Le procédé sol-gel au CEA : la chimie douce appliquée aux verres des lasers - The sol-gel process developed at CEA: «smooth chemistry» used for laser glass coatings

Philippe BELLEVILLE
CEA Le Ripault – Monts

Since fifty years, a considerable effort has been and is still being directed to the production of optical coatings using liquid deposition route. The sol-gel process investigated at CEA (French Commission for Atomic Energy) is strongly developed to afford coating mineral substrates with colloidal oxide-based materials and/or inorganic-organic composites and/or hybrids. To date, CEA sol-gel lab has developed narrow and broadband antireflective coatings, multilayered dielectric mirrors and few polarizing thin films. These sol-gel coatings have demonstrated adequate performance for use in our proposed 1.8 MJ/500 TW (351 nm) Nd: glass laser devoted to Inertal Confinement Fusion program. To prepare such optical thin films, the sol-gel technology offers outstanding technical and economical advantages over the most common Physical Vapor Deposition (PVD) one. The sol-gel technology opens also new prospects in a variety of coating applications such as coatings for household articles.

Dans la plupart des situations de la vie courante, c'est une feuille de verre qui nous sépare de notre source de lumière naturelle. Depuis des siècles, la fenêtre de verre apporte lumière, couleur, et sert de protection vis-à-vis du milieu extérieur. De nos jours, les immeubles ont l'aspect de miroirs et le verre devient un véritable produit de haute technologie.
Au laboratoire des matériaux sol-gel du Commissariat à l'Énergie Atomique (CEA) du Ripault, des revêtements optiques spécifiques destinés à la technologie des lasers de très forte puissance sont mis au point depuis plus d'une dizaine d'années. Ces lasers, utilisés dans la recherche scientifique sur la fusion par confinement inertiel, ont nécessité le développement de dépôts antireflet ou réfléchissants adaptés aux agressions laser de forte énergie.

1. Le projet LMJ et la chimie douce

Depuis plus de trente ans, le CEA étudie dans ses laboratoires les plasmas produits par l'interaction des lasers impulsionnels de forte puissance avec la matière. C'est ainsi, que le laser à verre dopé au néodyme Phébus, mis en service fin 1985 et démantelé en 1999 sur le site de Limeil-Valenton était capable, pour une longueur d'onde de 0,35 µm, de délivrer en 1 nanoseconde une énergie de 8 kJ sur cible. Ces expériences ont permis de faire progresser notablement la recherche sur la fusion thermonucléaire par confinement inertiel. Néanmoins, la combustion d'un mélange fusible exigeant en fait une énergie bien supérieure à celle délivrée par un laser tel que Phébus, une nouvelle installation laser est en cours de construction sur le site du CEA/CESTA, près de Bordeaux. D'une énergie minimum de 1,8 MJ à la longueur d'onde 0,35 µm et d'une puissance crête de 500 TW, le laser MégaJoule (LMJ), contrairement à Phébus, est conçu sur un concept multipassage et monoétage. Le schéma de principe du concept technologique multipassage de la cavité LMJ est représenté en figure 1.
Le LMJ sera constitué de 240 faisceaux unitaires de géométrie carrée et d'ouverture optique de 40 x 40 cm^2. Dans un tel système, la lumière laser parcourt 450 m et doit traverser ou se réfléchir sur plusieurs dizaines de composants otiques que sont les

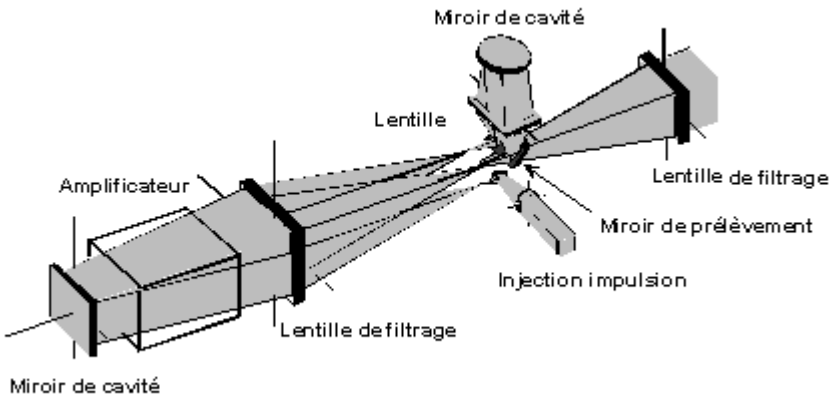

Figure 1. Schéma de principe de la cavité multipassage du LMJ

lentilles, les hublots, les miroirs, les polariseurs, les monocristaux de KDP (KH_2PO_4), les lames de protection, les réseaux et lames de phase. Aussi, afin de réduire les pertes énergétiques, éviter les endommagements des optiques dues aux réflexions parasites sur les dioptres, diriger l'impulsion laser sur la cible et surtout réduire le coût du «joule» généré, près de 10 000 m^2 de revêtements optiques à haute tenue au flux laser seront nécessaires. Plus de 96 % de cette surface traitée, consistant essentiellement en couches antireflets et réfléchissantes, seront réalisés par le procédé «sol-gel». En effet, contrairement aux procédés conventionnels d'élaboration de couches minces (évaporation, pulvérisation, CVD) qui fournissent la quasi-totalité des traitements optiques commercialisés pour les applications industrielles ou grand public, les couches minces sol-gel ont été spécialement mises au point pour leur application dans les lasers de puissance. Les avantages du sol-gel sont dans ce cas à la fois d'ordre technique et économique : excellente performance optique, très haute résistance au flux laser impulsionnel, grande simplicité du procédé (température ambiante, dépôt monocouche) particulièrement pour le traitement de grands composants, ce qui génère un coût d'équipement et donc de process notablement inférieur aux techniques classiques et, possibilité «d'effacer» les dépôts pour réfection sans avoir à repolir le substrat. C'est pourquoi le CEA a misé dès 1985 sur ce procédé original et peu exploité industriellement.

La versatilité du procédé *sol-gel* est couramment utilisée pour fabriquer des matériaux constitués de colloïdes, de polymères, de nanocomposites ou d'hybrides et dont les propriétés optiques, électriques, mécaniques ou chimiques seront façonnées pour une utilisation précise. Ce procédé de *«chimie douce»* utilise un mélange de précurseurs ioniques (sels) et/ou moléculaires (alcoxydes) en solution, appelé *«sol»* que l'on fait évoluer par le biais de réactions chimiques d'hydrolyse et de polymérisation inorganique en un réseau tridimentionnel à viscosité infinie, appelé *«gel»*, ou encore en un système colloïdal où l'on favorise la nucléation d'espèces chimiques et leur croissance contrôlée.

Une suspension colloïdale consiste en une phase solide, de granulométrie comprise entre 1 nanomètre et 1 micromètre, dispersée dans un liquide. La stabilité rhéologique de cette dispersion est la plupart du temps assurée par la présence d'une charge électrique de surface identique d'une particule à l'autre et imposée par les conditions catalytiques du milieu réactionnel. De la maîtrise de la stabilité et de l'homogénéité du «sol» préparé dépend l'aptitude du procédé à être utilisé industriellement.

Si l'on incorpore à la solution de départ, constituée de précurseurs inorganiques et/ou métallo-organiques, des composés organiques présentant des fonctionnalités polymérisables, on franchit alors la porte des matériaux hybrides.

Le recours à la technique sol-gel permet d'accéder à de nouveaux matériaux sous forme de solides extrêmement denses ou poreux, de poudres de granulométrie variable, de fibres ou de films minces. La figure 2 illustre schématiquement les transitions sol→gel→produits. Les applications décrites ici concernent uniquement la préparation de couches minces optiques.

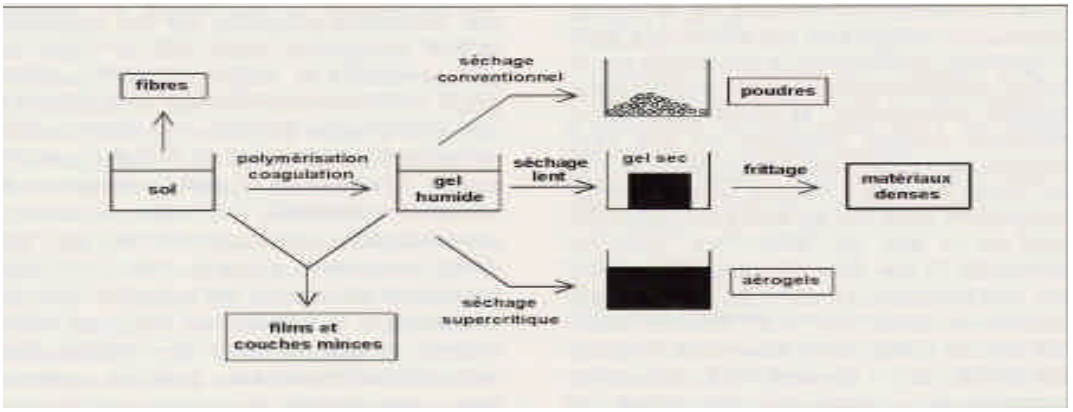

Figure 2. La transition sol-gel et ses produits

La plupart des films à propriété optique sont à base d'oxydes et peuvent être préparés selon deux modes de synthèse sol-gel distincts. Le premier mode appelé *voie polymérique* consiste en l'élaboration d'une solution de matériau-précurseur sous forme monomérique ou oligomérique (une ou quelques entités moléculaires) qui est converti en oxyde après son application sur le substrat. Cette solution vraie, voit évoluer sa viscosité lors de l'évaporation du solvant et gélifie éventuellement sur la surface. La conversion en oxyde est généralement obtenue après un apport d'eau (hydrolyse ambiante) et un traitement thermique (condensation). Un film dense et résistant est ainsi obtenu mais la perte de masse implicite et le rétreint du film engendre fréquemment des contraintes dans le dépôt. Le deuxième mode de synthèse appelé *voie colloïdale* débouche sur la préparation d'une suspension de fines particules solides (colloïdes) dispersées dans un milieu liquide approprié. Dans ce cas, la conversion en oxyde a été réalisée chimiquement en solution avant le dépôt sur substrat. Les couches obtenues sont poreuses, fragiles mais sans contraintes internes.
L'utilisation à haute tenue au flux laser privilégie la voie de synthèse colloïdale qui offre une facilité de mise en oeuvre (pas d'étape thermique) et de meilleures performances (faible indice de réfraction, excellente résistance au flux laser). Parmi les nombreuses techniques de dépôt en solution disponibles, seules trois ont jusqu'à présent permis la réalisation de couches minces avec un contrôle adéquat de l'épaisseur déposée (figure 3). Les deux plus connues sont le trempage-retrait (*dip-coating*) et l'enduction centrifuge (*spin-coating*), la troisième, plus récente, que nous avons mis au point avec

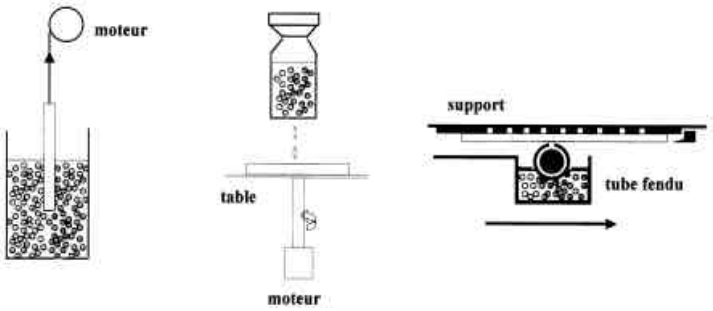

Figure 3. le trempage-retrait *L'enduction centrifuge* *L'enduction luminaire*

l'industriel allemand Convac (Karl Süss) est baptisée «enduction laminaire». Toutes trois sont utilisées à température et pression ordinaires et le contrôle des épaisseurs est obtenu en faisant varier la vitesse de dépôt.
Deux types de traitement sol-gel sont utilisés sur chaîne laser suivant la fonction du composant optique considéré : traitement antireflet pour les optiques en transmission, traitement réfléchissant pour les miroirs. Plusieurs antireflets sol-gel ont été développés par le laboratoire. Le plus couramment utilisé est le traitement monocouche "standard" composé de nanoparticules (20 nm) de silice amorphe formant un film poreux à bas indice de réfraction (n = 1,22). La présence d'une telle porosité limite à 0,1 % par face traitée les pertes en réflexion du faisceau transmis, avec une seule monocouche déposée à température et pression ambiantes. Réalisé en salle blanche (classe 100 ou 1000), le

dépôt issu d'un sol de silice de grande pureté mis en suspension dans un alcool permet en outre de satisfaire les exigences de tenue au flux laser (ex. 25-30 J/cm^2 à 1064 nm ou 12-14 J/cm^2 à 355 nm et 3 ns de durée d'impulsion), surpassant ainsi d'un facteur 2 ou 3 les tenues au flux inhérentes aux traitements classiques sous vide. L'autre atout du revêtement standard est son "effaçabilité". En effet la couche colloïdale étant fragile mécaniquement, un simple nettoyage chimique suffit à restaurer le poli initial de la surface. On réalise de ce fait l'économie d'un nouveau surfaçage après fonctionnement ou endommagement du composant sur la chaîne laser. Cependant, des traitements à résistance mécanique accrue sont parfois nécessaires et l'on utilise dans ce cas des versions de traitement "durci", dérivées du standard. Le traitement "durci à l'ammoniac" offre ainsi un plus grand confort d'utilisation (faces traitées compatibles avec un essuyage doux) avec une simple étape de process supplémentaire, tout en conservant des performances optiques et de résistance au flux laser satisfaisantes. Dans le cadre du projet laser Mégajoule et de sa chaîne laser de qualification (LIL), les lentilles, les hublots, les écrans anti-débris, les réseaux et lames de phase recevront ce traitement antireflet "ammoniac".

Les verres phosphates des milieux amplificateurs ainsi que les cristaux de KDP (dihydrogènophosphate de potassium) utilisés pour la conversion de fréquence et la cellule de Pockels doivent en plus d'une fonction antireflet, posséder une couche protectrice les préservant de l'humidité ambiante. Pour cela, on dépose une couche de résine silicone en solution préalablement au dépôt sol-gel standard et l'on densifie cette résine par cuisson (150 °C).

Pour le traitement antireflet des lames pare-éclats qui sont des lames de grande dimension (1,80 x 0,70 m) protègeant le verre laser vis-à-vis du milieu de pompage par lampes, un revêtement large bande spectrale (450-900 nm) et résistant à l'abrasion a été développé. Il est constitué d'un système bicouche à base de matériaux polymériques pour répondre au critère mécanique. La couche bas indice est à base de silice et l'oxyde de tantale est utilisé pour le film à haut indice de réfraction. Les films polymériques sont densifiés soit par traitement thermique basse température (150 °C) soit par insolation UV après dépôt du bicouche, conférant ainsi les propriétés optique et mécanique finales au revêtement. Compte-tenu de l'effet large-bande de ce revêtement, un gain d'amplification de 6 % a été estimé pour le LMJ par rapport à la même configuration sans traitement sol-gel.

L'ensemble des revêtements antireflets décrits ci-dessus seront déposés par la technique du trempage-retrait du fait de sa simultanéité de dépôt sur les deux faces. Des installations de trempage en grande dimension sont donc nécessaires, sachant que le CEA, après avoir démontré la faisabilité sur prototype échelle 1, a choisi de transférer industriellement son procédé de traitement pour satisfaire aux besoins de production de la LIL et du LMJ. La société Angénieux-Thomson, retenue par appel d'offres, est actuellement en cours de production pour la fourniture des verres traités de la LIL.

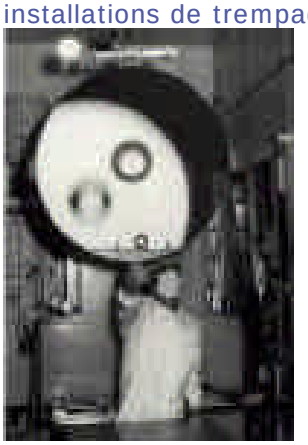

Photo 1. Traitement antireflet double-face par trempage-retrait d'une lentille de focalisation de Phébus

Les traitements réfléchissants ont également fait l'objet d'une recherche au laboratoire. Pour des raisons de tenue au flux laser, les miroirs métalliques, qui absorbent de façon significative aux longueurs d'onde d'intérêt, sont exclus de cette application. Par conséquent, les miroirs utilisés seront constitués de composés multidiélectriques (isolants) transparents arrangés en empilement alterné, et contenant deux matériaux à bas et haut indice de réfraction respectivement. Pour cette application, les composés diélectriques les plus usuels sont les oxydes. Dans un tel système diélectrique multicouche, pour accroître le pouvoir réflecteur à la longueur d'onde désirée, on joue sur le nombre de couches unitaires afin d'obtenir une addition en phase des interférences lumineuses. Suivant le rapport d'indice des matériaux constitutifs et le nombre de couches unitaires, on obtient un coefficient de réflexion qui par exemple avec 20 couches déposées (10 paires alternées), réfléchit 99 % de la lumière incidente. Le miroir de cavité, permettant d'assurer le multipassage et le multiplexage angulaire du laser, travaillera en incidence normale. Il possède la particularité d'être constitué d'un support déformable qui assure la correction

de la surface d'onde du faisceau, limitant ainsi les aberrations optiques induites par chaque traversée de composant. Dans ce cas précis, le recours à un revêtement constitué de couches non contraintes est un atout pour supporter les déformations induites du substrat de verre liées à cette phase de correction. L'empilement réfléchissant du miroir de cavité est donc réalisé à partir d'unmatériau composite «colloïde-polymère» associé à de la silice colloïdale.

L'ajout du polymère dans le composite permet d'assurer le double rôle d'agent de liaison et de remplissage augmentant par conséquent l'indice de réfraction. Ceci permet l'obtention du même coefficient de réflexion avec bien moins de couches déposées, ainsi qu'une meilleure bande passante et une résistance au toucher améliorée. Le rapport de composition polymère/colloïde permet d'ajuster l'indice du film correspondant : dans notre cas, l'indice de réfraction est maximum (1,72) pour un rapport polymère/colloïde de l'ordre de 20 %. Compte-tenu du caractère multicouche et multicomposant de ce revêtement, la technique de dépôt choisie est l'enduction laminaire. Une machine automatique de traitement a été mise au point pour founir les premiers revêtements miroirs sur substrat déformable de grande dimension.

Pour satisfaire aux contraintes de tenue au flux laser, tous les équipements de traitement sont installés en salle blanche (classe de propreté 100 à classe 1000).

2. Le sol-gel dans la vie courante

Si le sol-gel a démontré de nombreux avantages pour la fabrication de couches minces optiques laser, le laboratoire développe également, le plus souvent en partenariat avec l'industrie ou les laboratoires, la voie sol-gel pour répondre à d'autres besoins comme les applications professionnelles ou "grand public". Le produit sol-gel "Kelar"^{tm} spécialement développé pour le traitement de lentilles ophtalmiques, est un exemple concrêt de licence concédée en 1994 par le CEA à la PME francilienne Dimensions&Lavis.

Cet antireflet est facilement applicable par voie liquide sur substrats inorganiques (verres minéraux) ou organiques (CR-39 ou polycarbonates) avec une température de process ne dépassant pas les 120 °C. Constitué d'un dépôt multicouche, ce revêtement antireflet est appliqué par dépôt centrifuge (spin) à partir de solutions polymériques stables. Une étape de densification finale permet l'obtention des propriétés recherchées. La réalisation du traitement ne dépasse pas 1 heure.

Les attraits principaux de ce genre de produit préparé par voie liquide sont le coût et la simplicité de mise en oeuvre, comparés aux traitements actuellement réalisés par évaporation ou pulvérisation sous vide. C'est un procédé qui notamment ouvre la possibilité du traitement de lentilles à la carte pour des laboratoires ou des magasins indépendants à faibles moyens d'investissement (figure 4).

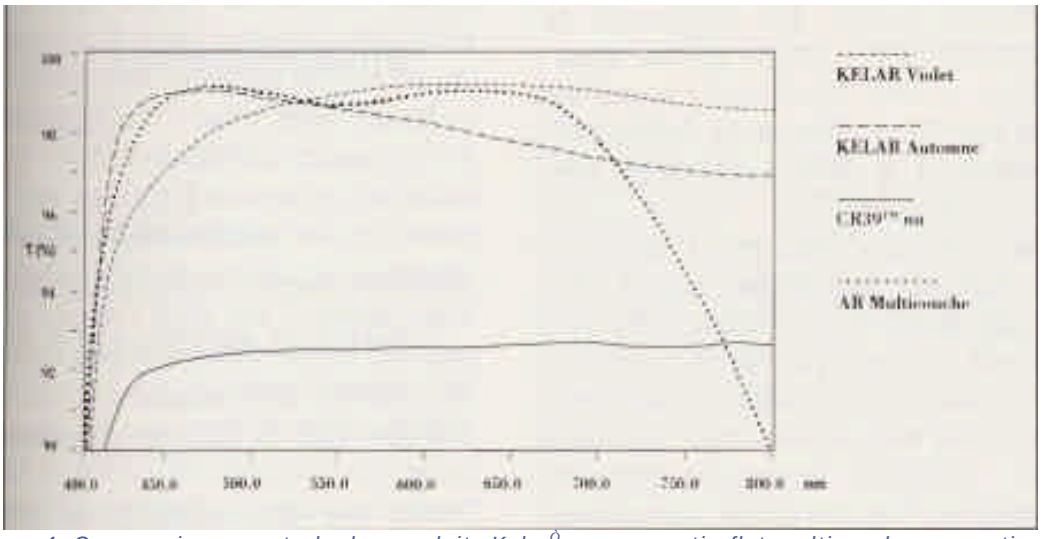

Figure 4. Comparaison spactrale des produits Kelar^{0} avec un antireflet multicouche conventionnel

Un autre exemple d'application des revêtements sol-gel CEA est le développement d'un revêtement à la fois antireflet et antistatique pour tubes cathodiques. Un partenariat avec

Thomson MultiMédia (TMM) a permis la mise au point d'un procédé de traitement de faces avant de tubes TV en utilisant des solutions sol-gel. Les propriétés requises pour l'application sont dans ce cas d'ordre optique, mécanique et électrique. Après la démonstration de faisabilité sur écran échelle 1, une étape de transfert de technologie est actuellement en cours sur le site de production.

Il existe présentement deux contrats de licence exclusive du procédé CEA en cours d'exploitation. Le premier avec la société Dimensions dans le domaine ophtalmique et le second avec la société allemande Linos-photonics dans le domaine du revêtement antireflet de cristaux de KDP entrant dans la commercialisation de systèmes optiques laser.

D'autres applications, parfois hors domaine optique, sont également explorées au laboratoire au travers de contrats d'études, comme le développement de couches minces à propriété diélectrique pour la microélectronique et les applications de téléphonie mobile, comme le traitement protecteur de substrats organiques utilisés dans les systèmes d'éclairage ou encore comme le traitement antireflet de verres spéciaux.

Le procédé sol-gel, et en particulier l'élaboration de revêtements sont, on le voit, une voie alternative et prometteuse pour l'obtention de films à propriétés mécanique, anti-climatique, électrique ou électronique, magnétique ou optique sur différents supports et tout spécialement le verre.

Photo 2. Lame pare-éclats de la LIL traitée antireflet large bande par trempage

Source : **Revue VERRE** – Vol 6, n°5. Octobre 2000
© Institut du Verre –http://www.institutduverre.fr