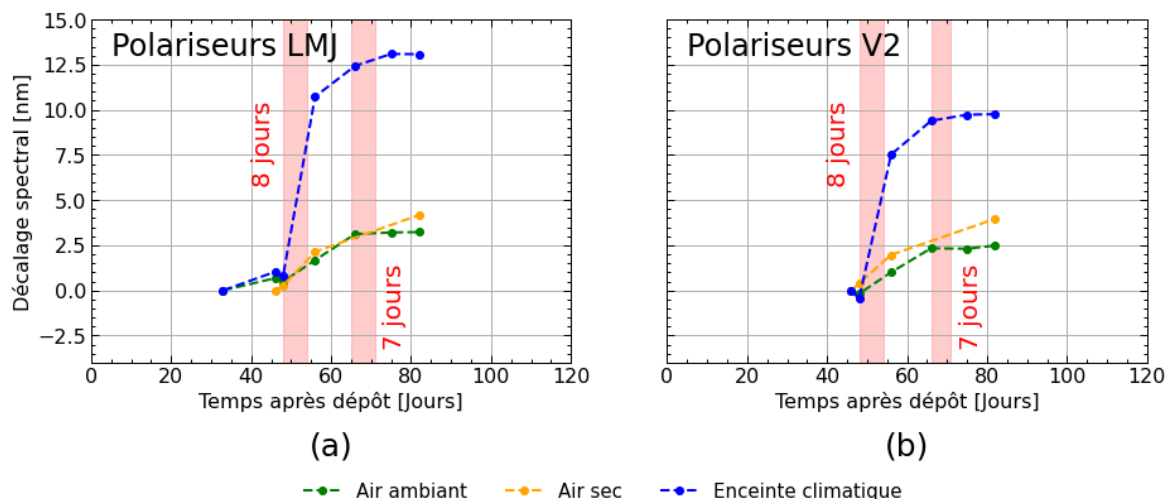


Figure 94 – Décalage spectral en fonction du temps pour des échantillons polariseurs LMJ (a) et polariseurs V2 (b) PIAD G3 stockés en air sec, en air ambiant sans et avec passages en enceinte climatique.

Le polariseur V2 suit les mêmes tendances que le polariseur LMJ : les spectres des échantillons stockés en air sec et en air ambiant dérivent vers les grandes longueurs d'onde à la même vitesse alors que les spectres de ceux passés en enceinte climatique décalent rapidement puis semblent stabiliser. Le décalage spectral final des échantillons polariseurs V2 passés en enceinte est de 18% moins important que pour les échantillons polariseurs LMJ. Cette diminution est conséquente et pourrait constituer une marge de manœuvre suffisante vis-à-vis des spécifications. Cette marge peut être ajustée en changeant à nouveau le design.

La flèche des échantillons a aussi été comparée entre les deux designs pour les différents modes de stockage et au même jour, trois mois après dépôt. Les échantillons passés en enceinte climatique y sont restés 15 jours. Les résultats sont reportés dans le Tableau 17 et sur la Figure 95.

Tableau 20 – Flèches des échantillons selon les différents stockages.

Revêtement	PIAD Polariseur			PIAD Polariseur V2		
	Enceinte climatique	Ambiant	Sec	Enceinte climatique	Ambiant	Sec
Stockage	Enceinte climatique	Ambiant	Sec	Enceinte climatique	Ambiant	Sec
Nombre d'échantillons	2	2	2	2	2	2
Flèche moyenne [μm]	-61,8	-40,3	-29,1	-53,9	-38,9	-28,3

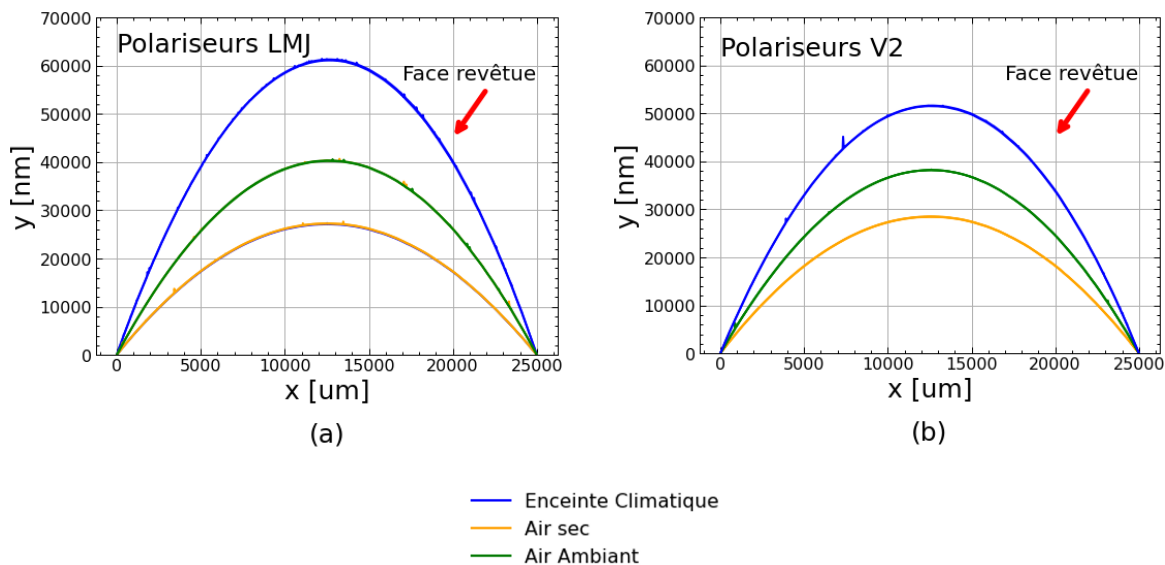


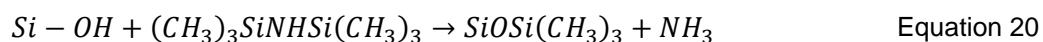
Figure 95 – Flèche des échantillons polariseurs LMJ (a) et polariseurs V2 (b) selon le mode de stockage, au même jour après dépôt.

L'amplitude de la flèche des échantillons stockés en air sec est moins importante que celle des échantillons stockés en air ambiant, elle-même plus faible que celle des échantillons passés en enceinte climatique. Ce résultat confirme l'influence de l'eau sur la courbure des échantillons établie au chapitre 3. Pour les échantillons passés en enceinte climatique, le design du polariseur V2 qui contient moins de silice a une amplitude de flèche plus faible que le polariseur LMJ. Ce résultat montre que la diminution de silice dans le design V2 réduit efficacement la variation de la flèche par vieillissement.

La réduction de la quantité de silice diminue l'amplitude du vieillissement, que ce soit d'un point de vue de la variation des propriétés de réflexion/transmission ou de la flèche des échantillons. Cette solution ne permet néanmoins pas de s'affranchir totalement du vieillissement. Le passage en enceinte climatique reste pour l'instant la meilleure option pour s'affranchir de la problématique de vieillissement. Une combinaison possible pourrait être envisagée entre ces deux solutions pour limiter le vieillissement.

IV.3.3. Fonctionnalisation à l'hexaméthylsilazane

L'hexaméthylsilazane (HMDS) est un composé organosilicié réagissant avec la surface des matériaux et utilisé pour ses propriétés hydrophobes [164]. Son intérêt réside dans son potentiel effet de barrière à l'humidité. La réaction de fonctionnalisation de la surface de silice s'écrit :



Les groupes hydroxyles $-OH$ présents en surface de SiO_2 sont remplacés par des groupes méthyles $-CH_3$. Le greffage de CH_3 augmente l'hydrophobicité de la couche. L'utilisation de HMDS est adaptée dans le cas des couches de silice fabriquées par procédé sol-gel pour réduire la contamination organique dans les revêtements [165]. Son efficacité sur les revêtements multicouches PVD reste à prouver. Le protocole de fonctionnalisation à l'HMDS a donc été mis en œuvre sur des échantillons Si/Pol PIAD G3. Les échantillons ont été placés

dans un dessiccateur en présence de HMDS pendant une nuit. Une fois exposés, ils ont été contrôlés par une mesure d'angle de contact. Les résultats sont illustrés en Figure 96.

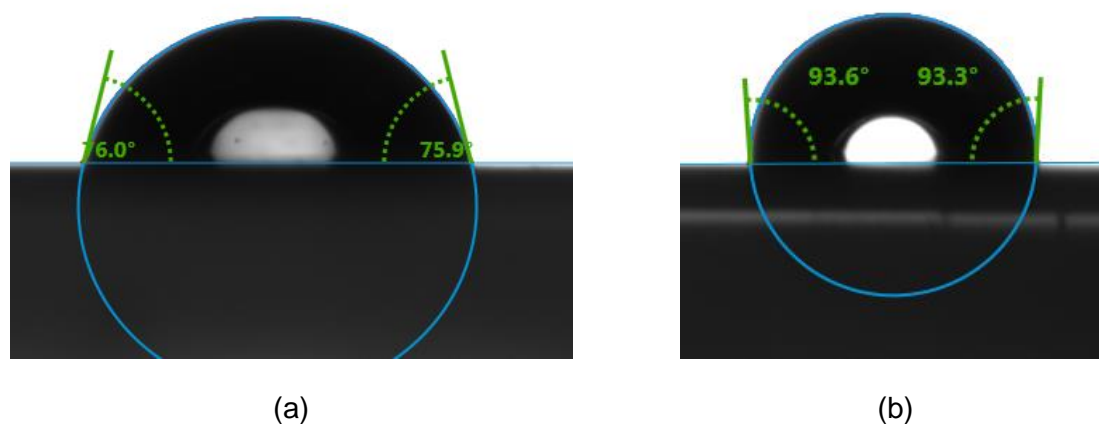


Figure 96 – Angle de contact avant (a) et après (b) fonctionnalisation HMDS de la surface de silice.

L'angle de contact avec la surface avant et après exposition à l'HMDS augmente, signifiant que la réaction a eu lieu et augmente l'hydrophobicité du revêtement. Les échantillons ont par la suite été suivis au spectrophotomètre. Les résultats sont donnés en Figure 97.

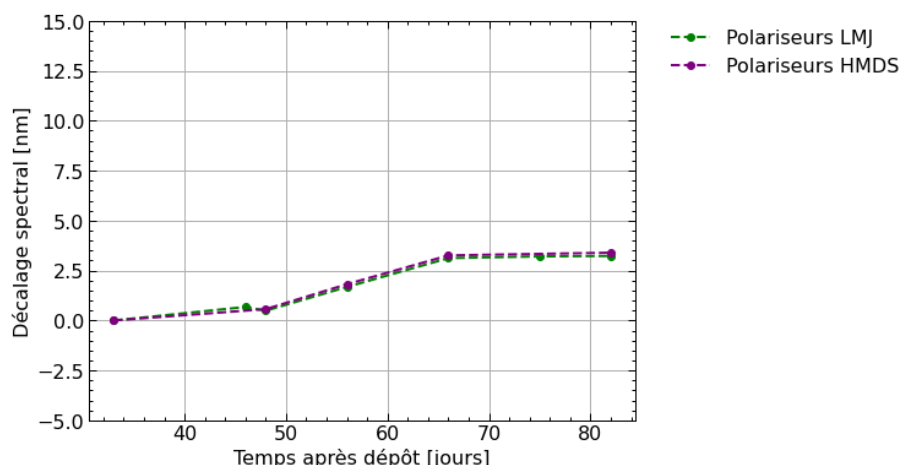


Figure 97 – Comparaison du vieillissement des échantillons polariseurs LMJ et des échantillons polariseurs LMJ exposés à l'HMDS.

Les décalages spectraux des échantillons polariseurs LMJ avec et sans traitement HMDS sont superposés. La cinétique de vieillissement n'est pas impactée par le traitement à l'HMDS. Il est possible que le protocole mis en œuvre ou que l'HMDS ne suffise pas à réduire la quantité d'eau sorbée par le revêtement.

L'impact de l'eau sur le vieillissement ayant notamment été montré par la comparaison des flèches entre les échantillons selon les différents modes de stockage (Chapitre 3, Figure 80), la flèche des échantillons a aussi été comparée au même jour, trois mois après dépôt.

Tableau 21 - Flèche des échantillons stockés en air ambiant avec et sans traitement HMDS.

Echantillon	Si/Pol	Si/Pol+HMDS
Nombre d'échantillons	2	2
Flèche moyenne [μm]	-40,3	-39,8

La flèche ne varie pas non plus entre les échantillons traités à l'HMDS et non traités, signifiant que ce premier essai n'est pas concluant. Il serait possible de revenir sur les paramètres du traitement HMDS pour augmenter l'effet de barrière à l'humidité. Cette solution pour contrer le vieillissement reste pour l'instant écartée.

Conclusions sur le modèle de vieillissement

Le vieillissement des revêtements étudiés dans ce travail est caractérisé par des évolutions à l'échelle de l'année de leurs propriétés optiques et mécaniques. Les polariseurs LMJ sont sujets à ce vieillissement qui rend leurs performances optiques obsolètes sur plusieurs années. L'objectif de la thèse est d'expliquer les phénomènes physico-chimiques à l'origine de cette dérive et de proposer des solutions pour assurer les performances des polariseurs.

Des hypothèses ont été proposées pour expliquer les comportements observés en fonction des couches fabriquées et des techniques de dépôt. Les cinétiques de vieillissement obtenues au spectrophotomètre ont été comparées à celles de diffusion de l'eau et de réaction d'hydroxylation de silice renseignées dans la littérature. Les échantillons e-beam plus sensibles à l'humidité seraient plus rapidement hydroxylés car la sorption d'eau exposerait la structure moléculaire de la silice à l'humidité. En revanche, dans le cas du PIAG G3, les couches sont insensibles à l'humidité, plus stables, mais tout de même impactées par une diffusion moléculaire de l'eau. A l'échelle de l'année, cette relative insensibilité à l'humidité constituerait seulement un frein plutôt qu'une barrière aux phénomènes de diffusion de l'eau et d'hydroxylation.

Pour s'affranchir du phénomène, différentes solutions ont été étudiées ou proposées :

- Il a été envisagé de changer de matériau bas indice pour fabriquer les polariseurs. Cette option nécessite de trouver un autre matériau répondant à la spécification de tenue au flux laser à 1053 nm en régime nanoseconde. De plus, les propriétés du matériau doivent être stables dans le temps. Selon la littérature, une possibilité serait d'utiliser l'alumine Al_2O_3 . Cet oxyde est transparent dans le visible/proche infrarouge, a un indice de réfraction entre SiO_2 et HfO_2 et une résistance au flux laser adéquate. Cette solution n'a pas été approfondie car elle nécessiterait de réaliser une étude paramétrique complète sur le bâti de dépôt et un contrôle des spécifications alors que d'autres solutions sont plus simples à mettre en œuvre.
- une autre solution serait de modifier le design du revêtement en diminuant la quantité de SiO_2 . Les résultats montrent que réduire la quantité de silice diminue l'amplitude du décalage spectral induit par le passage en enceinte climatique. Cela confirme que la quantité de silice dans les polariseurs agit sur l'amplitude du vieillissement. La mise en place de cette solution nécessite tout de même quelques vérifications complémentaires dont des essais de tenue au flux laser pour pouvoir être mise en œuvre. Le décalage spectral reste néanmoins significatif à l'issue des premiers essais et un compromis transmission/quantité de silice est à étudier.
- Une dernière solution consiste à s'accommoder du phénomène en anticipant l'amplitude du décalage induit par le vieillissement. L'accélération du vieillissement par passage en enceinte climatique est appuyée par les résultats des expériences et par le modèle suggéré. En pratique, la solution consiste à quantifier le décalage induit par un passage en enceinte pendant un mois à minima et à ajuster les empilements, si nécessaire, pour anticiper cette dérive. Cette solution est la plus prometteuse car elle peut facilement être mise en place et être introduite dans le cycle de fabrication des composants.

Les diverses solutions envisagées sont reportées dans le Tableau 22.

Tableau 22 - Synthèse des solutions à adopter pour contrer le vieillissement et avis sur leur faisabilité.

Solutions	Avantages	Inconvénients	Avis
Passage en enceinte climatique dans le cycle de production des polariseurs.	<ul style="list-style-type: none"> - Pas de modification majeure dans le cycle de fabrication. - Effets très similaires au vieillissement. - Conservation de l'excellente tenue au flux laser de la silice. 	<ul style="list-style-type: none"> - Contrôle de tenue au flux laser et courbure sur les composants LMJ après les essais pour valider la faisabilité. 	✓✓
Réduction de la quantité de silice dans les revêtements polariseurs.	<ul style="list-style-type: none"> - Conservation de l'excellente tenue au flux laser de la silice. 	<ul style="list-style-type: none"> - Pas complètement efficace. - Contrôle de tenue au flux laser nécessaire et de la courbure pour valider la faisabilité (design changé). 	✓✓
Remplacement de la silice des couches par un matériau « bas indice » (Al ₂ O ₃).	<ul style="list-style-type: none"> - Possibilité de ne plus être sensible au vieillissement. 	<ul style="list-style-type: none"> - Moins de contraste d'indice qu'avec la silice. - Paramètres de dépôt à redéfinir. 	✓
Modification des paramètres de dépôt/technique de dépôt.	<ul style="list-style-type: none"> - Possibilité de ne plus être sensible au vieillissement. 	<ul style="list-style-type: none"> - Peu de solutions possibles étant donné les spécifications déjà sévères des polariseurs. 	✓
Fonctionnalisation de surface à l'HMDS.	<ul style="list-style-type: none"> - Pas de modification majeure des paramètres de dépôt. 	<ul style="list-style-type: none"> - Efficacité sur le vieillissement à démontrer (1^{er} essai pas concluant). 	✓
Traitement thermique post-dépôt.	<ul style="list-style-type: none"> - Pas de modification majeure dans le cycle de fabrication. 	<ul style="list-style-type: none"> - Peut provoquer des fractures du revêtement. - Efficacité sur le vieillissement à démontrer. 	X
Mise sous vide/air sec.		<ul style="list-style-type: none"> - Ralentit le vieillissement sans l'inhiber. 	X

X – Incompatible

✓ - Peu adaptée

✓ - Adaptée

✓✓ - Adaptée et rapidement déployable

Conclusions générales et perspectives d'étude

Le laser Mégajoule est une installation laser de puissance conçue pour simuler la réaction de fusion en conformité avec le traité TICE de 1996 qui stipule l'arrêt des essais nucléaires. La difficulté d'amorce et de maintien de la réaction est l'un des défis les plus importants du XXI^{ème} siècle. Dans une configuration de confinement inertiel, le déclenchement de la réaction nécessite d'amplifier les lasers pour atteindre 1,3 MJ sur la cible de deutérium-tritium dans l'UV.

Au fil des années d'exploitation du LMJ, des variations de performance des chaînes lasers ont été constatées. Un phénomène de vieillissement des revêtements multicouches a été relevé comme la principale cause de ces baisses de performances à l'échelle de plusieurs années. Ce vieillissement se traduit par un décalage spectral significatif, pouvant rendre les polariseurs obsolètes. L'objectif de la thèse était de comprendre les mécanismes du vieillissement pour pouvoir proposer des solutions afin de limiter son impact.

L'élaboration et la configuration d'utilisation en transmission des polariseurs LMJ en font des composants uniques qui nécessitent des technologies et un savoir-faire de pointe. Le choix des techniques de dépôt par évaporation avec et sans assistance plasma et des matériaux SiO₂ et HfO₂ pour la fabrication de revêtements miroirs et polariseurs LMJ résulte du meilleur compromis satisfaisant les spécifications de tenue au flux laser, de dimensions, de transmission et de contraintes mécaniques des composants. Les paramètres du procédé de fabrication définissent les microstructures des couches qui conditionneraient les tendances de vieillissement.

Dans la littérature, les réactions des couches avec l'eau sont souvent considérées pour expliquer les variations à long terme des propriétés optiques et mécaniques. Les résultats montrent que les deux techniques de dépôt étudiées (e-beam et PIAD G3) présentent des différences de microstructure liées à la diffusion surfacique des atomes lors du dépôt. Les observations au MET ont détecté la présence de micropores dans les couches de HfO₂. La porosité n'a pas été détectée de façon directe sur les couches de silice qui pourrait néanmoins être microporeuse ($\phi_{\text{pores}} < 2$ nm). La microstructure observée des couches PIAD G3 est caractéristique de revêtements plus denses que les couches e-beam. Ces revêtements sont aussi moins sensibles à l'humidité à court terme.

Le suivi du décalage spectral de différents designs élémentaires PIAD G3 montre que seules les couches de silice vieillissent. En parallèle, une variation compressive des contraintes mécaniques est observée. Les suivis de flèche d'échantillons polariseurs stockés en air sec ont mis en évidence une contribution de l'eau dans les mécanismes de vieillissement. L'absorption d'eau dans le temps n'a pas été détectée par XPS et au FTIR. Le suivi au FTIR montre néanmoins que la structure de la silice est impactée par le vieillissement. Une faible quantité d'eau pourrait contribuer au vieillissement en modifiant sa structure. Les divers suivis montrent que les instabilités des propriétés sont induites par une contribution réversible et une autre irréversible. La proportion de la composante réversible dépend des conditions de température, d'humidité, de la microstructure des couches et de l'historique du composant. La contribution irréversible résulterait en une modification de la structure qui génère des contraintes mécaniques en compression.

Les cinétiques de vieillissement obtenues au spectrophotomètre ont été comparées aux cinétiques de diffusion de l'eau et de réaction d'hydroxylation de la silice. Les couches plus

denses seraient impactées par une diffusion moléculaire de l'eau (mécanisme réversible). À l'échelle de l'année, l'eau parviendrait à diffuser au sein de la structure de la silice et amorcerait des réactions d'hydrolyse (mécanisme irréversible).

Le passage en enceinte climatique sur les échantillons de silice PIAD G3 décale les spectres vers les grandes longueurs d'onde. Après stockage d'un mois en enceinte, les échantillons monocouches de SiO₂ sont stabilisés. L'effet du passage en enceinte est plus rapide et que le vieillissement en air ambiant et semble aussi irréversible. Ces deux résultats suggèrent que l'action de l'enceinte climatique est similaire au vieillissement. La mise en œuvre d'un passage en enceinte climatique ne perturbant pas les autres étapes de fabrication, cette solution semble à privilégier pour réaliser un rodage des composants afin d'améliorer leur stabilité dans le temps. Néanmoins, une modification du design des polariseurs peut être nécessaire pour assurer la conformité aux spécifications.

D'autres possibilités envisageables sont la modification du design et/ou du procédé de dépôt. Une piste prometteuse est l'utilisation d'Al₂O₃ comme matériau à bas indice dans le design polariseur. Une autre solution plus proche des caractéristiques actuelles des composants est la réduction de la quantité de silice dans les revêtements. Des essais montrent que cette dernière solution est efficace pour diminuer l'amplitude du décalage spectral. Elle pourrait être envisagée en parallèle de passages en enceinte climatique.

Les résultats de ces travaux débouchent sur plusieurs perspectives d'études qui visent à consolider le modèle et à mettre en œuvre les solutions proposées.

Le modèle de vieillissement proposé repose sur une analogie avec les phénomènes de diffusion moléculaire et d'hydroxylation. Cependant, il serait important d'observer directement la diffusion de l'eau dans les couches, notamment par des caractérisations au *Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry* (ToF-SIMS) en utilisant l'eau deutérée comme marqueur chimique [166]. La quantification des constantes opto-mécaniques devrait aussi être menée pour consolider le modèle [167, 168]. La simulation des couplages opto-mécaniques et des mécanismes de diffusion sur des logiciels multiphysiques [169] a été commencée au CEA-Cesta pour compléter l'étude.

L'adaptation du passage en enceinte climatique aux composants LMJ de grandes dimensions est en cours d'investigation. Le suivi du décalage spectral en parallèle des essais en enceinte climatique permettra de déterminer le temps nécessaire pour stabiliser ces composants et de s'affranchir de futures dérives spectrales.

Références bibliographiques

1. <https://www.iter.org/fr/proj/inafewlines>. Accessed 26 Sep 2024
2. <https://www-lmj.cea.fr/>. Accessed 26 Sep 2024
3. Weisse J (2000) Fusion thermonucléaire. Tech Ing. <https://doi.org/10.51257/a-v1-bn3013>
4. <https://www.youtube.com/watch?v=VQ6GqlcF4pE>. Accessed 26 Sep 2024
5. <https://www.kfe.re.kr/eng>. Accessed 26 Sep 2024
6. <https://www.llnl.gov/>. Accessed 26 Sep 2024
7. https://en.wikipedia.org/wiki/List_of_fusion_experiments. Accessed 26 Sep 2024
8. https://treaties.un.org/Pages/ViewDetails.aspx?src=IND&mtdsg_no=XXVI-4&chapter=26&clang=_fr. Accessed 26 Sep 2024
9. <https://www-teutates.cea.fr/installation-epure.html>. Accessed 26 Sep 2024
10. <http://www.iter.org/sci/fusionfuels>. Accessed 26 Sep 2024
11. Watteau J-P (1993) La fusion thermonucléaire inertielle par laser. No. CEA-N-2750:
12. Nuckolls J, Wood L, Thiessen A, Zimmerman G (1972) Laser Compression of Matter to Super-High Densities: Thermonuclear (CTR) Applications. *Nature* 239:139–142. <https://doi.org/10.1038/239139a0>
13. <https://www.llnl.gov/article/50616/llnls-national-ignition-facility-delivers-record-laser-energy#:~:text=On%20Oct.,time%20on%20an%20ignition%20target>. Accessed 26 Sep 2024
14. <https://www-lmj.cea.fr/docs/2020/LMJ-PETAL-Users-guide-v2.0.pdf>. Accessed 26 Sep 2024
15. Bouillet S, Ameil C, Beau V, et al (2019) Large optics metrology for high-power lasers. *J Opt Soc Am A Opt Image Sci Vis* 36:C95–C103. <https://doi.org/10.1364/JOSAA.36.000C95>
16. Kilkenny JD, Glendinning SG, Haan SW, et al (1994) A review of the ablative stabilization of the Rayleigh–Taylor instability in regimes relevant to inertial confinement fusion. *Phys Plasmas* 1:1379–1389. <https://doi.org/10.1063/1.870688>
17. Wegner, P. J., Auerbach, J. M., Barker, C. E., Burkhart, S. C., Couture, S. A., DeYoreo, J. J., ... & Hackel, L. A. (1999, July). Frequency converter development for the National Ignition Facility. In *Third International Conference on Solid State Lasers for Application to Inertial Confinement Fusion* (Vol. 3492, pp. 392-405). SPIE.
18. Gaudfrin F, Chorel M (2022) Analyse des transmissions de la section amplificatrice et des polariseurs de la CL28.

19. Gaborit, G., Lavastre, E., Lebeaux, I., & Poncetta, J. C. (2005, August). Specific photometer for large coated optics. In *Advanced Characterization Techniques for Optics, Semiconductors, and Nanotechnologies II* (Vol. 5878, pp. 358-367). SPIE.
20. <https://www.lle.rochester.edu/>. Accessed 26 Sep 2024
21. <https://apertureos.com/precision-optics/okamoto-optics-solutions/>. Accessed 26 Sep 2024
22. Oliver JB, Kupinski P, Rigatti AL, et al (2011) Large-aperture plasma-assisted deposition of inertial confinement fusion laser coatings. *Appl Opt* 50:C19–C26. <https://doi.org/10.1364/AO.50.000C19>
23. Macleod HA (2017) *Thin-Film Optical Filters*. William Andrew Publishing
24. Kaiser N (2003) *Optical Interference Coatings*. Springer
25. Weber MJ (2003) *Handbook of optical materials*. CRC Press
26. Malitson IH (1965) Interspecimen Comparison of the Refractive Index of Fused Silica*, †. *JOSA* 55:1205–1209. <https://doi.org/10.1364/JOSA.55.001205>
27. Gouldieff C, Wagner F, Natoli J-Y (2015) Nanosecond UV laser-induced fatigue effects in the bulk of synthetic fused silica: a multi-parameter study. *Opt Express* 23:2962. <https://doi.org/10.1364/OE.23.002962>
28. Negres RA, Stolz CJ (2019) 1064-nm, nanosecond laser mirror thin film damage competition. <https://doi.org/10.1117/12.2324022>
29. Stolz C, Negres R (2018) Ten-year summary of the Boulder Damage Symposium annual thin film laser damage competition. *Opt Eng* 57:1. <https://doi.org/10.1117/1.OE.57.12.121910>
30. Stolz CJ (2012) Boulder damage symposium annual thin film laser damage competition. *Opt Eng* 51:. <https://doi.org/10.1117/1.OE.51.12.121818>
31. Wood DL, Nassau K, Kometani TY, Nash DL (1990) Optical properties of cubic hafnia stabilized with yttria. *Appl Opt* 29:604–607. <https://doi.org/10.1364/AO.29.000604>
32. Waldorf AJ, Dobrowolski JA, Sullivan BT, Plante LM (1993) Optical coatings deposited by reactive ion plating. *Appl Opt* 32:5583–5593. <https://doi.org/10.1364/AO.32.005583>
33. Pulker HK (1979) Characterization of optical thin films. *Appl Opt* 18:1969–1977. <https://doi.org/10.1364/AO.18.001969>
34. Hass G, Ritter E (1967) *Optical Film Materials and Their Applications*. *J Vac Sci Technol* 4:71–79. <https://doi.org/10.1116/1.1492525>
35. Macleod HA (2018) Chapter 1 - Recent developments in deposition techniques for optical thin films and coatings. In: Piegari A, Flory F (eds) *Optical Thin Films and Coatings* (Second Edition). Woodhead Publishing, pp 3–23
36. Thomas IM (1994) Sol-gel coatings for high-power laser optics: past, present and future. *J Vac Sci Technol* 21:232–243. <https://doi.org/10.1117/12.180884>

37. Andre B, Poupinet L, Ravel G (2000) Evaporation and ion assisted deposition of HfO₂ coatings: Some key points for high power laser applications. *J Vac Sci Technol A* 18:2372–2377. <https://doi.org/10.1116/1.1287153>
38. Zhu M, Zeng T, Yin C, et al (2020) A strategy to improve the long-term stability of low-stress e-beam coatings. In: *Laser-induced Damage in Optical Materials 2020*. SPIE, p 1151414
39. ISO 21254-1:2011(fr), Lasers et équipements associés aux lasers — Méthodes d'essai du seuil d'endommagement provoqué par laser — Partie 1: Définitions et principes de base
40. Fu X Endommagement laser en régime nanoseconde dans les couches minces de mélanges d'oxydes métalliques et dans les composants microstructurés. Thèse de doctorat, Aix-Marseille
41. Manenkov AA, Prokhorov AM (1986) Laser-induced damage in solids. *Sov Phys Uspekhi* 29:104. <https://doi.org/10.1070/PU1986v029n01ABEH003117>
42. Bertussi B (2005) Etude des mécanismes initiateurs de l'endommagement laser dans les composants optiques : vers une amélioration de la tenue au flux. Thèse de doctorat, Aix-Marseille III
43. Oliver JB, Talbot D (2006) Optimization of deposition uniformity for large-aperture National Ignition Facility substrates in a planetary rotation system. *Appl Opt* 45:3097–3105. <https://doi.org/10.1364/AO.45.003097>
44. Guenther KH (1984) Microstructure of vapor-deposited optical coatings. *Appl Opt* 23:3806–3816. <https://doi.org/10.1364/AO.23.003806>
45. Ohring M (2001) *Materials Science of Thin Films: Deposition and Structure*. Academic press
46. Ritter E (1981) Properties of optical film materials. *Appl Opt* 20:21–25. <https://doi.org/10.1364/AO.20.000021>
47. Movchan B, Demchishin AV (1969) Structure and properties of thick condensates of nickel, titanium, tungsten, aluminium oxides and zirconium dioxide in vacuum. *Fiz Met Met* 28 653-60 Oct 1969
48. Leplan H (1995) Les contraintes dans les couches minces optiques. Thèse de doctorat, Grenoble INPG
49. Stolz CJ, Sheehan LM, Von Gunten MK, et al (1999) Advantages of evaporation of hafnium in a reactive environment for manufacture of high-damage-threshold multilayer coatings by electron-beam deposition. 3738:318–324. <https://doi.org/10.1117/12.360095>
50. Dong S, Jiao H, Wang Z, et al (2022) Interface and defects engineering for multilayer laser coatings. *Prog Surf Sci* 97:100663. <https://doi.org/10.1016/j.progsurf.2022.100663>
51. Prachachet R, Samransuksamer B, Horprathum M, et al (2018) A comparative study on omnidirectional anti-reflection SiO₂ nanostructure films coating by glancing angle deposition. In: *Oxide-based Materials and Devices IX*. SPIE, pp 261–267

52. He Q, Guo H, Wei J, et al (2008) Deposition of HfO₂ thin films on ZnS substrates. *Thin Solid Films* 516:4695–4699. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.08.060>
53. Lehan JP, Mao Y, Bovard BG, Macleod HA (1991) Optical and microstructural properties of hafnium dioxide thin films. *Opt Microstruct Prop Hafnium Dioxide Thin Films* 203:227–250
54. Jiao H, Cheng X, Lu J, et al (2011) Effects of substrate temperatures on the structure and properties of hafnium dioxide films. *Appl Opt* 50:C309–C315. <https://doi.org/10.1364/AO.50.00C309>
55. Smith D, Baumeister P (1979) Refractive index of some oxide and fluoride coating materials. *Appl Opt* 18:111–115. <https://doi.org/10.1364/AO.18.000111>
56. Thielsch R, Gatto A, Heber J, Kaiser N (2002) A comparative study of the UV optical and structural properties of SiO₂, Al₂O₃, and HfO₂ single layers deposited by reactive evaporation, ion-assisted deposition and plasma ion-assisted deposition. *Thin Solid Films* 410:86–93. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(02\)00208-0](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(02)00208-0)
57. Martin PJ (1986) Ion-based methods for optical thin film deposition. *J Mater Sci* 21:1–25. <https://doi.org/10.1007/BF01144693>
58. Harhausen J, Brinkmann RP, Foest R, et al (2012) On plasma ion beam formation in the Advanced Plasma Source. *Plasma Sources Sci Technol* 21:035012. <https://doi.org/10.1088/0963-0252/21/3/035012>
59. Placido F, Gibson D, Waddell E, Crossan E (2006) Characterisation of optical thin films obtained by plasma ion assisted deposition. *Proc SPIE - Int Soc Opt Eng* 6286:. <https://doi.org/10.1117/12.681027>
60. Zhu M, Yi K, Fan Z, Shao J (2011) Influence of APS bias voltage on properties of HfO₂ and SiO₂ single layer deposited by plasma ion-assisted deposition. *Chin Opt Lett* 9:023101
61. Matl K, Klug W, Zöllner A (1991) Ion-assisted deposition with a new plasma source. *Mater Sci Eng A* 140:523–527. [https://doi.org/10.1016/0921-5093\(91\)90473-Z](https://doi.org/10.1016/0921-5093(91)90473-Z)
62. Zhu M, Yi K, Arhilger D, et al (2013) Effect of Advanced Plasma Source bias voltage on properties of HfO₂ films prepared by plasma ion assisted electron evaporation from metal hafnium. *Thin Solid Films* 540:17–22. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.05.118>
63. Liu W-J, Guo X-J, Chien C-H (2005) The study of optical and microstructural evolution of Ta₂O₅ and SiO₂ thin films by plasma ion assisted deposition method. *Surf Coat Technol* 196:69–75. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.08.098>
64. Oliver JB (2012) Evaporated Hafnia/Silicon Dioxide Optical Coatings and Modifications for High-Power Laser Applications. Thèse de doctorat, University of Rochester
65. Deng W, Jin C, Li C, et al (2020) Plasma-ion-assisted deposition of HfO₂ films with low UV absorption. *Surf Coat Technol* 395:125691. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125691>
66. Stenzel O, Wilbrandt S, Yulin S, et al (2011) Plasma ion assisted deposition of hafnium dioxide using argon and xenon as process gases. *Opt Mater Express* 1:278–292. <https://doi.org/10.1364/OME.1.000278>

67. Stenzel O, Wilbrandt S, Kaiser N, et al (2009) The correlation between mechanical stress, thermal shift and refractive index in HfO₂, Nb₂O₅, Ta₂O₅ and SiO₂ layers and its relation to the layer porosity. *Thin Solid Films* 517:6058–6068. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.05.009>
68. Nix WD Mechanical Properties of Thin Films. <https://imechanica.org/node/530>. Accessed 26 Sep 2024
69. Stoney GG (1909) The tension of metallic films deposited by electrolysis. *Proc R Soc Lond Ser Contain Pap Math Phys Character* 82:172–175. <https://doi.org/10.1098/rspa.1909.0021>
70. Chen P-Y, Wang W-C, Wu Y-T (2019) Experimental investigation of thin film stress by Stoney's formula. *Measurement* 143:39–50. <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2019.04.080>
71. Abadias G, Chason E, Keckes J, et al (2018) Review Article: Stress in thin films and coatings: Current status, challenges, and prospects. *J Vac Sci Technol A* 36:020801. <https://doi.org/10.1116/1.5011790>
72. Scherer K, Nouvelot L, Lacan P, Bosmans R (1996) Optical and mechanical characterization of evaporated SiO₂ layers. Long-term evolution. *Appl Opt* 35:5067–5072. <https://doi.org/10.1364/AO.35.005067>
73. Abermann R (1990) Measurements of the intrinsic stress in thin metal films. *Vacuum* 41:1279–1282. [https://doi.org/10.1016/0042-207X\(90\)93933-A](https://doi.org/10.1016/0042-207X(90)93933-A)
74. Hirsch EH (1980) Stress in porous thin films through absorption of polar molecules (and relevance to optical coatings). *J Phys Appl Phys* 13:2081. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/13/11/018>
75. Zeng T, Zhu M, Chai Y, et al (2018) Environmental stability investigation on electron-beam deposited coatings with dense capping layer. *Opt Eng* 57:086114. <https://doi.org/10.1117/1.OE.57.8.086114>
76. Michalske TA, Freiman SW (1982) A molecular interpretation of stress corrosion in silica. *Nature* 295:511–512. <https://doi.org/10.1038/295511a0>
77. Leplan H, Robic JY, Pauleau Y (1996) Kinetics of residual stress evolution in evaporated silicon dioxide films exposed to room air. *J Appl Phys* 79:6926–6931. <https://doi.org/10.1063/1.361517>
78. Thielsch R, Gatto A, Kaiser N (2002) Mechanical stress and thermal-elastic properties of oxide coatings for use in the deep-ultraviolet spectral region. *Appl Opt* 41:3211–3217. <https://doi.org/10.1364/AO.41.003211>
79. Nishikawa T, Ono H, Murotani H, et al (2011) Analysis of long-term internal stress and film structure of SiO₂ optical thin films. *Appl Opt* 50:C210-216. <https://doi.org/10.1364/AO.50.00C210>
80. Jena S, Tokas RB, Thakur S, Udupa DV (2019) Study of aging effects on optical properties and residual stress of HfO₂ thin film. *Optik* 185:71–81. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2019.03.084>

81. Anzellotti JF, Smith DJ, Sczupak RJ, Chrzan ZR (1997) Stress and environmental shift characteristics of HfO₂/SiO₂ multilayer coatings. In: *Laser-Induced Damage in Optical Materials: 1996*. SPIE, pp 258–264
82. Bernard A, Guillaume R, Carole LD (2004) SiO₂ film aging: Spectral shift on a mirror over a 3 years period. In: *Optical Interference Coatings (2004)*, paper WB7. Optica Publishing Group, p WB7
83. Field ES, Kletecka DE (2019) Impact of contamination and aging effects on the long-term laser damage resistance of SiO₂/HfO₂/TiO₂ high reflection coatings for 1054 nm. *Opt Eng* 58:105105. <https://doi.org/10.1117/1.OE.58.10.105105>
84. Pliskin WA (1977) Comparison of properties of dielectric films deposited by various methods. *J Vac Sci Technol* 14:1064–1081. <https://doi.org/10.1116/1.569413>
85. Launer P, Arkles B (2013) *Infrared Analysis of Organosilicon Compounds*. *Silicone Compd Regist Rev* 100:100–103
86. Zhang LM, Andreev GO, Fei Z, et al (2012) Near-field spectroscopy of silicon dioxide thin films. *Phys Rev B* 85:075419. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.075419>
87. Brunet-Bruneau A, Fisson S, Gallas B, et al (2000) Infrared ellipsometric study of SiO₂ films: relationship between LO mode frequency and porosity. *Thin Solid Films* 377–378:57–61. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(00\)01386-9](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(00)01386-9)
88. Brunet-Bruneau A, Fisson S, Vuye G, Rivory J (2000) Change of TO and LO mode frequency of evaporated SiO₂ films during aging in air. *J Appl Phys* 87:7303–7309. <https://doi.org/10.1063/1.372984>
89. Michalske TA, Bunker BC (1993) A Chemical Kinetics Model for Glass Fracture. *J Am Ceram Soc* 76:2613–2618. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1993.tb03989.x>
90. Sankur H, Gunning W (1989) Sorbed water and intrinsic stress in composite TiO₂-SiO₂ films. *J Appl Phys* 66:807–812. <https://doi.org/10.1063/1.343501>
91. Shen Y, Han Z, Shao J, et al (2008) Annealing effects on residual stress of HfO₂/SiO₂ multilayers. *Chin Opt Lett* 6:225–227
92. Denus-Baillargeon M-M de, Schmitt T, Larouche S, Martinu L (2014) Design and fabrication of stress-compensated optical coatings: Fabry–Perot filters for astronomical applications. *Appl Opt* 53:2616–2624. <https://doi.org/10.1364/AO.53.002616>
93. Leplan H, Geenen B, Robic JY, Pauleau Y (1995) Residual stresses in evaporated silicon dioxide thin films: Correlation with deposition parameters and aging behavior. *J Appl Phys* 78:962–968. <https://doi.org/10.1063/1.360290>
94. (2010) ISO 15472: Analyse chimique des surfaces — Spectromètres de photoélectrons X — Étalonnage en énergie
95. Greczynski G, Hultman L (2020) X-ray photoelectron spectroscopy: Towards reliable binding energy referencing. *Prog Mater Sci* 107:100591. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2019.100591>
96. Greczynski G, Hultman L (2022) Impact of sample storage type on adventitious carbon and native oxide growth: X-ray photoelectron spectroscopy study. *Vacuum* 205:111463. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2022.111463>

97. Morant C, Galán L, Sanz JM (1990) An XPS study of the initial stages of oxidation of hafnium. *Surf Interface Anal* 16:304–308. <https://doi.org/10.1002/sia.740160163>
98. Alfonsetti R, Lozzi L, Passacantando M, et al (1993) XPS studies on SiO_x thin films. *Appl Surf Sci* 70–71:222–225. [https://doi.org/10.1016/0169-4332\(93\)90431-A](https://doi.org/10.1016/0169-4332(93)90431-A)
99. Douglas JF (1989) How does surface roughness affect polymer-surface interactions? *Macromolecules* 22:3707–3716. <https://doi.org/10.1021/ma00199a035>
100. Köhler R, Hellrung D, Tasche D, Gerhard C (2021) Quantification of Carbonic Contamination of Fused Silica Surfaces at Different Stages of Classical Optics Manufacturing. *Materials* 14:1620. <https://doi.org/10.3390/ma14071620>
101. Zhang L, Zhang J, Jiao H, et al (2017) Thickness-dependent surface morphology and crystallization of HfO₂ coatings prepared with ion-assisted deposition. *Thin Solid Films* 642:359–363. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2017.10.010>
102. Wang J, Maier RL, Schreiber H (2008) Crystal phase transition of HfO₂ films evaporated by plasma-ion-assisted deposition. *Appl Opt* 47:C189–C192. <https://doi.org/10.1364/AO.47.00C189>
103. Anders A (2010) A structure zone diagram including plasma-based deposition and ion etching. *Thin Solid Films* 518:4087–4090. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.10.145>
104. Thornton JA (1977) High rate thick film growth. *Annu Rev Mater Sci* 7:239–261
105. Ai W, Xiong S (2011) Characterization of hafnia thin films made with different deposition technologies. In: *Laser-Induced Damage in Optical Materials: 2011*. SPIE, pp 158–164
106. Scherrer P (1918) Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. *Nachrichten Von Ges Wiss Zu Gött Math-Phys Kl* 1918:98–100
107. Morita M, Ohmi T, Hasegawa E, et al (1990) Growth of native oxide on a silicon surface. *J Appl Phys* 68:1272–1281. <https://doi.org/10.1063/1.347181>
108. Cherkaoui K, Monaghan S, Negara MA, et al (2008) Electrical, structural, and chemical properties of HfO₂ films formed by electron beam evaporation. *J Appl Phys* 104:064113. <https://doi.org/10.1063/1.2978209>
109. Macleod HA (2017) *Thin-Film Optical Filters*. William Andrew Publishing
110. Boissiere C, Grosso D, Lepoutre S, et al (2005) Porosity and Mechanical Properties of Mesoporous Thin Films Assessed by Environmental Ellipsometric Porosimetry. *Langmuir* 21:12362–12371. <https://doi.org/10.1021/la050981z>
111. Boudot M, Elettro H, Grosso D (2016) Converting Water Adsorption and Capillary Condensation in Usable Forces with Simple Porous Inorganic Thin Films. *ACS Nano* 10:10031–10040. <https://doi.org/10.1021/acsnano.6b04648>
112. Sihvola A (2000) Mixing Rules with Complex Dielectric Coefficients. *Subsurf Sens Technol Appl* 1:393–415. <https://doi.org/10.1023/A:1026511515005>
113. OptiLayer GmbH. <https://optilayer.com/>. Accessed 26 Jul 2024

114. CompleteEASE. <https://www.jawoollam.com/ellipsometry-software/completeease>. Accessed 26 Sep 2024
115. Amotchkina T, Trubetskov M, Janicki V, Sancho-Parramon J (2023) Reverse engineering of e-beam deposited optical filters based on multi-sample photometric and ellipsometric data. *Appl Opt* 62:B35–B42. <https://doi.org/10.1364/AO.477181>
116. Johns B, Hale JS (2008) Dielectric function representation by B-splines. *Phys Status Solidi A* 205:715–719. <https://doi.org/10.1002/pssa.200777754>
117. Bangham DH, Fakhoury N, Mohamed AF, Chapman DL (1997) The swelling of charcoal. Part III. Experiments with the lower alcohols. *Proc R Soc Lond Ser - Math Phys Sci* 147:152–175. <https://doi.org/10.1098/rspa.1934.0212>
118. Baklanov MR, Mogilnikov KP, Polovinkin VG, Dultsev FN (2000) Determination of pore size distribution in thin films by ellipsometric porosimetry. *J Vac Sci Technol B Microelectron Nanometer Struct Process Meas Phenom* 18:1385–1391. <https://doi.org/10.1116/1.591390>
119. Friz M, Waibel F (2003) Coating Materials. In: Kaiser N, Pulker HK (eds) *Optical Interference Coatings*. Springer, Berlin, Heidelberg, pp 105–130
120. Thommes M, Kaneko K, Neimark AV, et al (2015) Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl Chem* 87:1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
121. Brunauer S, Emmett PH, Teller E (1938) Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J Am Chem Soc* 60:309–319. <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>
122. Bering BP, Dubinin MM, Serpinsky VV (1966) Theory of volume filling for vapor adsorption. *J Colloid Interface Sci* 21:378–393. [https://doi.org/10.1016/0095-8522\(66\)90004-3](https://doi.org/10.1016/0095-8522(66)90004-3)
123. Hidalgo N, López-López C, Lozano G, et al (2012) Characterization of Mesoporous Thin Films by Specular Reflectance Porosimetry. *Langmuir* 28:13777–13782. <https://doi.org/10.1021/la3025793>
124. Stolz CJ, Taylor JR, Eickelberg WK, Lindh JD (1993) Effects of vacuum exposure on stress and spectral shift of high reflective coatings. *Appl Opt* 32:5666–5672. <https://doi.org/10.1364/AO.32.005666>
125. Stenzel O (2018) Characterization of Porous Zirconia Samples as an Example of the Interplay Between Optical and Non-optical Characterization Methods. In: *Optical Characterization of Thin Solid Films*
126. Soutenain A, Chorel M, Lavastre E, et al (2024) Broadband optical spectral shift analysis of dielectric coatings. *Opt Lett* 49:3632–3635. <https://doi.org/10.1364/OL.523696>
127. Fang M, Hu D, Shao J (2010) Evolution of stress in evaporated silicon dioxide thin films. *Chin Opt Lett* 8:119–122
128. Hołyńska M, Tighe A, Semprimoschnig C (2018) Coatings and Thin Films for Spacecraft Thermo-Optical and Related Functional Applications. *Adv Mater Interfaces* 5:1701644. <https://doi.org/10.1002/admi.201701644>

129. Avenel C, Raccurt O, Gardette J-L, Therias S (2018) Review of accelerated ageing test modelling and its application to solar mirrors. *Sol Energy Mater Sol Cells* 186:29–41. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2018.06.024>
130. Rubeck S, Cartailier V, Coutellier V, et al (2022) Effect of accelerated hydrothermal aging on the durability of Si-based dielectric thin films. *Microelectron Eng* 264:111858. <https://doi.org/10.1016/j.mee.2022.111858>
131. (2016) ISO 9022-1 Optique et photonique — Méthodes d'essais d'environnement. ISO
132. Council, A. E., & Component Technical Committee. (2014). AEC-Q100 Rev-H: Failure Mechanism Based Stress Test Qualification For Integrated Circuits.
133. Park, Y., Lee, J. K., Jung, I., Heo, S. B., & Lee, J. Y. (1999). Evolution of residual stress in plasma-enhanced chemical-vapor-deposited silicon dioxide film exposed to room air. *Applied Physics Letters*, 75(24), 3811-3813.
134. Li SY, Du CX, Yuan ZX (2020) Experimental study on adsorption characteristics of SAPO-34 zeolite and silica gel in vacuum condition. *Heat Mass Transf* 56:355–364. <https://doi.org/10.1007/s00231-019-02692-0>
135. Zimmermann L, Füre E (2015) Purification des gaz rares sous ultravide. *Tech Ing.* <https://doi.org/10.51257/a-v1-j6634>
136. <https://dicoptic.fr/fleche/>. Accessed 26 Sep 2024
137. Pintori G, Cattaruzza E (2022) XPS/ESCA on glass surfaces: A useful tool for ancient and modern materials. *Opt Mater X* 13:100108. <https://doi.org/10.1016/j.omx.2021.100108>
138. Sprenger D, Bach H, Meisel W, Gütlich P (1990) XPS study of leached glass surfaces. *J Non-Cryst Solids* 126:111–129. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(90\)91029-Q](https://doi.org/10.1016/0022-3093(90)91029-Q)
139. Post P, Wurlitzer L, Maus-Friedrichs W, Weber AP (2018) Characterization and Applications of Nanoparticles Modified in-Flight with Silica or Silica-Organic Coatings. *Nanomaterials* 8:530. <https://doi.org/10.3390/nano8070530>
140. Feng P, Jia J, Peng S, et al (2022) Transcrystalline growth of PLLA on carbon fiber grafted with nano-SiO₂ towards boosting interfacial bonding in bone scaffold. *Biomater Res* 26:2. <https://doi.org/10.1186/s40824-021-00248-0>
141. Alam AU, Howlader MMR, Deen MJ (2013) Oxygen Plasma and Humidity Dependent Surface Analysis of Silicon, Silicon Dioxide and Glass for Direct Wafer Bonding. *ECS J Solid State Sci Technol* 2:P515. <https://doi.org/10.1149/2.007312jss>
142. Ma JW, Lee WJ, Bae JM, et al (2015) Carrier Mobility Enhancement of Tensile Strained Si and SiGe Nanowires via Surface Defect Engineering. *Nano Lett* 15:7204–7210. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b01634>
143. Mehonic A, Buckwell M, Montesi L, et al (2015) Structural changes and conductance thresholds in metal-free intrinsic SiO_x resistive random access memory. *J Appl Phys* 117:124505. <https://doi.org/10.1063/1.4916259>
144. Luo J, Zhou Y, Milner ST, et al (2018) Molecular dynamics study of correlations between IR peak position and bond parameters of silica and silicate glasses: Effects of

- temperature and stress. *J Am Ceram Soc* 101:178–188. <https://doi.org/10.1111/jace.15187>
145. de los Arcos T, Müller H, Wang F, et al (2021) Review of infrared spectroscopy techniques for the determination of internal structure in thin SiO₂ films. *Vib Spectrosc* 114:103256. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2021.103256>
 146. Lunt AJG, Chater P, Korsunsky AM (2018) On the origins of strain inhomogeneity in amorphous materials. *Sci Rep* 8:1574. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-19900-2>
 147. Mozzi RL, Warren BE (1969) The structure of vitreous silica. *J Appl Crystallogr* 2:164–172. <https://doi.org/10.1107/S0021889869006868>
 148. Zimmerman L, Füre E (2015) Purification des gaz rares sous ultravide. In: *Tech. Ing.*
 149. Zhuravlev LT (2000) The surface chemistry of amorphous silica. *Zhuravlev model. Colloids Surf Physicochem Eng Asp* 173:1–38. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(00\)00556-2](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(00)00556-2)
 150. Yeon J, van Duin ACT (2016) ReaxFF Molecular Dynamics Simulations of Hydroxylation Kinetics for Amorphous and Nano-Silica Structure, and Its Relations with Atomic Strain Energy. *J Phys Chem C* 120:305–317. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b09784>
 151. Young GJ (1958) Interaction of water vapor with silica surfaces. *J Colloid Sci* 13:67–85. [https://doi.org/10.1016/0095-8522\(58\)90010-2](https://doi.org/10.1016/0095-8522(58)90010-2)
 152. Morel B (2008) Vieillissement thermohydrrique de silices nanométriques. Thèse de doctorat, Tours
 153. Despas C (1998) Analyse des propriétés de sorption de la silice vis-à-vis des bases et des espèces cationiques par les méthodes diélectriques et électrochimiques. Thèse de doctorat, Nancy 1
 154. Doremus RH (1995) Diffusion of water in silica glass. *J Mater Res* 10:2379–2389. <https://doi.org/10.1557/JMR.1995.2379>
 155. Choi J-G, Do DD, Do HD (2001) Surface Diffusion of Adsorbed Molecules in Porous Media: Monolayer, Multilayer, and Capillary Condensation Regimes. *Ind Eng Chem Res* 40:4005–4031. <https://doi.org/10.1021/ie010195z>
 156. Jacobs PA, Flanigen EM, Jansen JC, Herman van Bekkum (2001) *Introduction to Zeolite Science and Practice*
 157. Kostinski S, Pandey R, S G, et al (2012) Diffusion of water molecules in amorphous silica. *IEEE Electron Device Lett* 33:863–865. <https://doi.org/10.1109/LED.2012.2189750>
 158. Ciccotti M (2009) Stress-corrosion mechanisms in silicate glasses. *J Phys Appl Phys* 42:214006. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/42/21/214006>
 159. Zhuravlev LT (1993) Surface characterization of amorphous silica—a review of work from the former USSR. *Colloids Surf Physicochem Eng Asp* 74:71–90. [https://doi.org/10.1016/0927-7757\(93\)80399-Y](https://doi.org/10.1016/0927-7757(93)80399-Y)

160. Park Y, Lee JK, Jung I, et al (1999) Evolution of residual stress in plasma-enhanced chemical-vapor-deposited silicon dioxide film exposed to room air. *Appl Phys Lett* 75:3811–3813. <https://doi.org/10.1063/1.125464>
161. Wiederhorn SM (2017) Diffusion of water in silica in the absence of stresses. NIST
162. Eriksson TS, Hjortsberg A, Niklasson GA, Granqvist CG (1981) Infrared optical properties of evaporated alumina films. *Appl Opt* 20:2742–2746. <https://doi.org/10.1364/AO.20.002742>
163. Oliver JB, Kupinski P, Rigatti AL, et al (2012) Stress compensation in hafnia/silica optical coatings by inclusion of alumina layers. *Opt Express* 20:16596–16610. <https://doi.org/10.1364/OE.20.016596>
164. Pilipavičius J, Kazadojev I, Beganskienė A, Melninkaitis A (2008) Hydrophobic Antireflective Silica Coatings via Sol-gel Process. *Mater Sci* 14:283–287
165. Boscher C, Jégou M, Bertin F, et al (2023) Contamination-Resistant Antireflective Coatings for Laser Optics. In: *Laser Congress 2023 (ASSL, LAC) (2023)*, paper AM3A.4. Optica Publishing Group, p AM3A.4
166. Mischler L, Cartailier V, Imbert G, et al (2023) Investigating the degradation mechanisms of moisture on the reliability of integrated low-k stack. In: Labat N, Nolhier N (eds). Elsevier BV, p 115087
167. Lin S-S, Liao C-S, Fan S-Y (2015) Effects of substrate temperature on properties of HfO₂, HfO₂:Al and HfO₂:W films. *Surf Coat Technol* 271:269–275. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.10.057>
168. Nye JF (1985) *Physical Properties of Crystals: Their Representation by Tensors and Matrices*. Oxford University Press, Oxford, New York
169. COMSOL: Multiphysics Software for Optimizing Designs. In: COMSOL. <https://www.comsol.com/>. Accessed 26 Sep 2024

Impact des propriétés physico-chimiques des revêtements SiO₂/HfO₂ sur les performances optiques et le vieillissement des composants des lasers de puissance

Le laser Mégajoule est une installation laser de puissance conçue pour simuler la réaction de fusion en conformité avec le traité TICE de 1996 qui stipule l'arrêt des essais nucléaires. Le déclenchement la réaction est effectué par confinement inertiel laser, nécessitant d'amplifier les faisceaux pour atteindre 1,3 MJ dans l'UV sur la cible de deutérium-tritium. Un phénomène de vieillissement des polariseurs rend les composants obsolètes à l'échelle de plusieurs années, induisant une perte de transmission des lasers. Pour en évaluer les causes, des revêtements ont été fabriqués à partir de silice et de dioxyde d'hafnium par évaporation avec et sans assistance plasma. Ces techniques de dépôt aboutissent à des couches respectivement sensibles et insensibles à l'humidité. Les études menées mettent en évidence un phénomène de décalage spectral des performances optiques des composants à l'échelle de plusieurs années, attribué à la modification de la structure des couches de silice du polariseur. Le modèle proposé suggère une modification des propriétés des revêtements par diffusion d'eau et hydrolyse des couches de silice. Les couches denses et peu sensibles à l'humidité ralentissent la modification de la structure de silice. Pour s'affranchir de ces instabilités la meilleure solution envisagée est d'effectuer un traitement hydrothermique lors du procédé de fabrication pour accélérer les phénomènes de vieillissement et stabiliser les composants avant usage.

Mots-clés : lasers de puissance, couches minces optiques, propriétés physico-chimiques, vieillissement.

Impact of SiO₂/HfO₂ coatings physicochemical properties on optical performances and aging of high power lasers components.

The Mégajoule Laser is a french high-power laser facility designed to simulate fusion reactions in compliance with CTBT treaty of 1996, which forbids nuclear tests. The reaction is triggered by laser inertial confinement, requiring the amplification of laser beams up to 1.3 MJ on deuterium-tritium target in the UV. An aging phenomenon impacts the polarizer components, making them obsolete over several years and leading to a loss of laser transmission. To evaluate the causes, hafnia and silica coatings were deposited by evaporation with and without plasma-assistance, resulting in coatings that are respectively sensitive and insensitive to moisture. Studies have highlighted a spectral shift of the optical performance of the components at years scale, attributed to changes of the silica layers structure. The proposed model suggests that the coating properties are altered by the diffusion of water and the hydrolysis of silica. The denser and less moisture-sensitive layers present a slower aging of properties. To overcome these instabilities, the best possible solution found is to perform a hydrothermal treatment during the manufacturing process which accelerates aging phenomena and stabilizes the components before use.

Keywords : high power lasers, optical thin films, physicochemical properties, aging.