



UNIVERSITE FRANCOIS RABELAIS
TOURS

Ecole Doctorale : Santé, Sciences, Technologie

Année Universitaire : 2007-2008

THESE POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE TOURS

Discipline : Chimie

Présentée et soutenue publiquement

par

Nicolas MARCHET

Le 07/02/2008

**SYNTHÈSE ET STABILISATION DE SUSPENSIONS COLLOÏDALES D'OXYDES
EN MILIEU ORGANIQUE :
APPLICATION À LA PRÉPARATION DE MATÉRIAUX HYBRIDES ORGANIQUES-INORGANIQUES
POUR DES REVÊTEMENTS À TRÈS HAUTE TENUE AU FLUX LASER**

Directeur de Thèse : Philippe Prené

JURY :

Mr Philippe BELLEVILLE	Ingénieur de Recherche	CEA/Le Ripault, Tours
Mr Jean-François GERARD	Professeur des Universités	INSA, Lyon
Mme Monique GERVAIS	Directeur de Recherche CNRS	Université de Tours
Mr Fabien GRASSET	Maître de Conférences	Université de Rennes I
Mr Jean-François HOICHEPIED	Chargé de Recherche	Ecole des Mines, Paris
Mr Jean-Yves NATOLI	Professeur des Universités	Institut Fresnel, Marseille
Mr Philippe PRENE	Ingénieur de Recherche	CEA/Le Ripault, Tours
Mr Clément SANCHEZ	Directeur de Recherche CNRS	LCMC, Paris VI

A Céline et au petit bout de nous...

REMERCIEMENTS

Ce travail de thèse s'est déroulé au sein du laboratoire Sol-Gel et Simulation du Commissariat à l'Energie Atomique Le Ripault. Je tiens tout d'abord à remercier la Direction pour m'avoir accueilli parmi son personnel et donné les moyens d'accomplir ces travaux dans les meilleures conditions. Mes remerciements vont également au chef du Laboratoire Sol-Gel et Simulation qui m'a fait une place au sein de son équipe.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Messieurs Clément Sanchez et Jean-François Gérard pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail. Je remercie également chaleureusement les autres membres du jury, Madame Monique Gervais et Messieurs Fabien Grasset, Jean-François Hochepped et Jean-Yves Natoli.

Je tiens tout particulièrement à exprimer ma gratitude à Philippe Belleville, encadrant et Philippe Prené, directeur de thèse, pour les précieux conseils prodigués et la confiance qu'ils m'ont accordée. Je les remercie aussi pour m'avoir guidé et fait partager leur savoir tout au long de ses travaux. Ils m'ont appris à être patient et à gérer efficacement les priorités. Certaines discussions ou confrontations d'idées resteront également de très bons souvenirs.

Plusieurs techniques de caractérisation ont été nécessaires pour mener cette étude et je tiens à remercier :

- Dominique Jalabert (Centre de Microscopie Electronique d'Orléans) pour les observations en microscopie électronique en transmission,
- Valérie Montouillout (Centre de Recherches sur les Matériaux à Haute Température d'Orléans) pour les analyses de résonance magnétique nucléaire,
- David Damiani et Xavier Le Borgne (Laboratoire Sol-Gel et Simulation du CEA-Le Ripault) et Eric Lavastre (Laboratoire des Procédés Optiques du CEA-CESTA) pour les mesures de tenue au flux laser,
- Vincent Frotté (Laboratoire Expertises Chimiques et Physico-Chimiques du CEA-Le Ripault) pour son implication, sa disponibilité et pour les analyses BET et ATD/ATG,
- Sébastien Lambert et Benoît Minot (Laboratoire de Microstructure et Comportement CEA-Le Ripault) pour les analyses de diffraction des rayons X.

Je remercie vivement Anthony avec qui j'ai partagé le bureau, quelques calculs douteux et des pauses, salvatrices, en fin de rédaction. Merci aussi à Franck pour nos voyages au centre de la matière, ses remarques toujours justes, l'introduction de sa thèse et son humour à spectre large. Je n'oublierai pas notre rencontre.

Je remercie également l'ensemble du personnel du laboratoire pour son accueil, sa disponibilité et sa sympathie :

Laurence, ses récits tragi-comiques de missions rocambolesques et sa difficile cohabitation féline ; Luc, le négociateur ; Agnès, pôle régional de compétences ; Claude, dit « El Gringo », chargé de missions « 100% arabica » ; Christophe et Yves, les préparateurs physiques, dont les astuces pour vivre une paternité accomplie serviront sans aucun doute ; Philippe qui évite les bouchons sur l'autoroute (quid des reflux ?) ; Catherine, notre secrétaire confirmée ; Astrid, qui joue à la guerre pour se détendre ainsi que Karine qui tente de régler « en bon uniforme » ses soucis de « tapage » nocturne.

Sans oublier ceux arrivés en cours de route ou partis avant la fin, Aude, Magali, les Cécile, Philippe, Alida, Xavier, Emmanuelle, Séverine et la bonne douzaine de stagiaires.

Je ne terminerai sans remercier ma famille et surtout ma petite femme pour leur soutien et leurs encouragements. J'espère qu'ils seront aussi fiers de lire ce manuscrit que moi de l'écrire et de leur présenter.

Résumé

Les revêtements multicouches sont largement utilisés en optique et en particulier dans le domaine des lasers de puissance pour obtenir des propriétés spécifiques (antireflets, polarisantes, réfléchissantes) sur les composants de chaîne. Le développement d'un revêtement hautement réfléchissant et résistant au flux laser, nécessite la mise au point d'un empilement multicouche constitué d'une succession alternée de matériaux à bas et haut indice de réfraction. Afin de limiter le nombre de paires de couches constituant cet empilement, les indices de réfraction doivent être optimisés.

Les études menées depuis plus de vingt ans visant à développer des revêtements pour une application laser de puissance ont conduit à privilégier le dépôt de ces matériaux optiques par une voie chimique. Pour ce faire, une approche originale consiste à synthétiser de nouveaux matériaux hybrides organiques-inorganiques satisfaisant les critères de résistance au flux laser et d'indice de réfraction optimisé. Ces matériaux hybrides sont constitués de nanoparticules d'oxydes métalliques (γ -AlO(OH) et ZrO_2) synthétisées par le procédé sol-gel et dispersées dans un polymère organique à haute résistance au flux laser. Ces suspensions colloïdales permettent d'optimiser l'indice de réfraction du revêtement en fonction de la fraction volumique entre les phases organique et inorganique.

Néanmoins, l'obtention d'un tel système composite nécessite de rendre les deux phases compatibles entre elles. Cette compatibilisation de nanoparticules d'oxydes métalliques à surface hydrophile avec les polymères organiques hydrophobes peut être obtenue par greffage chimique d'alcoxy-silanes ou d'acides carboxyliques. Nous avons montré qu'il était ainsi possible de disperser de façon homogène ces nanoparticules fonctionnalisées dans des solvants apolaires, aprotiques contenant des polymères organiques dissous, afin d'obtenir des solutions nanocomposites stables et durables. A partir de ces solutions hybrides organiques-inorganiques, des couches minces de qualité optique et à haute tenue au flux laser ont été obtenues. Ces résultats prometteurs ont conduit à réaliser des empilements réfléchissants, constitués de 7 paires de couches à bas et à haut indice de réfraction, présentant des propriétés de réflexion en accord avec les modèles théoriques ainsi qu'un seuil d'endommagement laser élevé.

Mots-clés : Sol-gel, hybride organique-inorganique, fonctionnalisation de surface, revêtements optiques, tenue au flux laser

SOMMAIRE

Introduction générale	1
------------------------------------	----------

Chapitre 1 : Endommagement des revêtements optiques dans les lasers de puissance

1. Introduction	4
2. La fusion thermonucléaire et les lasers de puissance	4
2.1. Généralités sur les lasers de puissance	5
2.2. Le cas du Laser Mégajoule (LMJ)	7
2.3. L'endommagement laser	10
3. Propriétés optiques et tenue au flux laser des revêtements	21
3.1. Généralités	21
3.2. Propriétés des couches minces et des empilements multicouches	26
3.3. Choix des méthodes de dépôt	32
4. Conclusion	34
5. Références bibliographiques	35

Chapitre 2 : Synthèse de matériaux hybrides par voie sol- gel

1. Introduction.....	40
2. Généralités	40
2.1. Principe du procédé sol-gel et réactions mises en jeu	40
2.2. Les matériaux hybrides élaborés par voie sol-gel	42
2.3. Dépôts de films minces par voie liquide sol-gel.....	47
3. La fonctionnalisation de surface des nanoparticules	50
3.1. Généralités sur la fonctionnalisation de surface	51
3.2. Etat de l'art sur les agents de fonctionnalisation	53
4. Conclusion.....	59
5. Références bibliographiques.....	60

Chapitre 3 : Synthèses et caractérisations des matériaux organiques et inorganiques

1. Introduction.....	65
2. Synthèse et caractérisations des matériaux inorganiques	65
2.1. Synthèse de particules colloïdales d'oxydes métalliques	65
2.2. Caractérisations des matériaux inorganiques	68
2.3. Discussion	81
3. Solubilisation et caractérisations des polymères organiques	82
3.1. Généralités sur la solubilisation des polymères	83
3.2. Sélection des polymères organiques.....	86
3.3. Caractérisations des polymères organiques sélectionnés	88
3.4. Discussion	91
4. Conclusion.....	92
5. Références bibliographiques.....	92

Chapitre 4 : Fonctionnalisation et stabilisation de nanoparticules en milieu organique

1. Introduction.....	96
2. Fonctionnalisation par les acides carboxyliques.....	96
2.1. Protocole de fonctionnalisation	96
2.2. Caractérisations physico-chimiques	97
2.3. Discussion	106
3. Fonctionnalisation par les organosilanes.....	109
3.1. Protocole de fonctionnalisation	109
3.2. Caractérisations physico-chimiques	110
3.3. Discussion	121
4. Fonctionnalisation inorganique	122
4.1. Protocole de fonctionnalisation	123
4.2. Caractérisations physico-chimiques	124
4.3. Discussion	130
5. Conclusion.....	133
6. Références bibliographiques.....	133

Chapitre 5 : Synthèse et caractérisations de couches hybrides à haut indice de réfraction

1. Introduction.....	137
2. Dispersion de nanoparticules dans une matrice polymérique	137
2.1. Hybride sans fonctionnalisation	137
2.2. Hybride avec fonctionnalisation	139
2.3. Discussion	142
3. La fonctionnalisation adaptée	145
3.1. Description du concept.....	145
3.2. Propriétés optiques	146
3.3. Tenue au flux laser (TFL).....	147
3.4. Discussion	148
4. Réalisation d'un empilement miroir	150
4.1. Description du mode opératoire.....	150
4.2. Propriétés optiques et de surface	151
4.3. Tenue au flux laser (TFL).....	155
4.4. Discussion	157
5. Conclusion.....	157
6. Références bibliographiques.....	159

Conclusion générale	160
----------------------------------	------------

Annexe 1 : Indice de réfraction d'un mélange homogène	162
--	------------

Annexe 2 : Liste des produits chimiques utilisés.....	164
--	------------

Annexe 3 : Techniques de caractérisation	165
---	------------

Annexe 4 : Mesures spectrophotométriques	169
---	------------

Abréviations et sigles utilisés

AA :	Acide acétique
AL :	Acide laurique
AO :	Acide oléïque
AR :	Acide ricinoléïque
ATD/ATG :	Analyse thermique différentielle / Analyse thermogravimétrique
BET :	Brunauer-Emmett-Teller
BI :	Bas indice
C6 :	Hexyltriméthoxysilane
CEA :	Commissariat à l'Energie Atomique
CP :	Polarisation croisée (Cross Polarization)
DQL :	Diffusion quasi-élastique de la lumière
FTIR :	Fourier transformed infrared
HI :	Haut indice
KDP :	Dihydrogéo-phosphate de potassium
MET :	Microscopie électronique en transmission
PC :	Polycarbonate
PEO :	Polyoxyde d'éthylène
PIE :	Point isoélectrique
PS :	Polystyrène
PVC :	Polychlorure de vinyle
PVD :	Physical Vapor Deposition
PVdF/HFP :	Polyfluorure de vinylidène-co-hexafluoropropylène
PVP :	Polyvinylpyrrolidone
RMN :	Résonance magnétique nucléaire
SI5 :	Tridécafluoro-1,1,2,2-tétrahydrodécyltriéthoxysilane
SI7 :	Heptadécafluoro-1,1,2,2-tétrahydrooctyltriéthoxysilane
TEOS :	Tétraéthylorthosilicate
TFP :	3,3,3-trifluoropropyltriméthoxysilane
TFL :	Tenue au flux laser
THF :	Tétrahydrofurane

INTRODUCTION GENERALE

En optique et en particulier dans les lasers, de nombreux composants se distinguent par leurs fonctions optiques (anti-réfléchissantes, polarisantes ou réfléchissantes) qui sont liées à des revêtements de surface spécifiques. Dans les installations de laser de puissance (ligne d'intégration laser, laser Mégajoule...), l'optimisation de la résistance au flux laser des matériaux est un enjeu économique capital notamment pour le coût d'exploitation de ces installations.

Ces revêtements sont généralement composés d'un empilement de couches alternées à indices de réfraction différents dont la fonction optique dépend directement du nombre de couches déposées et du rapport des indices de réfraction entre les couches. La réalisation de tels revêtements opérationnels nécessite de maîtriser les propriétés optiques et la tenue au flux laser (TFL) des couches à bas et à haut indice de réfraction. Les études menées depuis plus de vingt ans visant à développer des revêtements pour les applications laser de puissance ont conduit à privilégier le dépôt de ces matériaux optiques par une voie chimique.

C'est dans cette problématique que s'inscrit ce travail qui vise à mettre au point des empilements multicouches réfléchissants fonctionnant dans le proche infrarouge ou l'ultraviolet et résistants au flux laser.

Le dépôt en couche mince de matériaux à bas indice de réfraction est bien connu mais le développement de matériaux à haut indice de réfraction et à seuil d'endommagement laser élevé reste à effectuer. La recherche d'un tel matériau a constitué le principal objectif de ces travaux. En se basant sur des propriétés physiques (largeur de bande interdite, indice de réfraction) et chimique (stabilisation des solutions, nature des solvants), une revue des matériaux à haut indice de réfraction et à haute TFL a mis en avant l'intérêt des matériaux hybrides organiques-inorganiques synthétisés par le procédé sol-gel. Cette technique permet en effet de disperser des nanoparticules d'oxydes métalliques dans un polymère organique et présente de nombreux avantages en terme de coût et de simplicité de mise en œuvre pour l'obtention de films non contraints par rapport aux autres techniques de dépôt classiquement utilisées (dépôt phase vapeur).

Après une brève description du rôle et du fonctionnement des lasers de puissance, nous nous attachons, dans le premier chapitre, à décrire précisément les mécanismes conduisant à l'endommagement laser de composants et de revêtements optiques. Nous passons ensuite en revue plusieurs familles de matériaux, comparons leurs propriétés optiques et sélectionnons

ceux présentant une bonne résistance au flux laser. Nous mettons en évidence l'intérêt des matériaux hybrides organiques-inorganiques pour ce type d'application et décrivons leurs principales voies de synthèse dans le chapitre 2.

Le chapitre 3 est consacré à l'étude des composantes organiques et inorganiques de ces matériaux hybrides. Nous étudions, les conditions de synthèse, la morphologie des nanoparticules, les propriétés physico-chimiques des suspensions colloïdales, les propriétés optiques et la tenue au flux laser des couches minces de matériaux inorganiques. De la même manière, les étapes concernant la dispersion dans des solvants organiques apolaires, les propriétés optiques et la tenue au flux laser des couches minces de matériaux organiques sont détaillées.

Afin d'améliorer l'affinité entre les deux phases précédemment citées, une étape de fonctionnalisation de la surface des nanoparticules est fréquemment nécessaire. Le chapitre 4 décrit cette étape, conduisant à la réalisation de films minces transparents à partir de suspensions colloïdales, stables dans le temps, en milieu organique. Les caractérisations physico-chimiques liées à cette modification de surface sont également discutées.

Enfin, le chapitre 5 rapporte les propriétés optiques des couches minces hybrides ou nanocomposites obtenues. Nous montrons qu'il est possible de moduler l'indice de réfraction de telles couches minces réalisées par voie liquide grâce à l'ajout adapté d'agent de greffage. Cette « fonctionnalisation adaptée » permet d'obtenir des couches minces transparentes, à haut indice de réfraction, pouvant entrer dans la composition de revêtements laser réfléchissants.

En conclusion, les principales caractéristiques optiques et de tenue au flux laser des films minces nanocomposites élaborés par voie sol-gel sont reportées. Plusieurs perspectives à ce travail sont proposées.

CHAPITRE 1 :

Endommagement des revêtements optiques dans les lasers de puissance

1. Introduction.....	4
2. La fusion thermonucléaire et les lasers de puissance.....	4
2.1. Généralités sur la fusion thermonucléaire	5
2.2. Le cas du Laser Mégajoule (LMJ).....	7
2.2.1. Description	7
2.2.2. Composants optiques et revêtements mis en jeu.....	8
2.2.2.1. Les composants optiques.....	8
2.2.2.2. Les revêtements.....	9
2.3. L'endommagement laser.....	10
2.3.1. Origines.....	10
2.3.1.1. Origine intrinsèque	10
2.3.1.2. Origine extrinsèque	12
2.3.2. Mécanismes	14
2.3.2.1. Approche micro- et macroscopique.....	14
2.3.2.2. Approche statistique.....	15
2.3.3. Mise en évidence expérimentale de l'endommagement	16
2.3.3.1. Les procédures de test.....	17
2.3.3.2. Installation d'essai des dommages laser.....	18
2.3.3.3. Détection de l'endommagement.....	19
3. Propriétés optiques et tenue au flux laser des revêtements	21
3.1. Généralités	21
3.1.1. Généralités sur les empilements multicouches	21
3.1.2. Morphologie des couches minces	23
3.1.2.1. Couche à bas indice de réfraction.....	23
3.1.2.2. Couche à haut indice de réfraction.....	25
3.2. Propriétés des couches minces et des empilements multicouches.....	26
3.2.1. Indice de réfraction et TFL des couches minces.....	26
3.2.1.1. Matériaux à bas indice de réfraction	26
3.2.1.2. Matériaux à haut indice de réfraction	28
3.2.1.3. Matériaux hybrides à haut indice de réfraction.....	30
3.2.2. Empilements multicouches	31
3.3. Choix des méthodes de dépôt	32
3.3.1. Dépôt de couches minces.....	32
3.3.2. Dépôt de multicouches réfléchissants.....	34
4. Conclusion.....	34
5. Références bibliographiques.....	35

1. Introduction

La Direction des Applications Militaires (DAM) du Commissariat à l'Énergie Atomique (CEA) conçoit, fabrique et assure la maintenance des têtes nucléaires qu'elle met à la disposition des armées. Elle doit, depuis 1995 et la signature du Traité d'Interdiction des Essais Nucléaires (TICE), garantir la fiabilité et la sécurité de ces armes, sans recours aux essais nucléaires. Grâce aux recherches initiées avec le laser Phébus dans les années 1980 à Limeil-Valenton et l'actuelle construction du Laser Mégajoule (LMJ) à Bordeaux, le programme Simulation du CEA permet la validation expérimentale des modèles et des codes de calcul nécessaires à la simulation numérique des phénomènes physiques mis en jeu lors de la réaction de fusion thermonucléaire.

Dans ce chapitre seront tout d'abord présentées quelques généralités sur la fusion thermonucléaire et sur le rôle et le mode de fonctionnement des lasers de puissance. Nous décrirons les différents projets actuellement à l'étude et développerons plus particulièrement l'exemple français du Laser Mégajoule (LMJ). Notre analyse portera ensuite sur les interactions entre le faisceau laser et la matière afin de comprendre les conditions menant à l'endommagement, d'une part des composants optiques et d'autre part des revêtements déposés à leur surface. Enfin, nous évoquerons les méthodes qui nous ont permis de réaliser une sélection de matériaux à seuil d'endommagement laser élevé et aux propriétés optiques nécessaires pour la réalisation de couches minces à haut indice de réfraction et à haute tenue au flux laser (TFL).

2. La fusion thermonucléaire et les lasers de puissance

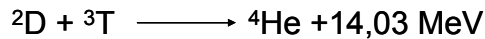
Afin de mieux appréhender la problématique dans laquelle s'insère cette étude, nous devons succinctement évoquer quelques généralités sur la fusion thermonucléaire ainsi que sur le fonctionnement d'un laser de puissance.

Nous poursuivrons en identifiant les divers composants et revêtements optiques présents dans les chaînes laser du LMJ. Nous analyserons enfin les interactions laser / matière dues au passage du faisceau dans ces objets, pouvant dans certaines conditions, mener à leur endommagement.

2.1. Généralités sur la fusion thermonucléaire

La réaction de fusion thermonucléaire [1], consistant en la fusion de deux noyaux légers, en général du deutérium et du tritium, décrite par l'équation 1, est fortement exothermique et dégage une énergie supérieure à la dizaine de mégaélectronvolts (MeV). Cependant, pour amener des noyaux aux distances où s'opèrent les forces nucléaires, il faut vaincre des interactions électrostatiques intenses, de plusieurs centaines de kiloélectronvolts (keV).

L'agitation thermique d'un mélange de combustibles porté à haute température permet de disposer d'un milieu suffisamment riche en énergie cinétique pour réaliser ces réactions de fusion. A ces températures, supérieures à 100 millions de degrés Kelvin, le mélange se trouve à l'état de plasma complètement ionisé.



Équation 1 : Réaction de fusion entre un noyau de deutérium et de tritium

Le critère de Lawson (équation 2) met en évidence deux voies pour initier une telle réaction de fusion. Ce critère revient à exiger que le produit de la densité de plasma par le temps de confinement de l'énergie et la température du plasma soit supérieur à $10^{20} \text{ m}^{-3} \cdot \text{keV} \cdot \text{s}$.

$$n \times \tau \times T > 10^{20} \quad \text{avec} \quad \begin{array}{l} n \text{ la densité de plasma,} \\ \tau, \text{ le temps de confinement,} \\ T, \text{ la température.} \end{array}$$

Équation 2 : Critère de Lawson

La première voie est quasi stationnaire et utilise des faibles densités de plasma ($n < 10^{20} \text{ m}^{-3}$) mais avec des durées de confinements longs. Le plasma est entretenu dans une structure magnétique fermée de grand volume. C'est le confinement magnétique.

L'étude des réactions de fusion nucléaire par confinement magnétique est principalement réalisée au Royaume-Uni (JET : Joint European Torus), au Japon (JT-60), en Corée du Sud (KSTAR : Korean Superconducting Tokamak Advanced Research), aux Etats-Unis (DIII-D) et en France (Tore-Supra). Nous devons également évoquer la construction d'un outil commun, sur le site de Cadarache, en France, le projet international ITER (International Thermonuclear Experimental Reactor) dont le but est d'étudier la stabilité de la réaction de fusion par

confinement magnétique, dans un réacteur expérimental avant d'envisager, à plus long terme, la construction d'un prototype visant à produire de l'électricité.

La seconde voie est discontinu et brève : la fusion est réalisée dans un petit volume de plasma atteignant des densités très élevées ($d > 10^{31} \text{ m}^{-3}$), pendant une durée très courte, avant la détente qui engendre un vif refroidissement et l'arrêt des réactions. C'est la fusion par confinement inertiel qui utilise notamment des lasers de forte énergie.

La maîtrise des réactions de fusion par confinement inertiel est envisagée avec le projet européen HIPER (High Power Laser Energy Research). Nous pouvons citer d'autres projets nationaux, en cours de construction ou déjà en fonctionnement, permettant de reproduire, à l'échelle du laboratoire, les conditions nécessaires à l'étude des interactions photon / matière. Par exemple, les projets américain, le National Ignition Facility (NIF) et français, le Laser Mégajoule (LMJ) sont largement décrit dans la littérature [2, 3]. Nous pouvons également citer d'autres lasers de puissance, comme celui de la Russie, ISKRA-6 et son prototype le LUCH [4, 5], celui du Japon, le KONGOH et le GEKKO XII [6] celui de la Chine avec le Shenguang III et son prototype le TIL [7-9]. Enfin, nous pouvons également souligner l'importance des travaux du Max Planck Institute for Quantum Optics et du LULI (Laboratoire pour l'Utilisation des Lasers Intenses) à Palaiseau, dans cette problématique. Les principaux grands projets précédemment énumérés présentent des caractéristiques dont les principales sont regroupées dans le tableau 1. Pour ces instruments, seuls quelques paramètres diffèrent (énergie, durée de l'impulsion lumineuse, nombre de faisceaux). Dans la suite de la description de leur fonctionnement nous nous intéresserons à l'exemple français, le LMJ.

Pays	Nom du laser	Energie (kJ)	Durée d'impulsion (ns)	Nombre de faisceau	Référence
Etats-Unis	NOVA	50	1	10	[6]
	NIF	1800	3	192	[3, 6]
France	LIL	60	3	8	[10]
	LMJ	1800	3	240	[11]
Russie	LUCH	10	3	4	[5]
	ISKRA-6	300	3	128	[4]
Japon	GEKKO XII	15	1	12	[6]
	KONGOH	300	1	92	[6]
Chine	TIL	3	1	8	[8]
	Shenguang III	60	1	60	[7]

Tableau 1 : Caractéristiques techniques des principaux lasers de puissance

2.2. Le cas du Laser Mégajoule (LMJ)

2.2.1. Description

Les grands lasers de puissance sont tous basés sur le même mode de fonctionnement. Seuls quelques paramètres, comme la taille ou la forme du faisceau laser, leur nombre ou encore la nature de la source laser diffèrent.

Dans le cas du LMJ, une impulsion lumineuse, faiblement énergétique (de l'ordre du nanojoule), de longueur d'onde fixée à $\lambda=1053$ nm et d'une durée d'impulsion de $\tau=3$ ns est préamplifiée avant d'être injectée dans la chaîne laser représentée sur la figure 1.

Elle subit, dans la section amplificatrice (Ampl. 1, Ampl. 2), quatre passages (deux aller-retour) permettant d'atteindre une énergie d'une vingtaine de kiloJoules. Après amplification, le faisceau est guidé par une succession de miroirs de transport (M2, M3, ...) jusqu'au système de conversion de fréquence (CF). La longueur d'onde est alors convertie de l'infrarouge ($\lambda=1053$ nm) à l'ultraviolet ($\lambda=351$ nm) et le faisceau laser est focalisé sur la cible au travers d'un réseau.

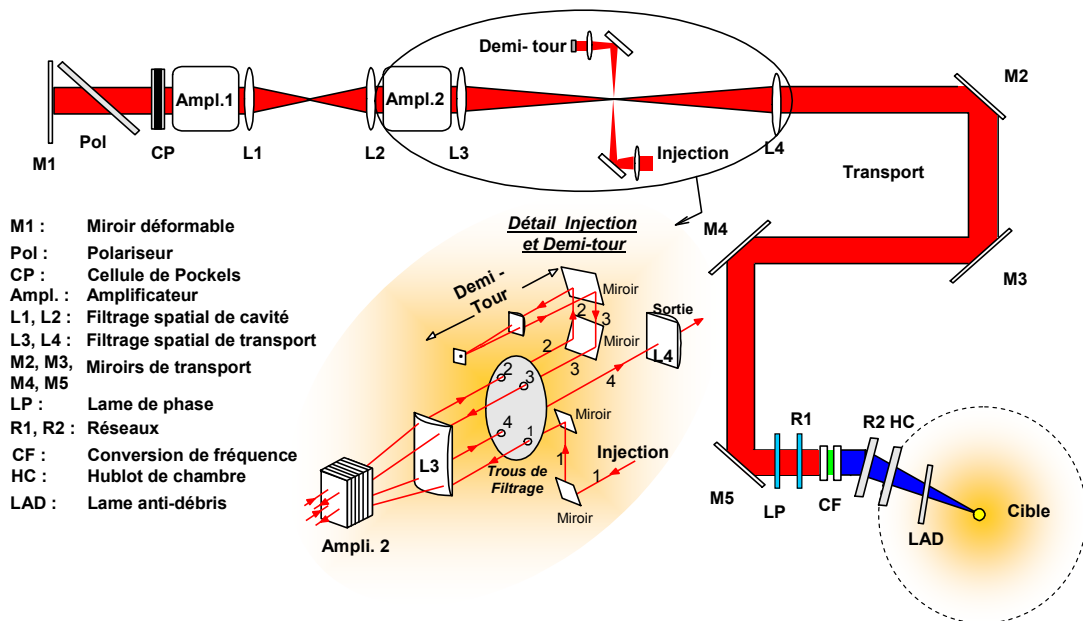


Figure 1 : Schéma d'une chaîne laser du Laser Mégajoule

Les faisceaux lasers sont regroupés par fagot de huit appelés chaînes laser. Trente de ces chaînes, dont l'énergie cumulée est supérieure au million de Joule, convergent vers la chambre d'expérience où se trouve une cible millimétrique remplie d'un mélange confiné de deutérium et de tritium (figure 2). Les conditions de pression et de température sont telles qu'elles initient la réaction de fusion thermonucléaire [1].

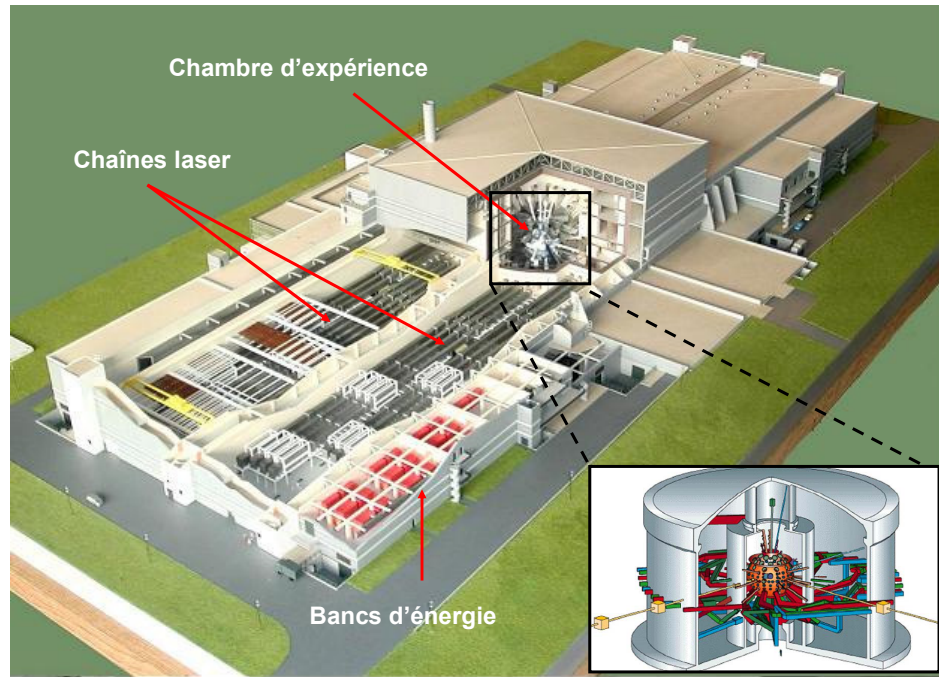


Figure 2 : Implantation des chaînes laser de part et d'autre de la chambre d'expérience

2.2.2. Composants optiques et revêtements mis en jeu

2.2.2.1. Les composants optiques

Au cours de son trajet dans la section amplificatrice et lors de la conversion de fréquence, chaque faisceau laser traverse des lentilles, des verres amplificateurs, des cellules de Pockels, des polariseurs, des hublots et est réfléchi par des miroirs [12].

- Les lentilles convergentes, L1-4, permettent le filtrage spatial de l'onde lumineuse. Ces optiques sont à base de silice fondue (synthétique).
- Les amplificateurs sont composés de plaques amplificatrices en verre phosphate dopées à quelques pourcents en néodyme (Nd). L'excitation des ions Nd^{3+} est réalisée à partir de l'apport d'énergie délivrée par les lampes flashes. Les plaques amplificatrices sont protégées d'une éventuelle explosion des lampes flashes par la présence de lames pare-éclats en verre.

- Les cellules de Pockels associées au polariseur forment un système de porte optique permettant le passage du rayonnement laser pendant la phase d'amplification. Dans la cellule de Pockels, un cristal biréfringent à base de dihydrogénéo-phosphate de potassium, le KDP, est le siège d'un effet électro-optique, l'effet Pockels, et joue le rôle d'interrupteur optique après l'amplification pour protéger le miroir de cavité M1 des réflexions parasites.
- Le miroir adaptatif M1 est composé d'une plaque de verre borosilicate collée sur des actionneurs mécaniques. Ce système permet à l'optique d'être déformée et ainsi de réaliser une correction de surface d'onde, c'est-à-dire de corriger les éventuelles dérives géométriques du faisceau laser. Les autres miroirs, M2-5, sont constitués d'un matériau similaire mais ne sont pas déformables. L'effet miroir de ces composants est assuré par un revêtement réfléchissant, dont la nature sera explicitée dans les paragraphes suivants.
- Après le transport de l'impulsion lumineuse à la longueur d'onde de $\lambda=1053$ nm, celle-ci est convertie dans l'ultraviolet en fin de chaîne, à la longueur d'onde de $\lambda=351$ nm. Cette conversion permet d'obtenir un faisceau plus énergétique pour l'interaction avec la cible. La longueur d'onde est convertie de $\lambda=1053$ nm à $\lambda=351$ nm en deux étapes par l'intermédiaire de cristaux doubleur et tripleur de fréquence. Le premier est à base de KDP et le second à base d'une version deutérée du KDP, le DKDP.

Ces optiques, au nombre de 16 000, sont recouvertes de différents revêtements de surface permettant de leur donner des fonctions optiques spécifiques.

2.2.2.2. Les revêtements

L'utilisation de couches minces sur les différentes optiques permet d'apporter principalement deux types de propriétés.

D'une part, lorsque le faisceau laser traverse un milieu transparent, il perd entre 3 et 4% de transmission par dioptre du fait du changement d'indice de réfraction à l'interface entre l'air ou le vide et l'optique. Les optiques traversées par le faisceau sont alors revêtues d'un traitement antireflet pour limiter ces pertes optiques par réflexion aux interfaces. Ce traitement est appliqué sur plus de 90% des optiques du LMJ et est à base de silice colloïdale, élaborée par le procédé sol-gel [13]. Ce revêtement est constitué d'une monocouche, d'épaisseur submicronique,

optimisée pour éliminer la réflexion spéculaire du rayonnement incident par effet d'interférence et ramener les pertes par réflexion à moins de 0,25% par face.

D'autre part, un revêtement spécifique est ajouté sur certaines optiques pour les rendre réfléchissantes et permettre l'orientation du faisceau. Compte tenu de l'absorption des métaux et leur très faible tenue au flux laser, l'utilisation d'optiques réfléchissantes à base de couches métalliques est à exclure. L'effet réfléchissant est alors obtenu à l'aide d'un empilement de couches à indices de réfraction variables [14, 15] dont les performances optiques dépendent, entre autres, du rapport des indices de réfraction et du nombre de couches déposées. Ces revêtements, à structure complexe, nécessitent une optimisation notamment en terme de contraste d'indice de réfraction, dont l'ajustement permet de limiter le nombre de paires de couches déposées.

Les matériaux transparents de l'ultraviolet ($\lambda=351\text{nm}$) au proche infrarouge ($\lambda=1053\text{nm}$), utilisés sous forme de couches minces, présentent des défauts qui peuvent générer, lors du passage du rayonnement laser intense, des contraintes et des absorptions. Il est alors important de réaliser des revêtements optiques ayant une tenue au flux laser élevée afin de limiter l'endommagement et la maintenance des 16 000 optiques présentes dans les chaînes laser.

2.3. L'endommagement laser

Dans cette partie, nous nous intéressons aux origines de l'endommagement laser afin de comprendre les mécanismes mis en jeu au cours de ce processus. Nous verrons enfin les moyens à notre disposition pour évaluer de façon quantitative le seuil d'endommagement laser des matériaux.

2.3.1. Origines

2.3.1.1. Origine intrinsèque

Chaque matériau possède un comportement propre sous irradiation laser qui peut être évalué à partir de paramètres simples comme par exemple [16, 17] :

- La chaleur spécifique, C_p ($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$),
- La température de fusion, T_m (K),
- Le coefficient d'absorption, α (cm^{-1}).

A partir de ces paramètres, le seuil d'endommagement E_D , correspondant à la valeur minimale d'énergie à partir de laquelle le matériau s'endommage irréversiblement, est défini selon l'équation 3 [16].

$$E_D = \frac{C_p dT}{\alpha} \quad \text{où } dT = T_m - T_a \quad \text{avec :} \quad \begin{array}{ll} T_m & = \text{Température de fusion,} \\ T_a & = \text{Température ambiante.} \end{array}$$

Équation 3 : Exemple d'expression du seuil d'endommagement laser [16]

Cette équation met en évidence que le coefficient d'absorption d'un matériau est un paramètre prépondérant permettant d'évaluer rapidement son comportement sous flux laser.

Par extension, nous pouvons trouver dans la littérature [18] des études permettant de relier le coefficient d'extinction, k , ou le seuil d'absorption dans l'ultraviolet, au seuil d'endommagement laser (figure 3 a et b). Cette dernière valeur peut aussi être reliée à l'énergie de gap, qui traduit l'énergie nécessaire au passage d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction.

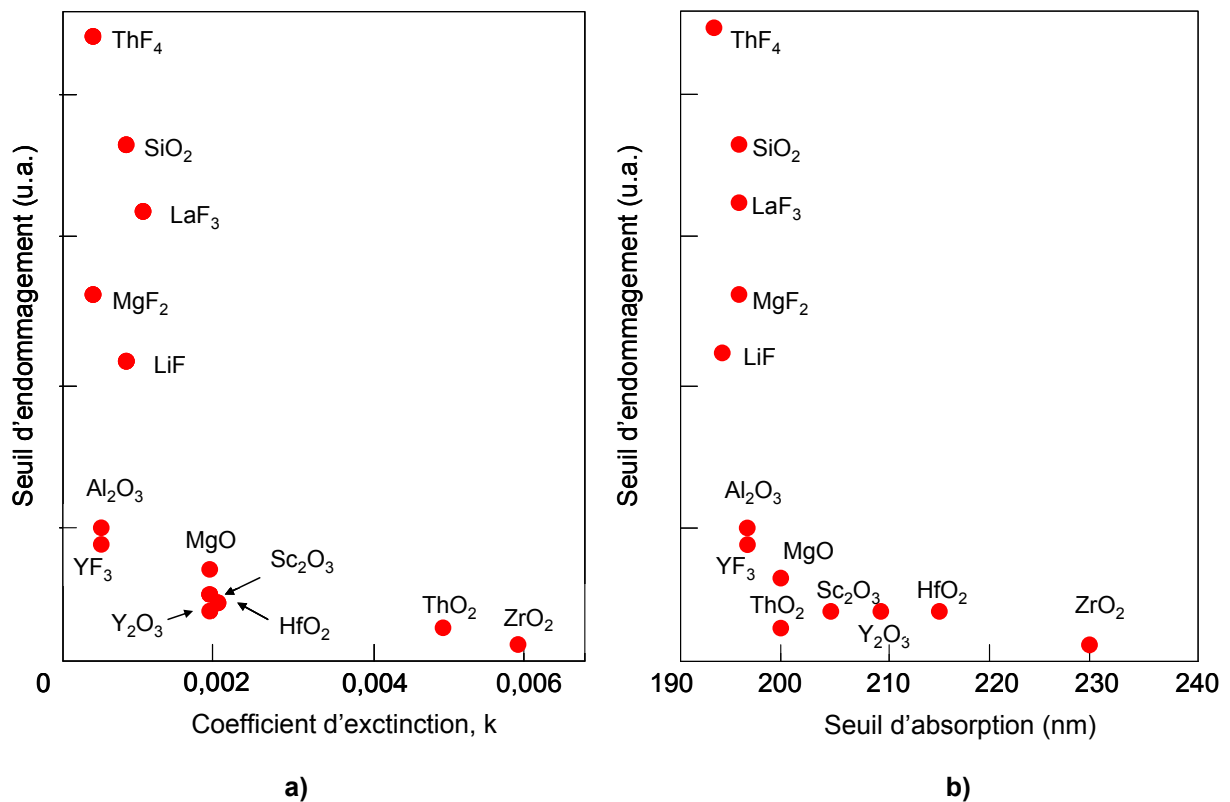


Figure 3 : Corrélation de la valeur du seuil d'endommagement avec le coefficient d'extinction a) et le seuil d'absorption b)

$\lambda=248$ nm, durée d'impulsion $\tau=20$ ns [18]

Ces phénomènes d'absorption d'origine intrinsèque peuvent induire l'endommagement par divers mécanismes [16].

Par exemple, dans un matériau dépourvu d'inhomogénéité, à partir d'une certaine valeur du champ électrique, propre au matériau, un claquage diélectrique peut avoir lieu. Une irradiation laser peut engendrer ce phénomène si le seuil du champ incident dépasse le seuil de claquage.

De même, dans le cas de solides transparents, le chauffage d'un électron libre par un champ électrique intense, peut le faire passer de la bande de valence à la bande de conduction. L'augmentation d'énergie atteint un niveau permettant d'ioniser un second électron en cédant une partie de son énergie. Ce processus d'ionisation suit une loi exponentielle, dite d'ionisation en cascade, conduisant au claquage.

Enfin, le passage de la bande valence à la bande de conduction peut conduire à l'absorption de plusieurs photons simultanément, c'est l'absorption multi-photonique. L'échauffement des électrons, dû à l'action collective des photons, peut alors entraîner l'endommagement du matériau.

2.3.1.2. Origine extrinsèque

Différents paramètres inhérents au fonctionnement du laser influencent la valeur du seuil d'endommagement. Par exemple, la diminution de la durée d'impulsion d'un tir laser engendre l'augmentation de sa densité de puissance.

Ainsi, il a pu être montré [17] que le seuil d'endommagement E_D est proportionnel à la racine carrée de la durée d'impulsion τ . Cette loi, dite de puissance, est donnée par l'équation 4.

$$E_D = A \times \tau^{1/2} \quad \text{où } A \text{ est une constante}$$

Équation 4 : Corrélation entre le seuil d'endommagement et la durée d'impulsion du faisceau laser [17]

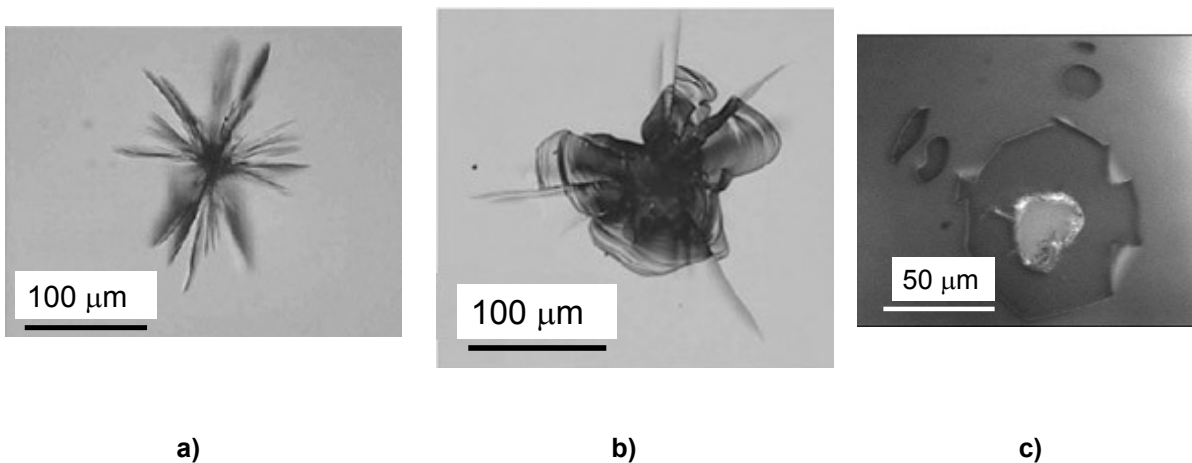
Cette loi temporelle est valable à des durées d'impulsion supérieures à 10 ps. A des durées d'impulsion plus courtes, les mécanismes d'origines intrinsèques interviennent et ce modèle ne peut plus être appliqué.

La présence de défauts ou d'impuretés de surface ou de volume peut aussi générer l'endommagement laser [19, 20]. Elle peut être due à la présence de :

- Contamination particulaire,
- Rayures lors du polissage ou de la manutention,
- Inhomogénéités en volume,
- Contraintes en volume ou dans un dépôt.

Dans le cas des couches minces, les endommagements diffèrent de ceux observés pour les matériaux massifs. Les différents types d'endommagement couramment observés dans les couches minces sont : les écaillages, les cratères, les nodules ou les brûlures liées à des imperfections de surface ou de volume.

A partir de ces défauts vont s'amorcer des modifications structurales pouvant entraîner des dislocations locales du réseau du matériau ou des dégradations du revêtement, pouvant conduire à l'endommagement (figure 4).



**Figure 4 : Exemples d'endommagement
a) et b) en volume et en surface dans la silice c) délamination d'un dépôt antireflet [21]**

Selon la fluence (énergie par unité de surface) du rayonnement laser, différents types de défauts extrinsèques ou intrinsèques peuvent être identifiés (figure 5).

Dès que la fluence devient importante, les défauts générés sont alors très nombreux. Il peut s'agir de nodules, de phénomène d'écaillage ou de délamination.

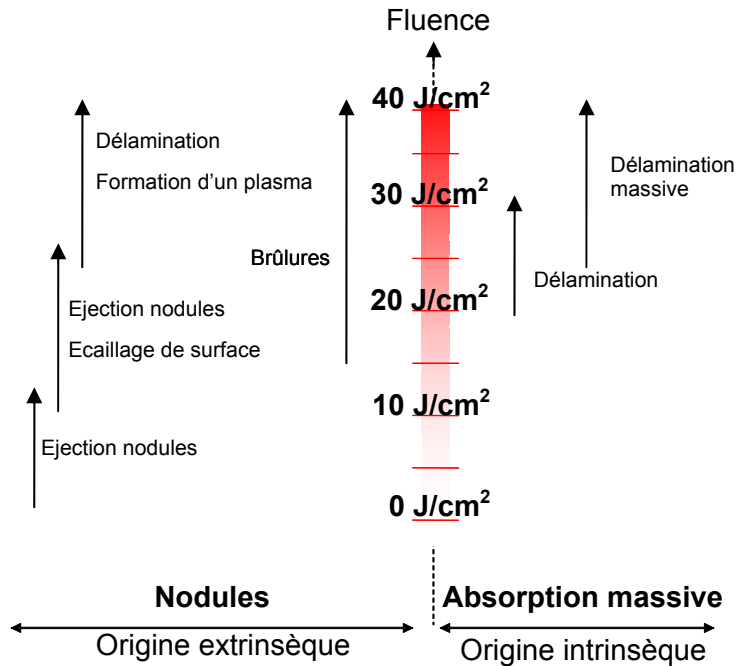


Figure 5 : Ensemble des observations sur la morphologie des endommagements laser de miroirs à 1,06 µm [22]

Pour les concepteurs de matériaux destinés aux applications laser de puissance deux points critiques sont à prendre en compte pour limiter l'endommagement : d'une part de bonnes propriétés intrinsèques, comme par exemple un seuil d'absorption optimisé et d'autre part l'absence de défauts surfaciques ou volumiques. Ces critères sont indispensables à la préparation de revêtements à haute tenue au flux laser.

2.3.2. Mécanismes

2.3.2.1. Approche micro- et macroscopique

Les mécanismes de l'endommagement laser [16] peuvent être décrits comme la succession de différentes phases. Une phase d'amorçage permet l'absorption localisée de l'énergie du faisceau laser par des défauts spécifiques, comme des amas de défauts ponctuels ou des dégradations de surfaces, par exemple des rayures. Cette absorption locale est suivie par une phase de propagation. L'absorption du rayonnement s'étend au matériau par élévation de la température ou l'introduction de porteurs de charges dans les bandes de valence et de conduction.

Lors du passage du rayonnement laser, un grand nombre de porteurs de charges libres, des trous dans la bande de valence et des électrons dans la bande de conduction, sont créés. A leur tour, ils vont permettre l'absorption de nouveaux photons laser, transférer leur énergie aux phonons (vibrations du réseau) et engendrer une augmentation locale de la température. Après la fin de l'impulsion laser, la grande majorité des paires électrons-trous se recombine.

Toutefois, un certain nombre d'entre elles va se stabiliser sous la forme d'excitons auto-piégés (paires électrons-trous liés) qui vont eux-mêmes se désexciter de façon non radiative par interaction avec le réseau atomique. La phase de propagation entraîne un échauffement local du matériau menant à une modification irréversible du réseau atomique. Par exemple, dans le cas de la silice et plus généralement pour les verres, après relaxation, l'angle de certaines liaisons O-Si-O est modifié. Cette variation angulaire crée des contraintes mécaniques pouvant conduire à la dégradation locale du matériau, par fissuration et rupture.

2.3.2.2. Approche statistique

La démarche statistique permet de déterminer mathématiquement la probabilité d'endommagement d'un site soumis au rayonnement laser. Si N est le nombre de sites illuminés à une fluence F et n le nombre de sites endommagés, la probabilité d'endommagement P(F) est donnée par : $P(F) = n/N$.

Dans le cas, simplifié, où tous les défauts ont tous le même seuil d'endommagement I_T , à partir d'un faisceau dont le pic de fluence est I_0 , on parle d'un ensemble de dommages dégénérés [23].

Pour un endommagement en surface (équation 5) [24] :

$$P = \begin{cases} 0 & \text{pour } \beta < 1 \\ 1 - e^{-\frac{\pi W_0^2}{2} N_A \ln \beta} & \text{pour } \beta \geq 1 \end{cases}$$

ou

$$P = \begin{cases} 0 & \text{pour } \beta < 1 \\ 1 - e^{-A \times f(\beta)} & \text{pour } \beta \geq 1 \end{cases}$$

où - A est une constante regroupant la surface de la tâche laser, W_0 et la quantité de défauts par unité de surface, N_A ,

- $\beta = I_0/I_T$.

Équation 5 : Probabilité d'endommagement en surface pour un système dégénéré

Pour un endommagement dans le volume (équation 6) :

$$P = \begin{cases} 0 & \text{pour } \beta < 1 \\ 1 - e^{-\frac{4}{3}\pi^2 \frac{W_0^4}{\lambda} N_V \left[(\beta-1)^{1/2} - \tan^{-1}(\beta-1)^{1/2} + \frac{1}{6} (\beta-1)^{3/2} \right]} & \text{pour } \beta \geq 1 \end{cases}$$

ou

$$P = \begin{cases} 0 & \text{pour } \beta < 1 \\ 1 - e^{B \times f(\beta)} & \text{pour } \beta \geq 1 \end{cases}$$

où - B une constante regroupant la surface de la tâche laser, W_0 , la quantité de défauts par unité de volume, N_V et la longueur d'onde, λ ,
 - $\beta = I_0/I_T$.

Équation 6 : Probabilité d'endommagement en volume pour un système dégénéré

La probabilité d'endommagement décrite par les relations mathématiques précédentes permet d'aider à la compréhension des mécanismes physico-chimiques de l'endommagement. Toutefois, cette modélisation mathématique est basée sur des hypothèses simples, prenant en compte une répartition homogène des défauts dans le matériau pour un système dégénéré et doit être complétée par des tests permettant de quantifier expérimentalement la tenue au flux laser d'un matériau.

2.3.3. Mise en évidence expérimentale de l'endommagement

La mesure de la tenue au flux laser consiste à irradier un composant optique à différentes densités d'énergie, ou fluences, exprimées, en J/cm^2 . Elle est décrite par les normes NF EN ISO 11254-1, 11254-2 et 11254-3.

La détermination du seuil d'endommagement laser est réalisée à des longueurs d'onde et des durées d'impulsions représentatives des conditions expérimentales correspondant aux besoins de l'utilisateur. Elle est dépendante de nombreux autres paramètres expérimentaux (taille du faisceau, fréquence de répétition d'irradiation, procédure de test, ...) mais aussi des conditions d'observations de l'apparition des dommages (visuelle, microscope, mesure de diffusion avec un laser sonde...). C'est pourquoi, la comparaison de valeurs de tenue au flux laser doit être faite en connaissance de cause.

2.3.3.1. Les procédures de test

Procédure 1-on-1 (figure 6 a)

Pour une énergie, N sites sont testés successivement et chaque site n'est irradié qu'une seule fois. La probabilité d'endommagement est alors donnée par le rapport n/N où n est le nombre de sites endommagés. Cette procédure décrite dans la norme ISO 11254-1, est la plus simple à utiliser, mais un grand nombre de sites doivent être testés pour avoir une statistique suffisante, ce qui nécessite une zone de test importante sur l'échantillon.

Procédure S-on-1 (figure 6 b)

Cette procédure décrite par la norme ISO 11254-2 correspond, pour une fluence donnée, à S ($S > 1$) irradiations d'énergie constante sur N sites.

La détermination de la probabilité d'endommagement est équivalente à celle décrite dans la procédure 1-on-1. Cette procédure permet de mettre en évidence le comportement des optiques soumis à des tirs cumulés et prend donc en compte les phénomènes de fragilisation ou de conditionnement.

Procédure R-on-1 (figure 6 c)

Comme pour la procédure S-on-1, cette procédure consiste à illuminer N sites successifs avec R irradiations d'intensité croissante. Cette procédure permet d'obtenir un seuil d'endommagement supérieur à celui de la procédure 1-on-1.

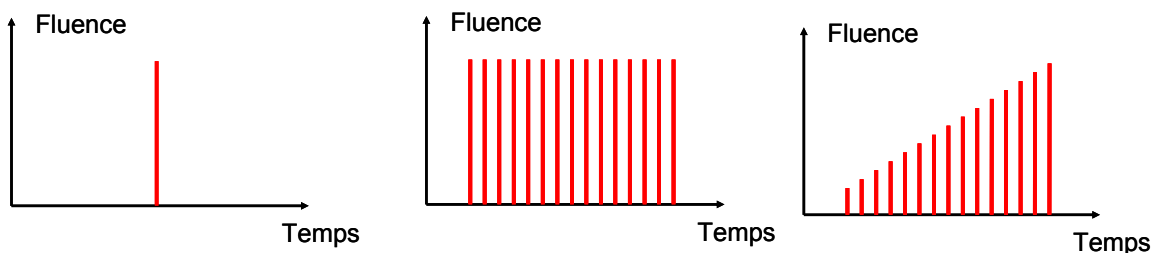


Figure 6 : Procédure a) 1-on-1 b) S-on-1 c) R-on-1

Cet effet d'augmentation du seuil lors d'une irradiation à fluence croissante, appelé conditionnement laser, est dépendant de nombreux paramètres comme le nombre et la fréquence des tirs ou l'écart entre les énergies de chaque tir [25]. L'influence du conditionnement laser a été testée sur divers matériaux comme des oxydes métalliques tels que

SiO₂, ZrO₂, HfO₂ [26, 27], des fluorures métalliques comme par exemple LaF₃, MgF₂, NdF₃ [28] ou des polymères organiques comme le Téflon® AF [29], sous forme de couches minces ou d'empilements multicouches.

Procédure Raster Scan

Cette procédure permet de tester toute la surface d'un échantillon à l'aide d'un balayage par déplacement successif du faisceau après chaque tir (figure 7). Le recouvrement partiel des faisceaux permet d'être le plus représentatif possible vis-à-vis d'une irradiation avec des faisceaux de grandes dimensions.

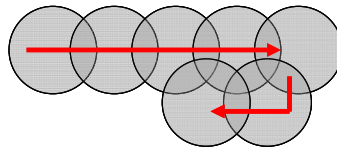


Figure 7 : Procédure Raster scan

Ces différentes techniques de test permettent de mettre en évidence des comportements spécifiques des matériaux soumis au flux laser. Le choix de la méthode engendre évidemment des différences de valeurs de seuil d'endommagement.

Dans le cadre de notre étude, le choix de la procédure de la mesure de TFL s'est porté sur les modes S-on-1 et R-on-1, pour à la fois permettre de déterminer le comportement intrinsèque des matériaux mais également pour évaluer l'effet du conditionnement laser.

2.3.3.2. Installation d'essai des dommages laser

Selon la norme NF EN ISO 11254, un banc de mesure la TFL peut être représenté comme sur la figure 8.

Nous trouvons dans cette installation de test de TFL normalisée, d'une part les éléments relatifs au laser (la source, l'atténuateur et une lame d'onde), le système de focalisation et le diagnostic des paramètres du faisceau. D'autre part, dans le compartiment de l'échantillon se situe un élément important, le mode détection de l'endommagement.

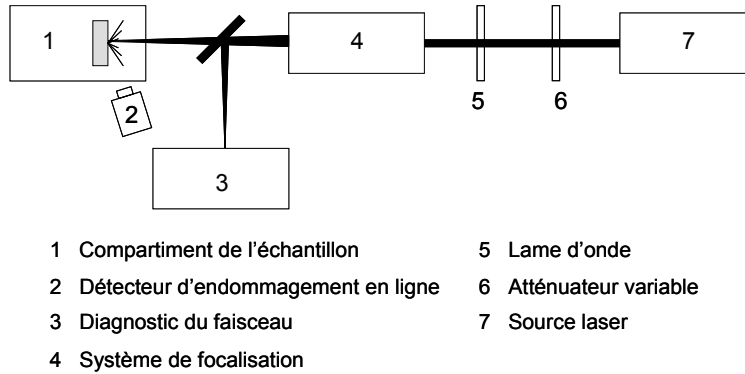


Figure 8 : Schéma de principe d'une installation d'essai des dommages laser

2.3.3.3. Détection de l'endommagement

La mesure de la tenue au flux laser, est largement dépendante de la façon dont est diagnostiqué l'endommagement. Elle peut être réalisée par :

- Observation par microscopie optique [30],
- Détection d'un signal acoustique [31],
- Mesure de la variation de transmission à travers l'échantillon [32],
- Mesure des variations de diffusion d'un laser auxiliaire [33].

Cette dernière méthode est couramment employée du fait de sa simplicité de mise en œuvre. Elle est cependant pénalisante et les valeurs de seuils d'endommagement sont relativement basses du fait d'une forte sensibilité de détection. Lors d'un tir laser la diffusion d'un faisceau auxiliaire, par exemple d'un laser He :Ne, à sa surface est modifiée s'il y a endommagement du matériau. La soustraction d'une image prise avant et après le tir laser permet de révéler l'endommagement. La présence d'une tache de diffusion après le tir (figure 9), indique la présence d'un site endommagé ou précurseur d'un endommagement.

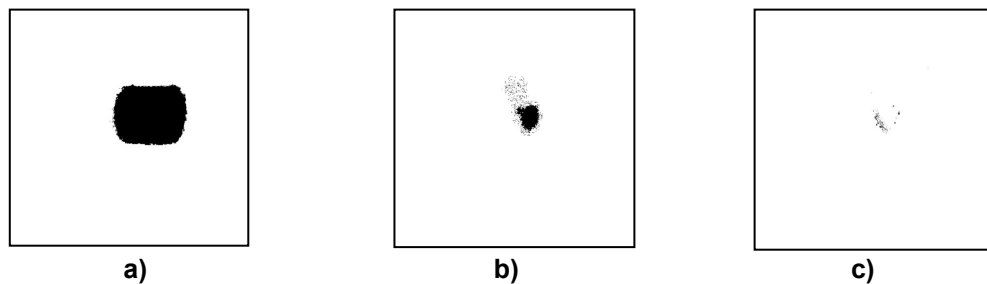


Figure 9 : a) Faisceau, b) Diffusion du laser auxiliaire, c) Défauts révélés après traitement d'image

L'ensemble des mesures réalisées à des fluences différentes permet alors de tracer la courbe de probabilité d'endommagement (figure 10).

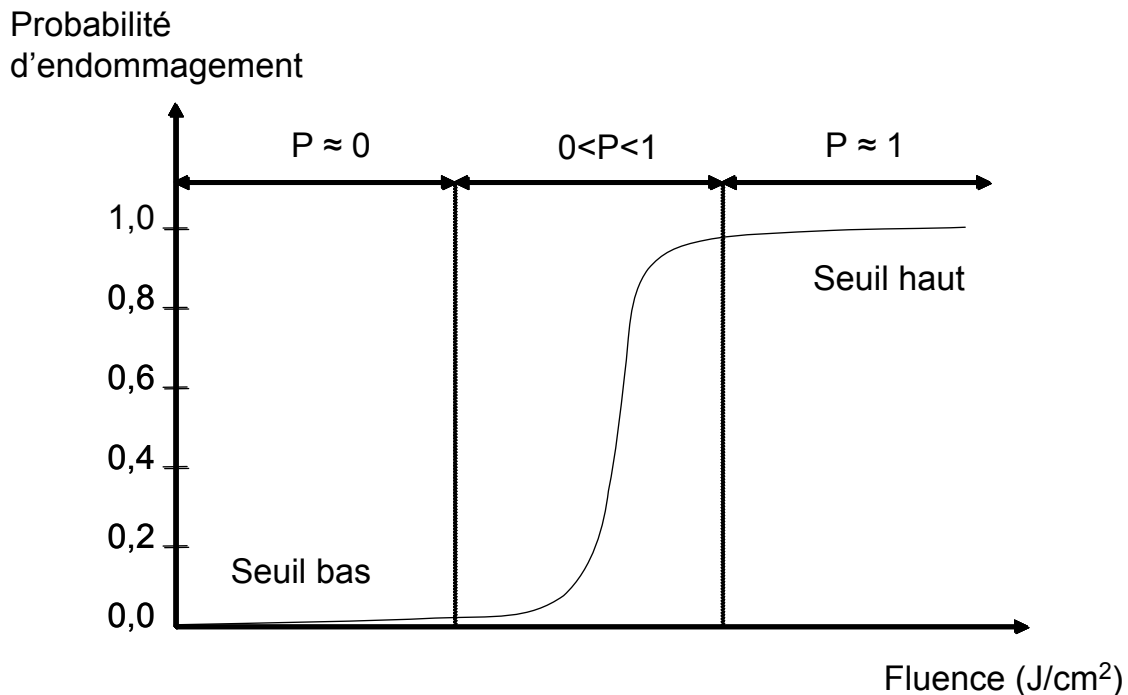


Figure 10 : Courbe schématique de tenue au flux laser

Sur cette courbe apparaissent trois zones distinctes :

- Un seuil bas en dessous duquel la probabilité d'endommager le matériau est quasiment nulle.
- Un seuil haut correspondant à la fluence au-dessus de laquelle l'endommagement est certain.
- Une probabilité intermédiaire décrite mathématiquement par les équations de la partie 2.2.2.2 de ce chapitre.

La valeur de la tenue au flux laser d'un matériau est définie comme celle pour laquelle la probabilité d'endommagement est nulle ($P \approx 0$).

Les mécanismes conduisant à l'endommagement laser sont, nous l'avons vu, nombreux et complexes. Même si la détermination du seuil d'endommagement laser d'un matériau ne peut se résumer à un phénomène d'absorption, il permet de mettre en évidence de façon expérimentale les matériaux à tenue au flux laser (TFL) intrinsèquement élevée. Les procédures évoquées ici permettent alors de valider ces choix.

3. Propriétés optiques et tenue au flux laser des revêtements

L'analyse des mécanismes conduisant à l'endommagement permet d'avoir à l'esprit les paramètres physiques nécessaires à la sélection de matériaux à haute tenue au flux laser (TFL) pour la réalisation d'empilements multicouches. Après quelques généralités relatives aux propriétés optiques des couches minces et de tels empilements, nous nous intéresserons aux valeurs des indices de réfraction et de TFL.

3.1. Généralités

Nous rappelons ici les relations mathématiques indispensables à la compréhension du comportement des propriétés optiques des empilements multicouches. Nous développons également quelques notions sur la nature des couches minces à haut indice (HI) et à bas indice de réfraction (BI), couramment utilisées pour les applications optiques.

3.1.1. Généralités sur les empilements multicouches

L'empilement de couches d'indices de réfraction et d'épaisseurs différents permet d'obtenir des multicouches aux propriétés particulières. C'est le cas des empilements réfléchissants multidiélectriques (figure 11), composés de la superposition de couches à bas indice (BI) et à haut indice de réfraction (HI).

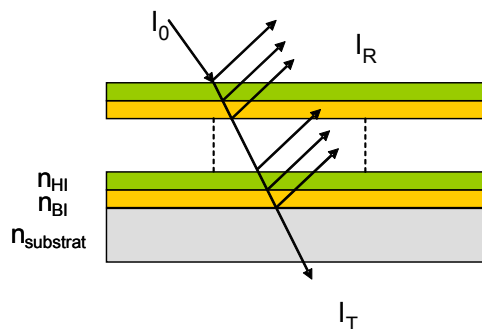


Figure 11 : Représentation schématique d'un empilement multicouche

La description complète d'un système constitué d'un empilement de p couches minces d'épaisseur et d'indice de réfraction respectifs e_i et n_i peut être réalisée à partir de deux matrices complexes [34, 35]. Selon la polarisation du faisceau, les matrices correspondant à la

polarisation parallèle ($M_{//}$) ou perpendiculaire (M_{\perp}), ayant un angle d'incidence θ_0 , à la longueur d'onde λ , résultent des produits matriciels décrits par l'équation 7. Les indices de réfraction complexes sont définis selon : $\tilde{n}_i = n_i - i k_i$.

$$M_{\perp} = \prod_{i=1}^p M_{\perp}^i \text{ et } M_{//} = \prod_{i=1}^p M_{//}^i$$

$$\text{Avec } M_{\perp} = \begin{pmatrix} \cos \beta_i & i \frac{\sin \beta_i}{\tilde{n}_i \cos \theta_i} \\ i \tilde{n}_i \cos \theta_i \sin \beta_i & \cos \beta_i \end{pmatrix}, \quad M_{//} = \begin{pmatrix} \cos \beta_i & i \frac{\cos \theta_i \sin \beta_i}{\tilde{n}_i} \\ i \frac{\tilde{n}_i \sin \beta_i}{\cos \theta_i} & \cos \beta_i \end{pmatrix}$$

$$\text{et } \beta_i = \frac{2\pi n_i \cos \theta_i e_i}{\lambda} \quad \theta_i = \arcsin \left(\frac{\sin \theta_0}{n_i} \right)$$

Équation 7 : Matrices complexes décrivant un système multicouche [34]

Dans le cas d'un système non absorbant, ces équations permettent d'exprimer le coefficient de réflexion d'un empilement réfléchissant à l'aide des équations 8a et 8b.

$$\text{a) } R = \left(\frac{1 - \frac{n_{HI}^{2p} n_S}{n_{BI}^{2p}}}{1 + \frac{n_{HI}^{2p} n_S}{n_{BI}^{2p}}} \right)^2 \quad \text{ou} \quad 2p = \frac{\ln \left(\frac{1 + \sqrt{R}}{n_S (1 - \sqrt{R})} \right)}{\ln \left(\frac{n_{HI}}{n_{BI}} \right)}$$

$$\text{b) } R = \left(\frac{1 - \frac{n_{HI}^{2p+2} n_S}{n_{BI}^{2p} n_S}}{1 + \frac{n_{HI}^{2p+2} n_S}{n_{BI}^{2p} n_S}} \right)^2 \quad \text{ou} \quad 2p + 1 = \frac{\ln \left(\frac{n_S}{n_{HI}^2} \left(\frac{1 + \sqrt{R}}{1 - \sqrt{R}} \right) \right)}{\ln \left(\frac{n_{HI}}{n_{BI}} \right)} + 1$$

R le coefficient de réflexion
 n_{HI} , l'indice de réfraction de la couche haut indice
 n_{BI} , l'indice de réfraction de la couche bas indice
 n_S , l'indice de réfraction du substrat

Équation 8 : Expression du coefficient de réflexion

a) dans le cas d'un nombre pair de couches b) dans le cas d'un nombre impair de couches

Ces relations permettent de montrer que les propriétés de réflexion d'un revêtement multicouche dépendent directement du nombre de paires de couches (BI) et (HI), ainsi que du rapport des indices de réfraction de ces couches (figure 12). C'est ce dernier paramètre que nous pouvons optimiser par le choix de matériaux présentant de bonnes propriétés intrinsèques en terme d'indice de réfraction et de TFL pour la réalisation de tels empilements.

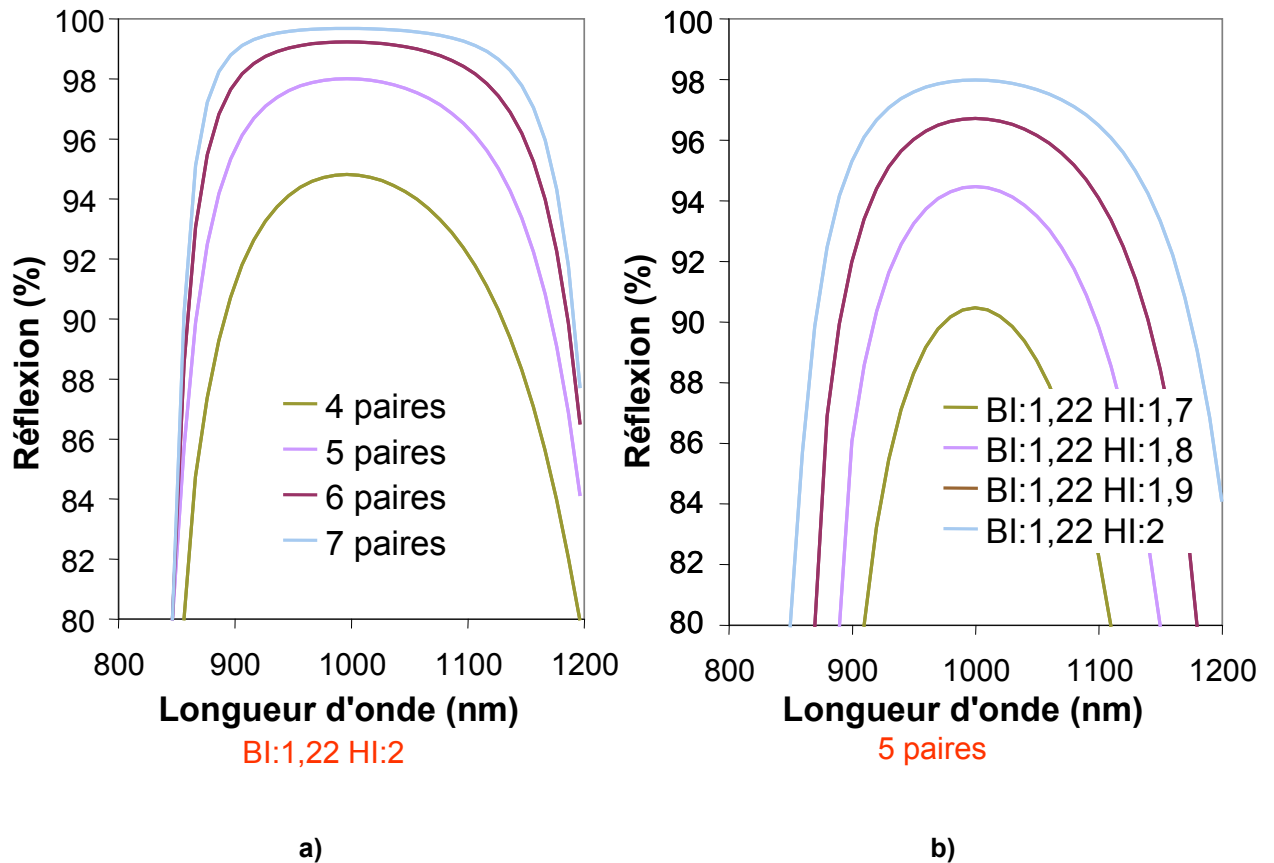


Figure 12 : Evolution de l'allure de la fonction optique d'un empilement multicouche selon a) le nombre de paires de couches et b) les valeurs des indices de réfraction des couches HI et BI

3.1.2. Morphologie des couches minces

3.1.2.1. Couche à bas indice de réfraction

Pour diminuer l'indice de réfraction de couches de matériaux (BI), il est possible d'introduire dans les couches minces une proportion variable d'air en jouant sur la porosité du matériau. L'indice de réfraction d'un tel revêtement poreux peut être modélisé grâce à une loi de mélange

à deux composants décrite par l'équation 9 (relation de Drude), dont l'origine est indiquée dans l'annexe 1.

$$n^2 = \sum_i f_i \times n_i^2$$

où n est l'indice de réfraction d'un mélange à i composants, f_i la fraction volumique et n_i l'indice de réfraction du composant i .

Équation 9 : Modélisation de l'indice de réfraction d'une couche multi-composants

La porosité nécessaire à l'obtention d'une couche d'indice de réfraction inférieur à celui du matériau massif peut alors être exprimée par l'équation 10.

$$P = \frac{n^2 - n_{\text{massif}}^2}{1 - n_{\text{massif}}^2}$$

où P est la porosité, n l'indice de réfraction de la couche poreuse, n_{massif} l'indice de réfraction du matériau massif

Équation 10 : Expression de la porosité

Par exemple, l'introduction de 55% de porosité dans une couche de matériau à base de SiO_2 , d'indice de réfraction égal à 1,45, permet d'obtenir une couche mince avec un indice de réfraction égal à 1,22. La porosité de ce film peut être organisée de façon aléatoire comme c'est le cas lorsque la couche est composée de nanoparticules (figure 13).

Pour que cette couche soit dite de « qualité optique », la taille des objets ainsi que celle des pores doit être inférieure au dixième de la longueur d'onde de la lumière incidente et la distribution de la porosité doit être homogène. Dans le cas contraire, des phénomènes de diffusion peuvent engendrer des pertes de transmission optique et une dispersion spatiale du faisceau.

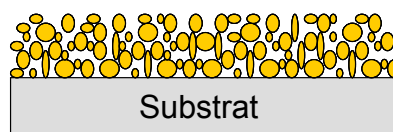


Figure 13 : Représentation d'une couche à bas indice de réfraction

3.1.2.2. Couche à haut indice de réfraction

Une couche mince à haut indice de réfraction peut être obtenue par le dépôt d'un matériau dense ayant intrinsèquement un indice de réfraction élevé. Cette voie utilise principalement les méthodes de dépôt par évaporation sous vide qui sont associées, le plus souvent, à des traitements thermiques. Une autre possibilité consiste à utiliser des nanoparticules dont le dépôt, à température ambiante, génère une porosité que l'on peut combler. Le remplacement de cette porosité par un matériau dont l'indice de réfraction est supérieur à celui de l'air, par exemple un polymère organique, entraîne l'augmentation de l'indice de réfraction du revêtement (figure 14 et figure 15). Cette voie consiste à formuler un matériau hybride organique-inorganique [36], dont les synthèses seront exposées dans le chapitre suivant.

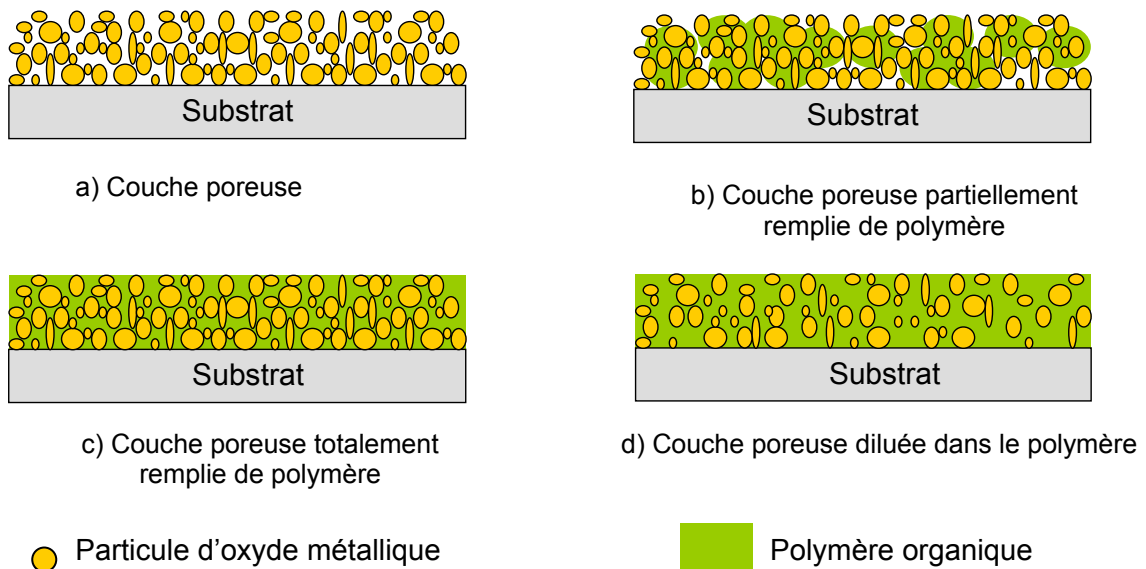


Figure 14 : Représentation schématique d'une couche hybride en fonction du taux de polymère

Par exemple, en utilisant une loi de mélange à trois composants typiques avec de l'air, $n_{\text{air}}=1$, un oxyde $n_{\text{oxyde}}=2$, et un polymère $n_{\text{polymère}}=1,5$, il est possible de visualiser la variation de l'indice de réfraction en fonction de la fraction volumique de polymère dans une couche présentant 50% de porosité (figure 15).

Nous distinguons sur cette représentation, deux régimes distincts :

En régime de remplissage, la porosité est remplacée par le polymère jusqu'à atteindre un indice de réfraction maximal. L'ajout d'une quantité supplémentaire de polymère entraîne une diminution de la fraction volumique d'oxyde métallique d'indice de réfraction plus élevé et par

conséquent une décroissance de l'indice de réfraction du mélange. C'est le régime de dilution. La synthèse d'un matériau hybride, composé de phases inorganique et organique, dont la proportion en polymère est bien ajustée, permet alors d'obtenir des couches à indice de réfraction variable en passant par un maximum.

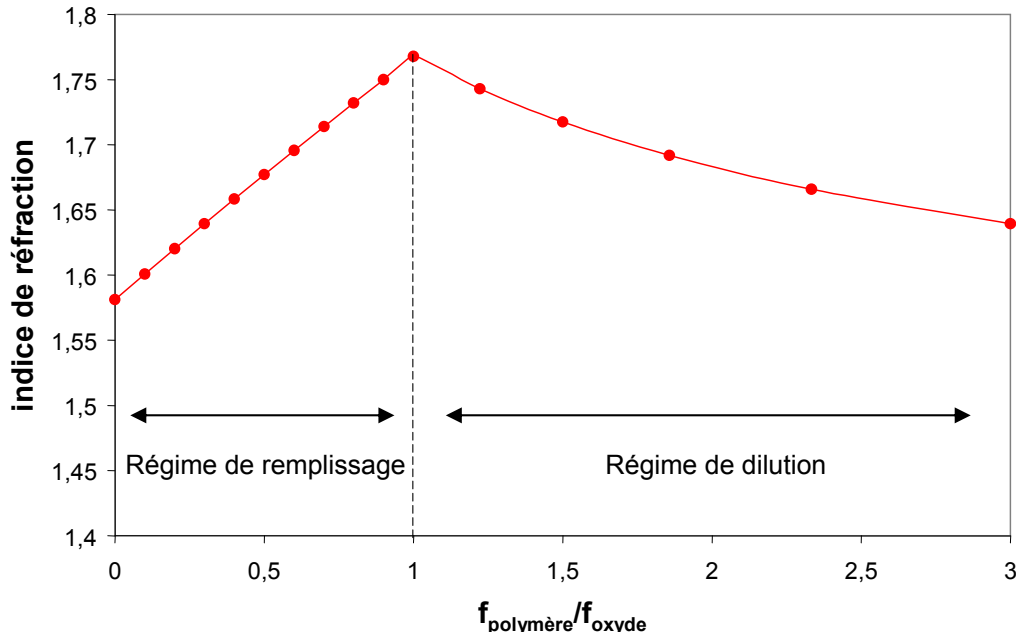


Figure 15 : Evolution de l'indice de réfraction d'une couche hybride en fonction du rapport de la fraction volumique de polymère sur celle de l'oxyde

3.2. Propriétés des couches minces et des empilements multicouches

Dans cette partie, nous nous intéressons aux propriétés optiques (indices de réfraction et TFL) de matériaux (polymères organiques, oxydes et fluorure métalliques) transparents de l'ultraviolet ($\lambda=351\text{nm}$) au proche infrarouge ($\lambda=1053\text{nm}$), pouvant entrer dans la composition d'empilements multicouches réfléchissants.

3.2.1. Indice de réfraction et TFL des couches minces

3.2.1.1. Matériaux à bas indice de réfraction

Nous avons regroupé sur la figure 16 les matériaux transparents à des longueurs d'ondes comprises entre $\lambda=351\text{ nm}$ et $\lambda=1053\text{ nm}$, à faible indice de réfraction, et indiqué la valeur de

leur énergie de gap. Sur cette figure, nous observons que les fluorures métalliques présentent des énergies de gap plus élevées et des valeurs d'indice de réfraction plus faibles que la plupart des oxydes métalliques. Seul l'oxyde de silicium, SiO₂, présente un intérêt en terme d'indice de réfraction (n=1,45) et d'énergie de gap (supérieure à 8 eV). Pour cette raison, il est couramment utilisé pour la réalisation de revêtements optiques [37].

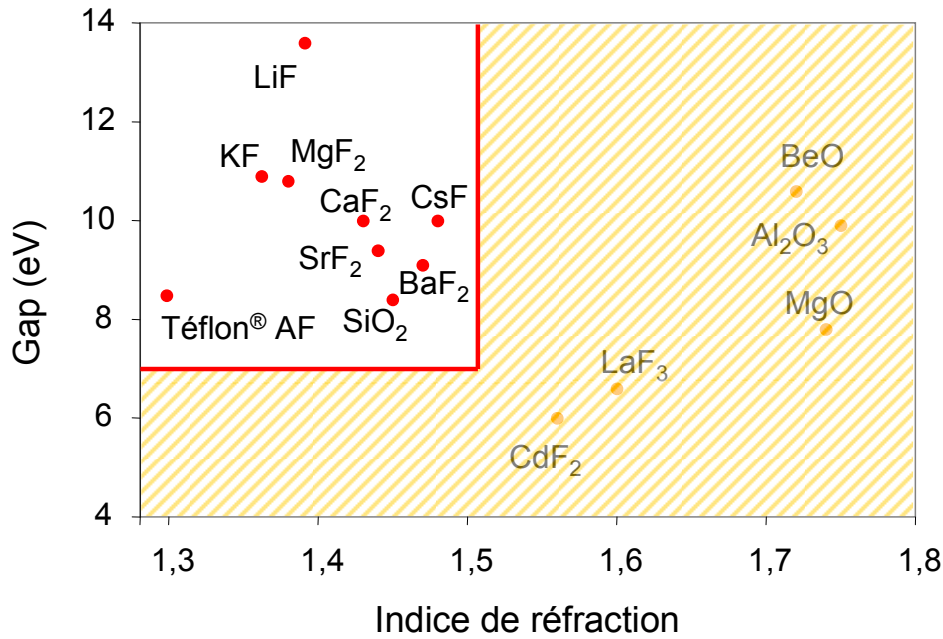


Figure 16 : Gap optique en fonction de l'indice de réfraction à $\lambda=632$ nm pour divers matériaux à bas indice de réfraction [38]

Le dépôt de couches minces (BI) à base de polymères organiques est également possible avec par exemple le Téflon® AF [29] (n=1,3), un copolymère fluoré du tétrafluoroéthylène et du 2,2-bis(trifluorométhyl-4,5-difluoro-1,3-dioxole) commercialisé par Dupont [39, 40] (figure 17). La valeur de l'énergie de gap de ce matériau est supérieure à 8,4 eV [41].

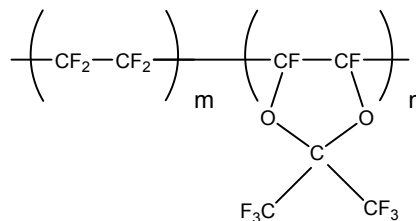


Figure 17 : Formule semi développée du Téflon® AF

En complément de cette analyse, les valeurs de TFL de quelques matériaux de la figure 16, tous déposés par voie physique, sont regroupées dans le tableau 2. Les durées d'impulsions ont été fixées à $\tau=3$ ns à l'aide de la loi temporelle en $\tau^{0.5}$ décrite dans la partie précédente.

Matériaux	TFL (J/cm ²)	Conditions de mesures
SiO ₂	9	$\lambda=352$ nm [42]
MgF ₂	13-17	$\lambda=350$ nm [43]
CaF ₂	9-17	$\lambda=350$ nm [43]
LiF	21	$\lambda=355$ nm [44]
Téflon [®] AF	8-10	$\lambda=352$ nm [42]

Tableau 2: TFL de matériaux à bas indice de réfraction déposés par voie physique

Ce tableau met en évidence des valeurs de TFL supérieures pour les fluorures métalliques par rapport à SiO₂ et au Téflon[®] AF. Ces résultats sont en corrélation avec les seuils d'absorption décrits par la figure 16.

En accord avec la référence [44], nous pouvons sélectionner les matériaux présentant une énergie de gap supérieur à 7 eV et ceux présentant un indice de réfraction inférieur à 1,5 pour une utilisation comme couche mince à très haute TFL (supérieure à 8 J/cm² à $\lambda=350$ nm, $\tau=3$ ns). Il s'agit en particulier du Téflon[®] AF, de SiO₂ et d'une grande partie des fluorures métalliques.

3.2.1.2. Matériaux à haut indice de réfraction

Comme pour les matériaux (BI), nous avons représenté, sur la figure 18, les matériaux (HI) transparents de l'ultraviolet au proche infrarouge et indiqué la valeur de leur énergie de gap. Quelques valeurs de TFL ($\lambda=1064$ nm, $\tau=1$ ns), obtenues sur des couches minces déposées par voie liquide, sont indiquées sur le tableau 3.

Ces résultats peuvent être corrélés à ceux de la figure 18. Nous pouvons remarquer que l'énergie de gap des matériaux à (HI) (compris entre 2 et 10 eV) est plus faible que pour les matériaux à (BI) (compris entre 6 et 14 eV).

Ainsi, les matériaux ayant un indice de réfraction à $\lambda=632$ nm supérieur à $n=1,75$ et un seuil d'absorption que nous pouvons estimer à une valeur supérieure à 5 eV, peuvent être envisagés comme couche à haut indice de réfraction pour la très haute tenue au flux laser (supérieure à 8 J/cm^2 à $\lambda=1064$ nm, $\tau=1$ ns).

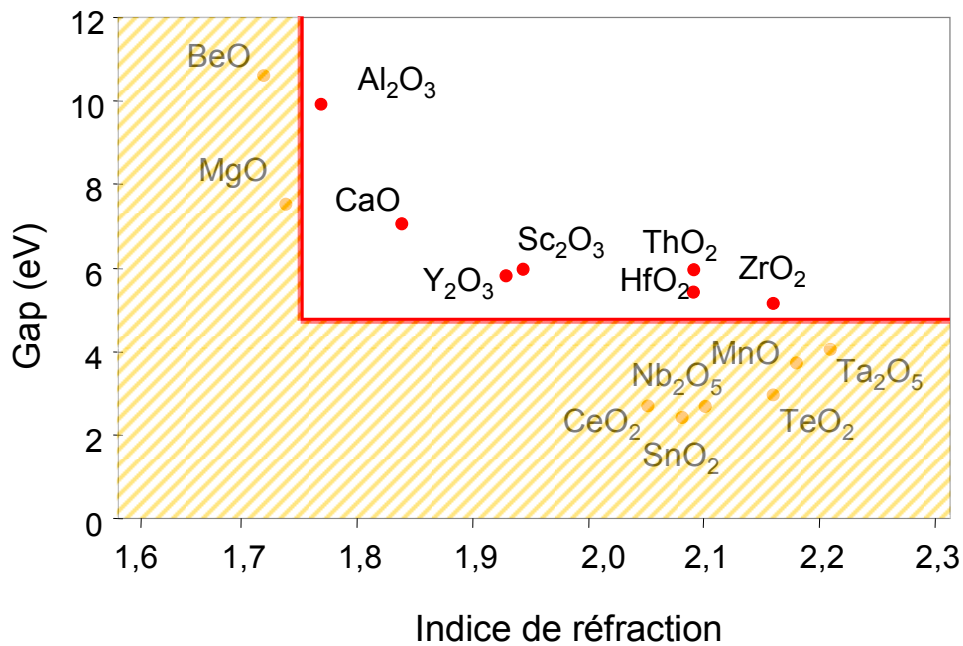


Figure 18 : Energie de gap en fonction de l'indice de réfraction à $\lambda=632$ nm pour divers matériaux à haut indice de réfraction [38]

Matériaux	TFL (J/cm^2)
	$\lambda=1064$ nm, $\tau=1$ ns
Al ₂ O ₃ .H ₂ O	11-14
ZrO ₂	7-10
HfO ₂	8-11
ThO ₂	10-13

Tableau 3 : TFL de matériaux à haut indice de réfraction [45]

3.2.1.3. Matériaux hybrides à haut indice de réfraction

Les indices de réfraction des matériaux (HI) peuvent aussi être améliorés par l'utilisation de couches hybrides.

Des exemples de la littérature [36, 46, 47] indiquent la possibilité de réaliser de telles couches, à partir de polymères vinyliques, comme par exemple l'alcool polyvinylique (PVA) ou le polyvinylpyrrolidone (PVP), dont les formules semi développées sont indiquées sur la figure 19.

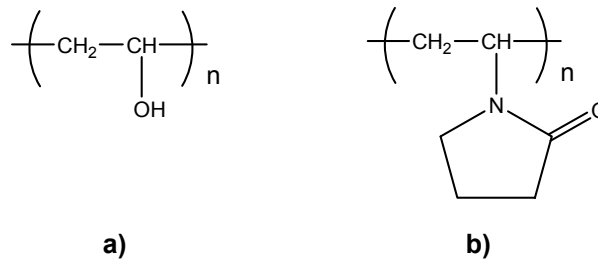


Figure 19 : Formule semi développée du PVA a) et du PVP b)

Nous avons également regroupé dans le tableau 4 les valeurs de seuil d'endommagement de matériaux hybrides, à base des oxydes ZrO₂, HfO₂ ou Al₂O₃.H₂O [48].

Matériaux	n _c (λ=1064 nm)	TFL (J/cm ²)
		λ=1064 nm, τ=3 ns
ZrO ₂	1,55	5
ZrO ₂ /PVA	1,70	25
ZrO ₂ /PVP	1,70	23
HfO ₂	1,55	6
HfO ₂ /PVA	1,70	30
HfO ₂ /PVP	1,70	19
Al ₂ O ₃ .H ₂ O	1,45	15
Al ₂ O ₃ .H ₂ O/PVA	1,55	30
PVA	1,55	35
PVP	1,50	50

Tableau 4 : Indice de réfraction et TFL de couches hybrides [48]

Ce tableau illustre le réel intérêt, en terme de TFL et d'indice de réfraction, de la réalisation des couches hybrides organiques-inorganiques. L'utilisation des polymères à seuil d'endommagement laser élevé (35 J/cm^2 pour le PVA et 50 J/cm^2 pour le PVP) permet un gain de TFL d'un facteur 5 pour les matériaux hybrides à base de ZrO_2 et HfO_2 et d'un facteur 2 pour $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Pour la sélection du matériau (HI), un compromis doit être trouvé entre la valeur de l'indice de réfraction et celle du seuil d'endommagement laser. Notre choix peut se porter sur les oxydes métalliques ZrO_2 et HfO_2 , qui présentent des indices de réfraction élevés et des TFL moyennes ainsi que sur l'oxyde $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ dont la TFL est très prometteuse pour la réalisation de couches à haute TFL mais présente un indice de réfraction moins élevé.

3.2.2. Empilements multicouches

De nombreux travaux traitent de la TFL d'empilements multicouches hautement réfléchissants. C'est le cas des revêtements à base de fluorures métalliques [49, 50], d'oxydes métalliques [51] ou de polymères [52]. Dans le cas d'empilements réfléchissants à base d'oxydes métalliques ou de matériaux hybrides, tous déposés par voie liquide, quelques valeurs des mesures de TFL réalisées à $\lambda=1064 \text{ nm}$, $\tau=3 \text{ ns}$, sont regroupées dans le tableau 5.

Matériaux	TFL (J/cm^2)
	$\lambda=1064 \text{ nm}$, $\tau=3 \text{ ns}$
$\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	14-23 [45]
$\text{SiO}_2 / \text{ThO}_2$	14-16 [45]
$\text{SiO}_2 / \text{HfO}_2$	9-14 [45]
$\text{SiO}_2 / \text{ZrO}_2$	10-12 [45]
$\text{SiO}_2 / \text{ZrO}_2\text{-PVP}$	17 [53], 18 [54]
$\text{SiO}_2 / \text{ZrO}_2\text{-PVA}$	14-22 [47]

Tableau 5 : TFL d'empilements réfléchissants

Pour tous les empilements multicouches présentés dans ce tableau, le matériau (BI) est à base de silice colloïdale et la TFL de l'empilement est généralement limitée par celle du matériau (HI). La TFL d'un empilement multicouche est alors directement liée aux propriétés intrinsèques de

chaque matériau. Les trois dernières données présentées dans ce tableau indiquent que la TFL d'un empilement à base d'un matériau hybride est meilleure que celle de la version oxyde pur. Le polymère permet d'augmenter l'indice de réfraction de la couche (HI) et ainsi de limiter le nombre de paires constituant l'empilement, ce qui minimise le nombre d'interfaces. Il permet également d'obtenir des revêtements sans contraintes locales pour éviter les phénomènes de délamination.

3.3. Choix des méthodes de dépôt

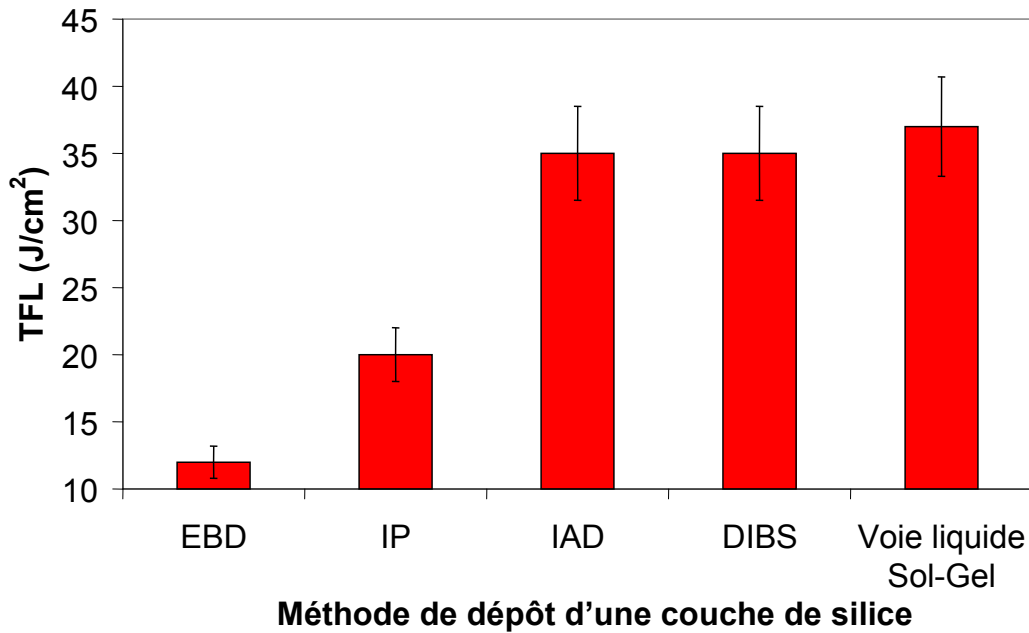
La réalisation de couches minces, d'empilements multicouches contraints ou non, peut être optimisée en adaptant la technique de dépôt au besoin. Ainsi, dans cette partie, nous comparons les diverses méthodes de dépôts couramment employées pour la réalisation de couches minces ou d'empilements multicouches de qualité optique.

3.3.1. Dépôt de couches minces

Nous pouvons analyser les récents travaux de l'Institut Fresnel [55], regroupant les différentes valeurs de TFL obtenues pour des couches de silice, utilisées comme matériau dans des empilements antireflets ou réfléchissants et déposées par voie physique. Il est possible de les comparer (figure 20) avec ceux obtenus par H.G. Floch, J.J. Priotton et I.M. Thomas [56] dans le cas de dépôt par voie liquide de silice colloïdale.

Dans ces deux publications, les mesures de TFL ont été réalisées à la longueur d'onde de $\lambda=1064$ nm, en mode 1-on-1. Les durées d'impulsion ont été ramenées à $\tau=6$ ns à l'aide de la loi temporelle en $\tau^{0.5}$ [17]. Selon les méthodes de dépôt, les couches minces déposées par voie physique ont des TFL très différentes, comprises entre 12 et 35 J/cm². Le dépôt par la voie liquide de matériaux sous forme colloïdale, permet d'obtenir une TFL de 37 J/cm².

Nous pouvons également citer des résultats du CEA [57], réalisés sur des revêtements antireflets à base de SiO₂/HfO₂ déposés par PVD, et dont la tenue au flux laser est égale à 10 J/cm² à $\lambda=1064$ nm et $\tau=3$ ns. Pour la même propriété antireflet et dans les mêmes conditions expérimentales, les couches minces à base de silice colloïdale ont une TFL de 30 J/cm².



EBD, Electron Beam Deposition, dépôt par faisceau d'électron

IP, Reactive low voltage ion plating, plaquage ionique

IAD, Ion Assisted electron beam Deposition, dépôt par faisceau d'électron avec assistance ionique

DIBS, Dual ion beam sputtering, pulvérisation par double faisceau d'ion

Figure 20 : Influence de la méthode de dépôt d'une couche de SiO₂ sur la tenue au flux laser ($\lambda=1064$ ns, $\tau=3$ ns)

Ces résultats montrent que les dépôts par voie liquide de nanoparticules synthétisées par le procédé sol-gel ont une tenue au flux laser très compétitive en comparaison des dépôts par voie physique. Les procédés à température ambiante sont notamment bien adaptés aux dépôts sur des composants optiques de grandes dimensions [15].

Les méthodes physiques couramment utilisées, comme l'évaporation par faisceau d'électron, nécessitent des températures supérieures à 200°C pour l'obtention de couches denses. Les différences de coefficient d'expansion thermique entre le substrat et le revêtement impliquent de fortes contraintes internes.

Pour un antireflet, composé d'un empilement de couches minces déposées par cette technique, les contraintes générées aux interfaces entre les couches sont importantes. La tenue au flux laser des multicouches déposées par cette voie est donc plus faible que celle obtenue avec des revêtements non contraints, déposés par voie liquide.

3.3.2. Dépôt de multicouches réfléchissants

Dès 1989, H.G. Floch et J.J. Priotton [56] indiquaient que la TFL des matériaux déposés par voie liquide est compétitive comparée à celle des matériaux déposés par voie physique.

Les travaux des équipes de l'AWE (Atomic Weapon Energy) en Grande-Bretagne [58], vont dans le même sens. Ils montrent que les empilements à base de SiO_2 / ZrO_2 déposés par voie liquide ont des TFL comparables à celles des revêtements à base de fluorures déposés par voie physique [59] (20 J/cm^2 à $\lambda=355 \text{ nm}$, $\tau=10 \text{ ns}$).

A l'heure actuelle, les meilleurs revêtements miroirs réalisés à partir des méthodes de dépôts par voie physique, permettent d'accéder à des valeurs de TFL supérieures à 100 J/cm^2 (Empilement $\text{SiO}_2/\text{HfO}_2$, $\lambda=1064 \text{ nm}$, $\tau=3 \text{ ns}$) [14].

Malgré l'intérêt en terme de tenue au flux laser, de tels dépôts de couches minces ou d'empilements multicouches sont réalisés sous un vide secondaire ($P < 10^{-3}$ bars) à l'aide d'installations coûteuses.

Par contre, la voie liquide permet la réalisation d'un dépôt dans les conditions standard de pression et de température. C'est cette voie que nous nous proposons d'étudier.

Pour réaliser un empilement multicouche réfléchissant à haute tenue au flux laser, l'optimisation de chaque couche (BI) et (HI) est nécessaire.

La réalisation de couches (BI) est bien décrite dans la littérature et notre choix peut se porter sur les matériaux à base de SiO_2 ou de Téflon[®] AF.

Pour les matériaux (HI), nous avons mis en évidence l'intérêt de l'indice de réfraction ou de la TFL des oxydes métalliques comme ZrO_2 , Al_2O_3 ou des couches hybrides organiques-inorganiques. C'est sur ce type de couche que les optimisations semblent les plus prometteuses pour améliorer les performances des empilements dans une gamme de longueurs d'onde comprises entre l'ultraviolet et le proche infrarouge et avec des TFL supérieures à 14 J/cm^2 ($\lambda=1064 \text{ nm}$, $\tau=3 \text{ ns}$ [60]).

4. Conclusion

Les composants optiques présents dans les lasers de puissance permettent au faisceau d'être mis en forme et dirigé. Nous avons vu dans ce chapitre que les interactions entre le faisceau et les optiques peuvent engendrer des endommagements irréversibles dont les causes et les mécanismes sont nombreux et complexes. L'analyse des propriétés intrinsèque et extrinsèque

est alors un outil permettant la sélection de matériaux à (BI) et (HI), transparents de l'ultraviolet au proche infrarouge et pouvant entrer dans la composition d'empilements multicouches à haute TFL. Nous avons également indiqué l'intérêt des revêtements hybrides organiques-inorganiques dont les valeurs d'indice de réfraction et de TFL permettent leur utilisation dans des empilements multicouches, en particulier déformables, et dont le dépôt est possible par voie liquide dans des conditions standard de pression et de température.

5. Références bibliographiques

- [1] F. Floux et J. Lachkar, *Propos sur un plasma thermonucléaire*. Revue scientifique et technique de la Direction des Applications Militaires N°22. (1999).
- [2] M. André, *Pour une chaîne laser de grande puissance*. Revue scientifique et technique de la Direction des Applications Militaires N°11 (1994).
- [3] W.H. Lowdermilk. *Status of the National Ignition Facility project in Solid state lasers for application to inertial confinement fusion SPIE 3047*, (1996).
- [4] S.A. Sukharev. *The high-power phosphate-glass laser system "Luch" - a prototype of the "ISKRA"-facility module in Third international conference on the solid state lasers for application to inertial confinement fusion SPIE 3492*, (1998).
- [5] S. Garanin, G.G. Kirillov, L.S. Mkhitarian, V.M. Murugov, S.A. Sukharev et N.V. Zhidov, *Investigations of inertial confinement fusion at the russian federal nuclear center - VNIIEF*. Plasma physics and controlled fusion. 45, (2003), p. A471-A476.
- [6] G.A. Kirillov. *Laser Drivers for ICF in Forth international workshop on iodine lasers and applications*, (1995).
- [7] X. Zhang, J. F., X. Wei, W. Zheng, Q. Zhu, D. Fan et H. Peng. *Preliminary design of technical integration line (TIL) for SG-III laser facility in Third international conference on the solid state lasers for application to inertial confinement fusion*, (1998).
- [8] X. Zhang, W. Zheng, X. Wei, F. Jing, Z. Sui, J. Su et M. Li. *Preliminary experimental results of Shenguang III technical integration experiment line in High-power lasers and applications III SPIE 5627*, (2005).
- [9] H. Yu, W. Zheng, C. Wang, J. Tang, S. He et Y. Liu, *Design and performances of prototype laser amplifiers for technical-integration-line facility*. Optical engineering. 42, 3, (2003), p. 725-729.
- [10] M. André, *La LIL, un démonstrateur technologique pour le LMJ*. Revue scientifique et technique de la Direction des Applications Militaires N°29. (2004).
- [11] M. André. *Status of the LMJ project in Solid state lasers for application to inertial confinement fusion SPIE 3047*, (1996).

- [12] G. Chabassier, G. Ferriou, J.C. Fornerod, E. Lavastre, C. Maunier, J. Néauport, D. Taroux et D. Valla, *Les défis technologiques associés aux optiques*. Chocs. 29, (2004), p. 67.
- [13] H. Floch, P. Belleville et J.J. Priotton, *Sol-gel optical coatings for lasers, I, II and III*. American ceramic society bulletin. 74, 10, 11 et 12, (1995).
- [14] J. Dijon, B. Rafin, C. Pellé, J. Hue, G. Ravel et B. André. *One hundred joule per square centimeter 1.06 μm mirrors in Laser-induced damage in optical materials SPIE 3902*, (1999).
- [15] P. Belleville et H. Floch, *A new room-temperature deposition technique for optical coatings*. Journal of sol-gel science and technology. 3, (1994), p. 23-29.
- [16] R.M. Wood, *Laser-induced damage of optical materials*. (2003), IOP.
- [17] A.H. Guenther. *To scale or not to scale in Laser-induced damage in optical materials SPIE 2114*, (1993).
- [18] F. Rainer, W.H. Lowdermilk, D. Milam, C.K. Carniglia, T.T. Hart et T.L. Lichtenstein, *Materials for optical coatings in the ultraviolet*. Applied optics. 24, 4, (1985), p. 496-500.
- [19] Bloembergen, *Role of cracks, pores and absorbing inclusions on laser induced damage threshold at surface of transparent dielectrics*. Applied optics. 12, 4, (1973), p. 661-664.
- [20] R.R. Austin, R. Michaud, A.H. Guenther et J. Putman, *Effects of structure, composition and stress on the laser damage threshold of homogeneous and inhomogeneous single films and multilayers*. Applied optics. 12, 4, (1973), p. 665-676.
- [21] <http://www.fresnel.fr>. Institut Fresnel.
- [22] M. Poulingue, *Le rôle des nodules dans l'endommagement laser des miroirs à 1,06 μm* . Thèse réalisée à l'Institut National Polytechnique de Grenoble, (1999).
- [23] J.O. Porteus et S.C. Seitel, *Absolute onset of optical surface damage using distributed defect ensembles*. Applied optics. 23, 21, (1984), p. 3796-3805.
- [24] R.M. O'Connell. *Closed-form onset threshold analysis of defect-driven surface and bulk laser damage in Laser-induced damage in optical materials SPIE 1441*, (1990).
- [25] H. Bercegol. *What is laser conditioning ? A review focused on dielectric multilayers in Laser-induced damage in optical materials SPIE 3578*, (1998).
- [26] Z.L. Wu, Z.X. Fan et D. Shafer. *In-situ investigation of laser conditioning of optical coatings in Laser-induced damage in optical materials SPIE 1624*, (1991).
- [27] Y. Zhao, T. Wang, D. Zhang, S. Fan, J. Shao et Z.X. Fan, *Laser conditioning of $\text{ZrO}_2\text{:Y}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ mirror coatings prepared by e-beam evaporation*. Applied surface science. 239, (2005), p. 171-175.
- [28] N. Kaiser, B. Anton, H. Janchen, K. LMann, E. Eva, C. Fisher, R. Henking, D. Ristau, P. Weissbrodt, D. Mademann, L. Raupach et E. Hacker. *Laser conditioning of $\text{LaF}_3/\text{MgF}_2$ dielectric coatings for excimer lasers in Laser-induced damage in optical materials SPIE 2428*, (1994).
- [29] I.M. Thomas et J.H. Campbell. *A novel perfluorinated AR and protective coating for KDP and other optical materials in Laser-induced damage in optical materials SPIE 1441*, (1990).

- [30] J.Y. Natoli, L. Gallais, H. Akhouayrik et C. Amra, *Laser-induced damage of materials in bulk, thin film, and liquid forms*. Applied optics. 41, 16, (2002), p. 3156-3166.
- [31] S. Petzoldt, A.P. Elg, M. Reichling, J. Reif et E. Matthias, *Surface laser damage thresholds determined by photoacoustic deflection*. Applied physics letters. 53, (1988), p. 2005-2007.
- [32] A.A. Said, T. Xia, A. Dogariu, M.J. Soileau, E.W. Van Stryland et M. Mohebi, *Measurement of the optical damage threshold in fused quartz*. Applied optics. 34, (1995), p. 3374-3376.
- [33] J. Hue, J. Dijon et P. Lyan. *The CMO YAG laser damage test facility in Laser-induced damage in optical materials SPIE 2714*, (1995).
- [34] N. Kaiser et H.K. Pulker, *Optical interference coatings*, ed. Springer. (2003).
- [35] H.A. McLeod, *Thin film optical filters, (third edition)*. (2001), Institute of physics publishing.
- [36] H. Floch et P. Belleville. *Matériau composite à indice de réfraction élevé, procédé de fabrication de ce matériau composite et matériau optiquement actif comprenant ce matériau composite*. Brevet français n° 93 08762 déposé par le CEA, (1993)
- [37] I.M. Thomas, *High laser damage threshold porous silica antireflective coating*. Applied optics. 25, 9, (1986), p. 1481-1483.
- [38] *Handbook of optical materials*. (2003), CRC Press.
- [39] J.H. Lowry, J.S. Mendlowitz et N.S. Subramanian, *Optical characteristics of Teflon AF® fluoroplastics materials*. Optical engineering. 31, 9, (1992), p. 1982-1985.
- [40] S.Y. Park, S.N. Chvalun et J. Blackwell, *Structure of a Ring-containing fluoropolymer*. Macromolecules. 30, (1997), p. 6814-6818.
- [41] M. Yun, K. Yoshino, Y. Inuishi et M. Kawatsu, *Photoconduction in polytetrafluoroethylene induced by vacuum-ultraviolet light*. Japanese journal of applied physics. 21, 11, (1982), p. 1592-1595.
- [42] R. Chow, G.E. Loomis, M.K. Spragge, E.F. Lindsey, F. Rainer, R.L. Ward et M.R. Kozlowski. *An amorphous fluoropolymer : next generation optical coating candidate in International symposium on optical interference coatings*, (1994). Grenoble, France.
- [43] I.M. Thomas, *Porous fluoride antireflective coatings*. Applied optics. 27, 18, (1988), p. 3356-3358.
- [44] J. Dijon, E. Quesnel, B. Rolland, P. Garrec et J. Hue. *High damage threshold fluoride UV mirrors made by ion beam sputtering in Laser-induced damage in optical materials SPIE 3244*, (1994).
- [45] H. Floch et J.J. Priotton, *Colloidal sol-gel optical coatings*. Ceramic bulletin. 69, 7, (1990), p. 1141-1143.
- [46] Q. Zhang, X. Li, G. Wu, J. Wang et L. Chen, *ZrO₂ thin films and ZrO₂/SiO₂ optical reflection filters deposited by sol-gel method*. Materials letters. 45, (2000), p. 311-314.

- [47] I.M. Thomas. *Effect of binders on the damage threshold and refractive index of coatings prepared from colloidal suspensions in Laser-induced damage in optical materials SPIE 1848*, (1992).
- [48] I.M. Thomas. *Preparation of dielectric HR mirrors from colloidal oxide suspensions containing organic polymer binders in Sol-gel optics III SPIE 2288*, (1994).
- [49] T. Izawa, N. Yamamura, R. Uchimura, S. Kimura et T. Yakuoh. *Damage threshold of fluoride HR coatings at 352 nm in Laser-induced damage in optical materials SPIE 1848*, (1992).
- [50] T. Izawa, N. Yamamura, R. Uchimura et T. Yakuoh. *Damage thresholds and optical stabilities of fluoride HR coatings for 193 nm in Laser-induced damage in optical materials SPIE 2114*, (1993).
- [51] D. Reicher, M. Navarro, R. Sydenstricker, J. Oberling, M. Marquez, J. Villafuerte, A. Ogloza, J. Pentony, P. Langston, O.C. D. et D. Marrs. *Damage thresholds of HfO₂/SiO₂ and ZrO₂/SiO₂ high reflectors at 1.064 μm deposited by pulsed reactive DC magnetron sputtering in Laser-induced damage in optical materials SPIE 5647*, (2004).
- [52] R. Chow, G.E. Loomis et E.F. Lindsey. *Optical multilayers with an amorphous fluoropolymer in Optic coatings SPIE 2262*, (1994).
- [53] J. Shen, Q. Zhang, J. Wang, T. Yang, Z. Deng, B. Zhou et L. Chen, *Sol-gel processing of zirconia coating for HR mirrors with high laser damage threshold*. Journal of sol-gel science and technology. 19, (2000), p. 271-274.
- [54] P. Belleville, C. Bonnin et J.J. Priotton, *Room-temperature mirror preparation using sol-gel chemistry and laminar-flow coating technique*. Journal of sol-gel science and technology. 19, (2000), p. 223-226.
- [55] L. Gallais, J. Capoulade, F. Wagner, J.Y. Natoli et M. Commandré, *Analysis of material modifications induced during laser damage in SiO₂ thin films*. Optics communications. 272, (2007), p. 221-226.
- [56] H. Floch, J.J. Priotton et I.M. Thomas, *Optical coatings prepared from colloidal media*. Thin solid films. 175, (1989), p. 173-178.
- [57] X. Le Guevel, *Elaboration de sols de silice colloïdale en milieu aqueux : fonctionnalisation, propriétés optiques et de détection chimique des revêtements correspondants*. Thèse, Université de Tours, (2006).
- [58] J.E. Andrew, N.J. Bazin, H.A. McInnes, A.J. Morris et K. Porter. *Aperture scaling of 351 nanometre high reflectivity sol-gel based mirror coatings in Laser-induced damage in optical materials SPIE 4679*, (2002).
- [59] R. Chow, M.R. Kozlowski, G.E. Loomis et F. Rainer. *Damage thresholds of fluoride multilayers at 355 nm in Laser-induced damage in optical materials SPIE 1848*, (1992).
- [60] H. Floch et P. Belleville, *Damage-resistant sol-gel optical coatings for advanced lasers at CEL-V*. Journal of sol-gel science and technology. 2, (1994), p. 695-705.

CHAPITRE 2 :

Synthèse de matériaux hybrides par voie sol-gel

1. Introduction	40
2. Généralités	40
2.1. Principe du procédé sol-gel et réactions mises en jeu	40
2.2. Les matériaux hybrides élaborés par voie sol-gel.....	42
2.2.1. Généralités.....	42
2.2.2. La dispersion des particules dans une matrice polymérique	45
2.3. Dépôts de films minces par voie liquide sol-gel	47
2.3.1. Les différentes voies liquides	47
2.3.2. Les méthodes de dépôt par voie liquide.....	48
3. La fonctionnalisation de surface des nanoparticules	50
3.1. Généralités sur la fonctionnalisation de surface	51
3.1.1. Stabilisation électrostatique	51
3.1.2. Stabilisation stérique	52
3.2. Etat de l'art sur les agents de fonctionnalisation.....	53
3.2.1. Agents de fonctionnalisation organique	53
3.2.1.1. Dérivés organophosphorés	53
3.2.1.2. Acides carboxyliques.....	54
3.2.1.3. Silanes.....	54
3.2.1.4. Sélection des agents et des méthodes de fonctionnalisation.....	55
3.2.2. Fonctionnalisation inorganique.....	57
3.2.2.1. Généralités sur les particules de type cœur-couronne.....	57
3.2.2.2. Importance de l'épaisseur de la couronne.....	58
4. Conclusion	59
5. Références bibliographiques.....	60

1. Introduction

Nous présenterons dans cette partie des généralités sur le procédé sol-gel et les méthodes de dépôt par voie liquide pour la réalisation des couches minces de qualité optique. Nous évoquerons ensuite les voies possibles pour la synthèse de matériaux hybrides organiques-inorganiques par ce procédé. Enfin, nous nous intéresserons à la problématique de la fonctionnalisation de surface des nanoparticules, une étape incontournable pour maîtriser la synthèse de ces matériaux hybrides.

2. Généralités

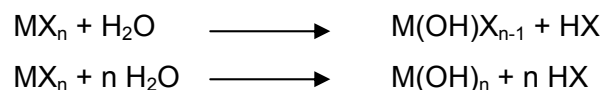
2.1. Principe du procédé sol-gel et réactions mises en jeu

Le procédé sol-gel est une méthode d'élaboration d'oxydes métalliques utilisant deux états intermédiaires de la matière : la solution et la gélatine [1]. La première étape de la synthèse consiste à élaborer une solution (appelé **sol**) contenant les précurseurs métalliques sous forme de sels ou de composés organométalliques (généralement des alcoxydes) dissous dans un solvant aqueux ou organique, puis en la formation d'un **gel** par polymérisation inorganique.

Les réactions mises en jeu dans la formation du réseau inorganique de l'oxyde métallique sont l'**hydrolyse** et la **condensation**.

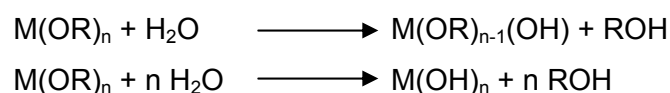
La réaction d'hydrolyse correspond à l'action de l'eau sur les précurseurs métalliques :

Si le précurseur est un sel MX_n , la réaction est la suivante :



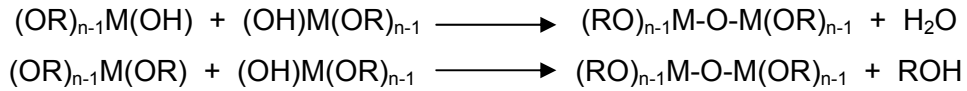
Où M est le cation métallique et X l'anion associé ($\text{X} = \text{Cl}^-, \text{NO}_3^-, \text{F}^-, \text{Br}^-, \text{CN}^- \dots$).

Si le précurseur est un alcoxyde de formule M(OR)_n , la réaction est la suivante :



Où R est un groupement alkyl.

Ces réactions génèrent sur le métal des groupements hydroxyles fortement réactifs qui peuvent condenser selon les réactions suivantes :



Ces réactions de condensation créent des liaisons métal-oxygène-métal à l'origine de la polymérisation inorganique. Elles sont généralement effectuées en présence d'un catalyseur (acide ou basique) qui, couplé aux conditions chimiques (pH, concentration, température...), permettent le contrôle des réactions de formation du réseau inorganique. Le milieu réactionnel étant une solution, l'homogénéité du futur produit est assuré au niveau moléculaire dès les premières étapes de synthèse.

Suite à la condensation, la solution peut ensuite évoluer vers la formation d'un système de plus grande complexité moléculaire emprisonnant le solvant c'est-à-dire un gel (figure 1).

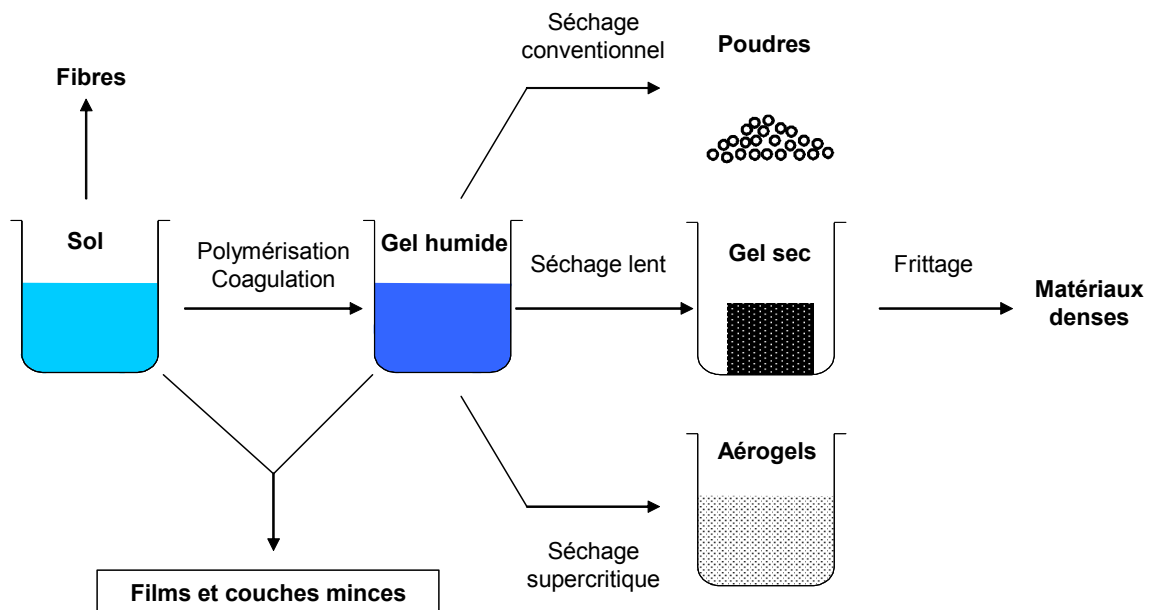


Figure 1 : Transition sol-gel et mise en forme des produits

Ces solutions peuvent conduire à la mise en forme des produits sous forme de poudres, d'aérogels, de matériaux denses ainsi que de films et de couches minces. C'est cette dernière mise en forme de matériaux que nous utiliserons dans cette étude.

Les réactions précédemment citées ont lieu dans des conditions « douces » de température, inférieures à 100°C et à pression atmosphérique. Une autre voie de synthèse d'oxydes existe, c'est la voie hydrothermale. Dans ces conditions, les propriétés physico-chimiques de l'eau sont modifiées [2]. Une augmentation de la température et de la pression diminue la constante diélectrique et la viscosité de l'eau alors que sa constante de dissociation augmente.

Ces conditions sont favorables à l'abaissement des barrières thermodynamiques en permettant la transformation de solides en suspension et la formation de structures cristallisées parfois inaccessibles par les voies de synthèse conventionnelles.

Nous pouvons également ajouter que la sélection des matériaux du chapitre précédent a mis en évidence l'intérêt des fluorures métalliques pour entrer dans la composition de couches minces à bas indice de réfraction et à haute tenue au flux laser. Cependant, la synthèse de ces matériaux par voie liquide nécessite l'utilisation d'acide fluorhydrique (HF) [3] ou de fluorure d'ammonium (NH_4F) [4], dont la manipulation est dangereuse et difficilement compatible dans le cas d'un transfert industriel.

2.2. Les matériaux hybrides élaborés par voie sol-gel

Nous avons montré dans le premier chapitre que les matériaux hybrides organiques-inorganiques présentent des avantages pour la réalisation de couches minces optiques à haut indice de réfraction et à haute tenue au flux laser. Dans cette partie nous décrirons les différentes voies pour la synthèse de tels matériaux et décrirons celles sélectionnées pour cette étude.

2.2.1. Généralités

Les matériaux hybrides sont définis comme étant constitués d'un mélange intime, à l'échelle moléculaire, de groupements ou de fonctions organiques et inorganiques. La combinaison des propriétés intrinsèques de chacune des phases permet d'obtenir des matériaux aux caractéristiques innovantes.

Les matériaux hybrides élaborés par le procédé sol-gel, sont classés selon deux catégories [5-7]. La première, regroupe les solides dans lesquels les composantes organiques et inorganiques sont liées par de faibles interactions (liaisons hydrogène, interactions de Van der Waals ou électrostatiques). Dans la deuxième classe d'hybrides, la classe II, les parties

organiques et inorganiques sont associées par des liaisons fortes (covalentes ou iono-covalentes).

Différentes stratégies peuvent alors être adoptées pour préparer ces matériaux hybrides organiques-inorganiques. Elles peuvent se répertorier en quatre voies de synthèse [8, 9] :

- Incorporation d'un composé organique, polymérisable ou non, dans une matrice inorganique (Classe I) (figure 2).

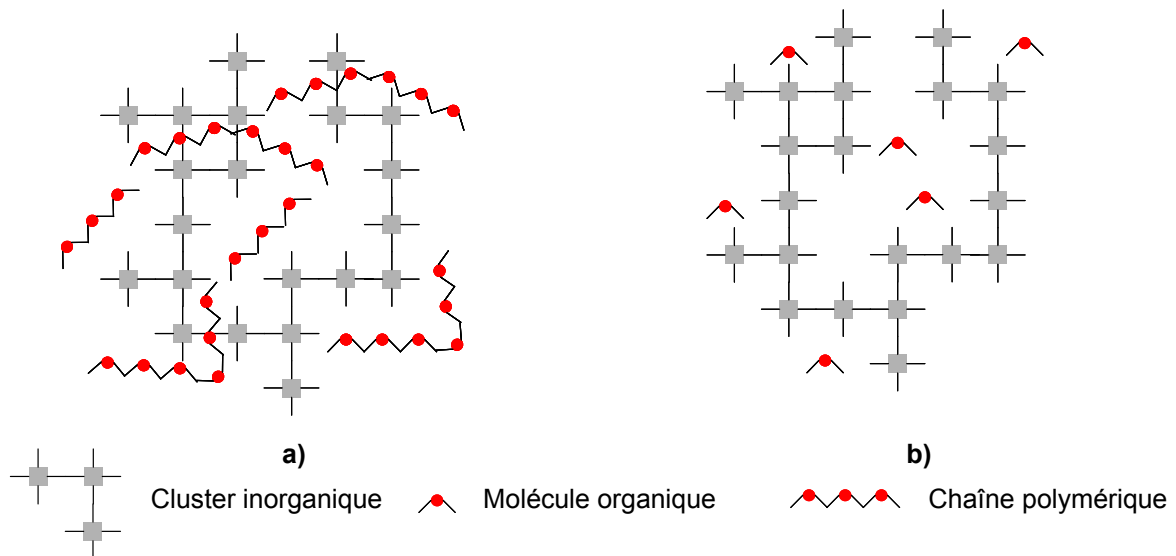


Figure 2 : Composé organique polymérisable (a) ou non (b) piégé dans une matrice inorganique

- Synthèse *in situ* ou dispersion de particules inorganiques dans un polymère organique lui-même polymérisé *in situ* ou non (Classe I) (Figure 3).

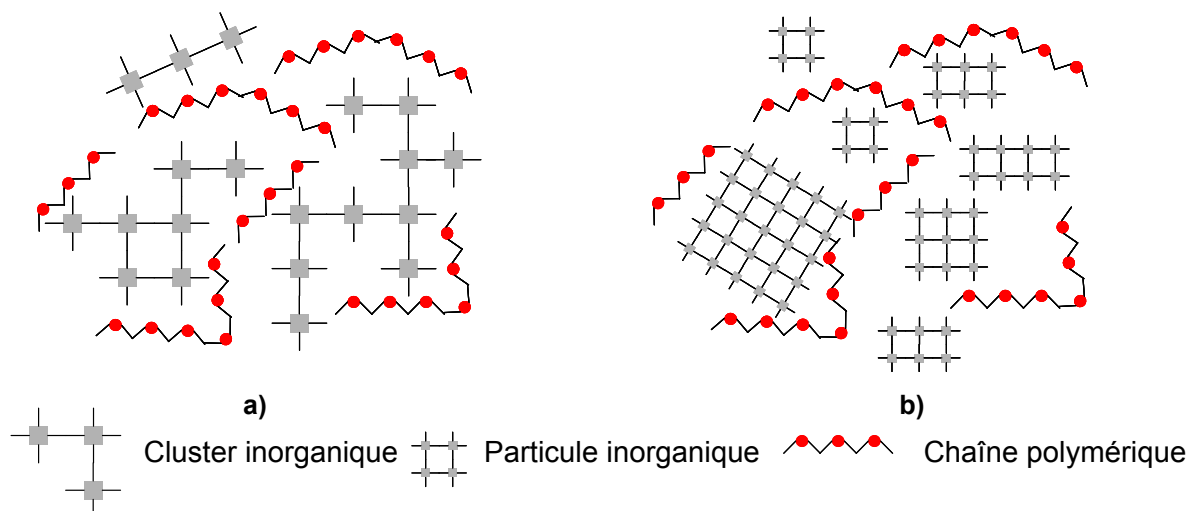


Figure 3 : Particules inorganiques générées *in situ* (a) ou non (b) dispersées dans un polymère organiques polymérisé

- Formation de réseaux inorganique et organique interpénétrés (Classe I ou II) (figure 4).

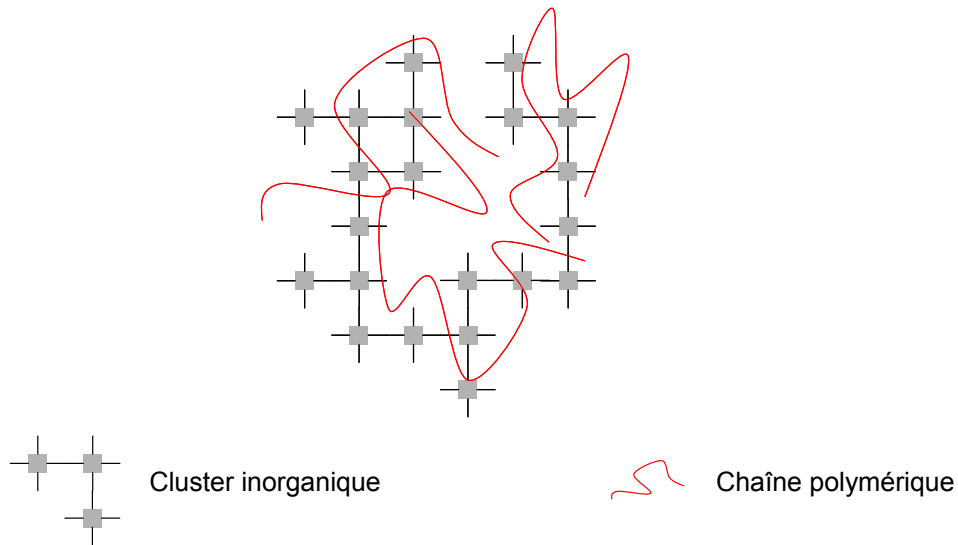


Figure 4 : Formation de réseaux inorganique et organique interpénétrés

- Polymérisation d'alcoxydes métalliques modifiés par des groupements organiques polymérisables (Classe II) (Figure 5).

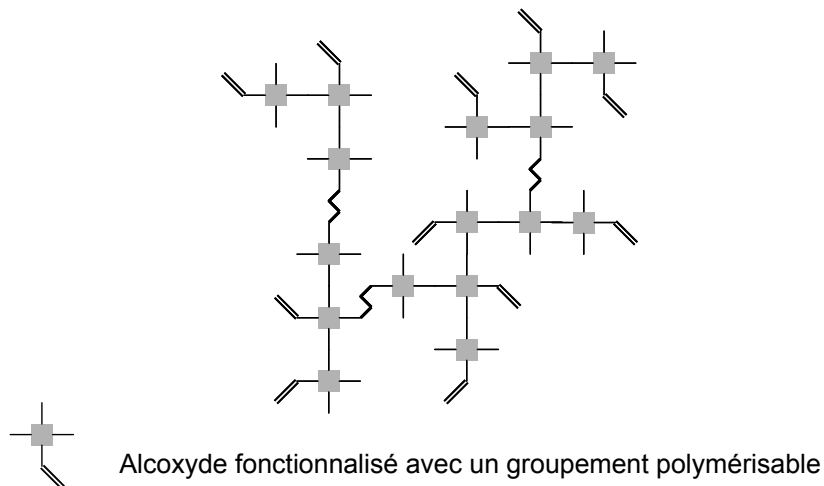


Figure 5 : Polymérisation d'alcoxydes métalliques modifiés par des groupements organiques polymérisables

Les différentes classes de matériaux hybrides ainsi que leurs voies de synthèse, permettent d'accéder à de multiples arrangements entre les parties organiques et inorganiques à différentes échelles moléculaires, rendant possible la synthèse de matériaux aux propriétés ajustables.

Nous avons vu dans le chapitre précédent que les couches minces denses présentent des TFL moins bonnes que les revêtements poreux à base de nano-objets d'oxydes métalliques. En effet, une telle couche, composée d'une part importante de porosité, permet d'absorber les contraintes internes. C'est également le cas pour les matériaux hybrides constitués d'une dispersion de nanoparticules dans une matrice polymérique, qui permettra d'absorber les contraintes générées par un empilement multicouche.

Pour obtenir des couches minces, deux voies différentes peuvent être envisagées. Le cas où les particules colloïdales et/ou le polymère organique peuvent être synthétisés *in situ* ou le cas où les deux phases sont préparées séparément puis mélangées.

La voie de synthèse consistant à disperser des nanoparticules d'oxydes métalliques dans un polymère déjà formé présente un intérêt majeur. Elle permet d'une part le contrôle de la morphologie et de la microstructure des nano-objets synthétisés par le procédé sol-gel et d'autre part l'optimisation de leur dispersion dans le polymère organique. La maîtrise de ces paramètres et le fait de les contrôler séparément est un atout considérable et cette voie de synthèse a été privilégiée.

2.2.2. La dispersion des particules dans une matrice polymérique

La réalisation d'un matériau basé sur la dispersion de particules dans une matrice polymérique peut être résumée en quatre étapes principales représentées sur la figure 6. Elle débute par la synthèse de nanoparticules colloïdales par voie liquide (A). Cette étape, réalisée en milieu polaire, permet de contrôler à la fois la taille des particules, qui ne doit pas excéder 50 nm, et surtout leur état de dispersion en solution pour adapter ces couches hybrides aux applications optiques. Le choix des paramètres de synthèse permet de maîtriser la morphologie et la microstructure des nano-objets, ainsi que leur stabilité dans leur milieu de synthèse.

Parallèlement, un polymère organique hydro- ou organo-soluble est solubilisé dans un solvant adapté (B). Le solvant doit permettre une bonne solubilisation des espèces polymériques, sans formation d'agrégats et autoriser le dépôt de couches minces par voie liquide.

Les nanoparticules, synthétisées par exemple dans l'eau, sont transférées dans le solvant du polymère (C), par dialyse ou distillation azéotrope.

Le mélange des nanoparticules d'oxydes métalliques et/ou du polymère (D) subit un traitement aux ultrasons ou au reflux pour éviter la formation d'agrégats, améliorer l'état de dispersion, l'homogénéité et la stabilité du sol hybride ainsi formé.

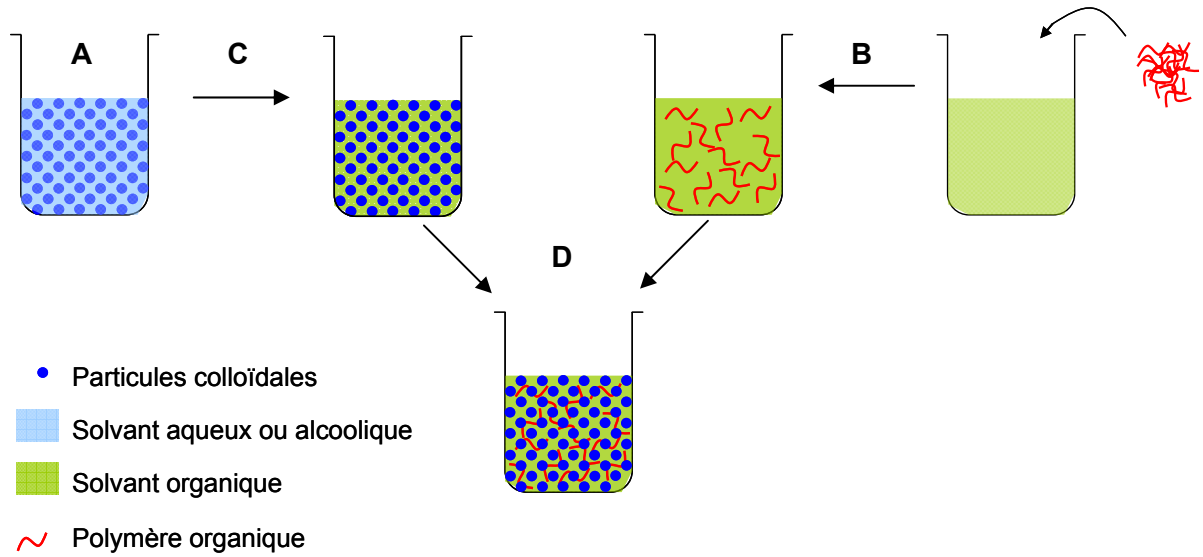


Figure 6 : Représentation schématique d'une voie de synthèse d'une solution hybride

La synthèse de tels hybrides pour les applications optiques est bien décrite dans la littérature [11, 12]. Nous pouvons citer le système hybride ZrO_2 /Polyvinylpyrrolidone (PVP), composé d'une dispersion de nanoparticules de zircone, ZrO_2 , dans une matrice polymérique à base d'un polymère polyvinylique, le PVP.

Le protocole décrit dans ces références débute par la synthèse de nanoparticules de ZrO_2 dans l'eau. Il est possible d'y ajouter une proportion de méthanol sans perte de stabilité. Parallèlement, le PVP, un polymère à la fois hydrosoluble et organosoluble, est dispersé dans un mélange de solvants à base d'eau et de méthanol.

Les deux solutions, organique et inorganique, dispersées dans un solvant commun, sont mélangées pour l'obtention d'une solution hybride.

Le PVP est un polymère amphiphile, contenant un groupement amide très polaire, et des groupements carbonés $-CH_x$ apolaires. Les interactions entre le polymère et l'oxyde métallique, représentées sur la figure 7, permettent alors un enrobage des nanoparticules par l'intermédiaire de liaisons hydrogène [13].

La création d'une liaison faible entre les parties organique et inorganique de l'hybride est suffisante pour assurer une bonne cohésion entre les phases et favoriser l'homogénéité du mélange.

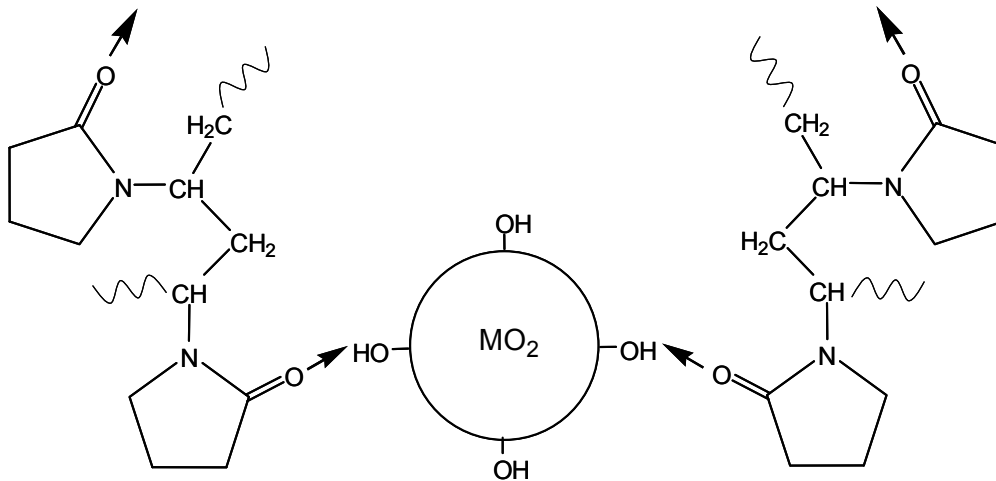


Figure 7 : Vue schématique des liaisons entre le PVP et un oxyde métallique [13]

Cette voie de synthèse de l'hybride organique-inorganique est favorable dans le cas où les particules d'oxyde métallique sont stables dans le solvant du polymère organique. Cependant, une grande partie des polymères organiques n'est soluble que dans des solvants organiques, apolaires et/ou aprotiques. L'utilisation de ces solvants entraîne la déstabilisation des dispersions colloïdales, qui se traduit par la gélification ou la précipitation des nanoparticules. Dans ce cas, il est impératif de rendre compatible ces colloïdes par une fonctionnalisation de leur surface afin d'éviter leur précipitation.

2.3. Dépôts de films minces par voie liquide sol-gel

2.3.1. Les différentes voies liquides

Il existe plusieurs modes de préparation distincts de revêtements à base d'oxydes métalliques par voie liquide sol-gel : la voie colloïdale, la voie polymérique et la voie hybride (figure 8).

La voie colloïdale débouche sur la préparation d'une suspension de fines particules d'oxydes nanocristallines ou amorphes, de taille comprise entre 1 nm et 100 nm, dispersées dans un milieu liquide approprié. Ces solutions déposées sous forme de couches minces sont généralement poreuses et de faible tenue mécanique (adhésion au substrat, résistance à l'abrasion).

La voie polymérique consiste à élaborer une solution de matériau précurseur inorganique sous forme monomérique ou oligomérique (une ou quelques entités moléculaires). Dans ce cas, les

couches, obtenues après une étape de densification (irradiation sous un rayonnement ultraviolet, infrarouge ou traitement thermique), sont denses et de forte tenue mécanique.

La dernière voie, la voie hybride, permet d'obtenir des couches quasiment denses composées d'une dispersion de nanoparticules dans un polymère organique. Dans ce cas, la porosité d'une couche issue de la voie colloïdale est remplie par le polymère.

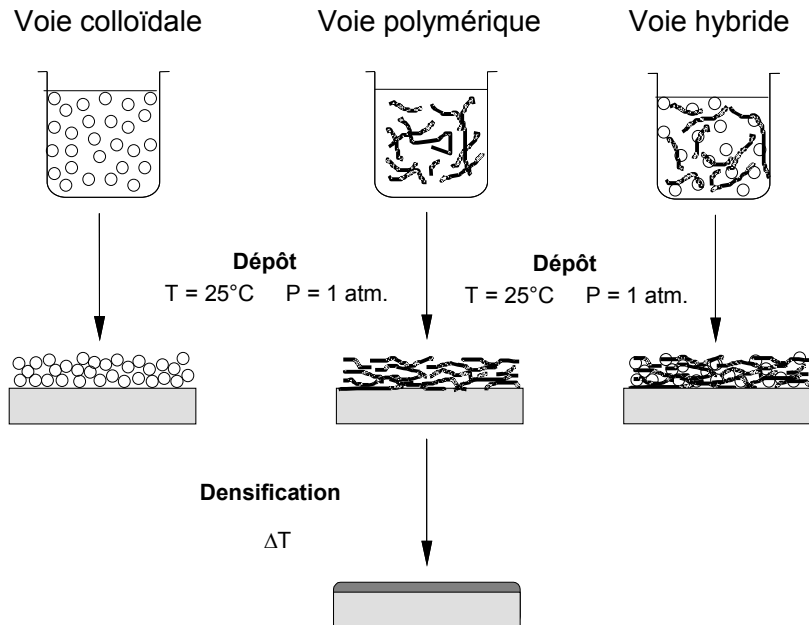


Figure 8 : Les voies liquides d'élaboration de couches minces par procédé sol-gel

Les voies colloïdales et hybrides sont les plus appropriées pour l'élaboration de couches minces non contraintes, à porosité modulable, dans le cadre d'applications optiques. L'absence de contrainte est favorable au dépôt multicouche et la présence d'une porosité résiduelle permet d'accéder à des indices de réfraction variables. Les faibles propriétés mécaniques des couches colloïdales ne sont pas considérées comme un inconvénient pour une utilisation sur chaîne laser car les composants optiques traités n'y sont pas sollicités mécaniquement et un nettoyage chimique permet le recyclage des optiques. De la même manière, la voie hybride permet au contraire la réalisation de revêtements non contraints pouvant entrer dans la composition d'empilements multicouches.

2.3.2. Les méthodes de dépôt par voie liquide

Parmi les nombreuses techniques de dépôts par voie liquide, seules trois permettent la réalisation de couches minces (quelques centaines de nanomètres), avec une épaisseur homogène et contrôlée : il s'agit du trempage-retrait (ou dip-coating), de l'enduction laminaire

(ou meniscus-coating [11]) et de l'enduction centrifuge (ou spin-coating)[14]. Leurs principes sont schématisés sur la figure 9. L'enduction centrifuge a été sélectionnée dans le cadre de notre étude car elle convient aux dépôts de couches minces sur des substrats circulaires et plans et est donc parfaitement adaptée aux substrats d'essais de petite dimension ($\Phi=5$ cm) en silice ou en verre borosilicaté. Elle nécessite également un faible volume de solution traitante. Cette méthode de dépôt permet la réalisation de revêtements multicouches hautement réfléchissants.

Deux autres méthodes, le trempage-retrait [13] et l'enduction laminaire [15], sont adaptées pour le dépôt de revêtements sur des substrats de grandes dimensions (40 cm x 40 cm).

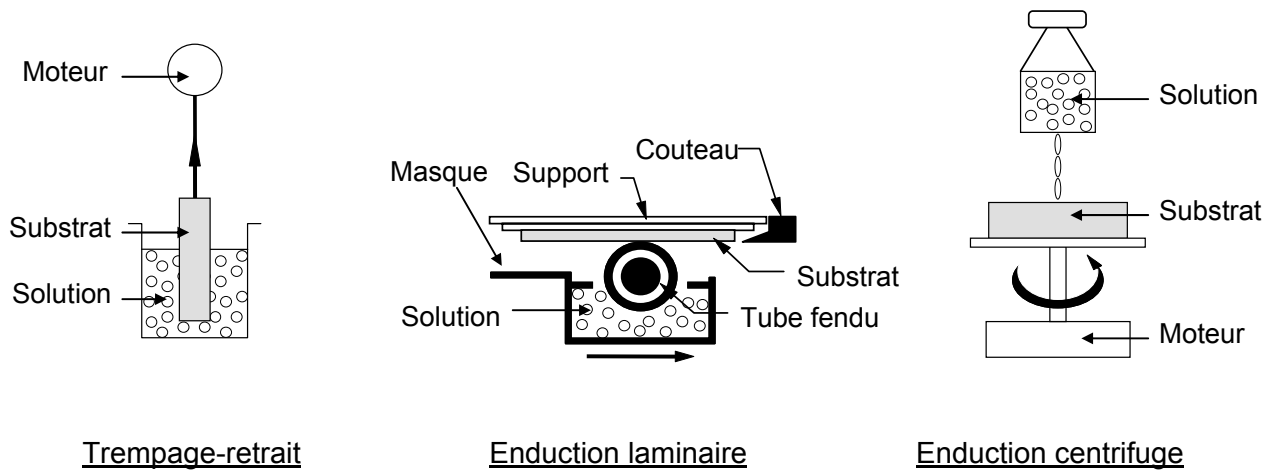


Figure 9 : Les trois principes de dépôts par voie liquide

La méthode d'enduction centrifuge (figure 10) consiste à injecter la solution traitante sur le substrat mis en rotation (dépôt en mode dynamique) ou non (dépôt en mode statique). La mise en rotation du substrat à vitesse constante (de quelques centaines à plusieurs milliers de tours par minutes) permet de former, grâce à la force centrifuge, un film liquide homogène sur toute la surface et d'évacuer l'excédent de solution traitante. Durant le maintien du substrat en rotation, le solvant présent dans le film liquide s'évapore et la couche forme un dépôt solide.

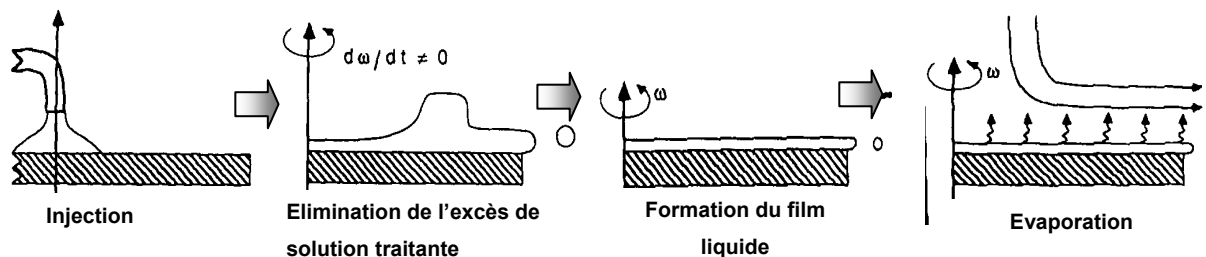


Figure 10 : Les étapes d'élaboration de films par enduction centrifuge

La vitesse de rotation du substrat permet de contrôler l'épaisseur du dépôt. La relation de Meyerhofer [16] prévoit l'épaisseur e de la couche déposée par enduction centrifuge en fonction des conditions de dépôt (équation 1).

$$e = \left(1 - \frac{m^0}{m}\right) \times \left(\frac{3\eta r}{2m^0 \omega^\alpha}\right)$$

Avec : m , la masse de solvant volatile par unité de volume (g.cm^{-3})

m^0 , la masse initiale de solvant volatile par unité de volume (g.cm^{-3}),

r , le taux d'évaporation ($\text{g.s}^{-1}.\text{cm}^{-2}$),

ω , la vitesse de rotation (tours par minute),

η , la viscosité de la solution (mPa.s).

α , compris entre 1 et 2 selon les conditions d'évaporation

Équation 1 : Relation de Meyerhofer

Les dépôts de couches minces sont réalisés sous une atmosphère contrôlée en température et en humidité ($T=21\text{ °C} \pm 1\text{ °C}$, $HR=40\% \pm 5\%$). Ainsi, les conditions environnantes et les paramètres physico-chimiques sont maintenus constants pendant le dépôt et permettent de contrôler l'épaisseur du film déposé uniquement par la vitesse de rotation du substrat.

Dans le cas de l'utilisation de solvants à pression de vapeur saturante élevée, des méthodes de confinement peuvent être utilisées pour ralentir le processus d'évaporation et ainsi améliorer l'homogénéité du dépôt.

3. La fonctionnalisation de surface des nanoparticules

La fonctionnalisation de la surface des particules par un agent de greffage peut permettre d'assurer l'affinité et la stabilité des constituants de la phase inorganique en milieu organique [17-21]. Pour maintenir l'état de dispersion des particules, la fonctionnalisation doit avoir lieu préférentiellement en solution. Nous évoquerons dans cette partie diverses méthodes permettant de modifier la surface de nanoparticules par des greffages chimiques ou des enrobages de composés organiques ou inorganiques.

3.1. Généralités sur la fonctionnalisation de surface

3.1.1. Stabilisation électrostatique

Les particules d'oxydes métalliques ont à leur surface une couche plus ou moins complète de groupements hydroxylés. La polarisation de la densité électronique de l'oxygène par le métal entraîne un affaiblissement de la liaison -OH. Ceci donne lieu, dans l'eau pure, à un comportement acido-basique de type Brønstedt qui génère une charge électrique de surface. Cette charge engendre des interactions électrostatiques entre la surface et les molécules polaires de l'eau et donc la formation d'une couche de solvation (double couche électrique). Les forces électrostatiques (répulsives) qui s'exercent entre les particules via les couches de solvation peuvent être suffisantes pour entraîner la formation de dispersions stables, faces aux forces de Van der Waals (attractives) [22] (figure 11).

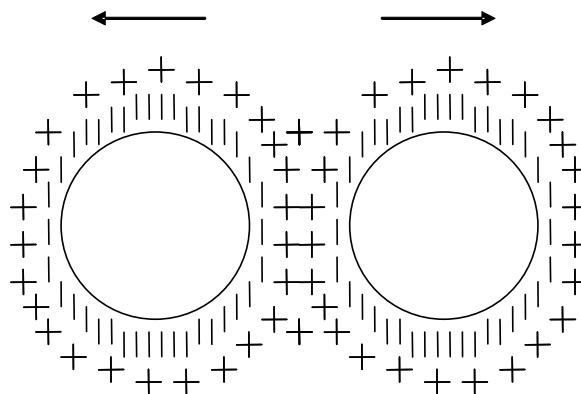


Figure 11 : Représentation de la stabilisation électrostatique

La charge électrique de surface (σ) dépend de l'acidité du milieu. La modification du pH entraîne une variation de la charge globale de surface qui peut être positive ($\text{pH} < \text{Point Isoélectrique, PIE}$), nulle ($\text{pH} = \text{PIE}$) ou négative ($\text{pH} > \text{PIE}$). Cette charge est compensée par la charge des contre-ions attirés vers la surface par des forces électrostatiques. L'ajustement du pH permet alors de modifier, d'une part, la charge électrique de surface, et d'autre part, l'état d'agrégation et la stabilité des colloïdes en solution (figure 12).

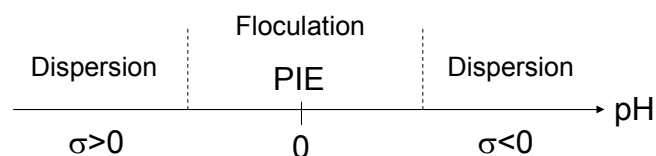


Figure 12 : Effet du pH sur la stabilité d'une suspension colloïdale

3.1.2. Stabilisation stérique

Le greffage ou la chimisorption de molécules à la surface des particules permet une stabilisation dite stérique (figure 13). La répulsion entre les particules n'est pas liée à la présence de la double couche mais à l'encombrement stérique.

De la même manière, la stabilisation par déplétion (figure 14), apparentée à la stabilisation stérique, consiste à utiliser un polymère libre en solution.

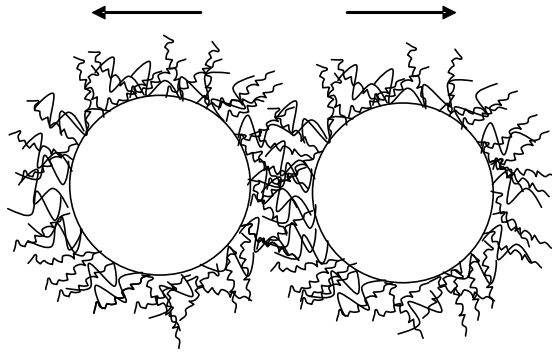


Figure 13 : Représentation de la stabilisation stérique

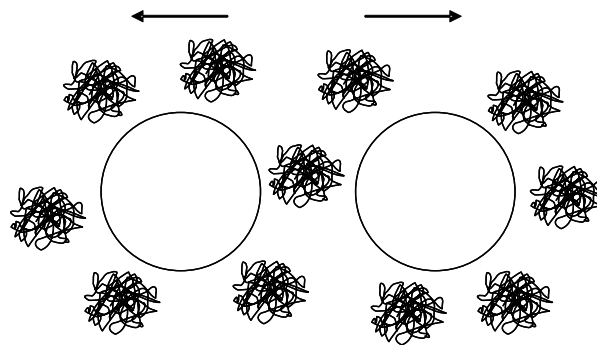


Figure 14 : Représentation de la stabilisation par déplétion

La stabilisation stérique est favorisée par le greffage de molécules volumineuses permettant la modification de l'état de surface des nanoparticules [23]. Cependant, la problématique dans laquelle s'intègre notre étude impose que ni la méthode de greffage ni la molécule utilisée ne doivent engendrer de modifications de la taille des nanoparticules, des propriétés optiques ou de TFL des revêtements.

Par contre, dans les solvants organiques, apolaires, aprotiques, l'absence de charge empêche la stabilisation électrostatique et d'autres modes de stabilisation peuvent alors être utilisés.

3.2. Etat de l'art sur les agents de fonctionnalisation

3.2.1. Agents de fonctionnalisation organique

Il existe plusieurs familles de molécules susceptibles d'être greffées à la surface de particules colloïdales. Les dérivés phosphorés, les silanes ou encore les acides carboxyliques (figure 15), sont par exemple décrits dans la littérature.

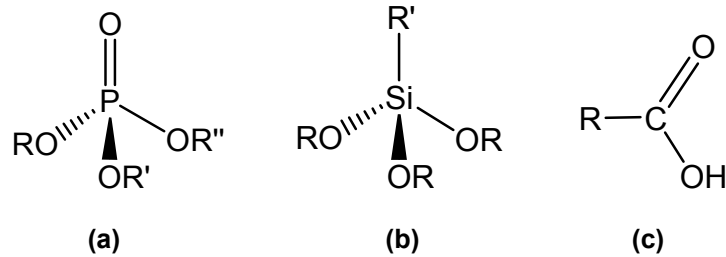


Figure 15 : Formules développées d'un phosphonate (a), d'un organosilane (b) et d'un acide carboxylique (c) (R, R' et R'' sont des groupements alkyles)

3.2.1.1. Dérivés organophosphorés

Les phosphonates, les dérivés des acides phosphonique et phosphinique sont utilisés pour le greffage à la surface de particules ou de poudres [24-27] car la liaison M-O-P est stable à l'hydrolyse. Le mode de greffage, décrit dans la littérature [28], consiste à créer des liaisons chimiques par condensation et élimination d'alcool (figure 16).

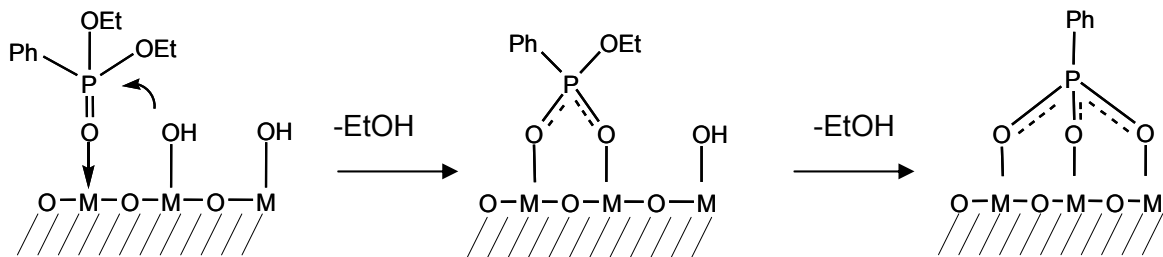


Figure 16 : Représentation schématique de la réaction d'un composé organophosphoré à la surface d'un oxyde métallique

Nous pouvons ajouter que malgré une bonne affinité avec les fonctions hydroxylées présentes à la surface des nanoparticules d'oxydes métalliques, la fonctionnalisation de telles molécules n'est réalisable que dans des conditions très particulières de concentration, de pH ou encore de

température. De même, l'utilisation de tels composés peut, dans certains cas, entraîner une dissolution de l'oxyde métallique. Devant les difficultés de mise en œuvre de ce type d'agent, nous avons préféré ne pas le sélectionner.

3.2.1.2. Acides carboxyliques

Les acides carboxyliques utilisés comme agents de fonctionnalisation sont eux aussi largement décrits dans la littérature [17, 29, 30]. Leur greffage correspond à la coordination de l'ion carboxylate sous plusieurs formes (figure 17) [31] et permet la redispersion des nanoparticules dans des solvants apolaires et aprotiques.

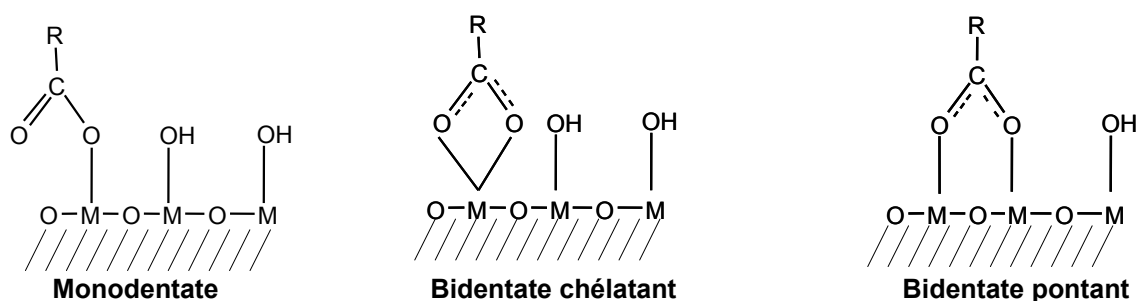


Figure 17 : Représentation schématique de la réaction d'un acide carboxylique à la surface d'un oxyde métallique

3.2.1.3. Silanes

Les silanes sont également de bons candidats pour la fonctionnalisation de nanoparticules et notamment celles à base de silice [32]. La formation de liaisons fortes Si-O-Si permet la réalisation de post-fonctionnalisation de particules de SiO₂ pour l'amélioration, par exemple, des propriétés mécaniques.

Le mode de greffage peut être adapté à tous les types d'oxydes et est représenté sur la figure 18 [28]. En fonction de la quantité d'eau présente dans le milieu réactionnel, différents mécanismes permettent la formation de monocouche ou de multicouche de silane greffée à la surface de l'oxyde. L'utilisation de ce composé permet alors une fonctionnalisation ajustable en fonction des conditions opératoires.

Nous avons privilégié des acides carboxyliques présentant des températures de fusion basses permettant le mélange de liquides à température ambiante ou des températures légèrement supérieures (tableau 1).

Acide carboxylique	T _{fusion} (°C)
Acide Ricinoléique (AR)	6
Acide Oléique (AO)	13
Acide Acétique (AA)	17
Acide Laurique (AL)	45

Tableau 1 : Température de fusion des acides carboxyliques sélectionnés

Comme pour les acides carboxyliques, les organosilanes sélectionnés (figure 20) présentent également des longueurs de chaînes aliphatiques différentes, perfluorées ou non, permettant de moduler son caractère hydrophobe.

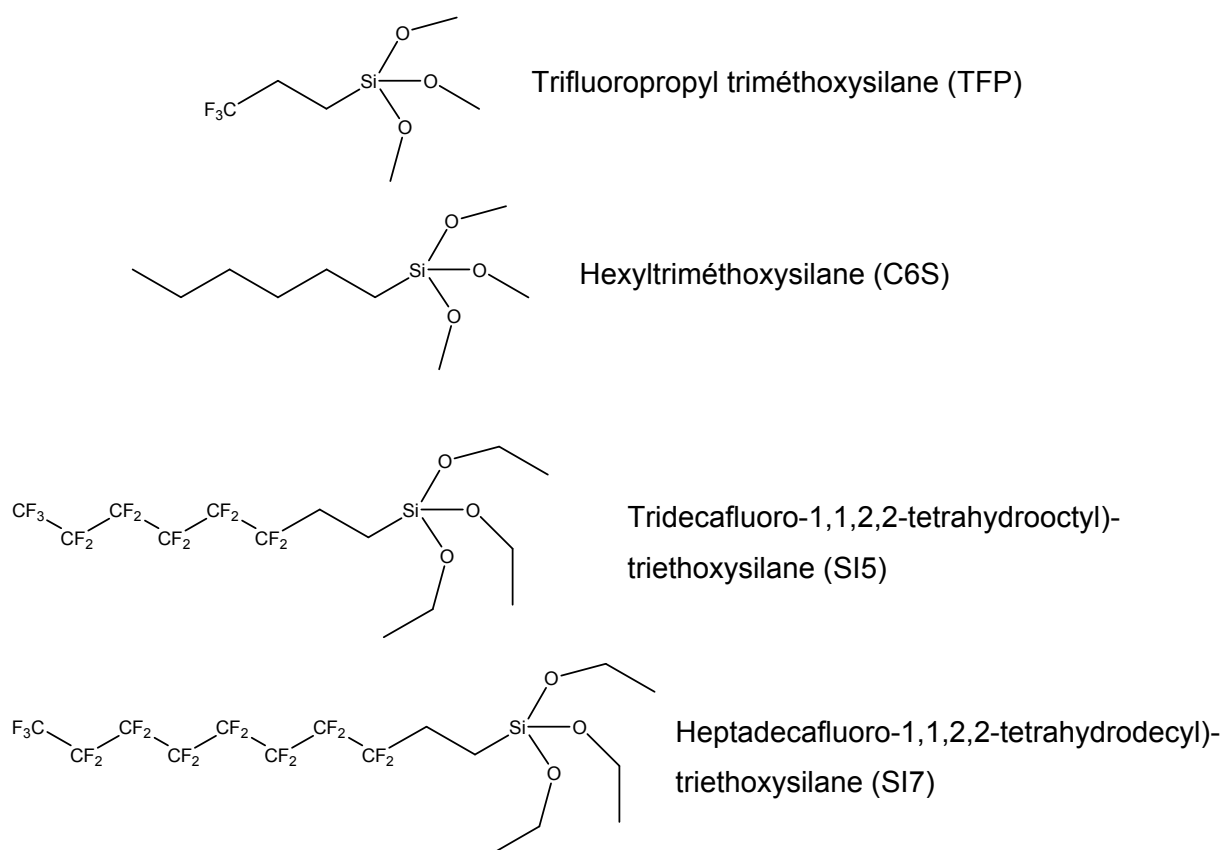


Figure 20 : Organosilanes envisagés pour la fonctionnalisation de surface

Pour réaliser cette fonctionnalisation, deux voies peuvent être envisagées. La première est la fonctionnalisation *in situ* des nanoparticules lors de leur synthèse par des voies dites non-hydrolytiques [19-21]. Ces voies permettent de synthétiser des nanoparticules, cristallisées, monodisperses, avec des tailles comprises entre 4 et 15 nm, dont la dispersion est possible dans des solvants apolaire, aprotique.

Cependant, les conditions de synthèse sont beaucoup plus sévères (absence d'humidité, température de synthèse supérieure ou égale à 300°C) et l'industrialisation d'un tel procédé semble difficile.

La seconde consiste à réaliser une post-fonctionnalisation de la surface des nanoparticules après leur synthèse en milieu polaire. C'est cette voie, plus douce, qui a été préférée dans cette étude.

3.2.2. Fonctionnalisation inorganique

3.2.2.1. Généralités sur les particules de type cœur-couronne

Un autre type de fonctionnalisation, dite « inorganique » consiste à enrober les nanoparticules d'une couche mince d'un matériau peu réactif ou à la chimie plus versatile. Le but de cette fonctionnalisation est de modifier leur surface pour permettre leur stabilisation dans des solvants moins polaires que l'eau.

Par exemple, la littérature traite de l'enrobage de nanoparticules par une couche d'oxydes métalliques de TiO_2 , SnO_2 [34] et surtout SiO_2 [35-38], couramment utilisé pour cette application. Plusieurs méthodes sont proposées pour réaliser un enrobage à base de SiO_2 en utilisant :

- Des polymères organiques s'adsorbant à la surface des particules de silice pour favoriser la condensation du tétraéthylorthosilicate (TEOS) [35, 36],
- Du silicate de sodium ou « waterglass » ($\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$), permettant la formation d'une couche inorganique par condensation de la silice [37],
- La voie microémulsion Huile dans Eau (W/O) [38].

Il est également possible de réaliser ce type de fonctionnalisation sur des métaux comme l'argent [39] ou l'or [40, 41]. D'autres exemples montrent qu'il est possible de réaliser cette

encapsulation sur des nanoparticules d'oxydes métalliques de Fe_2O_3 [42, 43], de CeO_2 [38, 44] ou encore de $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ élaborées par voie hydrothermale [37, 45, 46].

Cet enrobage par une couche de silice favorise une éventuelle post-fonctionnalisation à partir des composés décrits dans les parties précédentes. Les composés organosilylés sont notamment de bons candidats pour ce post-greffage du fait de la réactivité de la silice aux réactions de silanisation [32, 33].

Les deux premières méthodes d'enrobage citées plus haut permettent la condensation de la coquille de silice par effet du pH. Pour éviter la déstabilisation des solutions colloïdales, susceptible de faire évoluer leur état d'agrégation, nous avons préféré la troisième voie de synthèse (microémulsion W/O).

3.2.2.2. Importance de l'épaisseur de la couronne

Dans notre application, l'obtention de nanoparticules élaborées à partir de matériaux à haut indice de réfraction, constitue une priorité. Or, l'enrobage de particules d'oxyde métallique avec de la silice entraîne nécessairement une diminution de l'indice de réfraction du film déposé.

Pour évaluer l'importance de l'effet de l'épaisseur de la couche de silice sur la valeur de l'indice de réfraction des particules cœur-couronne, nous considérons des particules sphériques et recouvertes d'une couche de silice, homogène et déposée concentriquement à la surface de ces particules.

Si nous considérons une particule de rayon R_p , recouverte d'une couche de silice d'épaisseur e , comme représenté figure 21, nous pouvons calculer, grâce au modèle de Drude, la valeur de l'indice de réfraction en fonction de la taille de la particule et de l'épaisseur de la couche de silice.

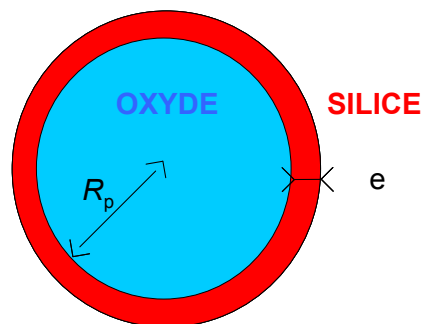


Figure 21 : Représentation schématique de l'enrobage de silice sur une particule d'oxyde métallique

Il est alors possible d'évaluer l'influence de l'épaisseur de cette couche de silice sur la valeur de l'indice de réfraction (figure 22) dans le cas d'une particule à cœur de zircone d'indice de réfraction $n=2$.

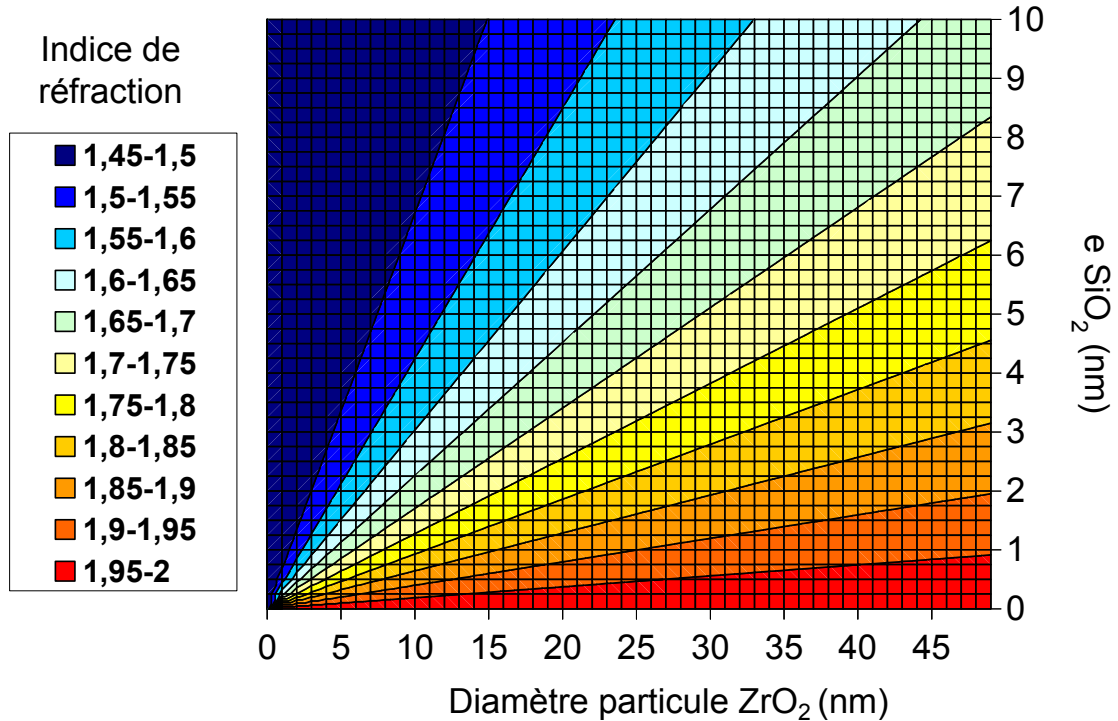


Figure 22 : Variation de la l'indice de réfraction en fonction du diamètre des particules et de l'épaisseur de la couche de silice

Grâce à cette simulation, nous pouvons évaluer que dans le cas de particules sphériques de ZrO_2 de 20 nm de diamètre (figure 22) l'indice de réfraction diminue de 2 à 1,8, lorsqu'une couche de silice d'environ 3 nm d'épaisseur est déposée à la surface de cet oxyde.

Cette information importante indique qu'une faible épaisseur de silice modifie notablement l'indice de réfraction de la particule cœur-couronne et qu'il est important de maîtriser avec précision l'épaisseur d'enrobage, considérée dans ce modèle, comme déposée uniformément.

4. Conclusion

Le procédé sol-gel permet la synthèse de nanoparticules de taille et de morphologie contrôlées par les conditions de synthèse. Nous avons montré dans ce chapitre, que la dispersion de ces nano-objets dans une matrice polymérique organique est une voie intéressante pour la réalisation de couches minces transparentes à haut indice de réfraction et à haute TFL.

Cependant, la nature de la phase organique, de type polymérique, soluble le plus fréquemment dans des solvants majoritairement apolaires et aprotiques, est incompatible avec des nanoparticules stabilisées de manière électrostatique. La synthèse de matériaux hybrides organiques-inorganiques nécessite alors une étape de fonctionnalisation de la surface des nanoparticules d'oxydes métalliques afin de favoriser leur stabilisation et compatibiliser les deux phases. Nous avons vu que cette étape est possible à partir de composés organiques (acides carboxylique et organosilanes) ou inorganiques (coquille de silice).

5. Références bibliographiques

[1] C.J. Brinker et G.W. Scherer, *Sol-gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Academic Press, (1990).

[2] J.P. Jolivet, *De la solution à l'oxyde*. CNRS Editions, (1994).

[3] S. Eiden-Assmann et G. Maret, *CeF₃ nanoparticles : synthesis and characterization*. Materials research bulletin. 39, (2004), p. 21-24.

[4] R. Hua, C. Zang, C. Shao, D. Xie et C. Shi, *Synthesis of barium fluoride nanoparticles from microemulsion*. Nanotechnology. 14, (2003), p. 588-591.

[5] C. Sanchez et F. Ribot, *Design of hybrid organic-inorganic materials synthesized via sol-gel chemistry*. New journal of chemistry. 18, (1994), p. 1007-1047.

[6] P. Gomez-Romero et C. Sanchez, *Functional hybrid materials*. Wiley-VCH, (2003).

[7] B.M. Novak, *Hybrid nanocomposites materials - between inorganic glasses and organic polymers*. Advanced materials. 5, 6, (1993), p. 422-433.

[8] P. Judeinstein et C. Sanchez, *Hybrid organic-inorganic materials : a land of multidisciplinary*. Journal of material chemistry. 6, 4, (1996), p. 511-525.

[9] J. Wen et L. Wilkes, *Organic/inorganic hybrid network materials by the sol-gel approach*. Chemistry of materials. 8, (1996), p. 1667-1681.

[10] J.F. Shackelford et W. Alexander, *Materials science and engineering handbook*. Third edition, CRC Press, (2001).

[11] H. Floch et P. Belleville. *Procédé de fabrication de couches minces présentant des propriétés optiques*. Brevet français n° 92 08524, déposé par le CEA, (1992)

[12] I.M. Thomas. *Preparation of dielectric HR mirrors from colloidal oxide suspension containing organic polymer binder in Sol-gel optics III SPIE 2288*, (1994).

- [13] P. Belleville et P. Pegon. *Large-area sol-gel highly-reflective coatings processed by the dipping technique* in *Laser-induced damage in optical materials SPIE 2966*, (1996).
- [14] L.C. Klein, *Sol-gel optics : processing and applications*. Kluwer Academic Publishers, (1994).
- [15] P. Belleville et H. Floch, *A new room-temperature deposition technique for optical coatings*. *Journal of sol-gel science and technology*. 3, (1994), p. 23-29.
- [16] D. Meyerhoffer, *Characteristics of resist films produced by spinning*. *Journal of applied physics*. 49, (1978), p. 3993-3997.
- [17] H.K. Schmidt, *Organically modified silicates and ceramics as two-phasic systems : synthesis and processing*. *Journal of sol-gel science and technology*. 8, (1997), p. 557-565.
- [18] H.K. Schmidt, E. Geiter, M. Menning, H. Krug, C. Becker et R.P. Winkler, *The sol-gel process for nano-technologies : new nanocomposites with interesting optical and mechanical properties*. *Journal of sol-gel science and technology*. 13, (1998), p. 397-404.
- [19] R.E. Johnson et W.H. Morrison, *Ceramic powder dispersion in nonaqueous systems*, in *Advances in ceramics Vol.21 1987*, Ceramic powder science. American Ceramic Society. p. 323-348.
- [20] F.M. Fowkes, *Dispersions of ceramic powders in organic media*, in *Advances in ceramics, Vol.21 1987*, Ceramic powder science. American Ceramic Society. p. 411-421.
- [21] H.K. Schmidt, H. Krug, B. Zeitz et E. Geiter. *Inorganic-organic nanocomposites for optical coatings* in *Sol-gel optics IV SPIE 3136*, (1997).
- [22] P. Prené, *Particules d'oxyde de fer spinnelle. Physico-chimie des dispersions et comportement magnétique*. Thèse, Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), (1995).
- [23] G.B. Khomutov et Y.A. Koksharov, *Effects of organic ligands, electrostatic and magnetic interactions in formation of colloidal and interfacial inorganic nanostructures*. *Advances in colloid and interface science*. 122, (2006), p. 119-147.
- [24] B. Aurian-Blajeni et M.M. Boucher, *Interaction of dimethyl methylphosphonate with metal oxides*. *Langmuir*. 5, (1989), p. 170-174.
- [25] B.C. Barja, I. Tejedor et M. Anderson, *Complexation of methylphosphonic acid with the surface of goethite particles in aqueous solution*. *Langmuir*. 15, (1999), p. 2316-2321.
- [26] G. Guerrero, H. Mutin et A. Vioux, *Anchoring of phosphonate and phosphinate coupling molecules on titania particles*. *Chemistry of materials*. 13, (2001), p. 4367-4373.
- [27] S. Pawsey, K. Yach et L. Reven, *Self-assembly of carboxyalkylphosphonic acids on metal oxide powders*. *Langmuir*. 18, (2002), p. 5205-5212.
- [28] H. Mutin, G. Guerrero et A. Vioux, *Organic-inorganic hybrid materials based on organophosphorus coupling molecules : from metal phosphonate to surface modification of oxides*. *Compte rendu de chimie*. 6, (2003), p. 1153-1164.

- [29] K.D. Dobson et A.J. McQuillan, *In situ infrared spectroscopic analysis of the adsorption of aliphatic carboxylic acids to TiO₂, ZrO₂, Al₂O₃ and Ta₂O₅ from aqueous solutions*. Spectrochimica acta Part A. 55, (1999), p. 1395-1405.
- [30] S. Zurcher et T. Graule, *Influence of dispersant structure on the rheological properties of highly-concentrated zirconia dispersions*. Journal of european ceramic society. 25, (2005), p. 863-873.
- [31] Nakamoto, *Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds*, (1992).
- [32] E.P. Plueddemann, *Silane coupling agents*. Plenum, (1982).
- [33] M. Iijima, M. Tsukada et H. Kamiya, *Effect of particle size on surface modification of silica nanoparticles by using silane coupling agents and their dispersion stability in methylethylketone*. Journal of colloid and interface science. 307, (2007), p. 418-424.
- [34] L.M. Liz-Marzan et P. Mulvaney, *The assembly of coated nanocrystals*. Journal of physical chemistry B. 107, (2003), p. 7312-7326.
- [35] C. Graf, D.L.J. Vossen, A. Imhof et A. Van Blaaderen, *A general method to coat colloidal particles with silica*. Langmuir. 19, (2003), p. 6693-6700.
- [36] J.N. Ryan, M. Elimelech, J.L. Baeseman et R.D. Magelky, *Silica-coated titania and zirconia colloids for subsurface transport field experiments*. Environmental science and technology. 34, 10, (2000), p. 2000-2005.
- [37] M.P.B. Van Bruggen, *Preparation and properties of colloidal core-shell rods with adjustable aspect ratios*. Langmuir. 14, (1998), p. 2245-2255.
- [38] F. Grasset, R. Marchand, A.-M. Marie, D. Fauchadour et F. Fajardie, *Synthesis of CeO₂@SiO₂ core-shell nanoparticles by water-in-oil microemulsion. Preparation of functional thin film*. Journal of colloid and interface science. 299, (2006), p. 726-732.
- [39] T. Ung, L.M. Liz-Marzan et P. Mulvaney, *Controlled method for silica coating of silver colloid. Influence of coating on the rate of chemical reactions*. Langmuir. 14, (1998), p. 3740-3748.
- [40] L.M. Liz-Marzan et A.P. Philipse, *Synthesis and optical properties of gold-labeled silica particles*. Journal of colloid and interface science. 176, (1995), p. 459-466.
- [41] L.M. Liz-Marzan, M. Giersig et P. Mulvaney, *Synthesis of nanosized gold-silica core-shell particles*. Langmuir. 12, (1996), p. 4329-4335.
- [42] A.P. Philipse, M.P.B. Van Bruggen et C. Pathmamanoharan, *Magnetic silica dispersion : preparation and stability of surface-modified silica particles with a magnetic core*. Langmuir. 10, (1994), p. 92-99.
- [43] Q. Liu, Z. Xu, J.A. Finch et R. Egerton, *A novel two-step silica-coating process for engineering magnetic nanocomposites*. Chemistry of materials. 10, (1998), p. 3936-3940.
- [44] H. Cui, G. Hong, X. Wu et Y. Hong, *Silicon dioxide coating of CeO₂ nanoparticles by solid state reaction at room temperature*. Material research bulletin. 37, (2002), p. 2155-2163.

[45] P.A. Buining, C. Pathmamanoharan, A.P. Philipse et H.N.W. Lekkerkerker, *Preparation of (non-) aqueous dispersions of colloidal boehmite needles*. Chemical engineering science. 48, 2, (1993), p. 411-417.

[46] A.P. Philipse, A.-M. Nechifor et C. Pathmamanoharan, *Isotropic and birefringent dispersions of surface modified silica rods with a boehmite-needle core*. Langmuir. 10, (1994), p. 4451-4458.

CHAPITRE 3 :

Synthèse et caractérisations des matériaux organiques et inorganiques

1. Introduction.....	65
2. Synthèse et caractérisations des matériaux inorganiques	65
2.1. Synthèse de particules colloïdales d'oxydes métalliques	65
2.1.1. Synthèse de nanoparticules de SiO ₂	65
2.1.2. Synthèse de nanoparticules de γ -AlO(OH) ou boehmite	66
2.1.3. Synthèse de nanoparticules ZrO ₂	67
2.1.4. Dispersion des particules colloïdales dans un solvant alcoolique	68
2.2. Caractérisations des matériaux inorganiques	68
2.2.1. Caractérisation des poudres	68
2.2.1.1. Diffraction des rayons X	69
2.2.1.2. Spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)	71
2.2.1.3. Microscopie électronique en transmission (MET).....	72
2.2.1.4. Analyse thermique différentielle et thermo-gravimétrique (ATD-ATG)	73
2.2.1.5. Adsorption/désorption d'azote (BET).....	75
2.2.2. Caractérisation des suspensions colloïdales	76
2.2.2.1. Mesure du potentiel zéta	76
2.2.2.2. Diffusion Quasi-Elastique de la Lumière (DQL)	77
2.2.3. Caractérisation des couches minces	79
2.2.3.1. Spectroscopie Ultraviolet-Visible	79
2.2.3.2. Tenue au flux laser (TFL)	81
2.3. Discussion	81
3. Solubilisation et caractérisations des polymères organiques	82
3.1. Généralités sur la solubilisation des polymères	83
3.1.1. Paramètres de solubilité.....	83
3.1.2. Propriétés physico-chimiques des solvants	84
3.2. Sélection des polymères organiques	86
3.2.1. Critères de choix	86
3.2.2. Sélection	86
3.3. Caractérisations des polymères organiques sélectionnés.....	88
3.3.1. Solubilisation des polymères organiques	88
3.3.2. Indice de réfraction et qualité optique des couches minces	88
3.3.3. Tenue au flux laser (TFL).....	90
3.4. Discussion	91
4. Conclusion.....	92
5. Références bibliographiques.....	92

1. Introduction

La méthode d'élaboration du matériau hybride sélectionnée nous impose de maîtriser la synthèse des nanoparticules d'oxydes métalliques et la mise en solution de la composante organique. Nous décrirons dans cette partie les voies de synthèse des nanoparticules des oxydes métalliques sélectionnés et nous interpréterons les analyses physico-chimiques des poudres, des solutions et des films minces correspondants.

Parallèlement, la compréhension des interactions polymère/solvant permettra de sélectionner les matériaux organiques les plus adaptés. Leur dépôt sous forme de films minces et homogènes en épaisseur nous renseignera sur leurs propriétés optiques et leur tenue au flux laser (TFL).

2. Synthèse et caractérisations des matériaux inorganiques

L'analyse des valeurs des indices de réfraction et de TFL de divers matériaux a permis la sélection de trois oxydes : les oxydes de silicium, d'aluminium et de zirconium pouvant entrer dans la composition de revêtements optiques.

2.1. Synthèse de particules colloïdales d'oxydes métalliques

2.1.1. Synthèse de nanoparticules de SiO₂

Il existe de nombreuses méthodes de synthèse de la silice colloïdale. L'une des plus anciennes est la dissolution en milieu aqueux du métasilicate Na₂SiO₃ [1]. La plus classiquement utilisée aujourd'hui est l'élaboration d'une suspension colloïdale de silice en milieu éthanolique par la méthode de Stöber [2]. Elle permet de contrôler la taille moyenne des particules sous forme d'une distribution monomodale. Il s'agit d'un processus d'hydrolyse-condensation par voie basique d'un alcoxyde : le tétraéthylorthosilicate (TEOS : Si(OC₂H₅)₄), dans l'éthanol en présence d'ammoniaque. En s'inspirant de la méthode de Stöber, nous avons sélectionné les conditions optimales pour la préparation de silice colloïdale nanométrique de 10 à 20 nm de diamètre [3]:

- Le rapport d'hydrolyse choisi vaut : $h = (H_2O/Si)_{mol} = 2,2$
- Le rapport de catalyse choisi vaut : $(OH/TEOS)_{mol} = 0,91$

Après ajout des différents réactifs, le sol est stocké pendant 3 semaines à température ambiante afin d'observer une phase de mûrissement des particules appelé mûrissement d'Ostwald. Ce processus permet le grossissement des particules jusqu'à l'équilibre par dissolution re-précipitation des espèces instables de plus petite taille et leur précipitation à la surface des particules en formation [4].

2.1.2. Synthèse de nanoparticules de γ -AlO(OH) ou boehmite

La synthèse de nanoparticules colloïdales de γ -AlO(OH) ou $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ est largement décrite dans la littérature [5-10]. Cette espèce, dite topotactique, c'est-à-dire que la morphologie des particules est conservée lors des traitements thermiques pour accéder à l'alumine (γ - Al_2O_3), est d'utilisation très répandue, notamment en catalyse [11].

Les nanoparticules γ -AlO(OH) peuvent être synthétisées à partir de précurseurs d'aluminium de type alcoxydes [5], nitrates [6] ou chlorures [7]. Le précipité d'hydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$ formé lors de la phase d'hydrolyse est peptisé à l'aide d'acides. Les tailles et la morphologie des particules accessibles par cette voie dépendent de la nature du précurseur, du type d'acide et de la concentration de chacune des espèces.

Ces synthèses ont lieu dans des conditions standard de pression et de température mais il est possible de les réaliser dans les conditions hydrothermales [8-10]. Cette voie permet de synthétiser des particules avec des morphologies et des tailles très différentes, généralement en forme d'aiguilles, de longueurs comprises entre 100 et 500 nm.

Ce traitement hydrothermal n'a pas été envisagé dans cette étude car il ne permet pas d'obtenir des morphologies et des tailles de particules compatibles avec l'application visée. Une telle taille de particules (>50 nm) n'est en effet pas favorable à l'obtention de couches minces transparentes et non diffusantes.

La voie de synthèse retenue est celle décrite par Yoldas [5], consistant à précipiter et à peptiser l'hydroxyde $\text{Al}(\text{OH})_3$ en milieu acide. Le rapport du nombre de mole d'acide sur celui de l'alcoxyde et la nature de l'alcoxyde sont des paramètres permettant d'accéder à des tailles de particules variées.

Dans notre étude, nous avons choisi de précipiter $\text{Al}(\text{OH})_3$ à 60°C à partir du sec-butoxyde d'aluminium, $\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3$ dans l'eau et de le peptiser par l'acide chlorhydrique, HCl.

La liste des produits chimiques utilisés est reportée dans l'annexe 2.

La synthèse a lieu en utilisant les proportions molaires suivantes :

$$n_{\text{H}_2\text{O}} / n_{\text{Alcoxyde}} / n_{\text{HCl}} = 300 / 3 / 0,2$$

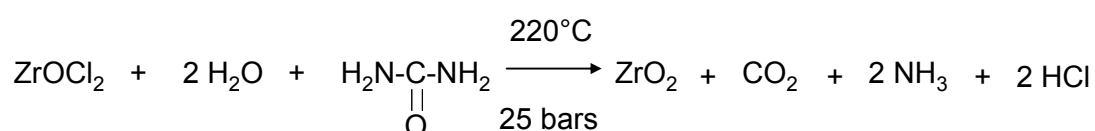
Le mélange est mis au reflux de l'eau pendant trois jours pour permettre la peptisation complète du sol. L'obtention d'un sol translucide opalescent de couleur bleutée est le critère qui marque la fin de la synthèse.

Cette voie, déjà étudiée par le passé [12], permet la synthèse de nanoparticules stabilisées et la réalisation de dépôts de couches minces par voie liquide de bonne qualité optique et à haute tenue au flux laser.

2.1.3. Synthèse de nanoparticules ZrO_2

La synthèse de ce type de nanoparticules est généralement réalisée par voie hydrothermale par polycondensation de sel métallique en milieu aqueux et par catalyse basique [13, 14]. Cette synthèse permet d'obtenir des objets totalement cristallisés à des températures inférieures à 300°C .

La voie de synthèse choisie consiste à hydrolyser et condenser l'oxychlorure de zirconium en présence d'urée, dans des conditions hydrothermales [15]. La réaction chimique est résumée par l'équation 1.



Équation 1 : Équation bilan de la synthèse de ZrO_2

Dans ce cas, la réaction de polycondensation du sel métallique est réalisée par catalyse basique en utilisant la dégradation de l'urée en ammoniacque et en dioxyde de carbone, à une température supérieure à 120°C .

La synthèse a lieu en utilisant les proportions molaires suivantes : $n_{\text{H}_2\text{O}} / n_{\text{Zr}} / n_{\text{Urée}} = 100 / 1,2 / 1,4$

La dégradation de l'urée et le choix d'une température de travail, fixée à 220°C , permettent de générer une pression autogène dans le réacteur d'environ 25 bars.

Après synthèse [16], le précipité est lavé abondamment par centrifugation et dialyse jusqu'à élimination de toute trace de sels (chlorures) et les particules sont ensuite peptisées par l'acide chlorhydrique. La solution est mise au reflux dans l'eau et subit un traitement aux ultrasons pendant une nuit afin d'éliminer les agrégats.

2.1.4. Dispersion des particules colloïdales dans un solvant alcoolique

La réalisation de couches minces homogènes et de qualité optique par voie liquide nécessite l'utilisation de solvants aux pressions de vapeur saturantes supérieures à celle de l'eau. De plus, pour faciliter le dépôt, les solvants aux tensions superficielles inférieures à celle de l'eau (73 mN/m à 20°C) seront préférés. Pour cette raison, les solvants alcooliques et en particulier l'éthanol et le méthanol sont de bons candidats pour la dispersion de nanoparticules dont le caractère polaire permet une bonne stabilisation par effet électrostatique. Ainsi, les nanoparticules de γ -AlO(OH) et de ZrO_2 sont transférées partiellement ou entièrement dans des solvants de type alcoolique. Ce changement de solvant peut être réalisé par concentration préférentiellement sous vide dans le solvant initial suivi de sa dilution dans le solvant cible. Cette méthode peut s'avérer longue et fastidieuse pour l'obtention de solutions exemptes d'eau et entraîner une agrégation éventuellement irréversible des particules.

Une autre méthode, la dialyse, a été préférée. Elle consiste à immerger une membrane contenant la suspension colloïdale aqueuse dans un grand volume de solvant alcoolique. En choisissant le type de membrane adéquat, il est possible d'échanger les solvants par différence de pressions osmotiques. La répétition de cette opération en renouvelant le solvant d'immersion permet d'échanger quasi totalement le solvant aqueux par l'alcool.

2.2. Caractérisations des matériaux inorganiques

L'ensemble des données relatives aux méthodes et aux instruments utilisés pour les caractérisations est détaillé dans l'annexe 3.

2.2.1. Caractérisation des poudres

Les poudres sont obtenues par séchage de solutions aqueuses ou alcooliques à température ambiante. Avant chaque analyse les poudres sont broyées finement au mortier.

2.2.1.1. Diffraction des rayons X

Le diagramme relatif à l'oxyhydroxyde γ -AlO(OH) est représenté sur la figure 1. Les pics situés à 17, 33, 45, 57, 65, 77 et 86° en 2θ sont caractéristiques de la phase orthorhombique de la boehmite.

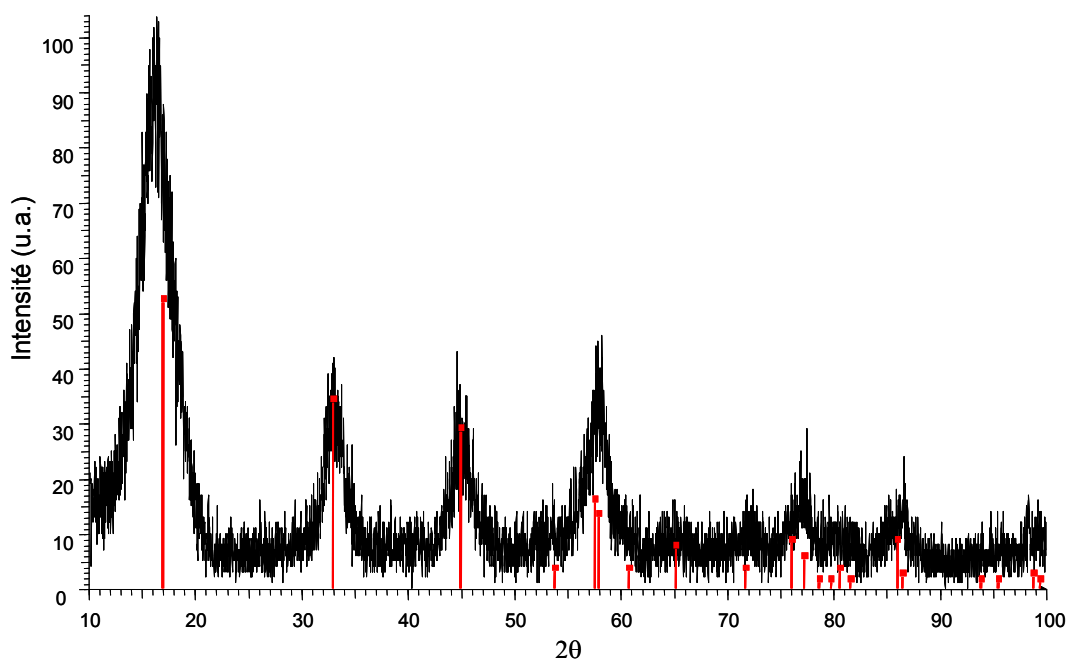


Figure 1 : Diagramme de diffraction des rayons X sur la poudre de γ -AlO(OH)

La structure de cet oxyhydroxyde d'aluminium appartient au groupe de symétrie Cmc et est représentée sur la figure 2 [17]. Ses paramètres de maille sont $a = 3,7 \text{ \AA}$, $b = 12,22 \text{ \AA}$ et $c = 2,86 \text{ \AA}$.

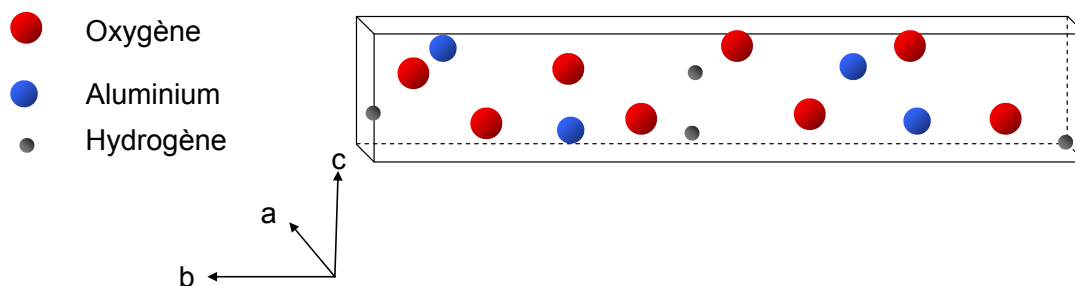


Figure 2 : Structure rhomboédrique de la boehmite γ -AlO(OH)

Pour la poudre de ZrO_2 analysée, le diagramme des rayons X de la figure 3 nous permet de mettre évidence la présence des deux phases cristallines, la phase quadratique, de groupe d'espace P42/nmc et la phase monoclinique de groupe d'espace P21/a.

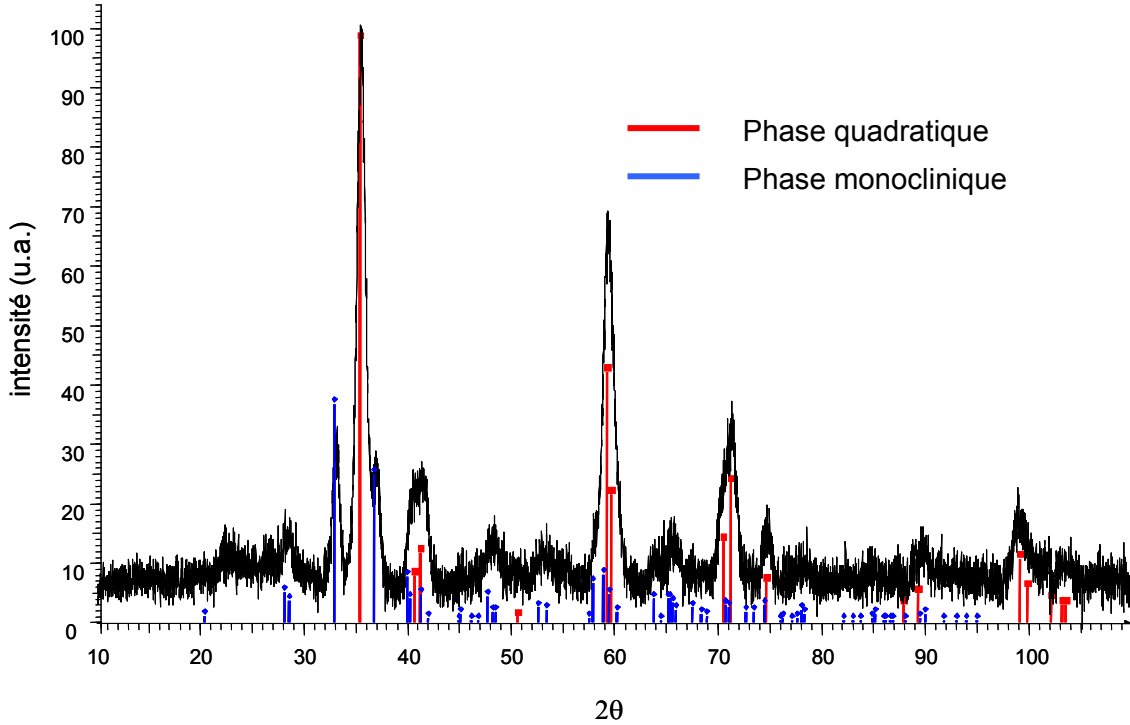


Figure 3 : Diagramme de diffraction des rayons X sur la poudre de ZrO_2

Les paramètres de maille de la phase quadratique sont $a = 3,60 \text{ \AA}$, $b = 3,60 \text{ \AA}$ et $c = 5,15 \text{ \AA}$ et ceux de la phase monoclinique sont $a = 5,31 \text{ \AA}$, $b = 5,21 \text{ \AA}$ et $c = 5,15 \text{ \AA}$ avec $\alpha = 99^\circ$.

Les structures cristallines des deux phases de l'oxyde de zirconium sont représentées sur la figure 4.

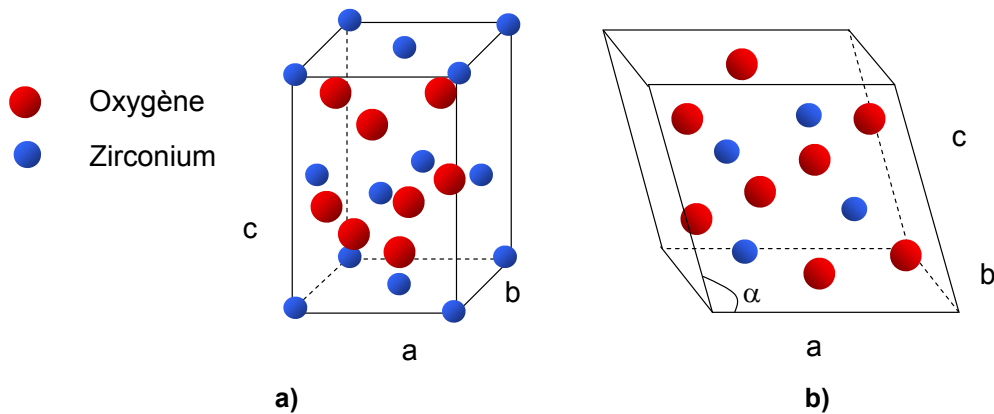


Figure 4 : Structures a) Quadratique et b) Monoclinique de ZrO_2

2.2.1.2. Spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

Les spectres FTIR sur poudre des composés SiO_2 , $\gamma\text{-AlO(OH)}$ et ZrO_2 sont représentés sur la figure 5.

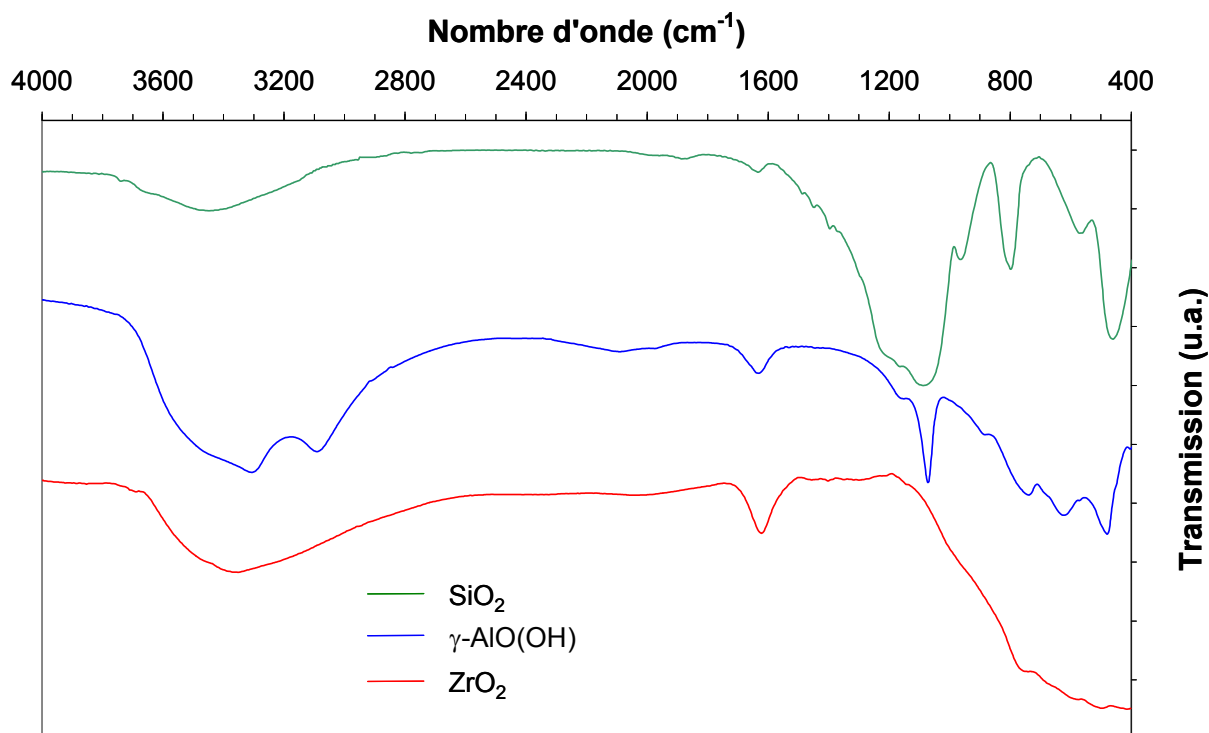


Figure 5 : Spectres IR de SiO_2 , $\gamma\text{-AlO(OH)}$ et ZrO_2

Celui de SiO_2 présente une bande large comprise entre 3000 cm^{-1} et 3600 cm^{-1} , ainsi qu'une bande de faible intensité à 1650 cm^{-1} . Elles correspondent aux vibrations des liaisons Si-OH et H-OH de l'eau physisorbée.

Les trois bandes principales caractéristiques du réseau silicaté correspondent aux fréquences de vibration d'élongation asymétrique et symétrique et à celle de déformation angulaire [18]. La vibration d'élongation asymétrique se décompose en deux bandes, dues à l'éclatement des modes longitudinaux et transverses, généralement appelés mode LO et TO, apparaissant respectivement à 1200 cm^{-1} et à 1100 cm^{-1} . La bande située à 980 cm^{-1} correspond à l'étirement de la liaison des espèces silanols Si-OH présentes à la surface des particules de silice et celles situées entre 830 cm^{-1} et 480 cm^{-1} correspondent aux vibrations de la liaison Si-O-Si.

Pour l'oxyhydroxyde d'aluminium γ -AlO(OH), le spectre est comparable à ceux obtenus dans la littérature [19]. Les bandes larges présentes à 3310 et 3100 cm^{-1} correspondent aux vibrations asymétrique et symétrique de la liaison (Al)O-H.

L'épaule à 3490 cm^{-1} et la bande à 1640 cm^{-1} correspondent aux vibrations de valence de l'eau adsorbée. Les bandes étroites situées à 1170 cm^{-1} et 1070 cm^{-1} correspondent aux déformations asymétrique et symétrique de la liaison Al-O-H dans l'hydroxyde d'aluminium. Aux bas nombres d'onde, nous pouvons relever les bandes de vibration des liaisons Al-O dans l'octaèdre AlO_6 , apparaissant à 752, 636, 486 cm^{-1} [20].

Enfin, le spectre IR de la poudre de ZrO_2 présente une bande large comprise entre les nombres d'onde 3000 cm^{-1} et 3600 cm^{-1} ainsi qu'une bande fine à 1650 cm^{-1} . Ces bandes correspondent aux vibrations des liaisons Zr-OH et H-OH de l'eau physisorbée.

Une autre bande large comprise entre 400 cm^{-1} et 800 cm^{-1} est relative à la bande de vibration de la liaison Zr-O-Zr.

2.2.1.3. Microscopie électronique en transmission (MET)

Les clichés MET réalisés à partir de poudres de SiO_2 , γ -AlO(OH) et de ZrO_2 sont représentés sur la figure 6. Le cliché MET réalisé à partir de poudres de γ -AlO(OH) figure 6 b), nous indique la présence de particules en forme de bâtonnets. La détermination de leur taille est difficile compte tenu de la forte agrégation et du faible contraste des clichés. Néanmoins, nous pouvons estimer que ces particules ont une longueur d'environ 50 nm et un diamètre d'environ 5 nm, conformément aux données de la littérature [5].

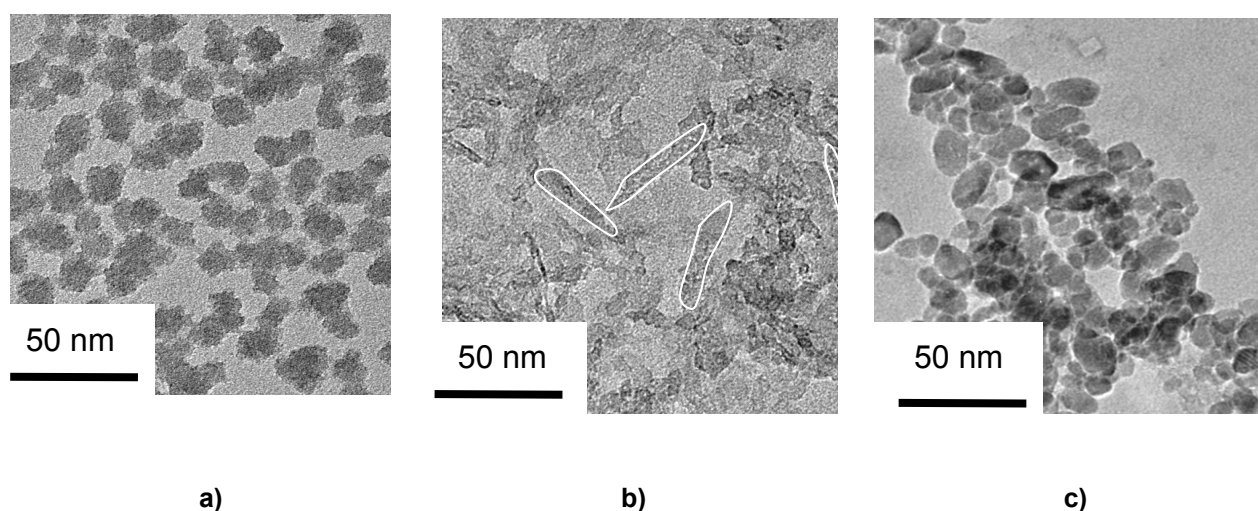


Figure 6 : Cliché MET de nanoparticules de a) SiO_2 , b) γ -AlO(OH) et c) ZrO_2

Pour SiO_2 et ZrO_2 , figure 6 a) et c), les particules sont de type sphéroïdal. La distribution de taille, calculée sur une statistique d'une centaine de particules à partir de l'analyse des clichés, est représentée sur la figure 7.

Les diamètres sont estimés à 8 ± 1 nm pour SiO_2 et à 10 ± 2 nm pour ZrO_2 .

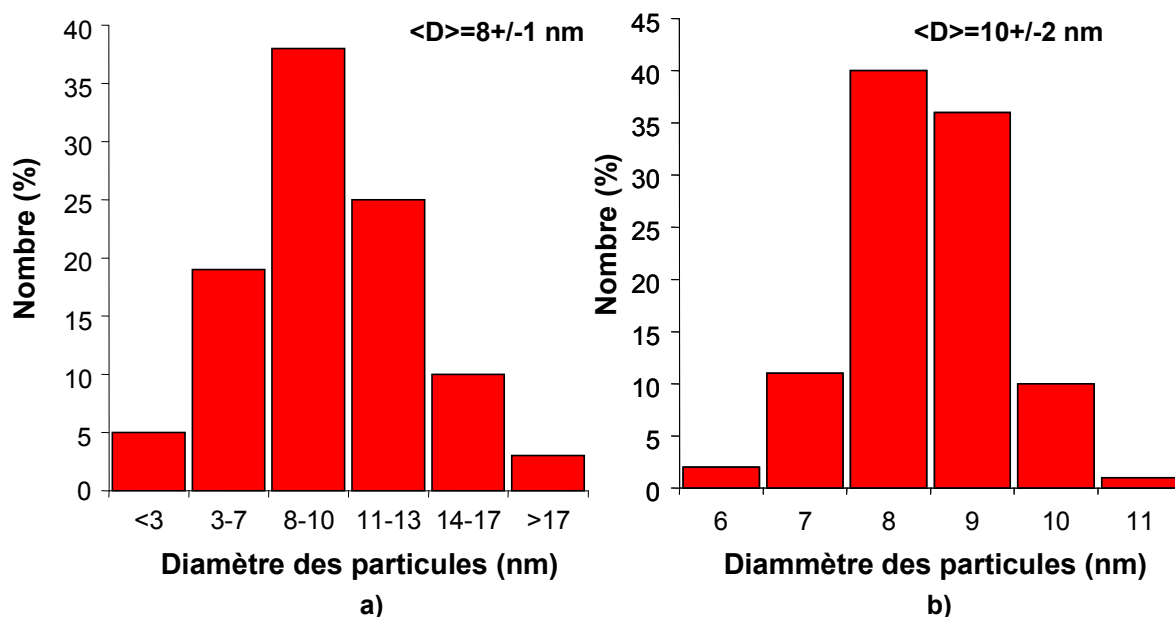


Figure 7 : Distribution des tailles de particules de a) SiO_2 et b) ZrO_2

2.2.1.4. Analyse thermique différentielle et thermo-gravimétrie (ATD-ATG)

La figure 8 présente l'enregistrement ATG/ATD de poudre de SiO_2 . Ces diagrammes indiquent plusieurs étapes de décomposition. La première perte de masse observée entre la température ambiante et 250°C est de 10% et est associée à un pic endothermique centré sur 117°C . Elle correspond au départ de l'eau de surface, faiblement liée.

Les pertes de masses suivantes s'effectuent entre 300°C et 500°C . Elles sont associées à des pics exothermiques centrés sur 307°C , 450°C et 475°C correspondant au départ des quelques fonctions éthoxy $-\text{C}_2\text{H}_5$ résultant d'une hydrolyse incomplète de l'alcoxyde tétraéthoxysilane lors de la formation de la silice colloïdale [21].

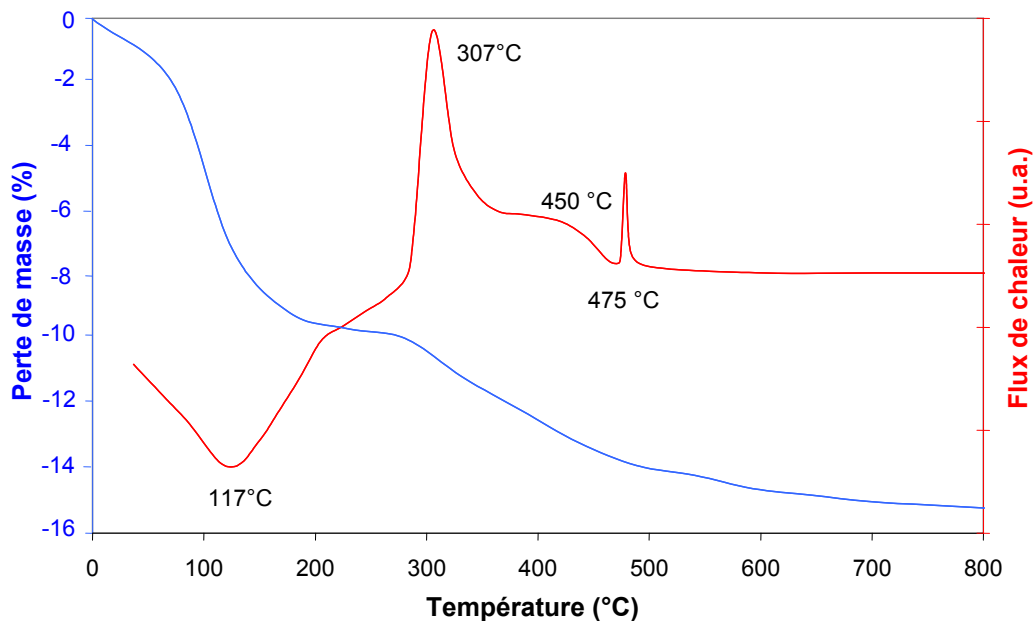


Figure 8 : Enregistrement ATG-ATD de SiO₂

L'enregistrement ATG/ATD de poudre de γ -AlO(OH) est représenté sur la figure 9. Nous pouvons observer deux étapes de décomposition. La première perte de masse observée entre la température ambiante et 250°C est de 12% et est associée à un pic endothermique centré sur 136°C. Elle correspond au départ de l'eau de surface, faiblement liée. La seconde perte de masse, s'effectue entre 300°C et 500°C. Elle est associée à un pic endothermique centré sur 463°C et correspond à la transformation de γ -AlO(OH) en γ -Al₂O₃. Ces résultats sont comparables à ceux reportés dans la littérature [22].

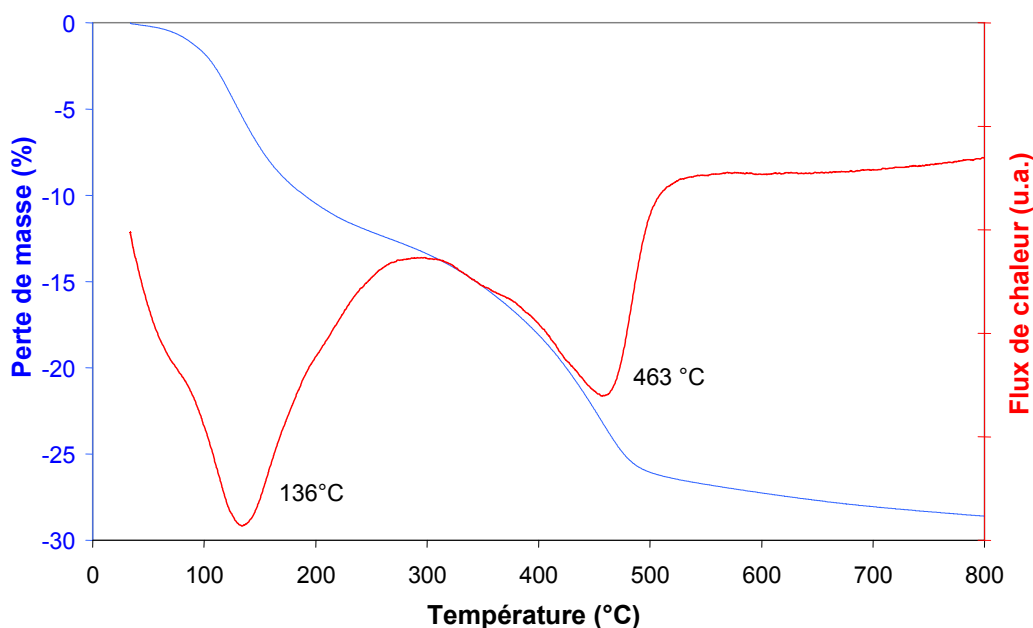


Figure 9 : Enregistrement ATG-ATD de γ -AlO(OH)

Pour la poudre de ZrO_2 , l'enregistrement ATG/ATD, représenté sur la figure 10, présente un pic endothermique centré sur $90^\circ C$, correspondant au départ de l'eau de surface. Cette déshydratation est progressive pour $T > 200^\circ C$ mais reste faible en masse (environ 3%) Aucun autre pic ne peut être observé, traduisant l'absence de transformation cristalline.

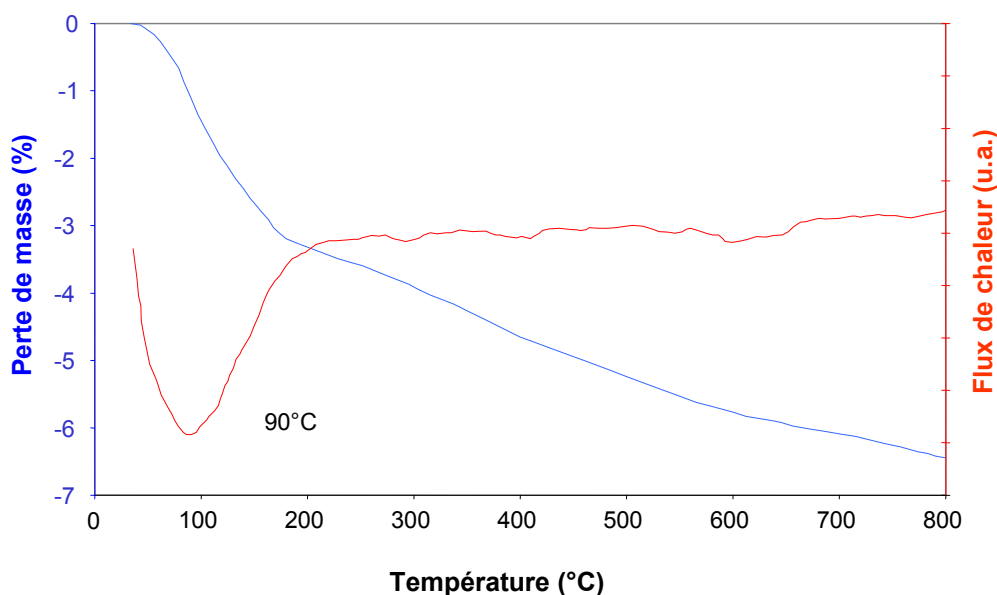


Figure 10 : Enregistrement ATG-ATD de ZrO_2

2.2.1.5. Adsorption/désorption d'azote (BET)

Les résultats regroupés dans le tableau 1, présentent les analyses BET réalisées sur les poudres des oxydes SiO_2 , ZrO_2 et oxyhydroxyde $\gamma-AlO(OH)$.

	Surface spécifique (m^2/g)	Surface de pores cumulée (m^2/g)	Volume cumulé de pores (cm^3/g)	Diamètre moyen de porosité (nm)
SiO_2	457 ± 20	363 ± 20	$0,72 \pm 0,06$	$7,9 \pm 0,8$
$\gamma-AlO(OH)$	329 ± 15	375 ± 15	$0,31 \pm 0,03$	$3,3 \pm 0,3$
ZrO_2	100 ± 10	137 ± 13	$0,13 \pm 0,02$	$3,8 \pm 0,4$

Tableau 1 : Résultats de BET pour les oxydes SiO_2 , $\gamma-AlO(OH)$ et ZrO_2

Les valeurs présentées sont en accord avec les résultats décrits dans les références [15] et [22]. Les surfaces spécifiques de SiO_2 , de $\gamma-AlO(OH)$ et de ZrO_2 sont proportionnelles aux

densités des matériaux (457 et 329 m²/g par rapport à 100 m²/g). Les pores ont des tailles correspondant au domaine mésoporeux et sont comparables pour l'alumine et la zirconne avec une valeur double pour la silice.

2.2.2. Caractérisation des suspensions colloïdales

2.2.2.1. Mesure du potentiel zêta

La mesure du potentiel zêta en fonction du pH permet de déterminer le point isoélectrique (PIE) des sols, c'est-à-dire le pH pour lequel l'ensemble des charges de surface des particules s'annule. La valeur du PIE indique alors le pH pour lequel les nanoparticules s'agrègent du fait de l'absence des charges de surface nécessaires à la stabilisation électrostatique.

Les valeurs de PIE extraites de la figure 11, PIE (SiO₂) = 2,7, PIE (ZrO₂) = 6,2 et PIE (γ-AlO(OH)) = 9,5 sont cohérentes avec celles présentes dans la littérature [23, 24] où nous pouvons trouver les valeurs PIE (SiO₂)=2, PIE (ZrO₂) = 6,7 et PIE (γ-AlO(OH)) = 9,1. Pour SiO₂, nous pouvons toutefois noter une différence plus importante entre notre valeur expérimentale et celles de la littérature. Cette différence est due au fait qu'il s'agit d'un sol alcoolique et peut être attribuée à la présence résiduelle de solvant ou de fonction éthoxy adsorbée à la surface des nanoparticules.

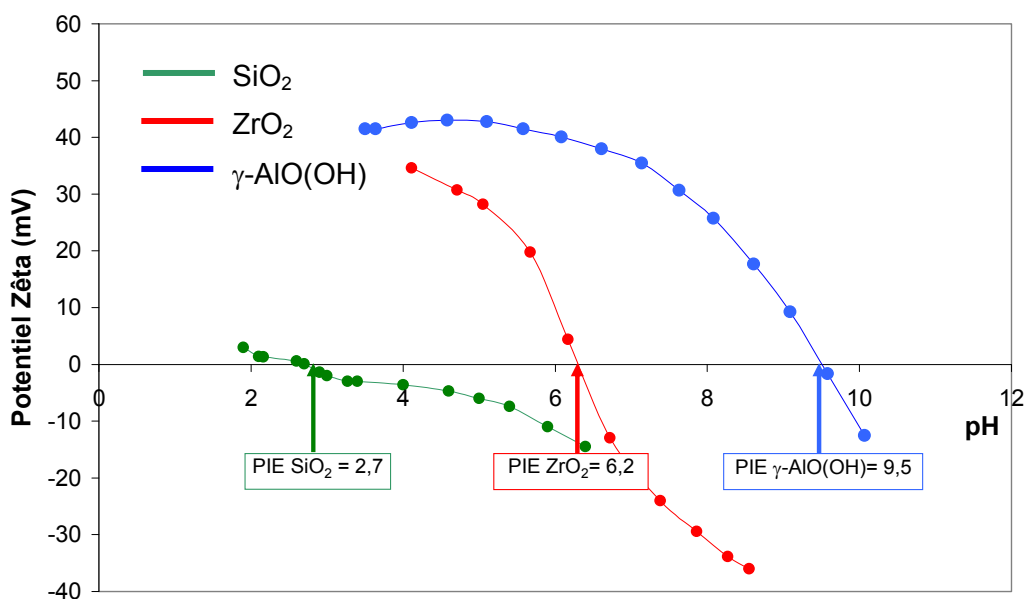


Figure 11 : Détermination du point isoélectrique des oxydes SiO₂, ZrO₂ et γ-AlO(OH)

2.2.2.2. Diffusion Quasi-Elastique de la Lumière (DQL)

Les synthèses réalisées permettent d'obtenir des particules dispersées dans l'eau ou l'éthanol, avec les diamètres hydrodynamiques moyens, déterminés par Diffusion Quasi-élastique de la Lumière (DQL) (figure 12) suivant :

- 13 nm +/- 1 nm pour γ -AlO(OH)
- 20 nm +/- 1 nm pour SiO₂
- 26 nm +/- 2 nm pour ZrO₂

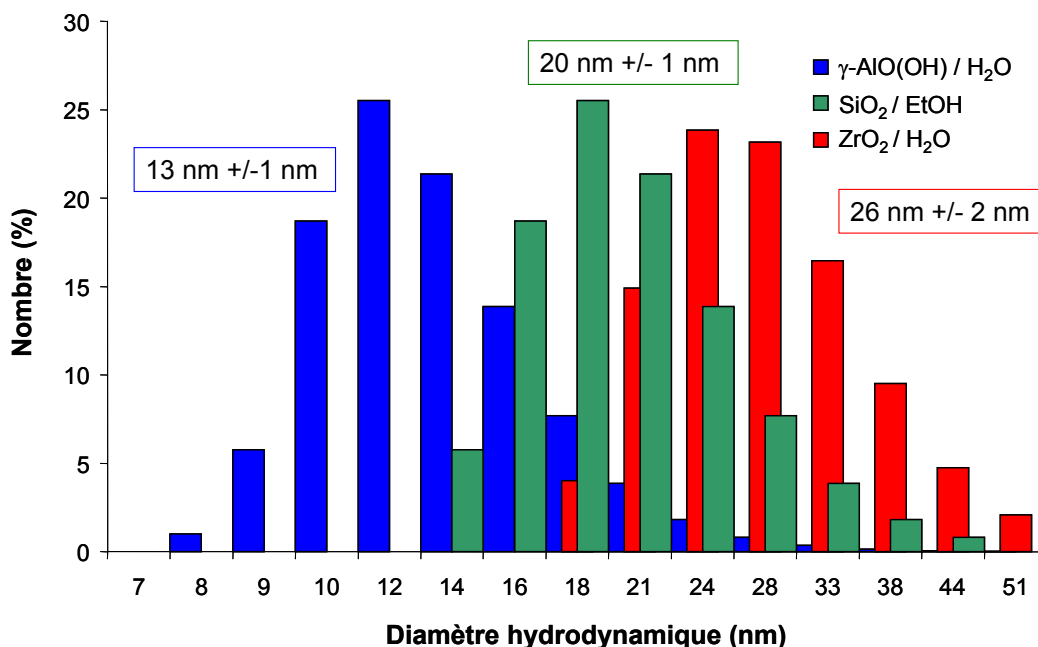


Figure 12 : Diffusion quasi-élastique de la lumière sur les sols d'oxydes γ -AlO(OH), SiO₂ et ZrO₂

La dialyse des sols aqueux de γ -AlO(OH) et de ZrO₂ permet d'obtenir des dispersions de ces oxydes en milieu alcoolique. Les valeurs des diamètres hydrodynamiques dans le méthanol sont reportées sur la figure 13 et la figure 14.

Après dialyse dans le méthanol, les particules de γ -AlO(OH) voient leur diamètre hydrodynamique moyen passer de 13 nm +/- 1 nm à 34 nm +/- 2 nm. Par contre, ce paramètre ne subit aucune évolution pour les particules de ZrO₂ lors du transfert dans ce solvant.

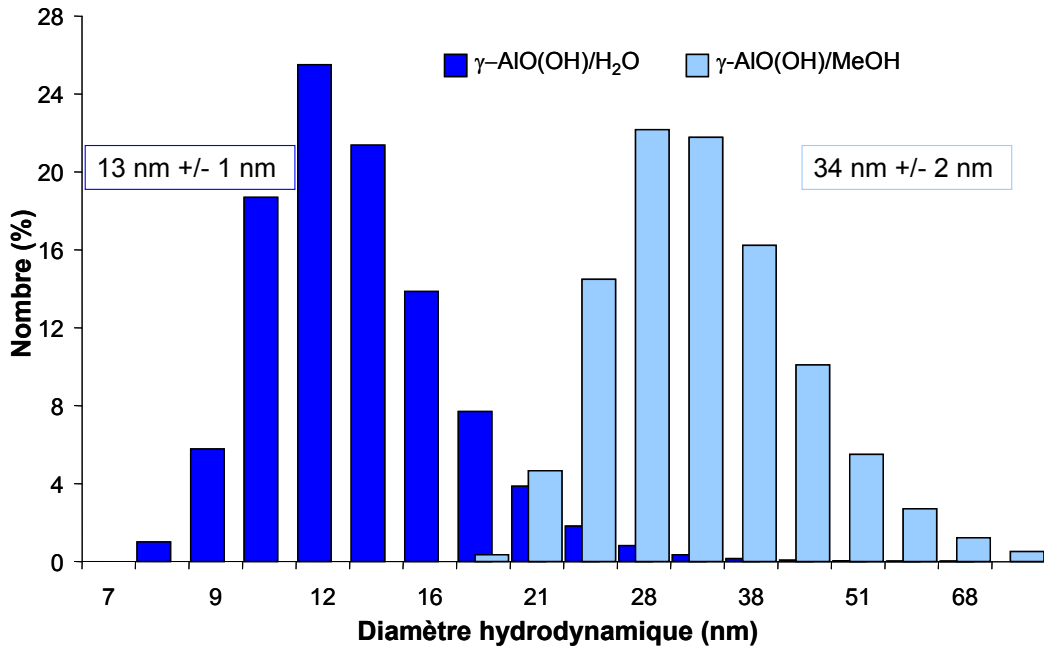


Figure 13 : Evolution de la taille des particules de γ -AlO(OH) en fonction du solvant

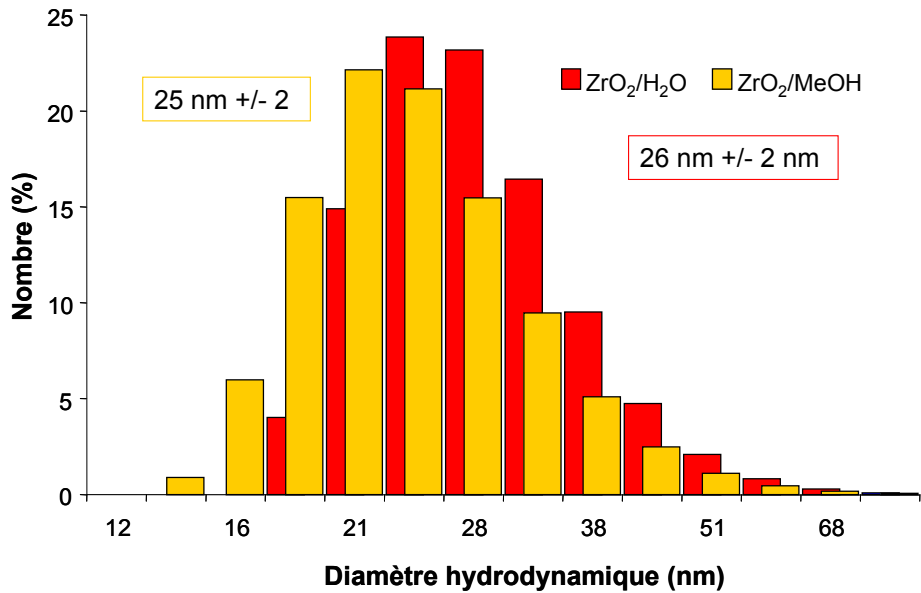


Figure 14 : Evolution de la taille des particules de ZrO₂ en fonction du solvant

2.2.3. Caractérisation des couches minces

2.2.3.1. Spectroscopie Ultraviolet-Visible

Les dépôts par voie liquide (enduction centrifuge et trempage-retrait) des solutions de nanoparticules dispersées et stabilisées dans le méthanol ont permis d'obtenir des couches minces de qualité optique. Afin de déterminer les indices de réfraction de ces couches minces de nature colloïdale, donc poreuses, les dépôts ont été réalisés sur des substrats de silice, d'indice de réfraction de 1,45 pour ZrO_2 et SiO_2 et sur BK7, un verre borosilicaté (Schott) d'indice de réfraction de 1,51 pour γ -AlO(OH). Nous avons utilisé un type de substrat différent pour γ -AlO(OH) afin d'améliorer la précision de détermination de l'indice de réfraction (amélioration du contraste d'indice entre la couche et le substrat).

Les vitesses de dépôts des sols ont été choisies afin de centrer la fonction optique (antireflet ou réfléchissant) à $\lambda=1053$ nm, longueur d'onde d'intérêt de la plupart des lasers de puissance. Les épaisseurs physiques des films correspondants sont : $e(SiO_2)=216$ nm, $e(\gamma\text{-AlO(OH)})=187$ nm et $e(ZrO_2)=167$ nm.

Les couches minces, dont les spectres UV/Visible sont présentés sur les figure 15 et figure 16, attestent de la bonne qualité optique des films déposés du fait de l'absence de pertes optiques au pic demi-onde. Les relations menant au calcul des indices de réfraction des couches minces sont regroupées dans l'annexe 4.

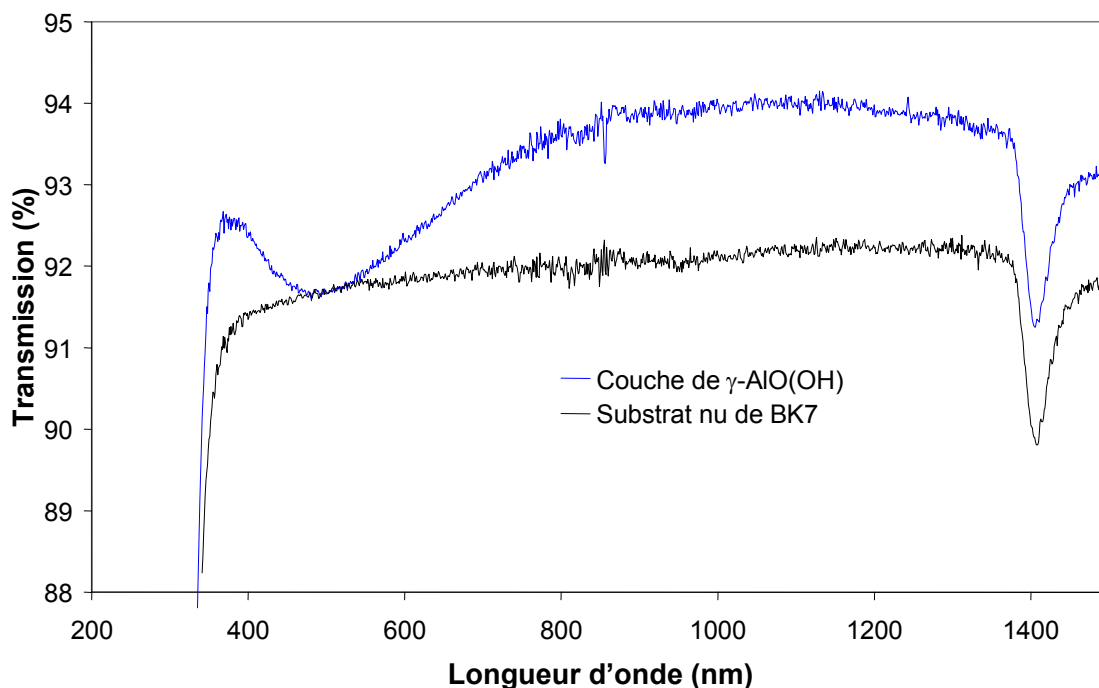


Figure 15 : Spectre UV/Visible de γ -AlO(OH) sur un substrat de BK7

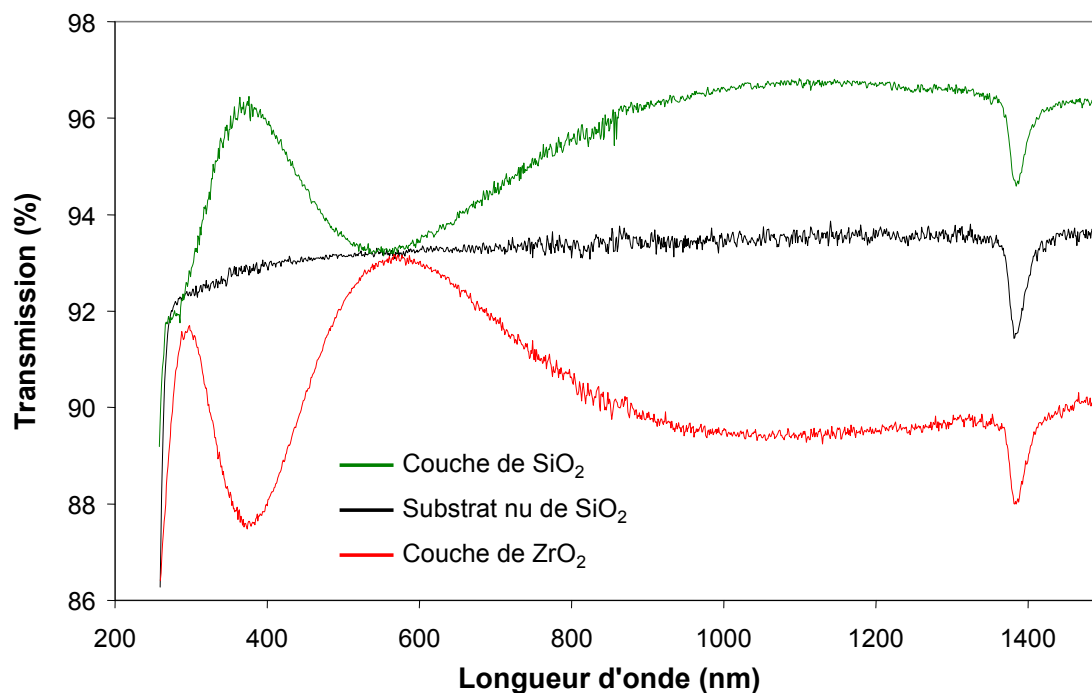


Figure 16 : Spectre UV/Visible de couches minces de SiO_2 et de ZrO_2 sur un substrat de SiO_2

Ces trois oxydes, sous forme de matériaux massifs, ont des indices de réfraction $n=1,45$ pour SiO_2 [25], $n=1,66$ pour $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ [26] et $n=2,12$ pour ZrO_2 [25].

Les calculs d'indice de réfraction des couches minces réalisées à partir des sols colloïdaux permettent d'accéder à une valeur de la porosité des revêtements (tableau 2) en utilisant la relation de Drude.

	Indice de réfraction n_c	Porosité (%)
SiO_2	1,23 +/- 0,01	51
$\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$	1,41 +/- 0,01	44
ZrO_2	1,59 +/- 0,01	56

Tableau 2 : Indice de réfraction et porosité de couches minces d'oxydes

La porosité des dépôts est élevée (comprises entre 44 et 56 %). L'empilement d'objets sphéroïdaux ou aciculaires entraîne une forte proportion de porosité dans le revêtement.

2.2.3.2. Tenue au flux laser (TFL)

La TFL a été déterminée à $\lambda=351$ nm, à la durée d'impulsion $\tau=12$ ns, en mode S-on-1 avec 200 tirs/site sur des couches colloïdales d'oxydes SiO_2 , $\gamma\text{-AlO(OH)}$ et de ZrO_2 (figure 17). Les épaisseurs ont été fixées pour que le pic quart d'onde soit à $\lambda=351$ nm, c'est-à-dire à des épaisseurs $e=72$ nm pour SiO_2 , $e=62$ nm pour $\gamma\text{-AlO(OH)}$ et $e=56$ nm pour ZrO_2 . Les valeurs de tenue au flux laser sont déterminées avec 10% d'erreur.

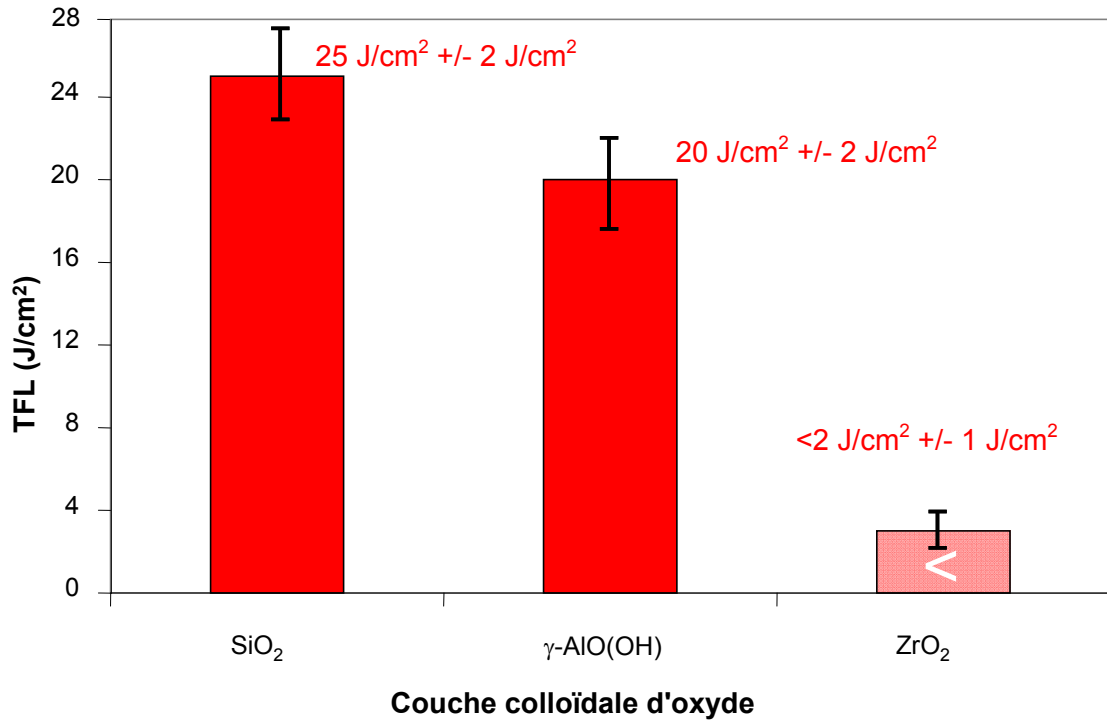


Figure 17 : TFL de couches minces de SiO_2 , de $\gamma\text{-AlO(OH)}$ et ZrO_2 à $\lambda=351$ nm

Ces résultats indiquent la très bonne TFL des oxydes SiO_2 ($\text{TFL}=25 \pm 2 \text{ J/cm}^2$) et $\gamma\text{-AlO(OH)}$ ($\text{TFL}=20 \pm 2 \text{ J/cm}^2$). Par contre, pour ZrO_2 , la valeur du seuil d'endommagement est inférieure à 2 J/cm^2 ce qui représente la limite basse de fluence que le laser peut délivrer à cette longueur d'onde. Nous pouvons alors observer que la TFL à $\lambda=351$ nm de SiO_2 est supérieure à celle de $\gamma\text{-AlO(OH)}$ et elle-même supérieure à celle de ZrO_2 .

2.3. Discussion

Le contrôle des paramètres expérimentaux lors des synthèses par procédé sol-gel de SiO_2 , de $\gamma\text{-AlO(OH)}$ et de ZrO_2 a permis d'obtenir des nanoparticules dont la taille, évaluée par MET, est compatible avec une utilisation en optique (< 50 nm pour éviter les phénomènes de diffusion

dans l'ultraviolet). La mesure du diamètre des nano-objets est confirmée par DQL pour les particules sphéroïdales ($\langle D \rangle(\text{SiO}_2)=20$ nm et $\langle D \rangle(\text{ZrO}_2)=25$ nm) dont les valeurs sont celles du diamètre hydrodynamique qui tient compte de la couche de solvatation. Pour les nanoparticules à forte anisotropie, comme celles à base de $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$, la détermination du diamètre hydrodynamique correspond à une mesure statistique du rayon de giration. Toutefois, une analyse comparative permet d'observer une augmentation relative de la taille de ces nanoparticules lors de leur passage dans le méthanol alors que le même traitement n'engendre aucune modification du diamètre apparent des nanoparticules de ZrO_2 .

Cette augmentation du diamètre hydrodynamique, qui témoigne d'une plus grande agrégation, peut éventuellement être reliée à la nature même des particules de boehmite (oxyhydroxydes) dont le passage dans un solvant à plus faible constante diélectrique se révèle plus délicat.

La réalisation de couches minces de qualité optique a permis de mettre en évidence la différence de porosité relative entre les films d'alumine, de zircone ou de silice. Ceci peut s'expliquer par la différence de morphologie des particules. En effet, dans le cas de la silice ou de la zircone, la couche est constituée d'un empilement de sphéroïdes alors que pour la boehmite, il s'agit d'un empilement d'objets aciculaires donc plus compact.

Nous avons vu que la réalisation de revêtements à base de $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ ou ceux à base de silice colloïdale présente un grand intérêt en terme de TFL, avec des valeurs de seuils d'endommagement laser de 20 et 24 J/cm^2 dans l'ultraviolet en comparaison de celui obtenu pour les couches à base de ZrO_2 (<2 J/cm^2). Cependant, l'oxyde de zirconium présente un réel intérêt pour la réalisation de revêtements à haut indice de réfraction ($n_c=1,59$) par rapport aux indices de réfraction de couches mince à base de $\gamma\text{-AlOOH}$ ($n_c=1,41$) ou de SiO_2 ($n_c=1,23$).

3. Solubilisation et caractérisations des polymères organiques

La phase organique qui est associée aux nanoparticules d'oxyde a pour fonction de moduler l'indice de réfraction du film mais aussi d'impacter favorablement la TFL du matériau hybride.

La sélection de polymères aux propriétés optiques adéquates constitue alors un réel défi.

Nous traiterons dans cette partie, d'une part quelques généralités sur les solvants et la solubilisation des polymères et d'autre part, nous indiquerons les matériaux organiques sélectionnés, les propriétés optiques des couches minces ainsi que leur propriété de résistance au flux laser.

3.1. Généralités sur la solubilisation des polymères

3.1.1. Paramètres de solubilité

La masse moléculaire, la polydispersité, la structure, la composition, la conformation ou les additifs sont les critères caractéristiques d'un polymère. Sa solubilisation nécessite l'étude de paramètres physico-chimiques du couple polymère/solvant.

Hildebrand [27] définit le paramètre δ comme la densité d'énergie cohésive, un facteur mettant en évidence les interactions intramoléculaires reliées à un paramètre thermodynamique, l'enthalpie de vaporisation, ΔH_{vap} . Hansen complète cette description du paramètre de solubilité et propose de séparer les contributions des composantes polaires, dispersives et des liaisons hydrogène. Diverses méthodes permettent de calculer la valeur de ΔH_{vap} ou les composantes de δ [28]. Des méthodes semi-empiriques permettent le calcul de δ à partir du moment dipolaire, de la constante diélectrique et de l'indice de réfraction.

D'autres méthodes, cette fois graphiques, permettent également de prédire le comportement d'un polymère dans un solvant. Hansen utilise un graphique tridimensionnel avec les trois composantes, dispersive, polaire et liaisons hydrogène. Teas [29], utilise ces résultats pour réaliser un diagramme triangulaire, représenté sur la figure 18, dont les sommets correspondent aux fractions des composantes dispersives (f_d), polaires (f_p) et de liaisons hydrogène (f_h), avec :

$$f_p = \frac{\delta_p}{\delta_p + \delta_h + \delta_d}, f_h = \frac{\delta_h}{\delta_p + \delta_h + \delta_d} \text{ et } f_d = \frac{\delta_d}{\delta_p + \delta_h + \delta_d}.$$

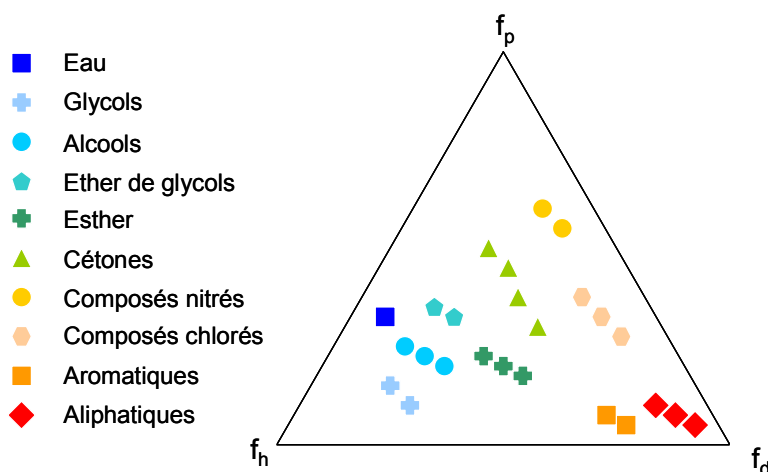


Figure 18 : Graphique de Teas

En utilisant les données de la littérature, il est possible de placer les constantes f_d , f_h et f_p d'un polymère dans le diagramme de Teas et ainsi de mettre en évidence les solvants les plus adaptés à sa solubilisation. Par exemple, pour un polystyrène commercial les paramètres de Hansen sont $\delta_d=21,28$, $\delta_p=5,75$ et $\delta_h=4,3$ [30]. Ces valeurs permettent alors le calcul des constantes f_d , f_p et f_h ($f_d=0,68$, $f_p=0,18$ et $f_h=0,14$). La constante dispersive est donc majoritaire et le polymère pourra être dissout par les solvants aromatiques et aliphatiques.
































Par la suite, des essais de solubilisation sont réalisés pour s'assurer de la bonne solubilisation des polymères dans ces solvants. Ils consistent à préparer des solutions à 1% en masse de polymère dans le solvant choisi, avec pour objectif l'obtention d'une solution translucide, sans formation d'agrégats insolubles, signe d'une parfaite solubilisation.

3.1.2. Propriétés physico-chimiques des solvants

La pression de vapeur saturante est une propriété physico-chimique qui représente un point clé pour obtenir des dépôts homogènes en épaisseur. Ainsi, nous avons mis en évidence, dans le tableau 3 [31] (grades en annexe 2), les solvants ayant une pression de vapeur saturante comprise entre 20 et 180 mbars. Ces conditions permettent le dépôt de couches minces de qualité optique par enduction centrifuge à des vitesses comprises entre 500 et 3000 tr/min. Nous pouvons également ajouter que l'éthanol présente une pression de vapeur saturante et une toxicité limitée par rapport aux autres solvants et sera notre référence.

D'autres solvants, comme par exemple l'acétone ($P=241$ mbars), peuvent éventuellement être envisagés mais les méthodes de dépôts conventionnelles doivent alors être adaptées à l'aide par exemple d'un confinement. L'évaporation du solvant est dans ce cas contrôlée rendant possible le dépôt de couches homogènes en épaisseur avec cependant un procédé de dépôt plus complexe.

Le tableau 3 nous indique également que les solvants organiques usuels sont souvent inflammables, toxiques ou dangereux pour l'environnement. Nous nous sommes efforcés, tout au long de cette étude, de trouver une adéquation entre les performances des solvants et le respect des règles de sécurité et de l'environnement compte tenu de l'application, qui doit être à terme industrialisable.

Solvants	Pression de vapeur à 20°C (mbar)	T _{éb} (°C)	Pictogramme
Alcool benzylique	0,1	205	
N-Methyl Pyrrolidone	0,29	202	
DiMethylFormamide	0,4	153	
DiMethylSulfOxide	2,5	189	
DiMethylAcetamide	3	166	
Galden® HT110	23	110	
Toluène	29	110	 
1,4-Dioxane	41	101	 
Eau	23	100	
Ethanol	59	78	
Butan-2-one	87	78	 
Acétonitrile	97	81	 
Acétate d'éthyle	100	78	 
Cyclohexane	104	80	  
CCl ₄	121	77	 
Méthanol	128	65	 
TetraHydroFurane	180	64	 
CHCl ₃	213	61	
HexafluoroIsoPropanol	222	60	 
Acetone	241	57	 
CH ₂ Cl ₂	453	40	

 Xn Nocif

 Xi Irritant

 Toxique

 Inflammable

 Dangereux pour l'environnement

 Corrosif

Tableau 3 : Pression de vapeur saturante et température d'ébullition de quelques solvants usuels
 La zone grisée correspond aux solvants les plus adaptés au dépôt par voie liquide.

3.2. Sélection des polymères organiques

3.2.1. Critères de choix

Nous avons vu dans le chapitre 1 que les données relatives aux propriétés optiques et surtout de TFL des polymères organiques sont rares dans la littérature. Pour réaliser la sélection de ces matériaux, nous nous sommes tout d'abord intéressés aux polymères organiques :

- Commerciaux,
- Transparents de l'ultraviolet ($\lambda=351$ nm) au proche infrarouge ($\lambda=1053$ nm),
- Solubles dans des solvants usuels permettant le dépôt de couches minces homogènes en épaisseur et sans diffusion,
- A haut indice de réfraction.

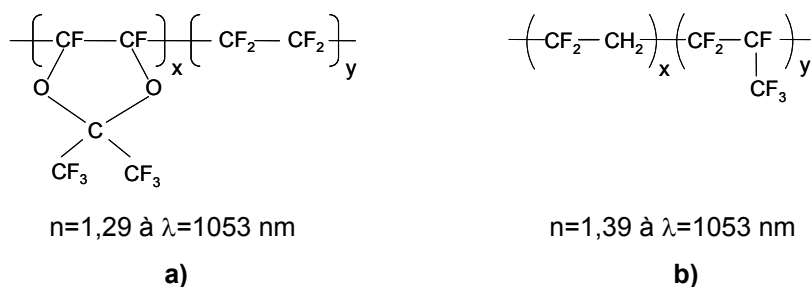
Nous avons ensuite déterminé expérimentalement leur résistance au flux laser.

3.2.2. Sélection

Parmi les polymères susceptibles de vérifier les précédents critères, nous avons reporté dans le tableau 4, les formules chimiques et les indices de réfraction issus de la littérature. Dans cette sélection nous avons inclus le PVP qui est considéré comme notre polymère de référence, compte tenu de son utilisation connue pour la réalisation de couches hybrides organique-inorganique pour les applications laser [32]. Pour optimiser l'indice de réfraction de la couche hybride, nous nous sommes intéressés aux polymères présentant un indice de réfraction supérieur au polymère de référence. Une liste des fournisseurs ainsi que des grades sont reportés en annexe 2.

Ainsi, le PS ($n_{PS}=1,59$), le PC ($n_{PC}=1,59$) et le PVC ($n_{PVC}=1,54$) ont été choisis pour leur indice de réfraction supérieur à celui du PVP ($n_{PVP}=1,53$) à $\lambda=589$ nm. Enfin, nous avons sélectionné deux polymères fluorés, le PVdF et le PTFE, car les matériaux de cette famille présentent un seuil d'absorption faible et donc, comme nous l'avons démontré dans le premier chapitre, potentiellement une bonne TFL. Cependant, la mise en solution de ces composés est difficile dans les solvants usuels. Pour s'affranchir de cette difficulté, nous avons choisi des copolymères, le Téflon® AF et le PVdF/HFP (figure 19), dont les fractions en dioxole dans le Téflon® AF et en hexafluoropropylène dans le PVdF/HFP favorisent la solubilité dans les solvants usuels.

Polymère	Abréviation	Formule semi développée	Indice de réfraction n^D
Polystyrène	PS	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} \right]_n$	1,59 [25]
Polychlorure de vinyle	PVC	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{Cl}}{\text{CH}} \right]_n$	1,54 [30]
Polyvinyl pyrrolidone	PVP	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \end{array}}{\text{CH}} \right]_n$	1,53 [30]
Polyoxyde d'éthylène	PEO	$\text{H} - \left[\text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \right]_n - \text{OH}$	1,45 [33]
Polycarbonate	PC	$\left[\text{O} - \text{C}(=\text{O}) - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} - \text{C}_6\text{H}_4 \right]_n$	1,59 [34]
Polyfluorure de vinylidène	PVdF	$\left[\text{CF}_2 - \text{CH}_2 \right]_n$	1,42 [30]
Polytétrafluoroéthylène	PTFE	$\left[\text{CF}_2 - \text{CF}_2 \right]_n$	1,38 [30]

Tableau 4 : Indices de réfraction des polymères sélectionnés ($\lambda=589 \text{ nm}$)Figure 19 : Formules semi développées du Téflon[®] AF (a) et du PVdF/HFP (b)

3.3. Caractérisations des polymères organiques sélectionnés

3.3.1. Solubilisation des polymères organiques

Après une phase d'optimisation, les solvants retenus pour la réalisation de couches minces optiques avec les polymères organiques sélectionnés sont regroupés dans le tableau 5.

Polymère	Solvant	Conditions de solubilisation
PS	Butan-2-one (MEK)	PS / MEK 3% Agitation à T _{ambinate}
PVC	Butan-2-one (MEK)	PVC / MEK 3% Agitation à T _{ambinate}
PVP	Ethanol (EtOH)	PVP / EtOH 3% Agitation à T _{ambinate}
PEO	Méthanol / Eau (MeOH/H ₂ O)	PEO / MeOH / H ₂ O (80/20) 1% Agitation à T _{ambiante}
PC	Tétrahydrofurane (THF)	PC / THF 3% Agitation à T _{ambinate}
PVdF/HFP	Butan-2-one (MEK)	PVdF/HFP / MEK 3% Agitation à T=40°C
Teflon® AF	Galden® HT110	Téflon® AF / Galden® HT110 Agitation à T=40°C t>12h

Tableau 5 : Solvants compatibles pour la réalisation de couches minces optiques

La solubilisation de ces polymères, dans le butan-2-one, le THF ou le 1,4 dioxane a été possible pour de nombreux polymères. Cependant, afin d'obtenir des couches minces homogènes en épaisseur, les solvants dont la pression de vapeur saturante est proche de celle de l'éthanol, comme le butan-2-one, ont été préférés.

3.3.2. Indice de réfraction et qualité optique des couches minces

L'ensemble des polymères organiques sélectionnés, solubilisé dans les solvants adéquats, a permis de réaliser des dépôts de couches minces, par enduction centrifuge, sur des substrats de silice fondue. Les spectres UV/Visible de ces couches minces présentent des fonctions optiques dont le pic quart d'onde est centré entre $\lambda=1000$ et $\lambda=1200$ nm et ne présentent aucune diffusion sur une large gamme de longueur d'onde, de l'ultraviolet au proche infrarouge (retour des pics demi-onde au niveau de la transmission du substrat nu).

Deux exemples de spectres UV/Visible obtenus pour des couches minces de PS et de PVdF/HFP sont représentés sur la figure 20 et démontrent la qualité des dépôts réalisés.

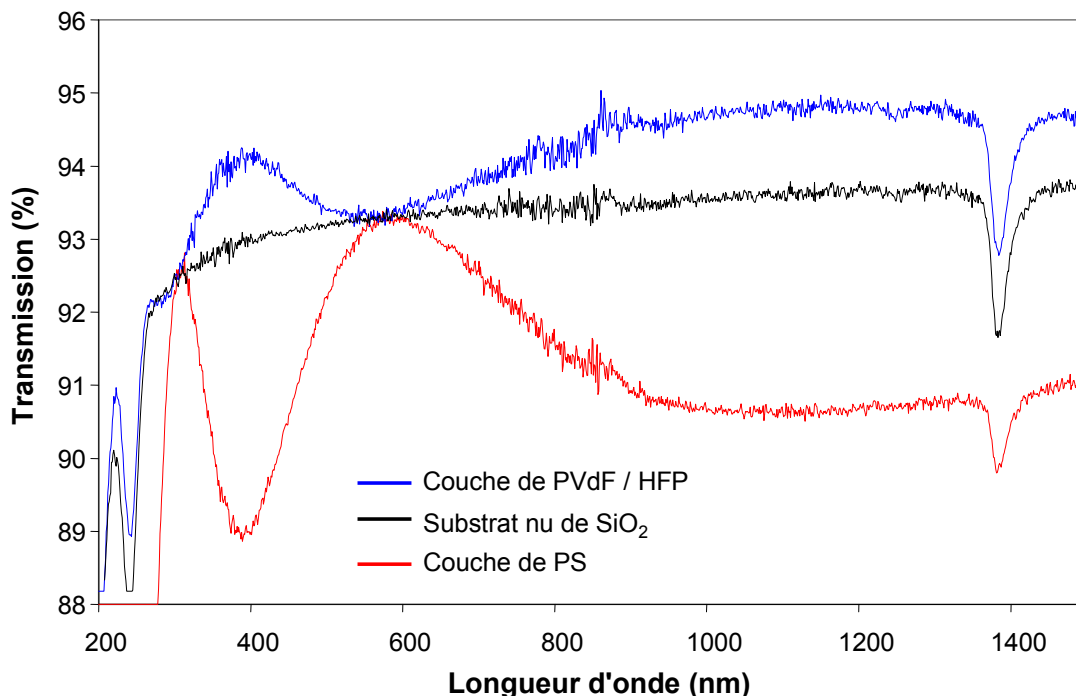


Figure 20 : Spectres UV/Visible d'une couche mince de PVdF / HFP et de PS

Les valeurs d'indices de réfraction issues des spectres optiques expérimentaux sont regroupées sur la figure 21. Ils sont calculés grâce aux lois décrites dans l'annexe 4. Les indices de réfraction de ces couches minces, à $\lambda=1053$ nm, sont compris entre $n_c=1,29$ pour le Téflon® AF et $n_c=1,58$ pour le PS.

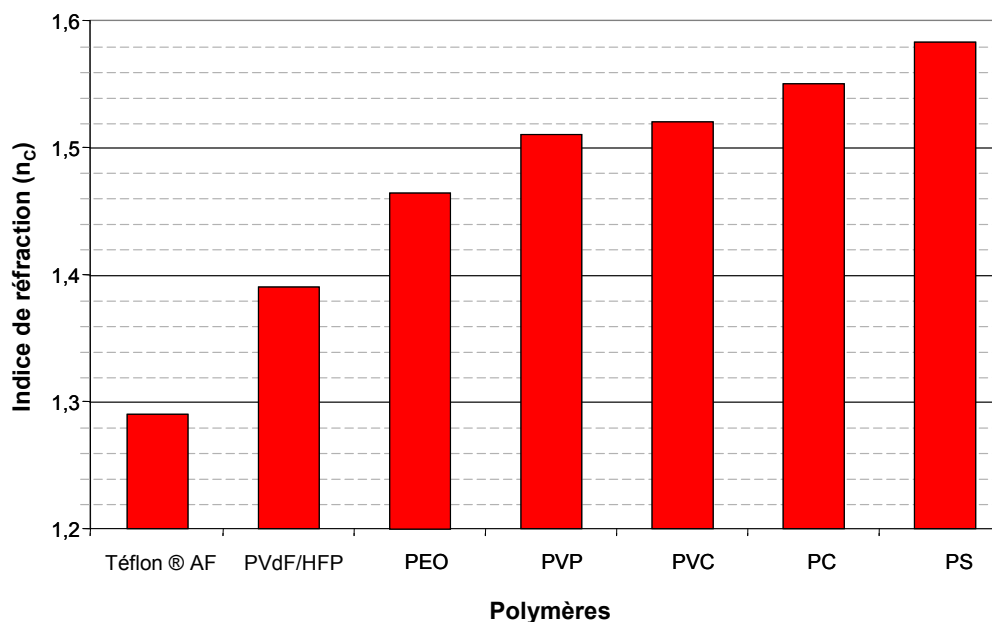
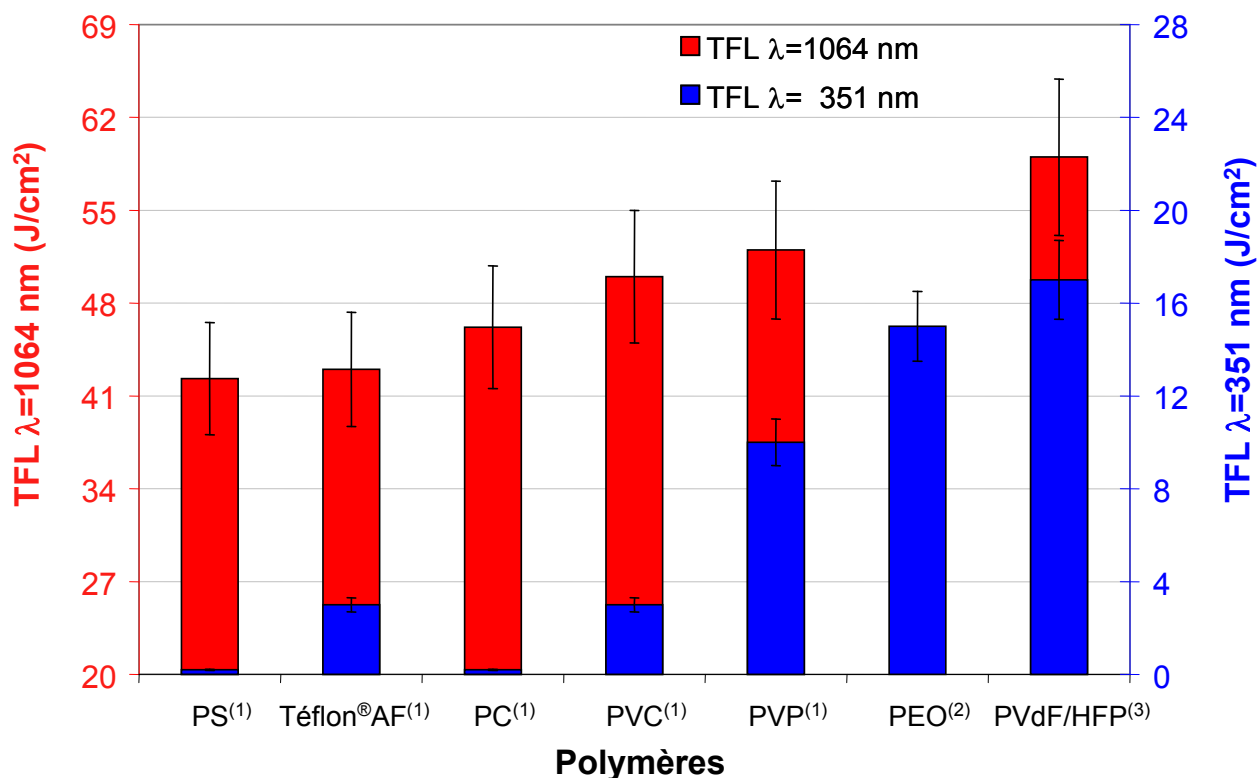


Figure 21 : Indices de réfraction des couches minces des polymères déposées par voie liquide

Trois polymères, le PVC ($n_c=1,52$), le PC ($n_c=1,55$) et le PS ($n_c=1,58$) ont des indices de réfraction supérieurs au polymère de référence, le PVP ($n_c=1,51$). Pour les polymères fluorés, le PVdF/HFP ($n_c=1,39$) présente un indice de réfraction supérieur à celui du Téflon[®] AF ($n_c=1,29$).

3.3.3. Tenue au flux laser (TFL)

Des mesures de TFL ont été réalisées à $\lambda=351$ nm, $\tau=12$ ns, mode S-on-1 et à $\lambda=1064$ nm, $\tau=3$ ns, mode R-on-1 (figure 22), sur des couches minces de polymères dont l'épaisseur a été fixée de manière à obtenir le pic quart-d'onde à la longueur d'onde d'intérêt (épaisseurs physiques comprises entre 56 nm et 68 nm). Nous nous sommes assurés que la TFL du substrat utilisé n'était pas limitante pour la mesure (sauf dans le cas du PEO).



- (1) Mesure effectuée sur substrat de silice avec un seuil d'endommagement de 15 J/cm² à $\lambda=351$ nm et de 60 J/cm² à $\lambda=1064$ nm.
- (2) Mesure effectuée sur substrat de silice avec un seuil d'endommagement de 15 J/cm² à $\lambda=351$ nm.
- (3) Mesure effectuée sur substrat de silice avec un seuil d'endommagement de 20 J/cm² à $\lambda=351$ nm et de 60 J/cm² à $\lambda=1064$ nm.

Figure 22 : Mesures de TFL de polymères à $\lambda=351$ et $\lambda=1064$ nm

Les mesures expérimentales permettent de comparer les seuils d'endommagement laser des polymères organiques sélectionnés. Ainsi, les polymères sont classés par ordre croissant de TFL. Cet ordre est respecté pour les mesures à $\lambda=1064$ nm et à $\lambda=351$ nm, sauf pour le Téflon®AF.

Les valeurs s'étalent, pour les mesures à $\lambda=1064$ nm de 42 J/cm^2 pour le polystyrène à 60 J/cm^2 pour le PVdF/HFP et pour les mesures réalisées à $\lambda=351$ nm d'une valeur inférieure à 2 J/cm^2 pour le polystyrène à 17 J/cm^2 pour le PVdF/HFP. L'erreur commise sur ces mesures est estimée à 10%.

Enfin, les mesures réalisées sur le PEO, montrent des résultats très intéressants ($\text{TFL}_{351} > 17 \text{ J/cm}^2$), limitée par la tenue au flux laser du substrat. Cependant, compte tenu des disponibilités des bancs laser, l'ensemble des mesures n'a pas été réalisé sur ce matériau. Ainsi, la valeur à $\lambda=351$ nm pourra être complétée par une mesure sur un substrat non limitant en terme de TFL. Il pourra également être envisagé de réaliser une mesure de TFL à $\lambda=1064$ nm, $\tau=3$ ns et en mode R-on-1.

3.4. Discussion

Les polymères organiques, sélectionnés pour leur valeur d'indice de réfraction, ont été solubilisés dans des solvants aux pressions de vapeur saturante permettant le dépôt sous forme de films minces. Les solutions préparées présentent un très bon comportement filmogène et autorisent la réalisation de couches minces de qualité optique sans diffusion. Le calcul de l'indice de réfraction à partir des courbes spectrophotométriques est en accord avec les valeurs données par la littérature.

La détermination du seuil d'endommagement laser de ces polymères organiques a mis en évidence l'intérêt du PVdF/HFP ($\text{TFL}=17 \text{ J/cm}^2$ à $\lambda=351$ nm) et du PEO ($\text{TFL}=15 \text{ J/cm}^2$ à $\lambda=351$ nm), deux polymères dont le seuil d'endommagement laser est supérieur à celui du PVP ($\text{TFL}=11 \text{ J/cm}^2$ à $\lambda=351$ nm). Nous pouvons tenter d'expliquer la bonne TFL du PVdF/HFP, lors des mesures réalisées dans l'ultraviolet, par la faible absorption des matériaux fluorés dont nous avons évoqué l'importance dans le premier chapitre.

Ces deux polymères, PVdF/HFP et PEO, sont de bons candidats pour entrer dans la composition d'un empilement multicouche diélectrique dont la TFL doit être supérieure au PVP qui constitue actuellement le matériau de référence dans le domaine des lasers de puissance.

4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons évoqué la synthèse de nanoparticules d'oxydes métalliques par hydrolyse-condensation (procédé sol-gel ou synthèse hydrothermale), la solubilisation de polymères organiques ainsi que leurs caractérisations physico-chimiques. Ceci nous a permis d'évaluer les potentialités intrinsèques de chaque constituant en vue de leur utilisation dans des couches hybrides organiques-inorganiques à haut indice de réfraction et à haute TFL.

La réalisation de telles couches minces hybrides passe par la sélection de matériaux présentant d'excellentes propriétés physico-chimiques, mais implique également une très bonne affinité entre les deux phases.

5. Références bibliographiques

- [1] R.K. Iler, *The Chemistry of silica*. Ed. Wiley Interscience (1979).
- [2] W. Stöber, A. Fink et E. Bohn, *Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range*. Journal of colloid and interface science 26, (1968), p. 62-69.
- [3] H.G. Floch, P. Belleville et J.J. Priotton, *Sol-gel optical coating for lasers, I II and III*. American ceramic society bulletin. 74, 10, 11 and 12, (1995).
- [4] T. Matsoukas et E. Gulari, *Dynamics of growth silica particles from ammonia-catalyzed hydrolysis of tetra orthosilicate*. Journal of colloid and interface science. 124, (1988), p. 252-261.
- [5] B.E. Yoldas, *Alumina sol preparation from alkoxides*. Ceramic Bulletin. 54, 3, (1975), p. 289-290.
- [6] J.P. Jolivet, C. Froidefond, A. Pottier, C. Chanéac, S. Cassaignon, E. Tronc et P. Euzen, *Size tailoring of oxide nanoparticles by precipitation in aqueous medium. A semi-quantitative modelling*. Journal of materials chemistry. 14, (2004), p. 3281-3288.
- [7] R. Petrovic, S. Milonjic, V. Jokanovic, L. Kostic-Gvozdenovic, I. Petrovic-Prelevic et D. Janackovic, *Influence of synthesis parameters on the structure of boehmite sol particles*. Powder Technology. 133, (2003), p. 185-189.
- [8] P.A. Buining, C. Pathmamanoharan, J.B.H. Jansen et H.N.W. Lekkerkerker, *Preparation of colloidal boehmite needles by hydrothermal treatment of aluminium alkoxide precursors*. Journal of american ceramic society. 74, 6, (1991), p. 1303-1307.
- [9] S. Music, D. Dragcevic, S. Popovic et N. Vdovic, *Microstructural properties of boehmite formed under hydrothermal conditions*. Materials science and engineering. B52, (1998), p. 145-153.

- [10] S. Music, D. Dragcevic, S. Popovic et N. Vdovic, *Chemical and microstructural properties of Al-oxide phases obtained from $AlCl_3$ solutions in alkaline medium*. Materials chemistry and physics. 59, (1999), p. 12-19.
- [11] M. Digne, P. Sautet, P. Raybaud, H. Toulhoat et E. Artacho, *Structure and stability of aluminium hydroxides : a theoretical study*. Journal of physical chemistry B. 106, (2002), p. 5155-5162.
- [12] I.M. Thomas, *Single layer $Al_2O_3 \cdot H_2O$ and multilayer $Al_2O_3 \cdot H_2O \cdot SiO_2$ optical coating prepared from colloidal suspensions*. Applied optics. 28, (1989), p. 4013-4016.
- [13] E. Tani, M. Yoshimura et S. Somiya, *Hydrothermal preparation of ultrafine monoclinic ZrO_2 powder*. Journal of american ceramic society. 64, 12, (1981), p. C-181.
- [14] E. Tani, M. Yoshimura et S. Somiya, *Formation of ultrafine tetragonal ZrO_2 powder under hydrothermal conditions*. Journal of american ceramic society. 66, 1, (1983), p. 11-14.
- [15] S. Somiya et M. Yoshimura, *Hydrothermal processing of ultrafine single-crystal zirconia and hafnia powders with homogeneous dopants*. Advances in ceramics. 21, (1987), p. 43-55.
- [16] P. Belleville, P. Prené, C. Bonnin et Y. Montouillout, *Use of sol-gel hybrids for laser optical thin films*. Materials Research Society Symposium Proceeding. 726, (2002).
- [17] P. Raybaud, M. Digne, R. Iftimie, W. Wellens, P. Euzen et H. Toulhoat, *Morphology and surface properties of boehmite (γ - $AlOOH$) : a density functional theory study*. Journal of catalysis. 201, (2001), p. 236-246.
- [18] A. Bertoluzza, C. Fagnano et M.A. Morelli, *Raman and Infrared spectra on silica gel evolving towards glass*. Journal of non-crystalline solids. 48, (1982), p. 117-128.
- [19] H. Hou, Y. Xie, Q. Yang, Q. Guo et C. Tan, *Preparation and characterization of γ - $AlOOH$ nanotubes and nanorods*. Nanotechnology. 16, (2005), p. 741-745.
- [20] H.D. Ruan, R.L. Frost, J.T. Kloprogge et L. Duong, *Far-infrared spectroscopy of alumina phases*. Spectrochimica acta A 58, (2002), p. 265-272.
- [21] X. Le Guevel, *Elaboration de sols de silice colloïdale en milieu aqueux : fonctionnalisation, propriétés optiques et de détection chimique des revêtements correspondants*. Thèse, Université de Tours, (2006).
- [22] P. Alphonse et M. Courty, *Structure and thermal behavior of nanocrystalline boehmite*. Thermchimica acta. 425, (2005), p. 45-89.
- [23] M.A. Blesa, A.J.G. Maroto, S.I. Passaggio et N.E.R. Figliolia, G., *Hydrous zirconium dioxide : interfacial properties, the formation of monodisperse spherical particles, and its crystallization at high temperature*. Journal of materials science. 20, (1985), p. 4601-4609.
- [24] J.P. Jolivet, *De la solution à l'oxyde*. CNRS Editions, (1994).
- [25] *Handbook of optical materials*, (2003), CRC Press.
- [26] W.A. Deer, R.A. Howie et J. Zussman, *An introduction to the rock forming minerals*, Longman.

- [27] C.M. Hansen, *Hansen solubility parameters : a user's handbook*, ed. C. Press, (2000).
- [28] B.A. Miller-Chou et J.L. Koenig, *A review of polymer dissolution*. Progress in polymer science. 28, (2003), p. 1223-1270.
- [29] J.D. Crowley, G.S. Teague et J.W. Lowe, *A three-dimensional approach to solubility*. Journal of paint technology. 39, 504, (1967), p. 19-27.
- [30] J. Brandrup et E.H. Immergut, *Polymer handbook (Third edition)*, (1989).
- [31] D.R. Lide, *Handbook of chemistry and physics, 76th edition*, ed. CRC, (1995).
- [32] I.M. Thomas. *Effect of binders on the laser damage threshold and refractive index of coatings prepared from colloidal suspensions in Laser-induced damage in optical materials SPIE 1848*, (1992).
- [33] R. Walkenhorst, J.C. Selser et G. Piet, *Long-ranged relaxations in poly(ethylene oxide) melts : evidence for network behavior*. Journal of chemical physics. 109, 24, (1998), p. 11043-11050.
- [34] <http://www.agc.co.jp/english/chemicals/shinsei/cytop/cytop.htm>. Site internet Asahi Glass.

CHAPITRE 4 :

Fonctionnalisation et stabilisation de nanoparticules en milieu organique

1. Introduction.....	96
2. Fonctionnalisation par les acides carboxyliques	96
2.1. Protocole de fonctionnalisation	96
2.2. Caractérisations physico-chimiques.....	97
2.2.1. Caractérisations des poudres	97
2.2.1.1. Spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)	97
2.2.1.2. Adsorption/désorption d'azote (BET).....	99
2.2.1.3. Analyse thermique différentielle et gravimétrie (ATD-ATG)	100
2.2.1.4. Microscopie Electronique en Transmission (MET).....	102
2.2.2. Caractérisations des solutions et des couches minces	103
2.2.2.1. Protocole de dispersion	103
2.2.2.2. Diffusion Quasi-élastique de la Lumière (DQL)	103
2.2.2.3. Propriétés optiques des couches minces	104
2.2.2.4. Tenue au Flux Laser (TFL).....	105
2.3. Discussion	106
3. Fonctionnalisation par les organosilanes	109
3.1. Protocole de fonctionnalisation	109
3.2. Caractérisations physico-chimiques.....	110
3.2.1. Caractérisations des poudres	110
3.2.1.1. Spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)	110
3.2.1.2. Adsorption/désorption d'azote (BET).....	111
3.2.1.3. Analyse thermique différentielle et gravimétrie (ATD-ATG)	112
3.2.1.4. Microscopie Electronique en Transmission (MET).....	114
3.2.1.5. RMN CP/MAS ²⁷ Al et ²⁹ Si	115
3.2.2. Caractérisations des sols greffés et des couches minces	117
3.2.2.1. Protocole de dispersion	117
3.2.2.2. Diffusion Quasi-élastique de la Lumière (DQL)	118
3.2.2.3. Propriétés optiques des couches minces	119
3.3. Discussion	121
4. Fonctionnalisation inorganique.....	122
4.1. Protocole de fonctionnalisation	122
4.2. Caractérisations physico-chimiques.....	124
4.2.1. Caractérisations des poudres	124
4.2.1.1. Spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)	124
4.2.1.2. Adsorption/désorption d'azote (BET).....	125
4.2.1.3. Analyse thermique différentielle et gravimétrie (ATD-ATG)	125
4.2.1.4. Microscopie Electronique en Transmission (MET).....	126
4.2.2. Caractérisations des solutions et des couches minces	128
4.2.2.1. Diffusion Quasi-élastique de la Lumière (DQL)	128
4.2.2.2. Mesure du Point Isoélectrique (PIE).....	129
4.2.2.3. Spectroscopie UV/Visible	130
4.3. Discussion	130
5. Conclusion.....	133
6. Références bibliographiques.....	133

1. Introduction

La synthèse d'un matériau hybride organique-inorganique, par dispersion de nanoparticules d'oxydes métalliques dans un polymère organique nécessite la stabilisation des colloïdes dans un solvant, souvent apolaire, choisi pour sa compatibilité avec le polymère. La stabilisation électrostatique des nanoparticules dans un solvant apolaire n'est pas possible et une étape de fonctionnalisation de leur surface est alors nécessaire pour assurer une bonne stabilité du sol.

L'enjeu est donc de réaliser cette étape en solution pour éviter les phénomènes d'agrégation irréversible des nanoparticules qui pourraient avoir lieu lors d'un passage à l'état sec.

Dans ce chapitre, nous verrons que la réussite de cette étape dépend d'un système complexe incluant la nature de l'oxyde, de l'agent de fonctionnalisation et le solvant organique. Nous décrirons les expérimentations et les résultats des greffages réalisés à partir d'acides carboxyliques et d'organosilanes et traiterons également de ceux obtenus par fonctionnalisation inorganique.

La stabilisation de nanoparticules fonctionnalisées dans des solvants organiques apolaires conduira à la réalisation de dépôts, sous forme de films minces, dont la qualité optique et la tenue au flux laser pourront être évaluées.

2. Fonctionnalisation par les acides carboxyliques

2.1. Protocole de fonctionnalisation

Sur la base des résultats de la littérature [1-5], la post-fonctionnalisation des nanoparticules par des acides carboxyliques est réalisée par mélange de l'oxyde ou de l'oxyhydroxyde métallique dispersé en milieu aqueux avec une quantité excédentaire d'acide carboxylique.

Les synthèses ont été réalisées à partir d'une solution à environ 3% en masse d'oxyde ou d'oxyhydroxyde dispersé dans l'eau à pH=3. Ce sol aqueux est mélangé à une quantité excédentaire des acides acétique, laurique, oléïque et ricinoléïque.

Les mélanges sont réalisés à partir de rapports molaires $n = n_{\text{acide}}/n_{\text{oxyde}}$ compris entre 0,5 et 2 et soumis à une agitation magnétique pendant 30 minutes puis au reflux du solvant pendant 16 heures ($T \approx 100^\circ\text{C}$). L'excès d'acide carboxylique non greffé est ensuite éliminé par trois centrifugations et lavages à l'aide de 100 mL d'éthanol. Les poudres, obtenues par séchage à température ambiante, les solutions et les couches minces, réalisées à partir des oxydes

fonctionnalisés, ont été caractérisées par spectroscopie infrarouge (FTIR), mesure de la surface spécifique (BET), analyse thermique différentielle et gravimétrique (ATD/ATG), microscopie électronique en transmission (MET), diffusion quasi-élastique de la lumière (DQL), spectroscopie UV/Visible et mesure de la tenue au flux laser (TFL). Les résultats de ces caractérisations sont détaillés ci-après.

2.2. Caractérisations physico-chimiques

2.2.1. Caractérisations des poudres

2.2.1.1. Spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

Des essais de fonctionnalisation ont été réalisés à partir de divers acides carboxyliques présentant des longueurs de chaînes aliphatiques variables, hydroxylées ou insaturées, débouchant sur un caractère plus ou moins hydrophobe. A partir des résultats de la littérature [6-8], les acides acétique (AA), laurique (AL), oléïque (AO) ont été sélectionnés. Nous avons également choisi l'acide ricinoléïque (AR) pour la longueur de sa chaîne aliphatique, identique à l'AO et pour la présence d'un groupement hydroxylé qui modifie la polarité de la chaîne carbonée.

Les spectres IR étant analogues pour tous les agents testés, nous ne montrerons dans cette partie que les résultats obtenus avec l'acide oléïque.

Les bandes caractéristiques de l'AO, représentées sur la figure 1, sont situées à 1730 cm^{-1} , 1430 cm^{-1} et 1310 cm^{-1} . Ces bandes correspondent respectivement aux vibrations de valence des liaisons -C=O , -COO^- et de la déformation dans le plan de la liaison -C-OH de la fonction acide carboxylique. D'autres bandes caractéristiques des vibrations de la liaison -CH sont également présentes à 3010 cm^{-1} , 2940 cm^{-1} et 2860 cm^{-1} .

La bande située à 1730 cm^{-1} relative à la présence de la fonction -C=O de l'acide carboxylique et celle située à 1310 cm^{-1} pour la liaison -C-OH ne sont pas présentes dans le spectre de la boehmite greffée. Par contre, dans ce spectre, deux bandes apparaissent à 1580 cm^{-1} et 1430 cm^{-1} et sont caractéristiques des vibrations asymétrique et symétrique de l'ion carboxylate -COO^- . Le greffage de l'acide carboxylique à la surface des nanoparticules de $\gamma\text{-AlO(OH)}$ est visible grâce à plusieurs modifications caractéristiques de l'allure du spectre infrarouge.

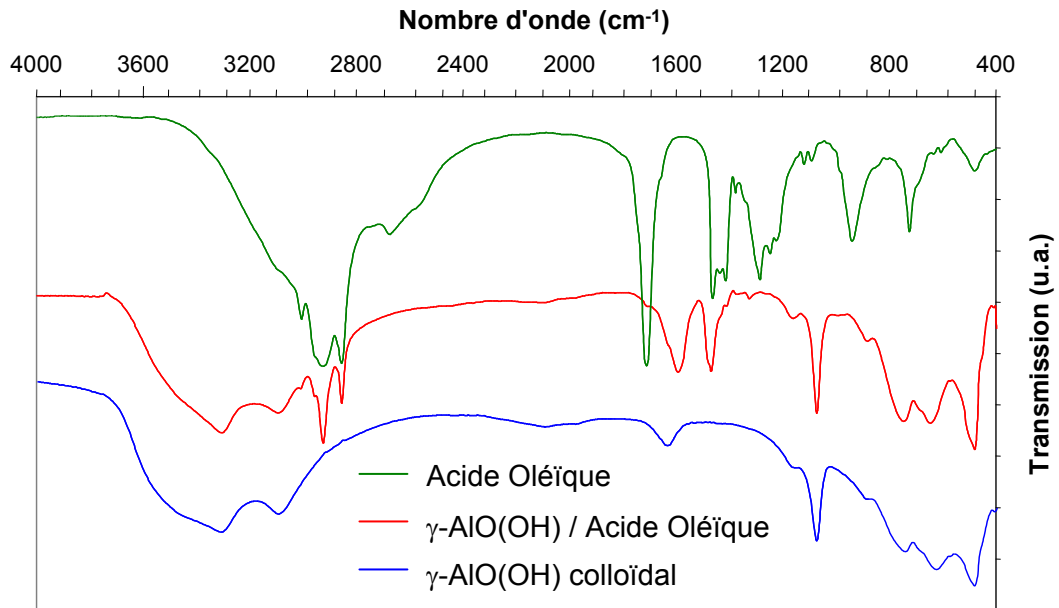


Figure 1 : Spectre infrarouge de poudres de γ -AlO(OH) / Acide Oléique (n=2)

De la même façon, le suivi du greffage de l'AO sur les nanoparticules d'oxyde ZrO_2 par spectroscopie infrarouge (figure 2) permet de noter l'apparition des bandes de la fonction carboxylate à 1560 cm^{-1} et 1470 cm^{-1} et la disparition de celle de la fonction $-C=O$ de l'acide carboxylique à 1730 cm^{-1} .

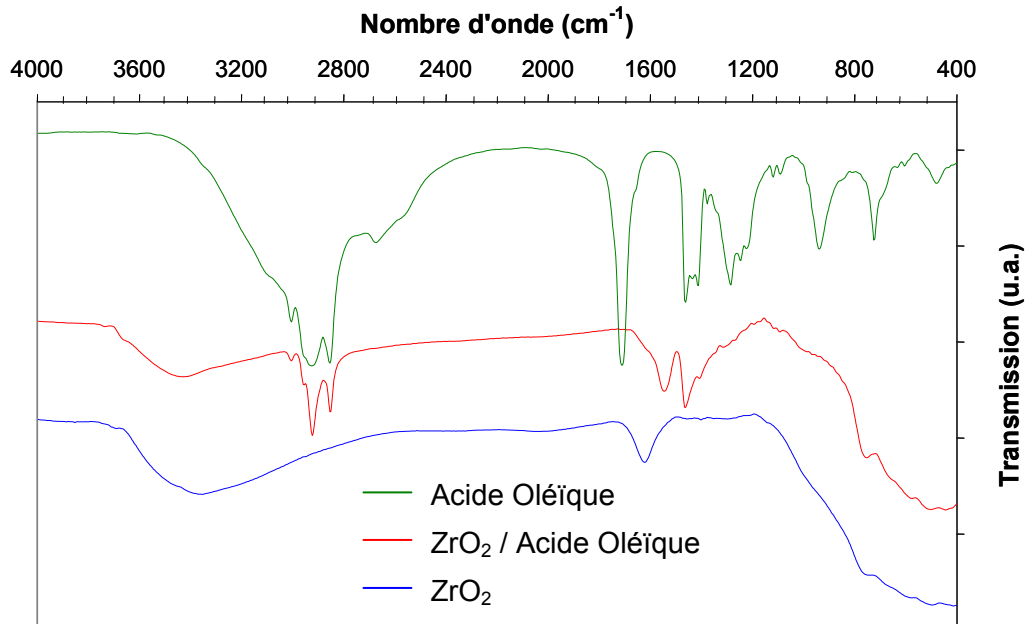


Figure 2 : Spectre infrarouge de ZrO_2 / Acide Oléique (n=2)

Les poudres des oxydes fonctionnalisés ont subi un lavage avec 100 mL d'éthanol. Le spectre infrarouge correspondant à ce traitement pour l'oxyhydroxyde γ -AlO(OH) est représenté sur la figure 3.

Sur cette figure, nous observons que les spectres infrarouge de l'oxyhydroxyde fonctionnalisé γ -AlO(OH) avant et après lavage à l'éthanol présentent les mêmes bandes caractéristiques, sans atténuation, intensification ou déplacement des bandes les unes par rapport aux autres. Un comportement similaire a pu être observé pour les nanoparticules d'oxyde ZrO₂.

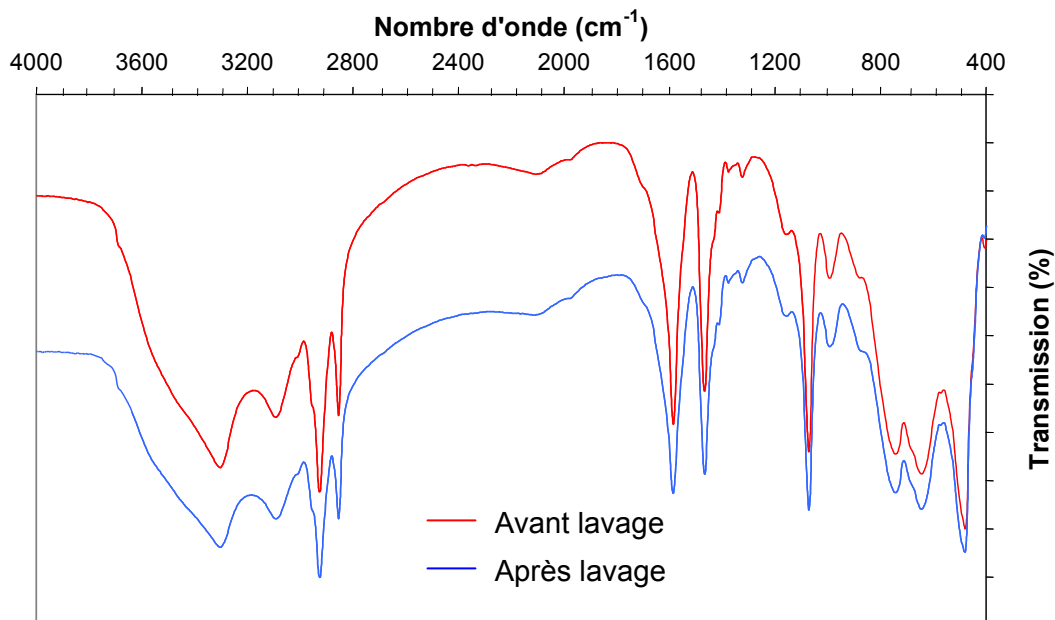


Figure 3 : Spectre infrarouge de poudres de γ -AlO(OH) / AO (n=2) lavées ou non à l'éthanol

2.2.1.2. Adsorption/désorption d'azote (BET)

Les mesures de la surface spécifique et de la taille des pores, dont les valeurs sont regroupées dans le tableau 1, ont été réalisées sur des poudres de γ -AlO(OH) et de ZrO₂, fonctionnalisées (rapport molaire n=2) ou non.

	Surface spécifique (m ² /g)	Surface de pores cumulée (m ² /g)	Volume cumulé de pores (cm ³ /g)	Diamètre moyen de porosité (nm)
γ -AlO(OH)	329 +/- 15	375 +/- 15	0,31 +/- 0,03	3,3 +/- 0,3
ZrO ₂	100 +/- 10	137 +/- 13	0,13 +/- 0,02	3,8 +/- 0,4
γ -AlO(OH) / AO	< 1	-	-	-
γ -AlO(OH) / AR	< 1	-	-	-
ZrO ₂ / AO	36 +/- 3	67 +/- 7	0,07 +/- 0,02	4,2 +/- 0,4
ZrO ₂ / AR	21 +/- 2	39 +/- 4	0,04 +/- 0,01	3,9 +/- 0,4

Tableau 1 : Propriétés de surface de l'oxyhydroxyde γ -AlO(OH) et de l'oxyde ZrO₂ fonctionnalisés par l'AO et l'AR

La fonctionnalisation de γ -AlO(OH) et de ZrO_2 par les acides oléique (AO) et ricinoléique (AR) entraîne une diminution de la surface spécifique et du volume poreux. Pour ZrO_2 , ces paramètres varient de $100 \text{ m}^2/\text{g}$ à environ $30 \text{ m}^2/\text{g}$ et de $0,13 \text{ cm}^3/\text{g}$ à $0,05 \text{ cm}^3/\text{g}$. Le diamètre moyen des pores reste quant à lui constant. Pour γ -AlO(OH), la fonctionnalisation conduit à une valeur de la surface spécifique inférieure à $1 \text{ m}^2/\text{g}$ et ne permet pas d'évaluer un volume poreux.

2.2.1.3. Analyse thermique différentielle et gravimétrique (ATD-ATG)

Les enregistrements ATD/ATG de la figure 4 indiquent, pour les deux acides carboxyliques étudiés, une perte de masse importante (supérieure à 90%) dans une gamme de température comprise entre 250°C et 350°C .

Pour ces deux composés sont associés trois pics exothermiques aux températures 281 , 387 et 497°C pour l'AO et 298 , 427 et 522°C pour l'AR. Ces valeurs correspondent aux résultats présentés dans la littérature [9] et sont attribuées aux processus de vaporisation et de décomposition des acides carboxyliques.

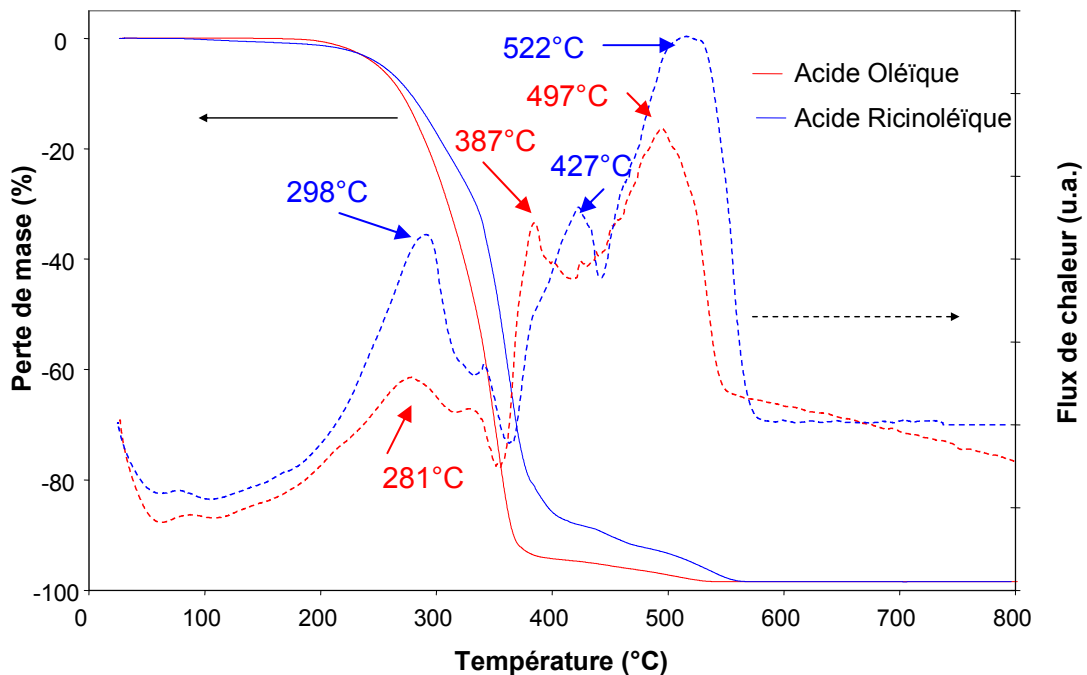


Figure 4 : Enregistrements ATD/ATG de l'acide oléique et de l'acide ricinoléique

Dans le cas des poudres de γ -AlO(OH) fonctionnalisées par l'AO et l'AR, les enregistrements ATD/ATG (figure 5) présentent deux pics exothermiques.

Ils correspondent à la dégradation de l'acide carboxylique greffé ayant lieu respectivement à la température de 385°C et 464°C pour le greffage par l'AR et 394°C et 485°C par l'AO.

Les pertes de masse associées à ces pics exothermiques sont beaucoup plus importantes pour le greffage par l'AR que pour le greffage par l'AO (60% contre 40%). La transformation de phase de γ -AlO(OH) en γ -Al₂O₃ est située à 440°C et 460°C pour le greffage par l'AR et l'AO.

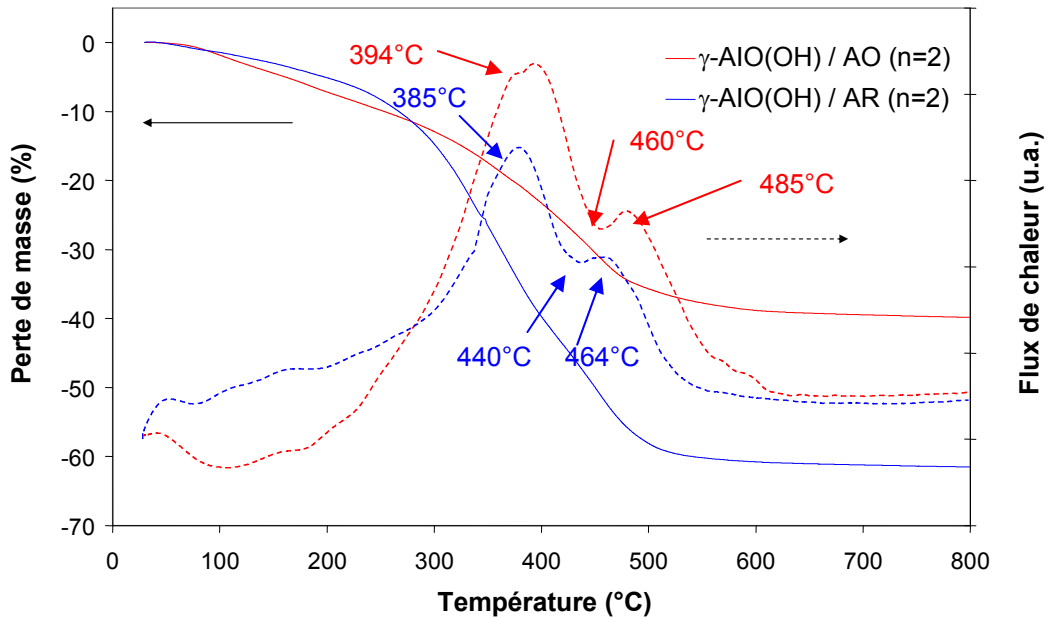


Figure 5 : Enregistrements ATD/ATG de γ -AlO(OH) fonctionnalisé avec l'AO et l'AR

Les enregistrements ATD/ATG correspondant à la fonctionnalisation de l'oxyde ZrO₂ avec l'AO et l'AR présentent, sur la figure 6, un pic exothermique à 359°C et 366°C. Ces pics sont associés à des pertes de masse de 12% et 13 %.

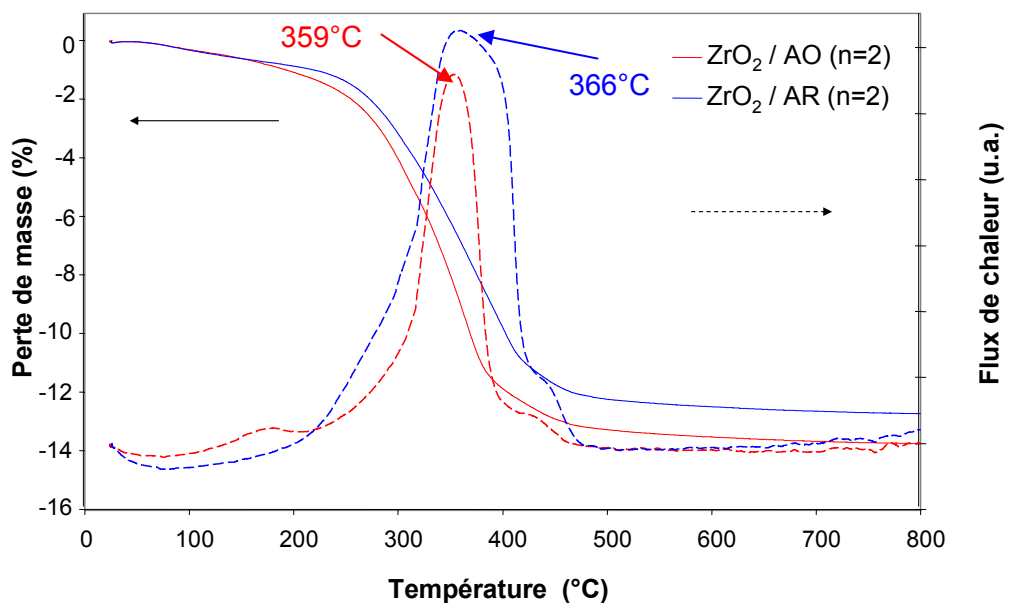


Figure 6 : Enregistrements ATD/ATG de ZrO₂ fonctionnalisé avec l'AO et l'AR

2.2.1.4. Microscopie Electronique en Transmission (MET)

Les clichés MET de la figure 7 représentent trois types de nanoparticules de ZrO_2 non fonctionnalisées ou fonctionnalisées par les acides carboxyliques AO ou AR. Quelque soit l'agent de fonctionnalisation ajouté, les trois clichés présentent des nanoparticules de zirconium d'environ 10 nm de diamètre sans forme géométrique particulière.

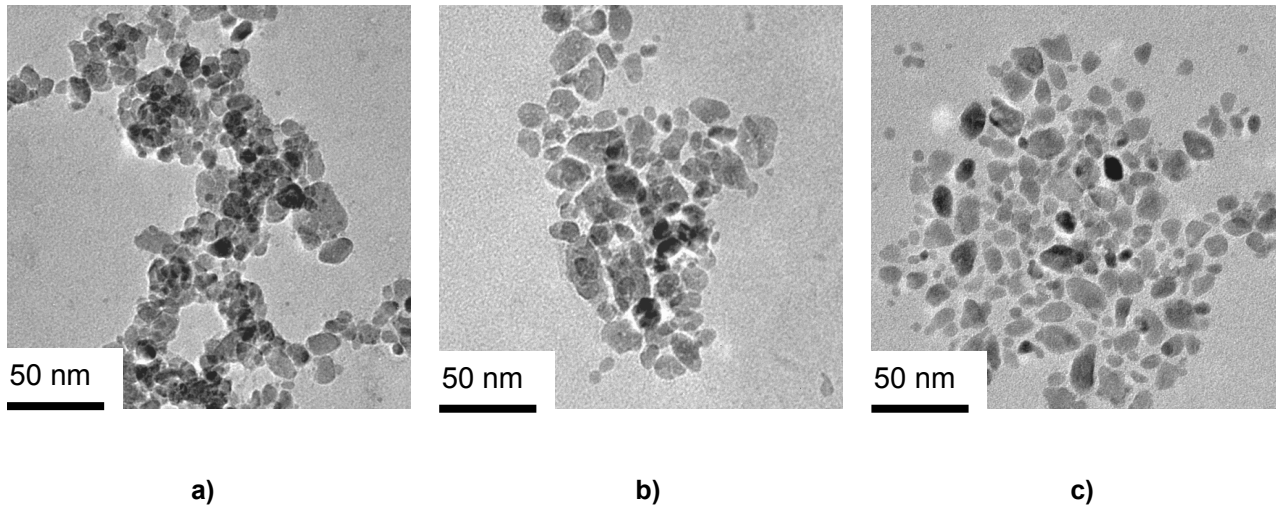


Figure 7 : Clichés en MET de a) ZrO_2 , b) ZrO_2 / AO et c) ZrO_2 / AR

Les nanoparticules fonctionnalisées, dont un cliché est représenté sur la figure 7 b) et c), semblent sans contact les unes par rapport aux autres contrairement à celles n'ayant subi aucun traitement de fonctionnalisation (figure 7 a). Par contre, pour l'oxyde $\gamma\text{-AlO(OH)}$, la fonctionnalisation ne permet pas d'obtenir des clichés MET de nanoparticules individualisées (figure 8).

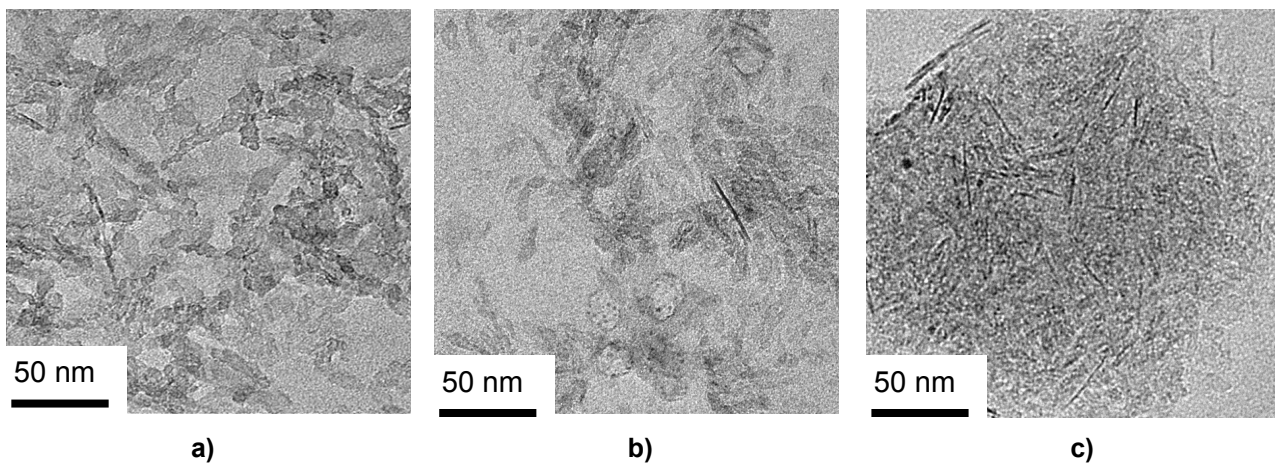


Figure 8 : Clichés en MET de a) $\gamma\text{-AlO(OH)}$, b) $\gamma\text{-AlO(OH)} / AO$ et c) $\gamma\text{-AlO(OH)} / AR$

2.2.2. Caractérisations des solutions et des couches minces

2.2.2.1. Protocole de dispersion

La dispersion, dans un solvant organique, des nanoparticules, ayant subies le protocole de greffage décrit précédemment, a été réalisée par distillation azéotropique.

Les manipulations engagées n'ont pas permis de réaliser de dispersion stable de γ -AlO(OH) dans des solvants organiques comme le 2-butanone, le THF, le 1,4-dioxane, le toluène ou le Galden® HT110. *A fortiori* aucun dépôt de qualité optique n'a pu être réalisé par voie liquide à partir de cet oxyde.

En revanche, les fonctionnalisations de ZrO_2 par l'AO et l'AR ont conduit à la stabilisation des sols en milieu organique, notamment dans le toluène (figure 9) et dans le tétrahydrofurane (THF). Sur ces photographies, nous observons que la poudre de zircon non greffée précipite lorsqu'elle est dispersée dans le toluène. Par contre, la fonctionnalisation par l'acide ricinoléique, permet de disperser la poudre de zircon et conduit à la formation d'une suspension d'aspect laiteux et homogène.

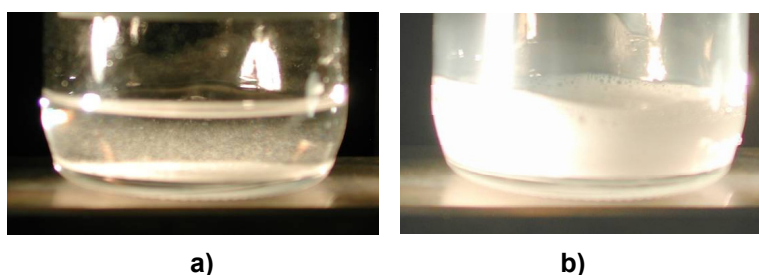


Figure 9 : a) ZrO_2 dans le toluène b) ZrO_2 / AR dans le toluène

2.2.2.2. Diffusion Quasi-élastique de la Lumière (DQL)

Les mesures par DQL, regroupées dans le tableau 2, ont été réalisées sur des échantillons de ZrO_2 fonctionnalisés ou non et dispersés dans différents solvants.

Le type d'agent de fonctionnalisation ou la nature du solvant de dispersion n'entraîne aucune modification du diamètre hydrodynamique des nanoparticules de ZrO_2 fonctionnalisées par les acides AO et AR et est égal en moyenne à 25 nm +/- 2 nm.

	Solvant	Diamètre hydrodynamique (nm)
ZrO ₂	Méthanol	24 +/- 2
ZrO ₂ / AR	Toluène	26 +/- 2
	THF	28 +/- 2
ZrO ₂ / AO	Toluène	25 +/- 2
	THF	24 +/- 2

Tableau 2 : Diamètres hydrodynamiques de ZrO₂ fonctionnalisées ou non dans différents solvants

2.2.2.3. Propriétés optiques des couches minces

La fonctionnalisation de nanoparticules de ZrO₂ par l'AO et l'AR dispersées dans le toluène permet de déposer des couches minces dont les spectres UV/Visible sont représentés sur la figure 10. En revanche, aucun revêtement de qualité optique n'a pu être obtenu à partir de suspensions colloïdales dispersées dans d'autres solvants organiques (par exemple le THF).

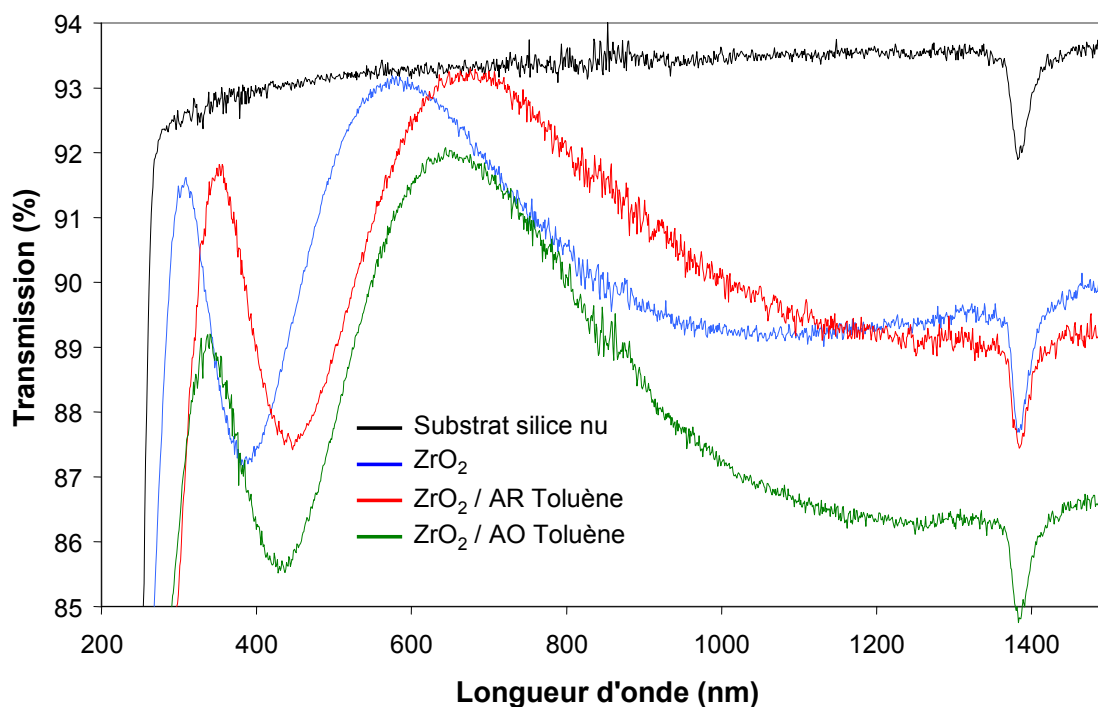


Figure 10 : Spectre UV/Visible de couches minces de nanoparticules de ZrO₂

Le dépôt de nanoparticules de ZrO₂ fonctionnalisées par l'AR permet d'obtenir une couche mince de qualité optique comparable à celle obtenue à partir d'un sol méthanolique et présente un indice de réfraction similaire ($n_c = 1,58$). Par contre, les couches minces réalisées à partir de

l'oxyde fonctionnalisé par l'AO présentent une diffusion importante (supérieure à 1% à $\lambda=700$ nm) marquée par une diminution du pourcentage de transmission. Cette diminution de la transmission rend impossible l'estimation de l'indice de réfraction.

2.2.2.4. Tenue au Flux Laser (TFL)

Afin de tester la contribution de la fonctionnalisation de la surface des nanoparticules sur le seuil d'endommagement laser, des mesures de TFL, à la longueur d'onde $\lambda=351$ nm, $\tau=12$ ns, en mode S-on-1 à 200 tirs/site, ont été réalisées sur des couches minces de ZrO_2 et de ZrO_2/AR déposées à partir de solutions à base de méthanol et de toluène.

L'épaisseur de ces couches minces a été optimisée pour que le pic quart d'onde soit situé à la longueur d'onde de travail, c'est-à-dire à $\lambda=351$ nm, ce qui correspond à une épaisseur physique de la couche d'environ 56 nm. Les résultats de ces mesures sont regroupés sur la figure 11 et indiquent que la fonctionnalisation de la surface des nanoparticules de ZrO_2 par l'AR permet d'obtenir un revêtement dont le seuil d'endommagement laser atteint 3 J/cm^2 , une valeur supérieure à celle de la TFL d'une couche de ZrO_2 non fonctionnalisé.

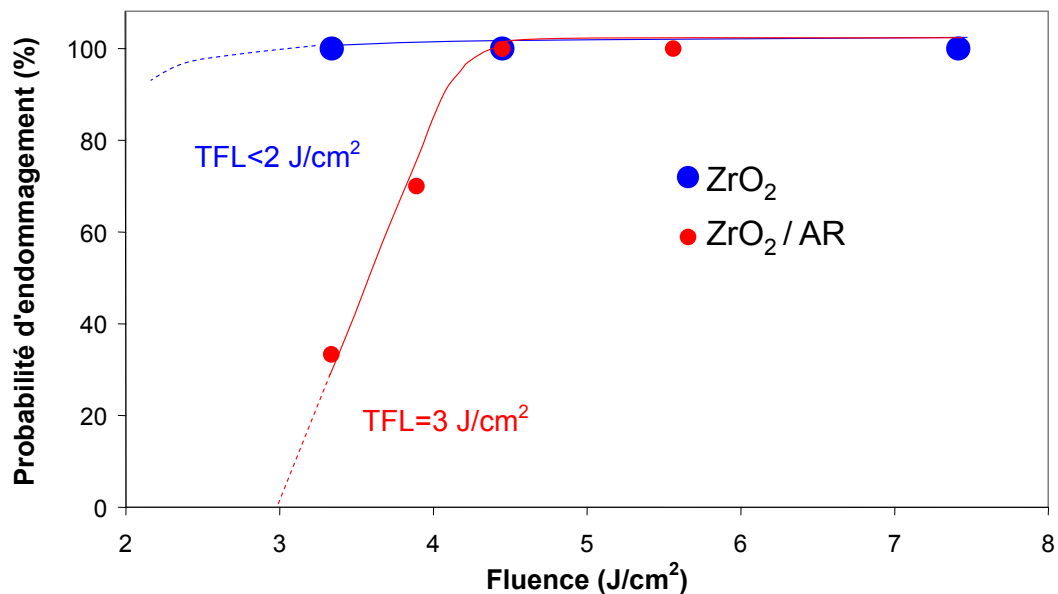


Figure 11 : Courbes d'endommagement laser à $\lambda=351$ nm, $\tau=12$ ns de ZrO_2 et ZrO_2/AR

2.3. Discussion

Le greffage de γ -AlO(OH) ou de ZrO_2 par les acides carboxyliques engendre une modification de l'allure des spectres IR marquée par la disparition des bandes caractéristiques de la fonction acide carboxylique et l'apparition de celles de la fonction carboxylate situées entre 1500 cm^{-1} et 1700 cm^{-1} .

L'environnement chimique de l'ion carboxylate modifie la différence entre les positions des bandes des modes asymétrique et symétrique en spectroscopie infrarouge (IR). Le calcul de Δ , égal à la différence de fréquence des bandes de vibration symétrique et asymétrique de la fonction carboxylate, indique le mode de coordination de la molécule greffée [10].

$$\Delta = \nu_a(\text{COO}^-) - \nu_s(\text{COO}^-)$$

si $\Delta < 100$ Bidentate chélatant,
 si $100 < \Delta < 200$ Bidentate pontant,
 si $\Delta > 200$ Monodentate.

Ces valeurs, regroupées dans le tableau 3, ont été déterminées pour l'ensemble des acides carboxyliques étudiés.

	Acide	$\nu_{as} (\text{cm}^{-1})$	$\nu_s (\text{cm}^{-1})$	$\Delta = \nu_{as} - \nu_s (\text{cm}^{-1})$
γ -AlO(OH)	AA	1600	1480	120
	AL	1600	1470	130
	AO	1600	1470	130
	AR	1590	1470	120
ZrO_2	AA	1560	1470	90
	AL	1560	1470	90
	AO	1560	1470	90
	AR	1560	1470	90

Tableau 3 : Calcul de Δ lors du greffage d'acides carboxyliques à la surface de γ -AlO(OH) et de ZrO_2

Les valeurs de ce tableau indiquent que, quelque soit la nature de l'acide carboxylique, le greffage à la surface des nanoparticules d'oxyde de ZrO_2 et de γ -AlO(OH) conduit à une valeur de Δ comprise entre 90 cm^{-1} et 130 cm^{-1} .

Les acides carboxyliques sont donc liés par des liaisons bidentates pontantes dans le cas de γ -AlO(OH) dont une représentation est indiquée sur la figure 12a et par des liaisons bidentates chélatantes dans le cas de ZrO_2 (figure 12 b).

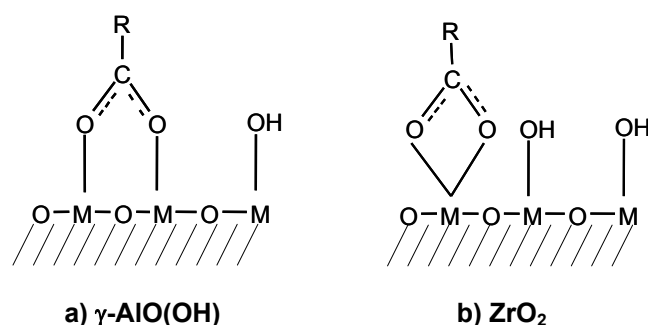


Figure 12 : Représentation schématique d'une liaison bidentate pontante a) et d'une liaison bidentate chélatante b) à la surface de γ -AlO(OH) et ZrO_2

La persistance des bandes caractéristiques de la fonction carboxylate et des groupements méthyliques entre 2800 cm^{-1} et 3000 cm^{-1} , après un lavage de la poudre, permet d'assurer que ce greffage est bien de nature chimique.

La fonctionnalisation des nanoparticules de ZrO_2 peut aussi être caractérisée par les enregistrements ATD/ATG qui présentent un décalage de la température de dégradation de la molécule organique greffée d'environ 10°C , assez visible sur les courbes de pertes de masse.

Pour le greffage des nanoparticules de γ -AlO(OH), ce décalage est moins visible du fait de la transformation de phase de γ -AlO(OH) en γ -Al₂O₃ débutant à cette même température [11].

A partir de ces pertes de masse et connaissant la morphologie et la taille des particules nous pouvons évaluer en première approximation la quantité d'agent de fonctionnalisation greffée à leur surface. Les résultats du tableau 4 indiquent que quelque soit le type d'oxyde ou l'agent de greffage envisagé, les protocoles engagés mènent au greffage d'une molécule/nm². Seule la fonctionnalisation de γ -AlO(OH) par l'AR conduit au greffage de 3 molécules/nm². Cette valeur est sans doute due à un excès d'acide dont le lavage n'a pas été optimisé.

	Agent de fonctionnalisation	Perte de masse (%) de l'agent de fonctionnalisation	Molécules / nm ²
γ -AlO(OH)	AO	40	1
	AR	60	3
ZrO_2	AO	12	1
	AR	13	1

Tableau 4 : Densité de greffage de AO et AR sur γ -AlO(OH) et ZrO_2

L'analyse des clichés MET indique que la fonctionnalisation chimique permet d'obtenir une individualisation des nanoparticules de ZrO_2 après fonctionnalisation par l'AO et l'AR. Ces observations sont en concordance avec les résultats de la littérature [10] qui indiquent que l'espace induit par la présence d'un acide carboxylique en C18 greffé à la surface d'un oxyde métallique peut être évalué à 1,7 nm.

Cependant, pour le cas de l'oxyde $\gamma\text{-AlO(OH)}$, l'état d'agrégation du sol initial ne permet pas d'obtenir une fonctionnalisation qui pourrait conduire à une répulsion stérique des nanoparticules et à leur individualisation.

Ces résultats sont corroborés par ceux obtenus par la mesure de la surface spécifique déterminée par la méthode BET. En effet, pour les deux oxydes, la fonctionnalisation conduit à une diminution de la surface spécifique et du volume poreux. Le greffage tend à rendre inaccessible la porosité ce qui diminue de manière significative ces deux valeurs.

Pour $\gamma\text{-AlO(OH)}$, le protocole de fonctionnalisation envisagé entraîne l'enrobage d'un ensemble de nanoparticules dû à l'agrégation initiale. La porosité est totalement inaccessible et la mesure de la surface spécifique est alors celle d'un amas de particules enrobées.

Pour cette raison, seul l'oxyde ZrO_2 fonctionnalisé a pu être stabilisé en solution organique (toluène et THF). Nous avons montré par DQL et MET que, quelque soit le solvant, ce greffage n'engendre aucune modification significative du diamètre hydrodynamique des nanoparticules. La stabilisation stérique par fonctionnalisation de surface permet alors d'obtenir des colloïdes avec un état d'agrégation aussi limité qu'avec des suspensions stabilisées de manière électrostatique.

Les couches minces réalisées à partir de sols de ZrO_2/AR ne présentent aucune perte de transmission par diffusion et les indices de réfraction sont comparables à ceux obtenus avec l'oxyde non fonctionnalisé. Ceci indique que la taille et la morphologie des particules fonctionnalisées génèrent des couches minces dont la porosité est organisée de façon similaire. Par contre, la fonctionnalisation par l'AO ne conduit pas au dépôt de couches minces de qualité optique, sans diffusion. L'affinité des nanoparticules de ZrO_2/AR avec le toluène est alors meilleure et est probablement liée à la présence du groupement $-OH$ de la chaîne en C18.

La polarité du solvant joue également un rôle puisque la dispersion des nanoparticules de ZrO_2/AR dans le THF n'a pas conduit à la formation de films transparents. La réalisation de couches minces est difficile avec ce solvant, du fait de sa pression de vapeur saturante élevée ($P=180$ mbars), mais c'est probablement sa polarité, plus élevée que celle du toluène, et son caractère protique, qui entraîne une affinité moyenne avec les chaînes aliphatiques des acides AO et AR.

Nous pouvons enfin souligner que la présence d'un composé organique greffé entraîne une augmentation du seuil d'endommagement laser, liée peut-être à une meilleure dispersion des colloïdes par stabilisation stérique. Toutefois, ces valeurs de TFL devront être confirmées par des mesures à la longueur d'onde $\lambda=1053$ nm, c'est-à-dire à une longueur d'onde pour laquelle la valeur de l'endommagement laser de ZrO_2 n'est pas limitante.

3. Fonctionnalisation par les organosilanes

3.1. Protocole de fonctionnalisation

Les nanoparticules de γ -AlO(OH) et ZrO_2 ont été fonctionnalisées par les organosilanes en utilisant des sols d'origine méthanolique. Ces sols ont été dialysés dans le méthanol pendant trois jours avec des membranes de type SpectraPor® (seuil de coupure à 3,5 kD). La teneur en méthanol est évaluée par mesure de la tension superficielle dont la courbe de calibration est obtenue expérimentalement à l'aide de mélanges eau/méthanol dont les proportions sont connues (figure 13). Le sol est considéré totalement méthanolique lorsque sa tension superficielle est égale à 23 mN/m.

Le silane est ajouté aux suspensions colloïdales d'oxydes sous balayage d'argon afin d'éviter les risques de pré-hydrolyse. Les rapports molaires ($n=n_{\text{silane}}/n_{\text{oxyde}}$) utilisés sont compris entre 0,05 et 2. La fonctionnalisation est favorisée par la mise au reflux du mélange pendant 16 heures sous agitation magnétique.

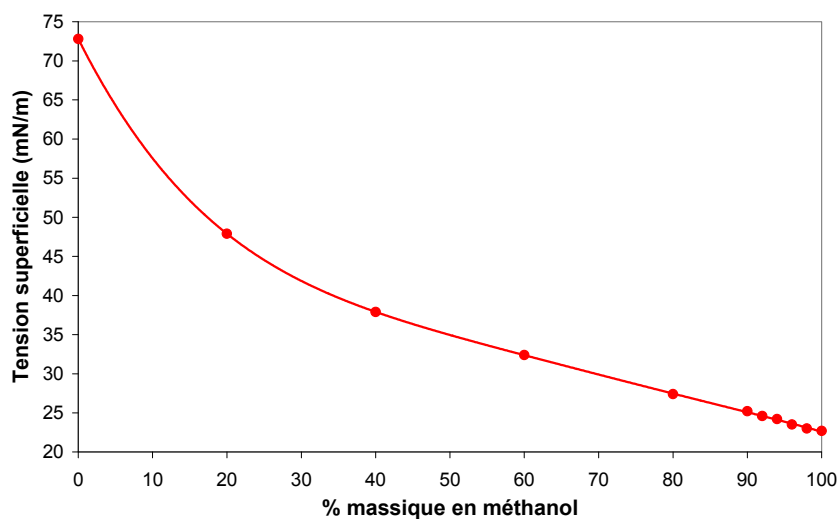


Figure 13 : Variation de la tension superficielle en fonction de la fraction massique en méthanol dans un mélange eau/méthanol

3.2. Caractérisations physico-chimiques

3.2.1. Caractérisations des poudres

3.2.1.1. Spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

Des spectres IR ont été réalisés sur des poudres de γ -AlO(OH) et de ZrO_2 fonctionnalisées par le trifluoropropyltriméthoxysilane (TFP), l'hexyltriméthoxysilane (C6), le tridécafluoro-1,1,2,2-tétrahydrodécyltriéthoxysilane (SI5) et l'heptadécafluoro-1,1,2,2-tétrahydrooctyltriéthoxysilane (SI7). Les spectres IR obtenus à partir des silanes C6, SI5 et SI7 sur les deux oxydes étudiés ont montrés des résultats similaires et seuls ceux concernant la fonctionnalisation par le TFP sont exposés dans ce paragraphe.

Les spectres infrarouge de la figure 14 montrent que l'étape de fonctionnalisation de γ -AlO(OH) par le TFP entraîne l'apparition de certaines bandes caractéristiques du silane.

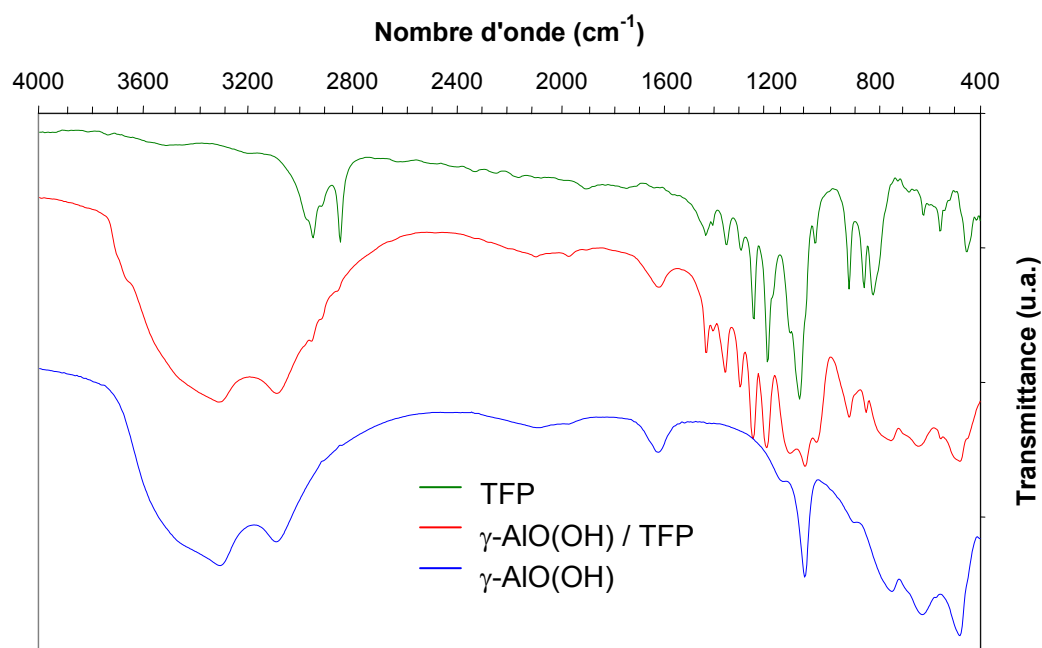


Figure 14 : Spectre infrarouge de γ -AlO(OH) / TFP

Les bandes de vibration de valence comprises entre 2800 cm^{-1} et 3000 cm^{-1} sont attribuées aux liaisons -C-H des groupements méthyles. Celles comprises entre 1200 cm^{-1} et 1400 cm^{-1} correspondent aux liaisons -C-F des groupements $-CF_2-$ et $-CF_3$. Enfin les bandes de vibrations situées à 1100 cm^{-1} , 800 cm^{-1} et 500 cm^{-1} sont liées aux liaisons Si-O-Si et Si-C- dans le cas du TFP seul et nous ne retrouvons dans le spectre de γ -AlO(OH) que celle des liaisons Si-C.

Trois lavages à l'éthanol de la poudre précédemment analysée ont permis d'obtenir le spectre IR de la figure 15.

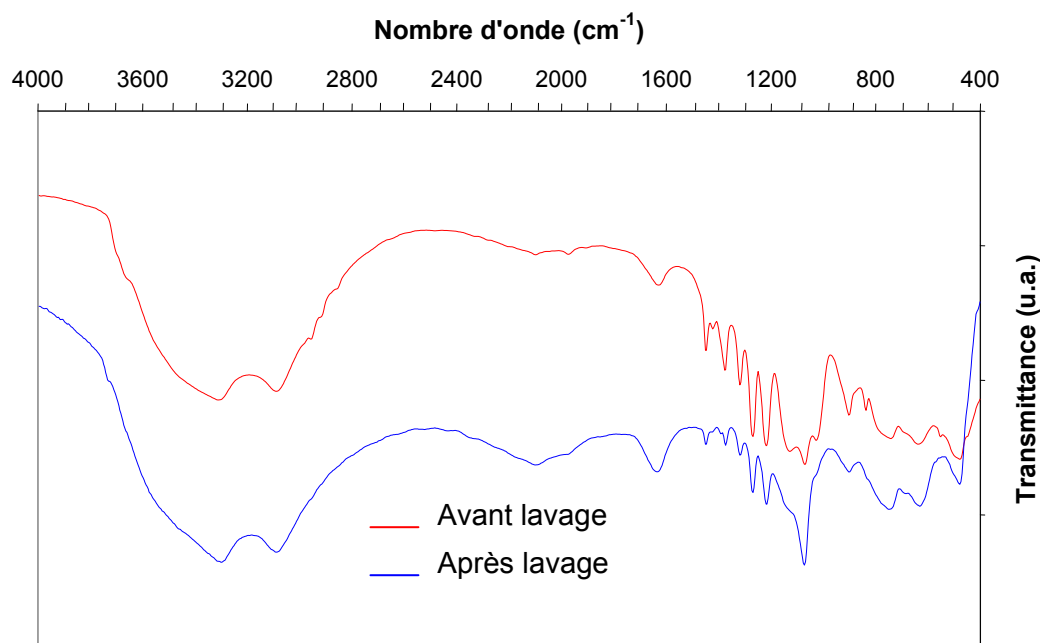


Figure 15 : Spectre infrarouge de γ -AlO(OH) / TFP lavé ou non à l'éthanol

Nous observons sur cette figure que ces lavages entraînent une diminution de l'intensité des bandes caractéristiques de l'organosilane mais n'engendrent pas leur totale disparition. Ainsi, après lavage, nous pouvons noter la présence des bandes de vibration de valence des liaisons $-CF_3$ et $-CF_2-$ situées entre 1200 cm^{-1} et 1400 cm^{-1} . La présence du silane est donc avérée.

3.2.1.2. Adsorption/désorption d'azote (BET)

Des mesures de surfaces spécifiques ont été réalisées sur des poudres lavées de γ -AlO(OH) et ZrO_2 après greffage du TFP. Les valeurs des oxydes sans fonctionnalisation et de l'agent de fonctionnalisation seul sont ajoutées pour comparaison.

Les valeurs regroupées dans le tableau 5 indiquent que la fonctionnalisation entraîne, dans le cas γ -AlO(OH), une diminution de la surface spécifique de $329\text{ m}^2/\text{g}$ à $9\text{ m}^2/\text{g}$ et dans le cas de ZrO_2 , une diminution de $100\text{ m}^2/\text{g}$ à $6\text{ m}^2/\text{g}$. Les surfaces spécifiques tendent donc vers la valeur de la poudre obtenue par hydrolyse-condensation de l'organosilane, évaluée à moins d' $1\text{ m}^2/\text{g}$.

Les valeurs du volume poreux évoluent dans le même sens, diminuant pour γ -AlO(OH) de $0,31\text{ cm}^3/\text{g}$ à $0,04\text{ cm}^3/\text{g}$ et de $0,13\text{ cm}^3/\text{g}$ à $0,012\text{ cm}^3/\text{g}$ pour ZrO_2 . Les diamètres des pores restent inclus dans le domaine mésoporeux avec cependant une légère variation pour l'oxyde ZrO_2 .

	Surface spécifique (m ² /g)	Surface de pores cumulée (m ² /g)	Volume cumulé de pores (cm ³ /g)	Diamètre moyen de porosité (nm)
γ -AlO(OH)	329 +/- 15	375 +/- 15	0,31 +/- 0,03	3,3 +/- 0,3
ZrO ₂	100 +/- 10	137 +/- 13	0,13 +/- 0,02	3,8 +/- 0,4
γ -AlO(OH) / TFP	9 +/- 1	9 +/- 1	0,040 +/- 0,005	3,4 +/- 0,1
ZrO ₂ / TFP	6 +/- 1	8 +/- 1	0,012 +/- 0,005	5,7 +/- 0,6
TFP	0,65 +/- 0,05	-	-	-

Tableau 5 : Résultats BET pour les oxydes γ -AlO(OH) et ZrO₂ fonctionnalisées par le TFP

3.2.1.3. Analyse thermique différentielle et gravimétrique (ATD-ATG)

Les enregistrements ATD/ATG de la figure 16 indiquent, pour l'organosilane étudié, une perte de masse importante (supérieure à 70%) pour des températures comprises entre 300°C et 600°C. A cette perte de masse est associée trois pics exothermiques aux températures de 400°C, 450°C et 590°C. Ces valeurs sont attribuées aux processus de vaporisation et de décomposition de l'organosilane.

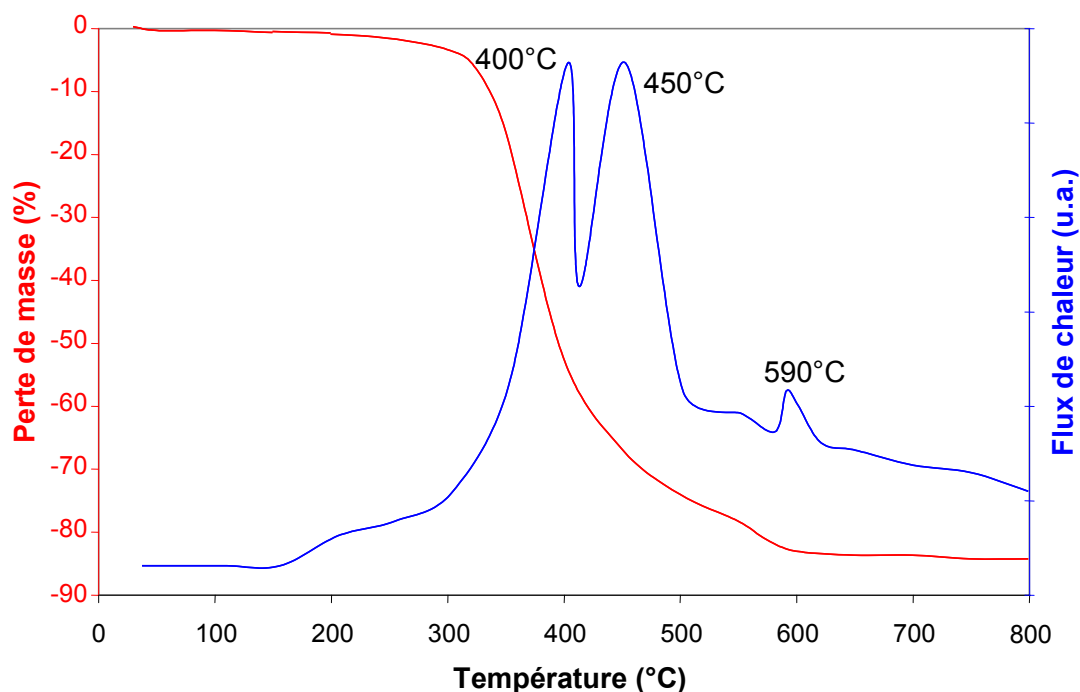


Figure 16 : Enregistrements ATD/ATG de l'organosilane TFP

Sur la figure 17 sont représentés les enregistrements ATD/ATG de γ -AlO(OH) fonctionnalisé par le TFP. Nous pouvons observer une perte de masse importante (35%) dans une gamme de température comprise entre 300°C et 500°C. Trois pics sont associés à cette perte de masse. Le premier est endothermique et est centré à la température de 100°C. Il correspond au départ de l'eau de surface adsorbée sur l'oxyhydroxyde γ -AlO(OH). Le second pic est exothermique et centré sur 405°C. Cette valeur correspond au processus exothermique de dégradation de l'organosilane. Enfin, le dernier est endothermique et centré sur la température de 534°C. Il correspond à la transformation de phase de γ -AlO(OH) en γ -Al₂O₃.

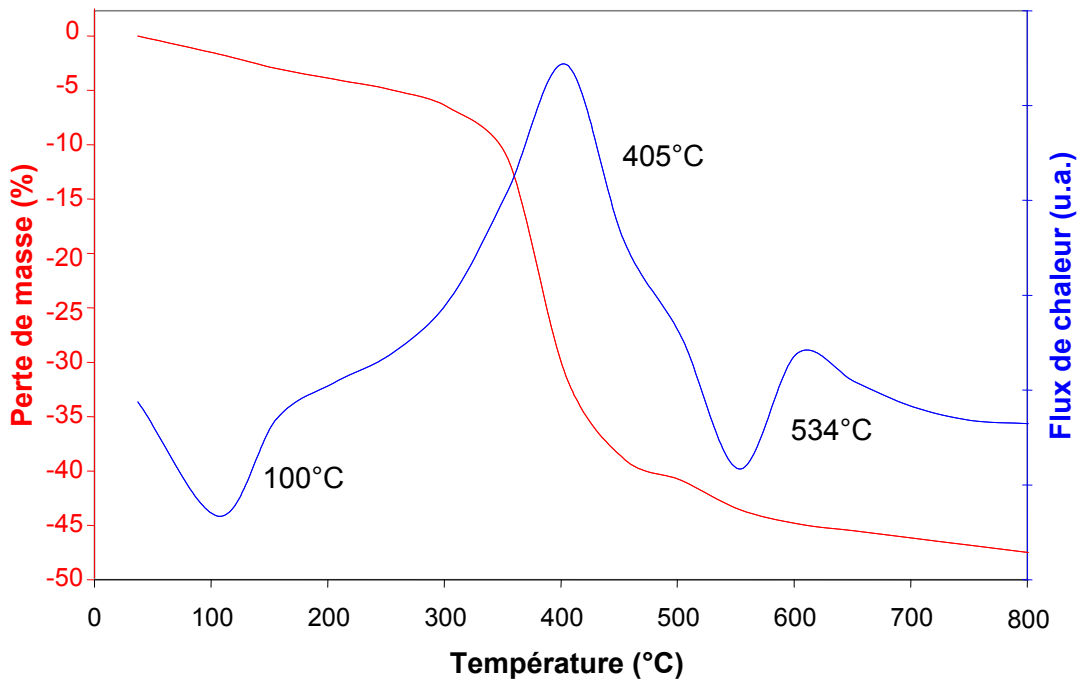


Figure 17 : Enregistrements ATD/ATG de γ -AlO(OH)/TFP

Les enregistrements ATD/ATG de ZrO₂/TFP sont représentés sur la figure 18. La principale perte de masse (17%) a lieu entre 200°C et 500°C, et correspond à deux processus exothermiques, le premier à 280°C et le second à 450°C. Le dernier pic est suivi d'un épaulement qui se poursuit jusqu'à la température de 500°C.

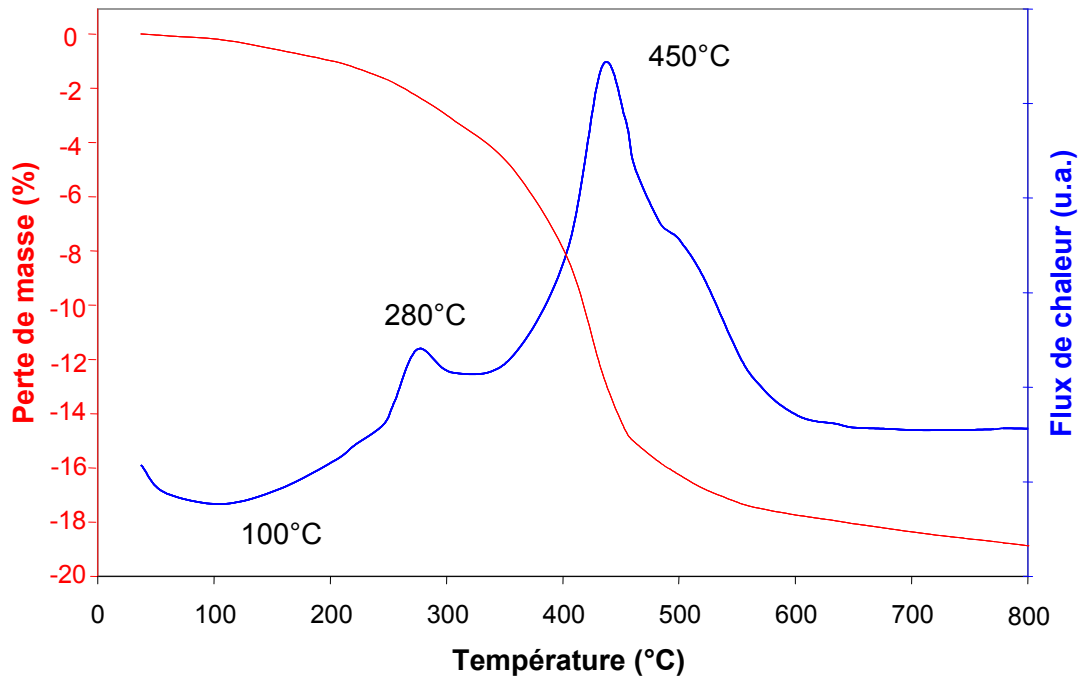


Figure 18 : Enregistrements ATD/ATG de ZrO₂/TFP

3.2.1.4. Microscopie Electronique en Transmission (MET)

Les clichés MET de la figure 19 et de la figure 20 permettent de comparer l'état d'agrégation des nanoparticules de ZrO₂ et de γ -AlO(OH) avant et après fonctionnalisation par le TFP.

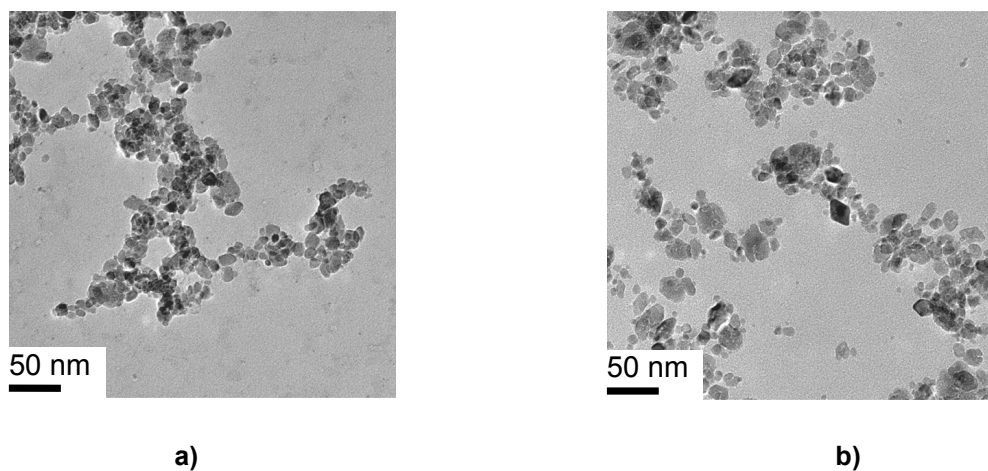


Figure 19 : Cliché MET de nanoparticules de ZrO₂ non fonctionnalisées a) et fonctionnalisées par le TFP b)

Après fonctionnalisation de ZrO_2 par l'organosilane, la morphologie et la taille des nanoparticules sont identiques. Nous pouvons cependant remarquer qu'il est plus facile de distinguer individuellement les objets après le greffage.

En revanche, les clichés réalisés sur les nanoparticules de $\gamma\text{-AlO(OH)}$ fonctionnalisées permettent d'observer que les nanoparticules ne sont pas individualisées.

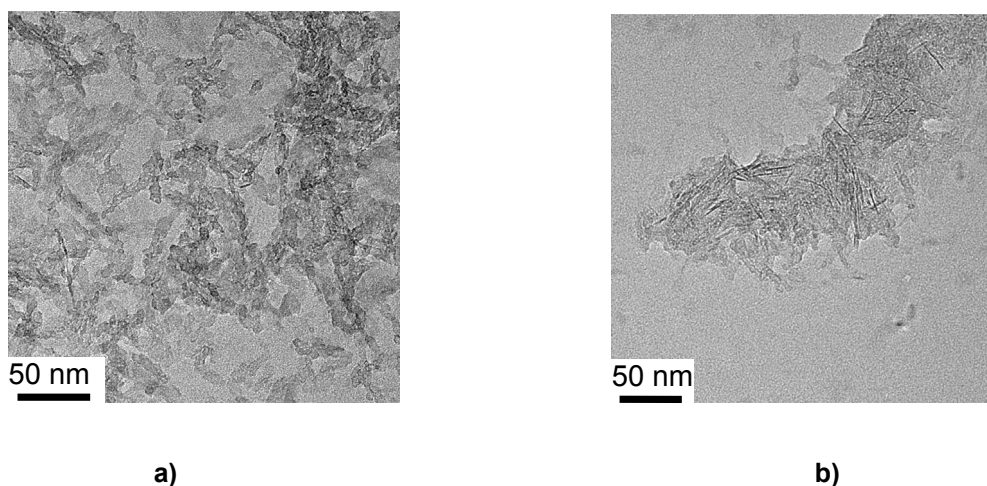


Figure 20 : Cliché MET de nanoparticules de $\gamma\text{-AlO(OH)}$ non fonctionnalisées a) et fonctionnalisées par le TFP b)

3.2.1.5. RMN CP/MAS ^{27}Al et ^{29}Si

Des analyses RMN ^{27}Al ($B_0=17,6\text{T}$ - $\nu_{\text{rot}}=30\text{kHz}$) ont été réalisées sur des poudres à base de $\gamma\text{-AlO(OH)}$ pures ou fonctionnalisées par le TFP (figure 21). Le matériau pur présente un unique pic situé au déplacement chimique $\delta=8$ ppm. Après fonctionnalisation par le silane, nous observons le même pic situé à $\delta=8$ ppm ainsi qu'un pic de faible intensité au déplacement chimique $\delta=52$ ppm.

Des analyses en RMN CP/MAS ^{29}Si ($B_0=7\text{T}$ - $\nu_{\text{rot}}=5\text{kHz}$) ont également été réalisées sur la poudre de TFP ainsi que sur les oxydes métalliques ZrO_2 et de $\gamma\text{-AlO(OH)}$ fonctionnalisées. Une étape d'hydrolyse (taux d'hydrolyse $h=3$) et de condensation du TFP d'une semaine, à température ambiante et sans catalyse acide ou basique, a été nécessaire pour la formation d'une poudre.

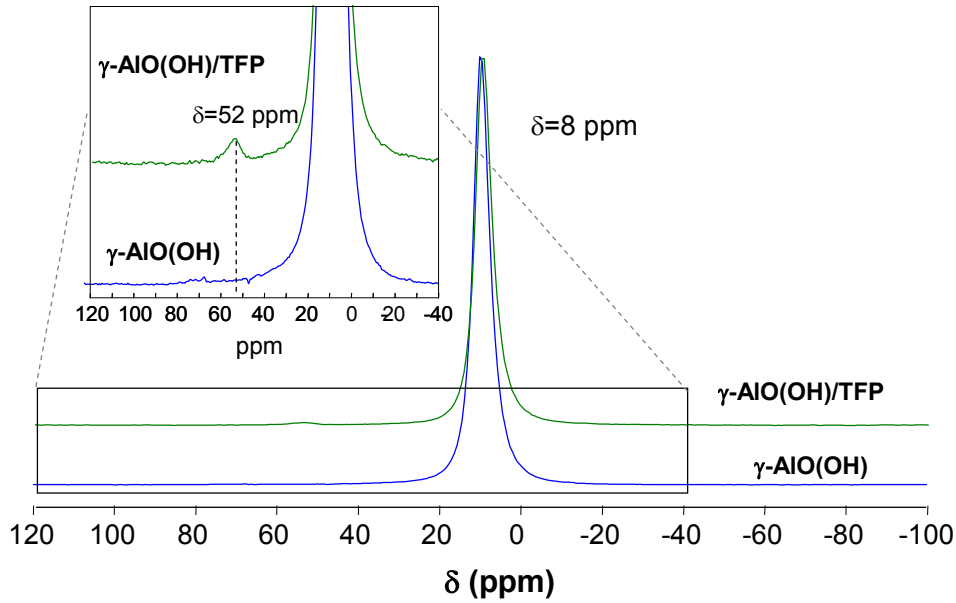


Figure 21 : RMN ^{27}Al MAS de $\gamma\text{-AlO(OH)}$ fonctionnalisé par le TFP

Sur la figure 22, nous observons, pour le silane seul, la présence de deux pics fins situés aux déplacements chimiques $\delta = -69$ ppm et $\delta = -72$ ppm traduisant la présence d'unités T (voir annexe 3) due à la co-condensation du silane [12, 13].

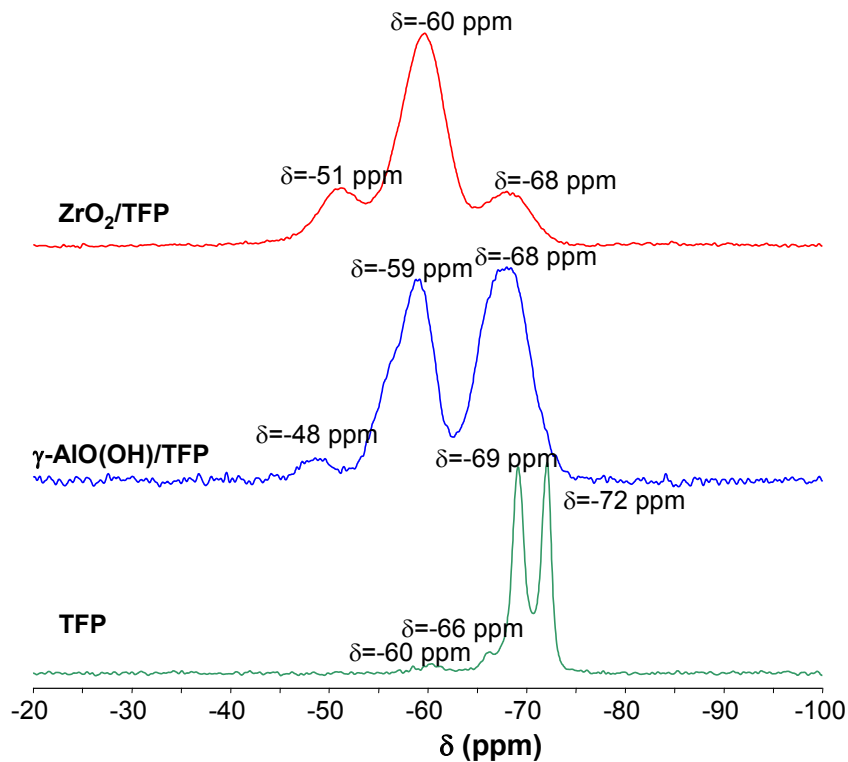


Figure 22 : RMN ^{29}Si MAS de $\gamma\text{-AlO(OH)}$ et ZrO_2 fonctionnalisé par le TFP

L'organosilane peut être totalement condensé sous la forme $-\text{SiO})_3\text{Si(R)}$ (pic à $\delta=-72$ ppm) ou partiellement condensé et hydrolysé sous la forme $-\text{SiO})_2\text{Si(R)(OH)}$ (pic à $\delta=-69$ ppm). La présence des autres pics à $\delta=-60$ ppm et $\delta=-66$ ppm correspondent à d'autres niveaux de condensation ou d'hydrolyse minoritaires.

Le composé à base de ZrO_2 fonctionnalisé par ce silane présente trois pics à $\delta=-51$ ppm, $\delta=-60$ ppm et $\delta=-68$ ppm qui peuvent respectivement être attribués aux trois types de motifs T présents (T_1 , T_2 et T_3). Ces motifs T, représentés sur la figure 23, sont attribués à trois modes de greffage mono, bi ou tridentate dont les déplacements chimiques sont compris entre -45 et -70 ppm [16].

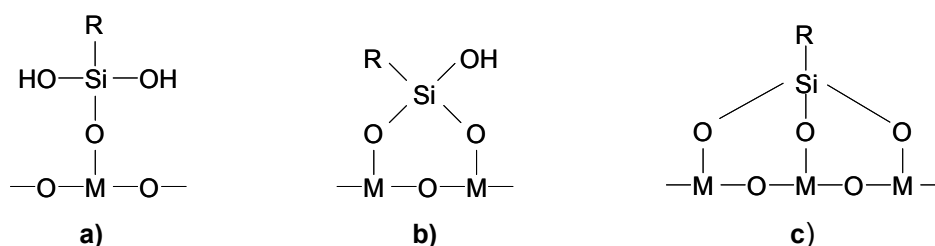


Figure 23 : Structure des espèces organosililées a) Monodentate b) Bidentate et c) Tridentate (où M représente Al ou Zr)

En se rapportant aux aires des pics T_1 , T_2 et T_3 nous pouvons estimer que la proportion de chaque type de liaison est respectivement de 16%, 68% et 16%. Les liaisons de type bidentate sont alors majoritaires et correspondent aux deux tiers des liaisons entre l'organosilane et la surface de l'oxyde ZrO_2 . En considérant un lavage optimal de la poudre et l'absence de silane homocondensé, nous pouvons évaluer la présence de liaisons de type tridentate à hauteur de 16%. De la même façon, les poudres obtenues à partir de $\gamma\text{-AlO(OH)/TFP}$ présentent des pics aux déplacements chimiques $\delta=-48$ ppm, $\delta=-59$ ppm et $\delta=-68$ ppm qui peuvent être attribués aux mêmes motifs T. La contribution de chaque type de liaison est alors de 3%, 44% et 53%. Les liaisons entre le TFP et la surface de l'oxyhydroxyde sont alors majoritairement de nature bidentate (motif T_2 à $\delta=-59$ ppm) et tridentate (motif T_3 à $\delta=-68$ ppm).

3.2.2. Caractérisations des sols greffés et des couches minces

3.2.2.1. Protocole de dispersion

Le protocole utilisé consiste à concentrer les nanoparticules greffées et dispersées dans le méthanol puis à les diluer dans le butan-2-one à 4% en masse. Une distillation azéotropique du

méthanol permet d'obtenir ensuite une dispersion totale dans le butan-2-one. La fonctionnalisation à partir des silanes envisagés n'a pas conduit systématiquement à la stabilisation des nanoparticules dans des solvants organiques. Seul le TFP a permis d'obtenir des sols stables de nanoparticules de γ -AlO(OH) et de ZrO_2 dans le méthanol et dans le butan-2-one à partir de différents taux de silane regroupés dans le tableau 6.

	n_{TFP}/n_{oxyde}	Stabilité (méthanol)	Stabilité (butan-2-one)
ZrO₂	0,1	OUI	NON
	0,2	OUI	NON
	0,3	OUI	OUI
	0,5	OUI	OUI
	1	OUI	OUI
γ-AlO(OH)	0,25	NON	NON
	0,5	NON	NON
	1	OUI	NON
	2	OUI	OUI
	3	OUI	OUI

Tableau 6 : Stabilité de dispersions colloïdales de ZrO_2 et γ -AlO(OH) fonctionnalisées par le TFP dans le méthanol et le butan-2-one

Ce tableau permet de souligner qu'une quantité supérieure de silane est nécessaire à la stabilisation des nanoparticules dans le butan-2-one par rapport au méthanol.

3.2.2.2. Diffusion Quasi-élastique de la Lumière (DQL)

Les diamètres hydrodynamiques des nanoparticules de γ -AlO(OH) et ZrO_2 fonctionnalisées ou non par le TFP et dispersées dans divers solvants ont été déterminés par DQL (figure 24). La dispersion des nanoparticules a été obtenue pour les rapports molaires $n_{TFP}/n_{Oxyde}=2$ pour γ -AlO(OH) et 0,3 pour ZrO_2 .

Pour γ -AlO(OH), l'étape de fonctionnalisation de la surface par le TFP ($n=2$) conduit à l'augmentation du diamètre hydrodynamique moyen des nanoparticules dispersées dans le méthanol (34 nm à 45 nm). Par contre, le transfert dans le butan-2-one n'entraîne pas d'augmentation supplémentaire de ce paramètre (45 nm +/- 2 nm).

Pour ZrO_2 , aucune variation significative du diamètre hydrodynamique moyen des nanoparticules n'est observée ni lors de la fonctionnalisation de leur surface ni lors de leur dispersion en solvant organique et reste égal en moyenne à 26 nm +/- 2 nm.

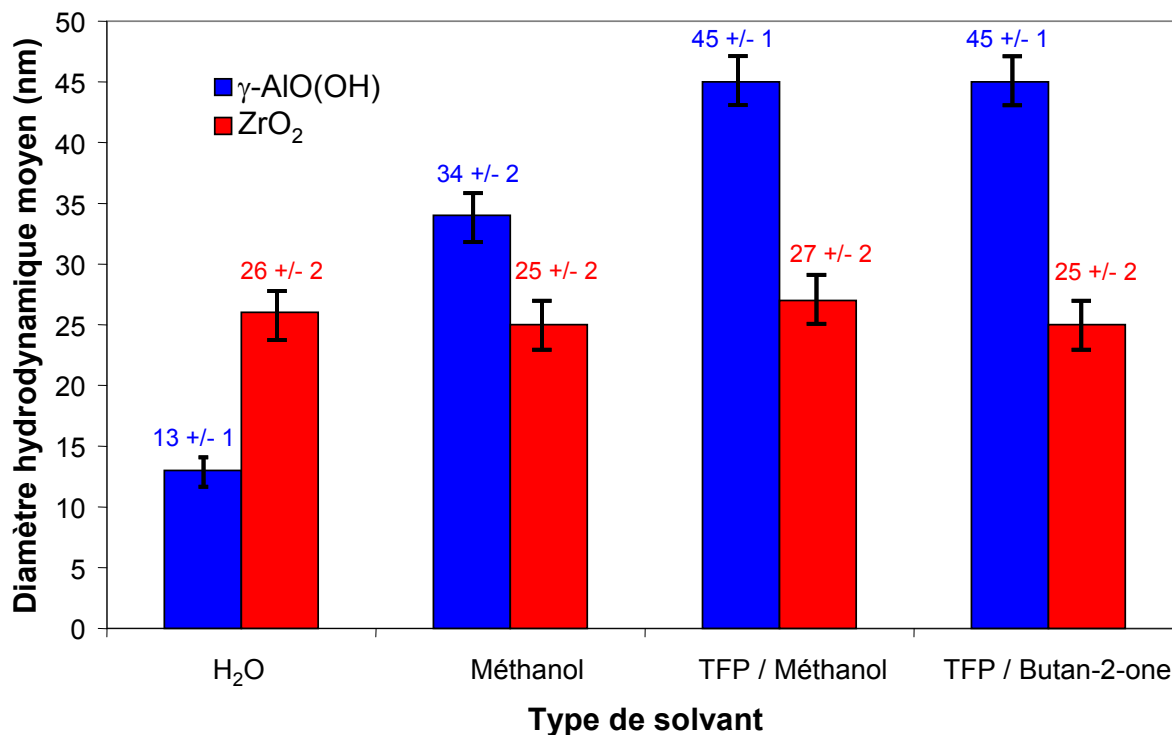


Figure 24 : Diamètres hydrodynamiques moyens de nanoparticules de γ -AlO(OH) et ZrO_2 fonctionnalisées ou non par le TFP et dispersées dans divers solvants

3.2.2.3. Propriétés optiques des couches minces

Les spectres UV/Visible des couches minces réalisées à partir des oxydes γ -AlO(OH)/TFP ($n=2$) et ZrO_2 /TFP ($n=0,3$), dispersés dans le méthanol, sont représentés respectivement sur la figure 25 et la figure 26.

Ces figures indiquent que l'étape de fonctionnalisation permet la réalisation de couches minces de qualité optique, sans diffusion jusqu'à $\lambda=500$ nm (retour du pic $\lambda/2$ de la fonction optique au niveau du substrat). Cependant, pour l'oxyde γ -AlO(OH), l'indice de réfraction de la couche augmente légèrement de $n_c=1,41$ à $n_c=1,43$ lors de l'étape de fonctionnalisation. Dans le cas de la fonctionnalisation de ZrO_2 l'indice de réfraction varie de $n_c=1,59$ à $n_c=1,65$.

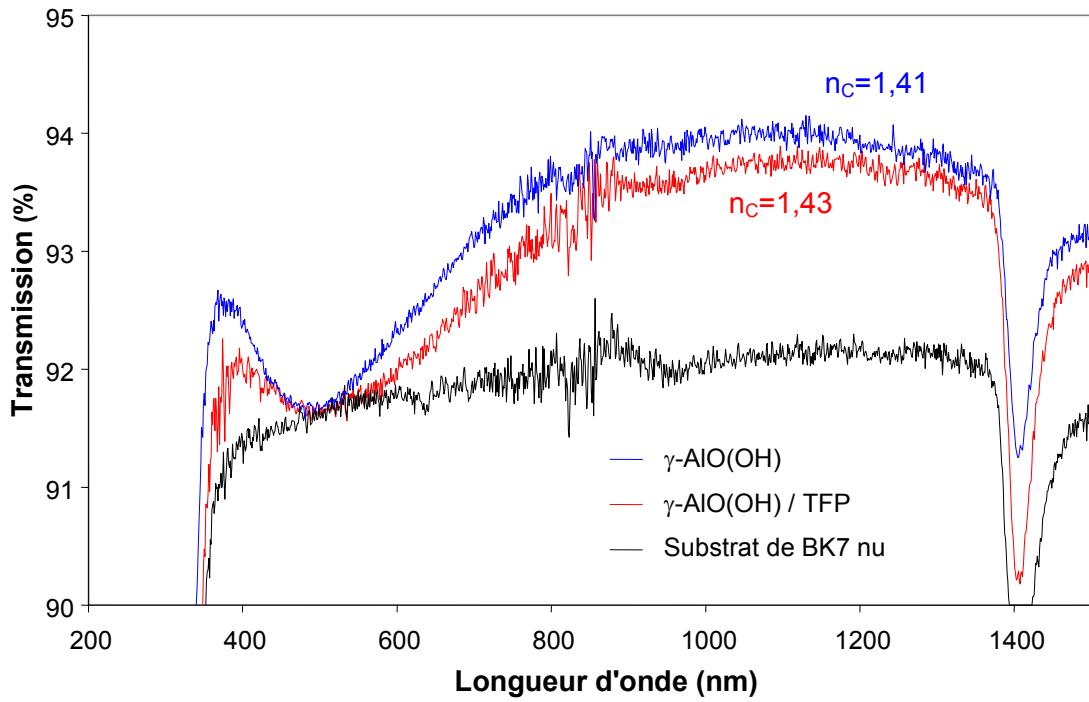


Figure 25 : Spectres UV/Visible de couches minces de γ -AlO(OH) et de γ -AlO(OH)/TFP

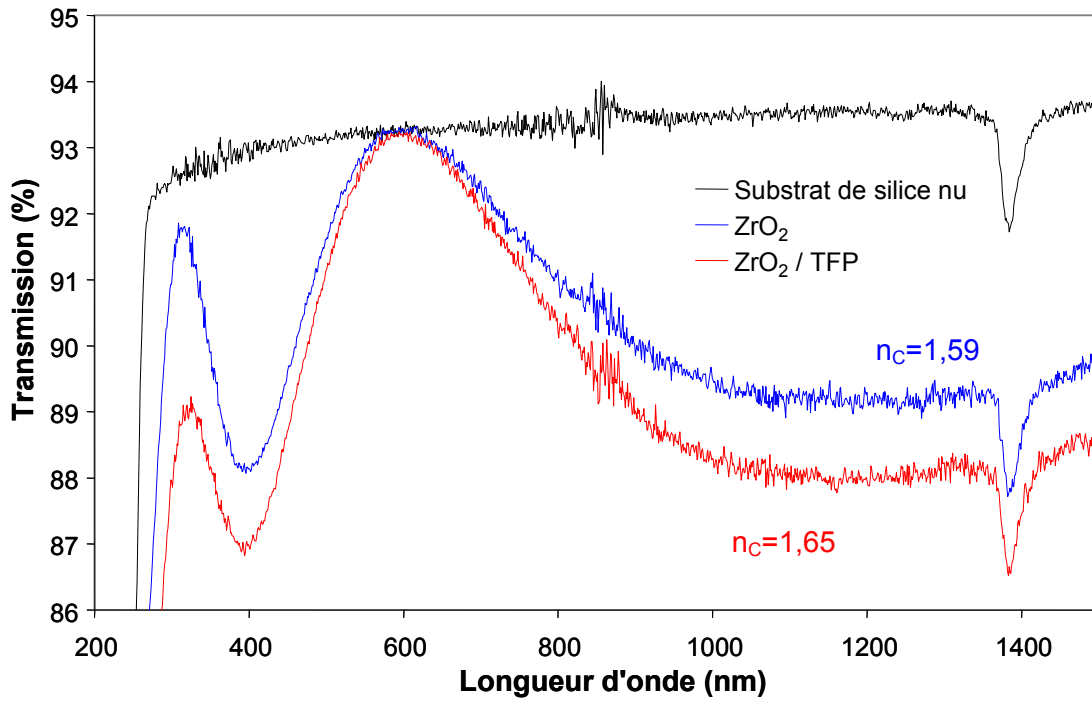


Figure 26 : Spectres UV/Visible de couches minces de ZrO_2 et de ZrO_2 /TFP

3.3. Discussion

Les analyses réalisées par spectroscopie infrarouge, les mesures de surface spécifique déterminées par BET et celles d'ATD/ATG indiquent que le protocole de fonctionnalisation par des organosilanes conduit à une modification de la surface des nanoparticules. En effet, la persistance des bandes caractéristiques des fonctions chimiques du TFP, observée par spectroscopie infrarouge, et la modification de la surface spécifique traduisent une fonctionnalisation de la surface des nanoparticules de ZrO_2 et de $\gamma\text{-AlO(OH)}$ par ce silane.

Par l'analyse des pertes de masse, déterminées par ATD/ATG, des nanoparticules de $\gamma\text{-AlO(OH)}$ et de ZrO_2 pur ou fonctionnalisées et à l'aide des valeurs de leur surface spécifiques déterminées par BET ($329\text{ m}^2/\text{g}$ pour $\gamma\text{-AlO(OH)}$ et $100\text{ m}^2/\text{g}$ pour ZrO_2) nous pouvons quantifier ce greffage. Les résultats du tableau 7 montrent que les protocoles expérimentaux conduisent au greffage d'une quantité identique de TFP ($5\text{ molécules}/\text{nm}^2$ pour $\gamma\text{-AlO(OH)}$ et $4\text{ molécules}/\text{nm}^2$ pour ZrO_2).

	Perte de masse totale (%)	Molécules / nm^2
$\gamma\text{-AlO(OH)}$	46	5
ZrO_2	19	4

Tableau 7 : Taux de greffage de TFP sur les nanoparticules de $\gamma\text{-AlO(OH)}$ et de ZrO_2

Nous avons caractérisé ce greffage par spectroscopie RMN CP/MAS ^{29}Al . La présence d'un pic au déplacement chimique $\delta=8\text{ ppm}$ pour des poudres de $\gamma\text{-AlO(OH)}$ pures ou fonctionnalisées par le silane est attribuée à l'environnement octaédrique de l'atome d'aluminium en coordinance VI.

Par contre, après fonctionnalisation, l'apparition d'un pic supplémentaire indique la présence d'atomes d'aluminium en coordinance IV et la formation de liaisons Al-O-Si [6]. La valeur des déplacements chimiques ainsi que les intensités relatives des pics des unités T sont tout à fait en accord avec les résultats de H. Schmidt [14, 15].

De la même façon, nous avons montré par spectroscopie RMN CP/MAS ^{29}Si que l'apparition de pics vers les déplacements chimiques $\delta=-50\text{ ppm}$, $\delta=-60\text{ ppm}$ et $\delta=-70\text{ ppm}$, après réaction avec

le silane, témoigne que le greffage sur l'oxyde est bien de nature chimique selon trois modes de coordination, mono, bi ou tridentate.

La majorité des liaisons entre l'organosilane et ZrO_2 est de type bidentate alors que la fonctionnalisation de la surface de $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ conduit à une plus grande proportion de liaisons tridentate. Ces deux modes de fonctionnalisation peuvent probablement s'expliquer par la différence de réactivité de surface, entre l'oxyde et l'oxyhydroxyde ou par la longueur des liaisons Métal-Oxygène (0,22 nm pour Zr-O et 0,19 nm pour Al-O).

Les tailles des particules mesurées par DQL et par MET montrent que l'étape de fonctionnalisation n'engendre pas de modification notable de la taille des nanoparticules de ZrO_2 et permet le dépôt par voie liquide de revêtements de qualité optique, c'est-à-dire sans diffusion dans le visible.

Par contre, le greffage des nanoparticules de $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ par le TFP dans le méthanol engendre une augmentation du diamètre hydrodynamique qui est accentuée lors du transfert dans le butan-2-one. La réactivité de surface de cet oxyhydroxyde peut être évoquée pour expliquer ce phénomène d'agrégation. Cependant, malgré cet accroissement modéré de la taille des particules, les couches minces déposées à partir de telles solutions sont transparentes, sans diffusion jusqu'à $\lambda=500$ nm.

L'augmentation de la valeur des indices de réfraction des couches minces d'oxydes fonctionnalisés laisse à penser que la porosité diminue. Ceci peut être éventuellement lié au fait qu'une quantité de silane utilisée pour la stabilisation des nanoparticules est excédentaire et doit combler une partie de la porosité.

4. Fonctionnalisation inorganique

Dans cette dernière partie, nous décrivons les protocoles et les essais de fonctionnalisation inorganique réalisés sur des nanoparticules de ZrO_2 .

4.1. Protocole de fonctionnalisation

Le protocole permettant la fonctionnalisation inorganique sur des nanoparticules de ZrO_2 est inspiré de la référence [17]. Nous avons choisi cet oxyde du fait de la similarité entre les morphologies des nanoparticules de ZrO_2 et CeO_2 (taille et forme). Dans cette référence est décrit l'enrobage de nanoparticules de CeO_2 par une couche de silice grâce à la formation d'une

microémulsion formée d'un mélange de surfactants, le Brij[®] 30 (polyoxyéthylène lauryl éther) et l'AOT (sel de sodium de l'acide sulfosuccinique bis(2-éthylhexyl) ester), dans le n-heptane. Les formules chimiques des surfactants sont représentées sur la figure 27.

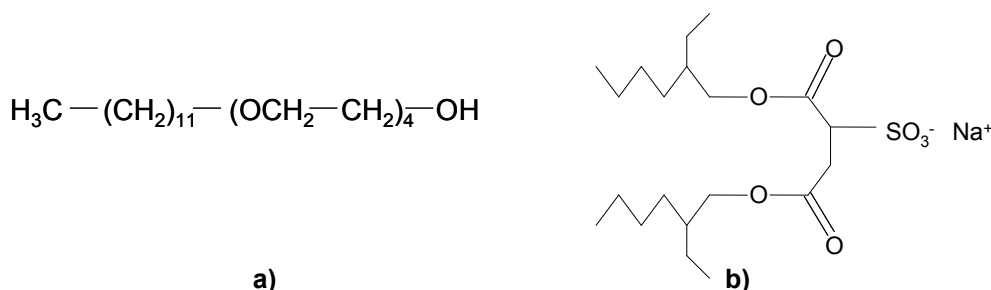


Figure 27 : Formules développées de a) Brij 30 et de b) AOT

Le sol colloïdal aqueux de ZrO_2 , à pH=3, synthétisé par la voie décrite dans le chapitre 3, est ajouté au mélange de surfactants dans le n-heptane sous agitation magnétique pour la formation d'une microémulsion.

La réaction de condensation de la silice à la surface de l'oxyde est obtenue par ajout de TEOS (tétraéthylorthosilicate, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) catalysé par l'ammoniaque. Après trois jours, à température ambiante et sous agitation magnétique, une poudre blanche à base de $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ est formée et précipite après l'arrêt de l'agitation.

La synthèse de référence notée $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2(1)$ et celles notées $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2(0)$, $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2(2)$ et $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2(4)$ ont été réalisées à partir des proportions massiques indiquées dans le tableau 8

	Synthèse			
	$\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2(0)$ (g)	$\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2(1)$ (g)	$\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2(2)$ (g)	$\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2(4)$ (g)
n-heptane	63,5	63,5	66,4	67,84
AOT	13,75	13,75	13,75	13,75
Brij30	13,75	13,75	13,75	13,75
ZrO_2	3,2 (H_2O pH=3)	3,2 (ZrO_2 à 6,6%)	3,2 (ZrO_2 à 6,6%)	3,2 (ZrO_2 à 6,6%)
TEOS	3,7	3,7	1,85	0,93
NH_3 (28%)	2,1	2,1	1,05	0,53

Tableau 8 : Conditions expérimentales pour la réalisation des synthèses $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2(1)$, $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2(2)$ et $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2(4)$

La synthèse notée $ZrO_2/SiO_2(0)$ représente une formulation sans zircon. Les proportions utilisées sont identiques à la synthèse notée $ZrO_2/SiO_2(1)$ en remplaçant le sol aqueux de zircon par de l'eau distillée à iso-pH (pH=3). Les formulations $ZrO_2/SiO_2(2)$ et $ZrO_2/SiO_2(4)$ représentent les synthèses avec un doublement et un quadruplement du rapport massique ZrO_2/SiO_2 par rapport à la formulation de référence.

4.2. Caractérisations physico-chimiques

4.2.1. Caractérisations des poudres

Les précipités de ZrO_2/SiO_2 sont lavés plusieurs fois à l'éthanol afin d'éliminer les traces d'heptane et des surfactants (AOT et Brij 30).

4.2.1.1. Spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

Un spectre IR sur poudre a été réalisé sur le composé $ZrO_2/SiO_2(1)$ et est représenté sur la figure 28.

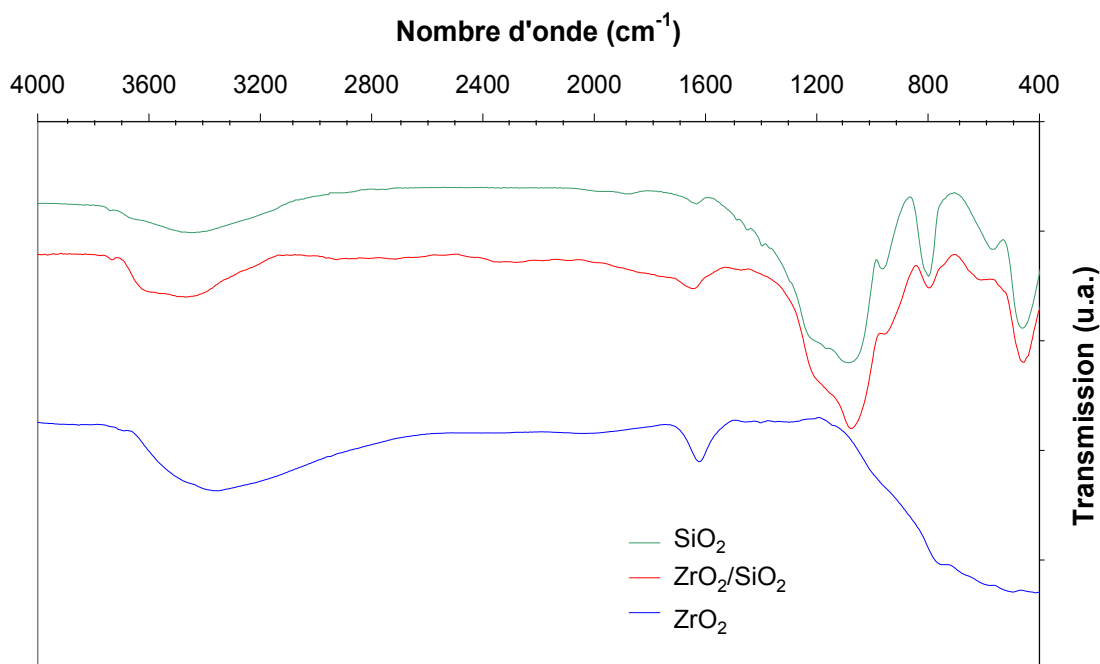


Figure 28 : Spectre infrarouge de $ZrO_2/SiO_2(1)$

Des spectres analogues ont été obtenus sur les poudres des autres formulations.

La bande large située entre 3600 cm^{-1} et 3200 cm^{-1} et celle située à 1660 cm^{-1} correspondent aux vibrations des liaisons -OH.

Les bandes situées à 1100 cm^{-1} , 960 cm^{-1} et 470 cm^{-1} sont liées respectivement aux modes d'élongation, de déformation et de balancement de la liaison -Si-O. Le spectre infrarouge de $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ est alors très ressemblant à celui de SiO_2 .

4.2.1.2. Adsorption/désorption d'azote (BET)

Les mesures de surface spécifique déterminées par BET et réalisées sur des poudres de ZrO_2 et $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2(1)$ sont regroupées dans le tableau 9.

	Surface spécifique (m^2/g)	Surface de pores cumulée (m^2/g)	Volume cumulé de pores (cm^3/g)	Diamètre moyen de porosité (nm)
ZrO_2	100 ± 10	137 ± 13	$0,13 \pm 0,02$	$3,8 \pm 0,4$
$\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2(1)$	44 ± 4	48 ± 5	$0,39 \pm 0,04$	$3,3 \pm 0,3$

Tableau 9 : Valeurs des surfaces spécifiques de ZrO_2 et $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2(1)$

L'enrobage par la silice de ZrO_2 entraîne une diminution d'un facteur supérieur à deux de la surface spécifique ($100\text{ m}^2/\text{g}$ à $44\text{ m}^2/\text{g}$).

De même, cette fonctionnalisation inorganique fait tripler le volume de pore ($0,13\text{ cm}^3/\text{g}$ à $0,39\text{ cm}^3/\text{g}$), pour un diamètre de pore quasi équivalent ($3,8\text{ nm}$ par rapport à $3,3\text{ nm}$).

4.2.1.3. Analyse thermique différentielle et gravimétrie (ATD-ATG)

Les enregistrements ATD/ATG réalisés sur les poudres de $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$, représentés sur la figure 29, présentent deux pics.

Le premier, endothermique, centré sur $128\text{ }^\circ\text{C}$, correspond à une déshydratation de surface et à une perte de masse estimée à 10 %.

Le second, exothermique, correspond à la dégradation des résidus de surfactants (AOT et Brij[®] 30) située vers $400\text{ }^\circ\text{C}$. La perte de masse associée à ce dernier pic est de 3 %.

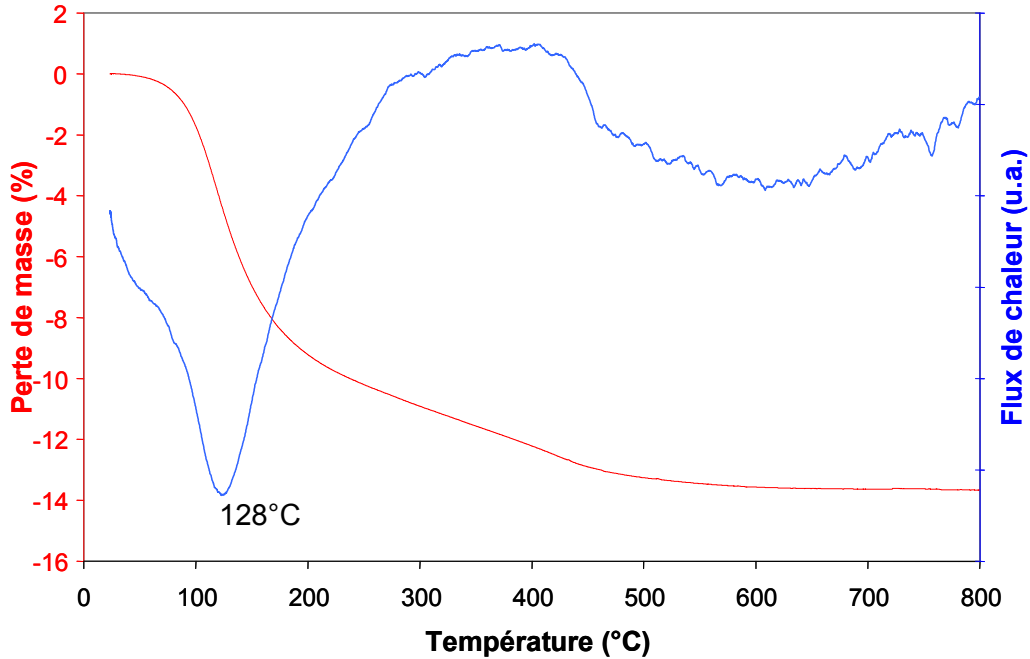


Figure 29 : Enregistrements ATD/ATG de ZrO₂ / SiO₂

4.2.1.4. Microscopie Electronique en Transmission (MET)

Les clichés MET réalisés sur les échantillons ZrO₂/SiO₂(0), ZrO₂/SiO₂(1), ZrO₂/SiO₂(2) et ZrO₂/SiO₂(4) et sont représentés sur les figures suivantes (figure 30, figure 31, figure 32, figure 33).

Sur ces clichés nous pouvons voir que, quelque soit la voie de synthèse utilisée, les nanoparticules sont de forme sphéroïdale et la distribution des tailles de particules est quasi-monomodale pour toutes les synthèses.

Ces clichés MET montrent que les colloïdes de zircon, plus dense au niveau électronique, se reconnaissent par contraste et qu'ils sont entourés d'une coquille de SiO₂. Nous pouvons ajouter que les formulations envisagées permettent d'augmenter la proportion de zircon par rapport à la silice au sein des nanoparticules.

La distribution des diamètres des particules est déterminée pour les formulations ZrO₂/SiO₂(0) et ZrO₂/SiO₂(2) (figure 34) et calculée sur une statistique d'une centaine de particules. La taille moyenne est similaire pour les deux formulations présentées et égale en moyenne à 56 nm.

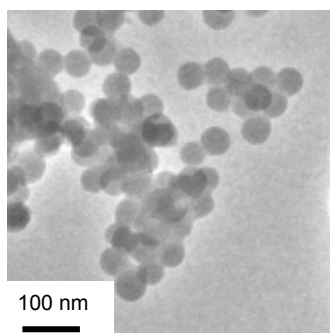


Figure 30 : Clichés MET de $ZrO_2/SiO_2(0)$

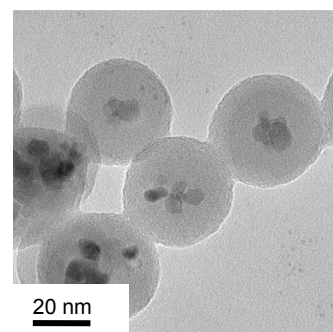
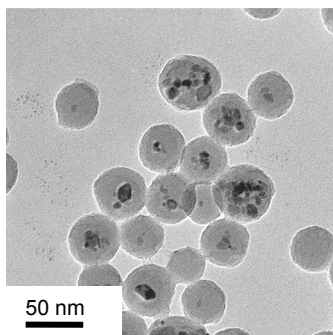
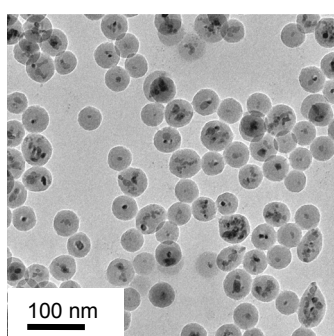


Figure 31 : Clichés MET de $ZrO_2/SiO_2(1)$

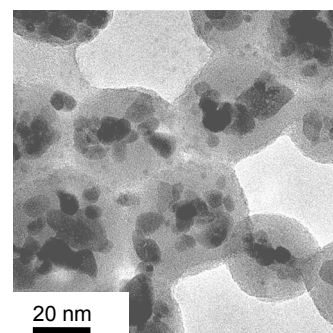
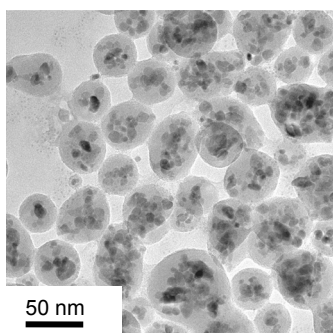
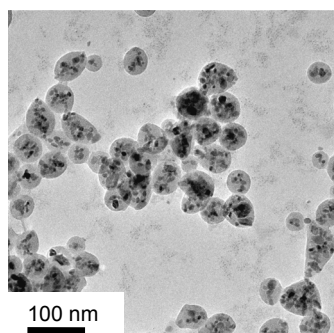


Figure 32 : Clichés MET de $ZrO_2/SiO_2(2)$

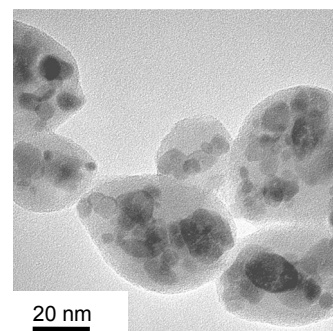
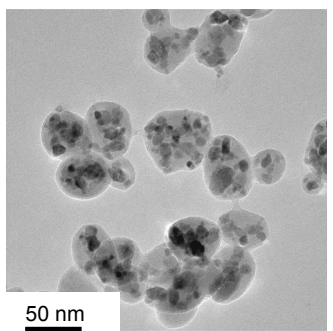
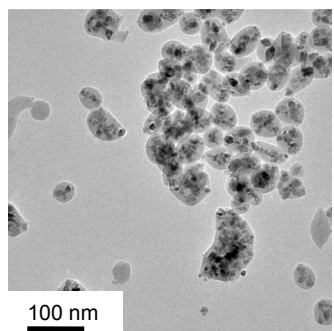


Figure 33 : Clichés MET de $ZrO_2/SiO_2(4)$

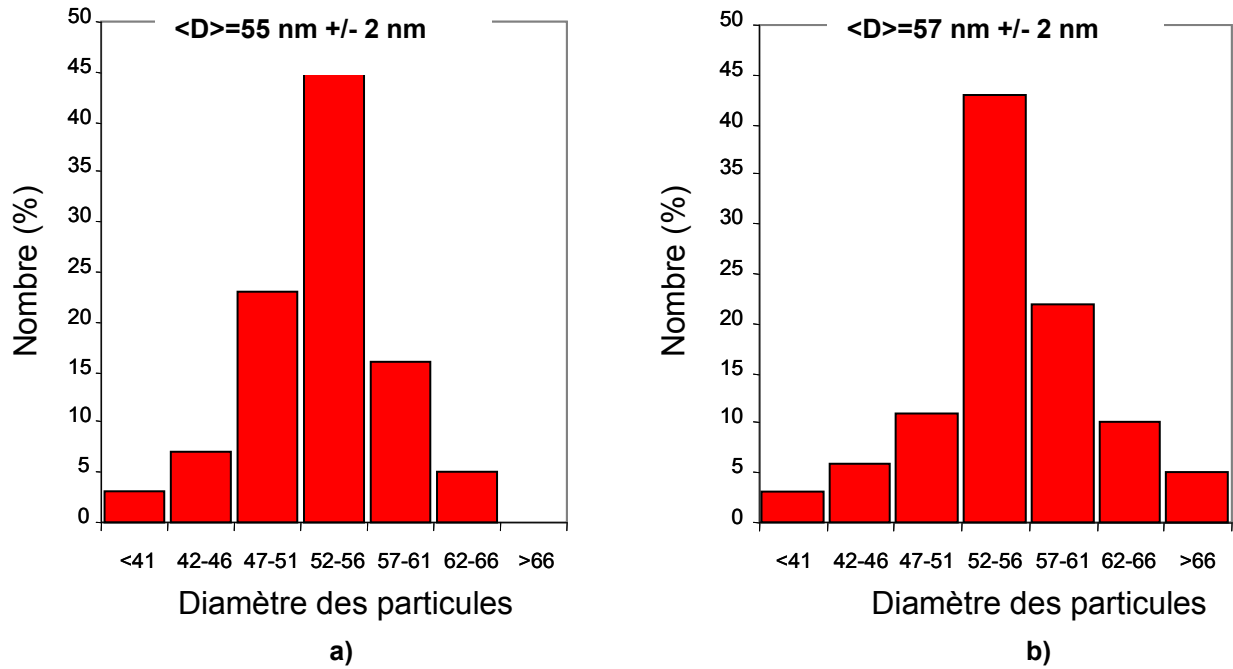


Figure 34 : Distribution des diamètres des particules pour les synthèses a) ZrO₂/SiO₂ (0) et b) ZrO₂/SiO₂ (2)

4.2.2. Caractérisations des solutions et des couches minces

La poudre de zircone enrobée de silice est mise dans l'éthanol sous agitation magnétique pour obtenir une solution à 3% en masse de ZrO₂/SiO₂. Un traitement aux ultrasons de 4 heures permet la redispersion des nanoparticules et l'obtention d'une solution stable durant plusieurs heures, en l'absence d'agitation.

4.2.2.1. Diffusion Quasi-élastique de la Lumière (DQL)

Une mesure de diamètre hydrodynamique de la suspension éthanolique de ZrO₂/SiO₂(2) est représentée sur la figure 35. La distribution des diamètres hydrodynamiques est monomodale et centrée à 60 nm +/- 2 nm. Cette valeur est cohérente avec celle obtenue par analyse de taille des clichés MET et montre que les nanoparticules ne sont pas agrégées.

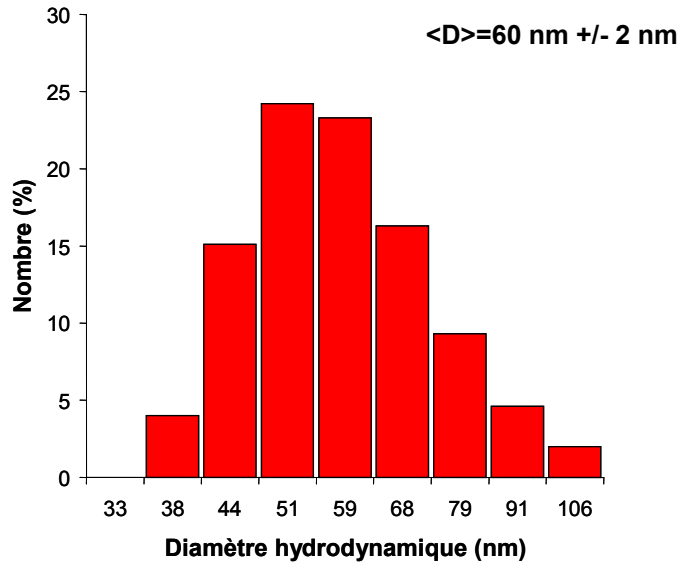


Figure 35 : Diamètre hydrodynamique de ZrO_2/SiO_2 (2) dans l'éthanol

4.2.2.2. Mesure du Point Isoélectrique (PIE)

La valeur du point isoélectrique (PIE) des nanoparticules de ZrO_2/SiO_2 a été déterminée et comparée à celle des nanoparticules de SiO_2 et de ZrO_2 . La figure 36 indique que le PIE de ZrO_2 est de 6,2. Après fonctionnalisation inorganique par la silice, le PIE des particules ZrO_2/SiO_2 est égal à 2,7, soit celle du PIE de notre silice colloïdale. Ceci indique que la silice recouvre la surface des colloïdes de ZrO_2 .

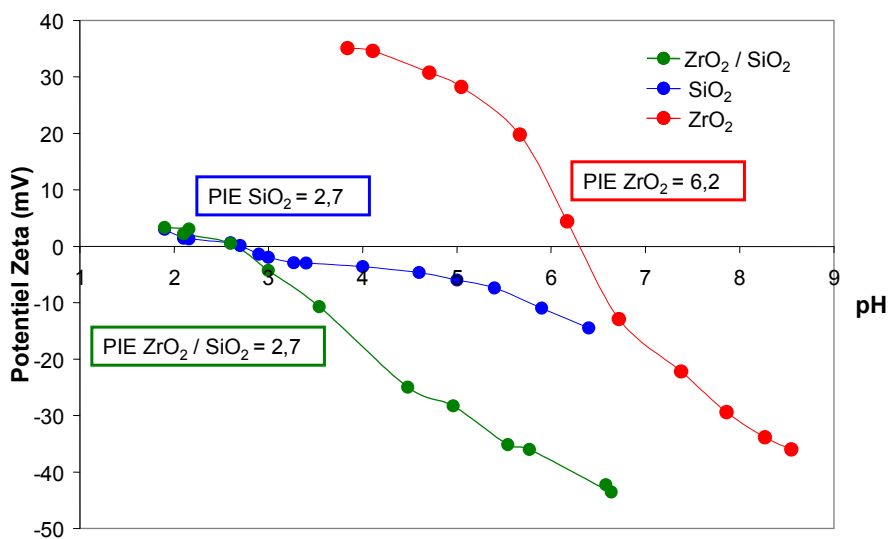


Figure 36 : Point Isoélectrique de SiO_2 , ZrO_2/SiO_2 et ZrO_2

4.2.2.3. Spectroscopie UV/Visible

Des couches minces de $ZrO_2/SiO_2(2)$ ont été déposées sur des substrats de silice fondue. Les spectres UV/Visible d'une monocouche et d'une bicouche, caractéristiques de films d'indice de réfraction inférieur à celui du substrat ($n=1,45$) sont présentés sur la figure 37.

Sur cette figure, la monocouche, dont le pic quart d'onde est situé à $\lambda=1100$ nm, présente une forte chute de la transmission à des longueurs d'ondes inférieures à $\lambda=800$ nm.

Le spectre du bicouche permet d'estimer une perte en transmission par diffusion à la longueur d'onde de $\lambda=1100$ nm d'environ 0,5 %. Nous pouvons alors estimer que la valeur de l'indice de réfraction de la couche mince est comprise entre $n_c=1,34$ et $n_c=1,38$. Ce calcul de l'indice de réfraction n'est qu'une estimation compte tenu de la présence de diffusion aux basses longueurs d'onde.

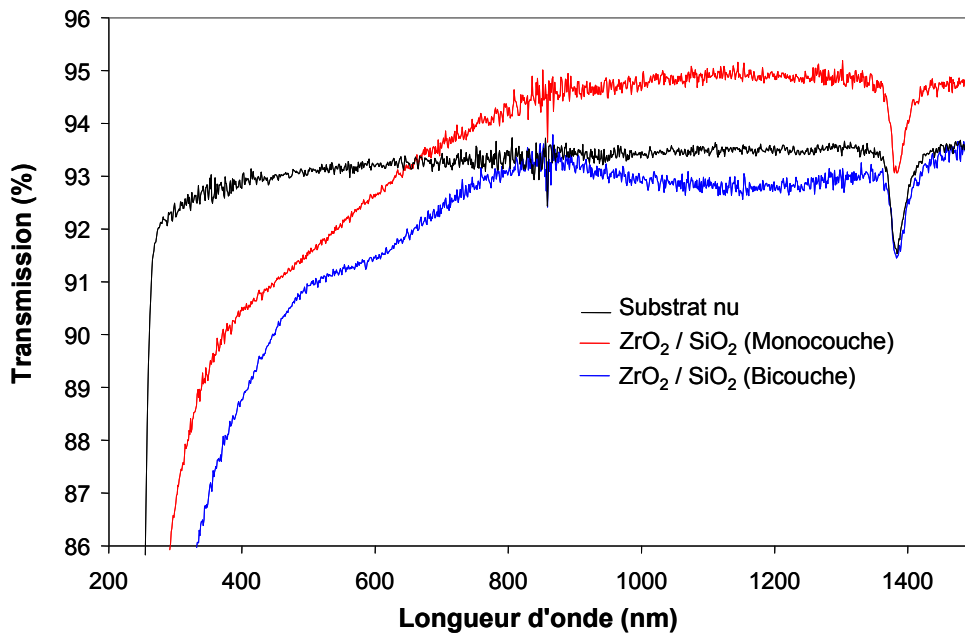


Figure 37 : Spectre UV/Visible de $ZrO_2 / SiO_2 (2)$

4.3. Discussion

L'analyse combinée des mesures de surface spécifique, déterminée par BET, de la mesure du PIE et de celles d'ATD/ATG met en évidence un changement d'état de surface. Les résultats de MET couplés à ceux de spectroscopie infrarouge et de la mesure du PIE montrent que cette modification de surface est due à la formation d'une couche de silice, emprisonnant plusieurs nanoparticules de ZrO_2 . En modifiant les conditions opératoires, nous avons montré qu'il est

possible d'augmenter la fraction volumique de ZrO_2 encapsulé par rapport à celle de SiO_2 , sans répercussion sur la taille des colloïdes dont le diamètre reste environ égal à 55 nm. Cependant, l'augmentation de la fraction volumique de ZrO_2 tend à modifier légèrement la forme des particules.

Les proportions utilisées permettent d'évaluer la fraction volumique de chacun des oxydes métalliques constituant le système ZrO_2/SiO_2 dans les quatre formulations étudiées (tableau 10).

	$f_{vol} ZrO_2$	$f_{vol} SiO_2$	$f_{vol} ZrO_2/f_{vol} SiO_2$	n_p
ZrO_2/SiO_2 (0)	0	1	0	1,45
ZrO_2/SiO_2 (1)	0,075	0,925	0,08	1,51
ZrO_2/SiO_2 (2)	0,140	0,860	0,16	1,56
ZrO_2/SiO_2 (4)	0,244	0,756	0,32	1,64

Tableau 10 : Fraction volumique de ZrO_2 et de SiO_2 et indice de réfraction d'un particule

Le graphique de la figure 38 indique que l'augmentation de l'indice de réfraction avec celle du rapport volumique f_{ZrO_2} / f_{SiO_2} est lente. Des rapports volumiques élevés (supérieur à 1) sont alors nécessaires pour obtenir des nanoparticules à indice de réfraction élevé.

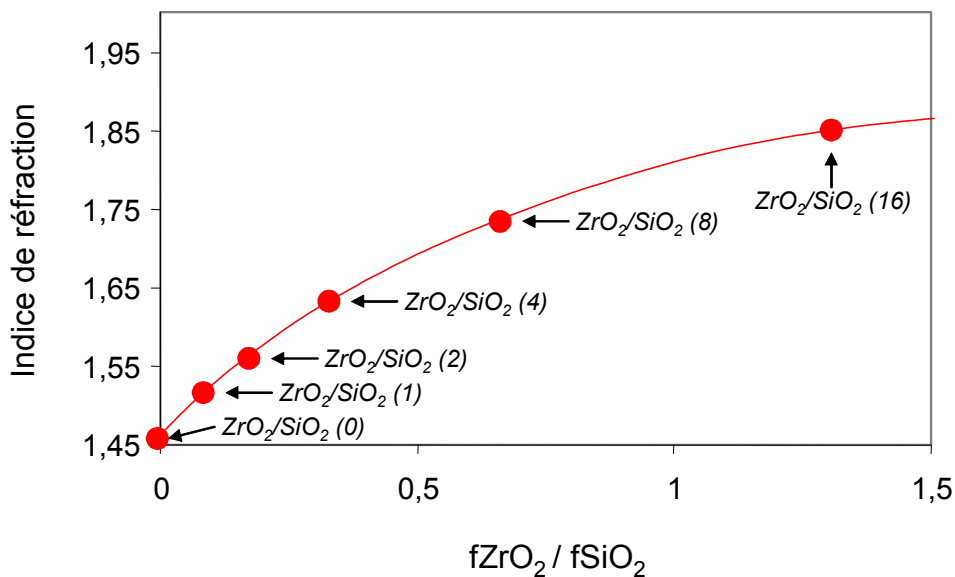


Figure 38 : Evolution de l'indice de réfraction d'une particule de ZrO_2/SiO_2 en fonction du rapport volumique f_{ZrO_2}/f_{SiO_2}

Les indices de réfraction des nanoparticules estimés précédemment permettent d'évaluer celui d'une couche mince poreuse. Compte tenu de la taille et de la morphologie des colloïdes, la porosité d'une telle couche doit être comprise entre 50 et 55 %. L'indice de réfraction théorique pour une couche mince déposée à partir de la formulation ZrO_2/SiO_2 (2) doit alors être compris entre $n_C=1,28$ et $n_C=1,31$.

Les dépôts réalisés permettent de valider ces valeurs d'indice de réfraction ($n_C=1,34$) mais la présence importante de diffusion, du fait de la taille des particules légèrement trop élevée (≈ 55 nm), impose de prendre de la distance par rapport à ces résultats et d'envisager d'autres moyens de caractérisations pour déterminer les indices de réfraction.

Malgré les efforts effectués pour maintenir un indice de réfraction élevé pour chaque particule, les valeurs obtenues restent faibles. Il est nécessaire d'envisager une amélioration des procédés de synthèse pour faire croître davantage ce paramètre ou d'optimiser la méthode d'enrobage. Celles décrites dans la littérature, consistant en la condensation d'une couche de SiO_2 à l'aide du réactif tétraéthylorthosilicate (TEOS) en milieu basique, génère une augmentation du pH des solutions. Cette voie de synthèse n'est donc pas transposable aux nanoparticules de $\gamma-AlO(OH)$ et de ZrO_2 synthétisées en milieu acide. En effet, l'augmentation du pH vers la valeur du PIE engendre une précipitation ou une gélification de la dispersion.

Nous pourrions alors envisager d'autres voies pour la synthèse de ces nanoparticules en milieu basique pour favoriser la condensation de la silice par catalyse basique. Dans le cas de $\gamma-AlO(OH)$, la synthèse par voie hydrothermale semble intéressante à condition de contrôler la morphologie des nanoparticules pour la réalisation de couches minces de qualité optique sans diffusion. Une autre voie consisterait à s'inspirer du protocole de J.P. Jolivet [18] pour la synthèse en milieu basique de nanoparticules de $\gamma-AlO(OH)$. Cependant, le comportement optique de ces nanoparticules déposées en couche mince n'est pas décrit dans cette référence et une étude complète des protocoles de synthèse doit être menée.

Enfin, nous pouvons envisager la fonctionnalisation *in situ* des nanoparticules lors de leur synthèse par des voies dites non hydrolytiques [19-21]. Ces voies permettent de synthétiser des nanoparticules, cristallisées, monodisperses, avec des tailles comprises entre 4 et 15 nm, dont la dispersion est possible dans des solvants apolaires, aprotiques. Quelques essais ont été réalisés suivant le protocole cité en référence [20]. Néanmoins, les dépôts obtenus dans notre cas n'avaient pas une qualité optique satisfaisante pour notre application (couches diffusantes). D'autres essais sont nécessaires pour conclure définitivement sur cette voie.

5. Conclusion

En premier lieu, nous avons montré par diverses méthodes de caractérisations que le greffage d'espèces organiques à base d'acides carboxyliques ou d'organosilanes, est de nature chimique et n'engendre pas de modification ni de la taille des colloïdes ni de leur état d'agrégation. Le greffage de nanoparticules, par les acides carboxyliques à longue chaîne aliphatique comme les acides oléique ou ricinoléique ou l'alkoxysilane 3,3,3-trifluoropropyltriméthoxysilane, permet alors la réalisation de couches minces transparentes présentant une TFL supérieure à celle du matériau non greffé.

Dans un second temps, la fonctionnalisation inorganique testée sur des nanoparticules de ZrO_2 a permis de synthétiser des matériaux à forte teneur en zircon. Cependant, l'indice de réfraction reste insuffisant.

Dans ces deux cas, les exemples étudiés montrent que la fonctionnalisation organique et inorganique est possible pour la réalisation de revêtements à haut indice de réfraction. Le choix des agents de greffage dans le premier cas et de la méthode d'enrobage dans le second sont des points cruciaux pour l'optimisation de la qualité optique des revêtements.

6. Références bibliographiques

- [1] H.K. Schmidt, *Inorganic-organic composites by sol-gel techniques*. Journal of sol-gel science and technology. 1, (1994), p. 217-231.
- [2] N. Nakayama et T. Hayashi, *Preparation and characterization of poly(L-lactic acid) / TiO_2 nanoparticle nanocomposite films with high transparency and efficient photodegradability*. Polymer degradation and stability. 92, (2007), p. 1255-1264.
- [3] C.-C. Li et M.-H. Chang, *Colloidal stability of CuO nanoparticles in alkanes via oleate modifications*. Materials letters. 58, (2004), p. 3903-3907.
- [4] K. Axe et P. Persson, *Time-dependant surface speciation of oxalate at the water-boehmite (γ - $AlOOH$) interface : implications for dissolution*. Geochimica et cosmochimica acta. 65, 24, (2001), p. 4481-4492.
- [5] K.N. Han, T.W. Healy et D.W. Fuerstenau, *The mechanism of adsorption of fatty acids and other surfactants at the oxide-water interface*. Journal of colloid and interface science. 44, 3, (1973), p. 407-414.

- [6] H.K. Schmidt, E. Geiter, M. Menning, H. Krig, C. Becker et R.P. Winkler, *The sol-gel process for nano-technologies : new nanocomposites with interesting optical and mechanical properties*. Journal of sol-gel science and technology. 13, (1998), p. 397-404.
- [7] K.D. Dobson et A.J. McQuillan, *In situ infrared spectroscopic analysis of the adsorption of aliphatic carboxylic acids to TiO₂, ZrO₂, Al₂O₃ and Ta₂O₅ from aqueous solutions*. Spectrochimica acta Part A. 55, (1999), p. 1395-1405.
- [8] S. Zurcher et T. Graule, *Influence of dispersant structure on the rheological properties of highly-concentrated zirconia dispersions*. Journal of european ceramic society. 25, (2005), p. 863-873.
- [9] M. Conceicao, R.A. Candeia, F.C. Silva, A.F. Bezerra, V.J. Fernandes et A.G. Souza, *Thermoanalytical characterization of castor oil biodiesel*. Renewable and sustainable energy reviews. 11, (2007), p. 964-975.
- [10] K. Abe, T. Hanada, Y. Yoshida, N. Tanigaki, H. Takigushi, H. Nagasawa, M. Nakamoto, T. Yamaguchi et K. Yase, *Two-dimensional array of silver nanoparticles*. Thin solid films. 327-329, (1998), p. 524-527.
- [11] P. Alphonse et M. Courty, *Structure and thermal behavior of nanocrystalline boehmite*. Thermchimica acta. 425, (2005), p. 45-89.
- [12] R.J. Hook, *A ²⁹Si NMR study of the sol-gel polymerization rates of substituted ethoxysilanes*. Journal of non-crystalline solids. 195, (1996), p. 1-15.
- [13] I.M. El-Nahhal et N.M. El-Ashgar, *A review on polysiloxane-immobilized ligand systems : synthesis, characterization and applications*. Journal of organometallic chemistry. 692, (2007), p. 2861-2886.
- [14] R.P. Winkler, E. Arpac, H. Schirra, S. Sepeur, I. Wegner et H.K. Schmidt, *Aqueous wet coatings for transparent plastic glazing*. Thin solid films. 351, (1999), p. 209-211.
- [15] S. Sepeur, N. Kunze, B. Werner et H.K. Schmidt, *UV curable hard coatings on plastics*. Thin solid films. 351, (1999), p. 216-219.
- [16] F. Bauer, H.J. Glasel, U. Decker, H. Enst, A. Freyer, E. Hartmann, V. Sauerland et R. Mehnert, *Trialkoxysilane grafting onto nanoparticles for the preparation of clear coat polyacrylate systems with excellent scratch performance*. Progress in organic coatings. 47, (2003), p. 147-153.
- [17] F. Grasset, R. Marchand, A.-M. Marie, D. Fauchadour et F. Fajardie, *Synthesis of CeO₂@SiO₂ core-shell nanoparticles by water-in-oil microemulsion. Preparation of functional thin film*. Journal of colloid and interface science. 299, (2006), p. 726-732.
- [18] J.P. Jolivet, C. Froidefond, A. Pottier, C. Chanéac, S. Cassaignon, E. Tronc et P. Euzen, *Size tailoring of oxide nanoparticles by precipitation in aqueous medium. A semi-quantitative modelling*. Journal of materials chemistry. 14, (2004), p. 3281-3288.
- [19] J. Park, K. An, Y. Hwang, J.-G. Park, H.-J. Noh, J.-Y. Kim, J.H. Park, N.-M. Hwang et T. Hyeon, *Ultra-large-scale syntheses of monodisperse nanocrystals*. Nature materials. 3, (2004), p. 891-895.

[20] J. Joo, T. Yu, Y.W. Kim, H.M. Park, F. Wu, J.Z. Zhang et T. Hyeon, *Multigram scale synthesis and characterization of monodisperse tetragonal nanocrystals*. Journal of american chemical society. 125, (2003), p. 6553-6557.

[21] L. Zhang, R. He et H.-C. Gu, *Oleic acid coating on the monodisperse magnetite nanoparticles*. Applied surface science. 253, (2006), p. 2611-2617.

CHAPITRE 5 :

Synthèse et caractérisations de couches hybrides à haut indice de réfraction et à haute tenue au flux laser

1. Introduction.....	137
2. Dispersion de nanoparticules dans une matrice polymérique.....	137
2.1. Hybride sans fonctionnalisation	137
2.1.1. Propriétés optiques	137
2.1.2. Tenue au flux laser (TFL).....	138
2.2. Hybride avec fonctionnalisation	139
2.2.1. Fonctionnalisation par les acides carboxyliques	139
2.2.2. Fonctionnalisation par les silanes	139
2.3. Discussion.....	142
3. La fonctionnalisation adaptée.....	145
3.1. Description	145
3.2. Propriétés optiques	146
3.3. Tenue au flux laser (TFL).....	147
3.4. Discussion.....	148
4. Réalisation d'un empilement miroir	150
4.1. Description du mode opératoire.....	150
4.2. Propriétés optiques et de surface	151
4.3. Tenue au flux laser (TFL).....	155
4.4. Discussion.....	157
5. Conclusion.....	157
6. Références bibliographiques	159

1. Introduction

Dans ce chapitre, nous traitons des propriétés optiques et caractérisons la tenue au flux laser (TFL) de matériaux hybrides organiques-inorganiques réalisés à partir de polymères hydrosolubles ou organosolubles. Dans ce dernier cas, nous montrons que la quantité d'agent fonctionnalisant utilisée permet d'obtenir des couches minces à indices de réfraction ajustables pour réaliser des revêtements multicouches réfléchissants.

2. Dispersion de nanoparticules dans une matrice polymérique

Nous comparons ici les propriétés optiques et de tenue au flux laser de systèmes hybrides réalisés avec ou sans fonctionnalisation pour évaluer l'intérêt de leur utilisation dans des empilements multicouches réfléchissants.

2.1. Hybride sans fonctionnalisation

2.1.1. Propriétés optiques

Comme nous l'avons évoqué dans le premier chapitre, plusieurs exemples de la littérature traitent de la synthèse de matériaux hybrides sans fonctionnalisation [1, 2]. Dans le cas des mélanges hybrides ZrO_2/PVP ou $\gamma-AlO(OH)/PVP$, il est possible de représenter les évolutions des indices de réfraction en fonction de la proportion massique de PVP dont l'indice de réfraction est égal à $n=1,53$ à $\lambda=1053$ nm (figure 1).

Nous avons représenté sur cette figure les valeurs expérimentales ainsi que celles calculées à l'aide de la loi de mélange multi-composants que nous avons détaillée dans le premier chapitre et issues des relations reportées dans l'annexe 1. L'optimisation de la composition du matériau hybride conduit alors aux dépôts de couches minces dont les indices de réfraction théoriques sont $n_c=1,78$ pour l'hybride à base de ZrO_2 et $n_c=1,58$ pour l'hybride à base de $\gamma-AlO(OH)$.

Pour les deux oxydes étudiés, l'indice de réfraction expérimental est inférieur à la valeur théorique de 5% au maximum. Cette tendance est d'autant vraie que le rapport massique de polymère sur celui de l'oxyde est élevé. Cette différence est probablement due à l'incertitude sur la détermination de la porosité résiduelle.

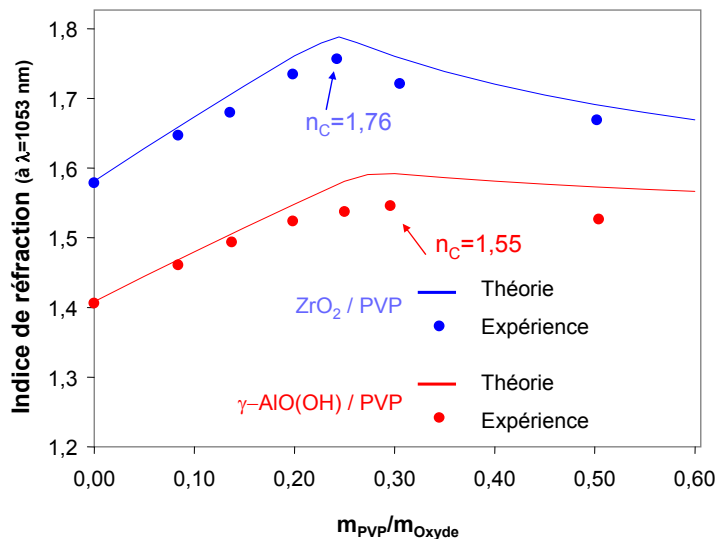


Figure 1 : Evolution de l'indice de réfraction théorique et expérimental en fonction du rapport massique en polymère à $\lambda=1053$ nm

2.1.2. Tenue au flux laser (TFL)

Des mesures de TFL ont été réalisées à la longueur d'onde $\lambda=351$ nm, à la durée d'impulsion $\tau=12$ ns, en mode S-on-1, sur les systèmes ZrO₂/PVP et ZrO₂/PEO dont les résultats sont présentés sur la figure 2.

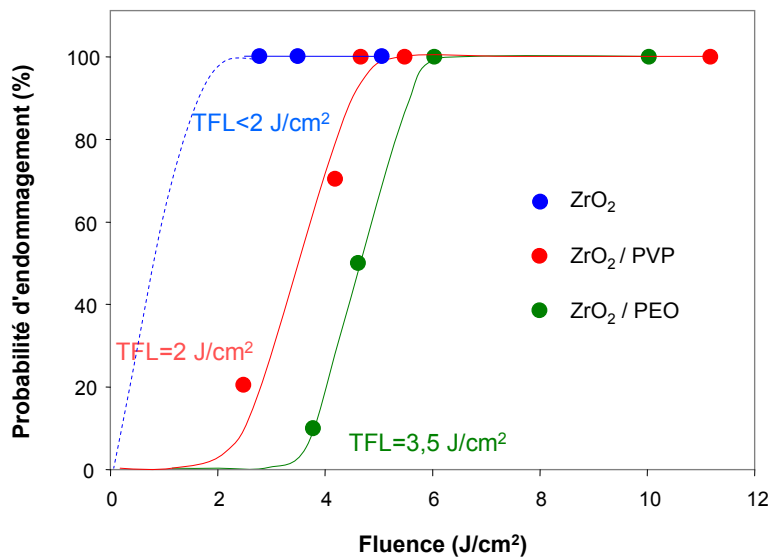


Figure 2 : TFL des matériaux hybrides ZrO₂/PVP et ZrO₂/PEO

La courbe de tenue au flux laser de ZrO_2 est ajoutée pour comparaison. Une couche mince hybride obtenue sans fonctionnalisation, à base de ZrO_2 /PVP, présente un seuil d'endommagement laser à 2 J/cm^2 . Celui du système ZrO_2 /PEO est légèrement supérieur ($3,6 \text{ J/cm}^2$). Dans les deux cas, ces hybrides ont une tenue au flux laser plus élevée que l'oxyde seul ($<2 \text{ J/cm}^2$).

2.2. Hybride avec fonctionnalisation

2.2.1. Fonctionnalisation par les acides carboxyliques

Nous avons montré, dans le chapitre précédent, que la dispersion de nanoparticules de $\gamma\text{-AlO(OH)}$ fonctionnalisées par un acide carboxylique dans un solvant organique n'a pas permis d'obtenir une suspension stable dans le temps.

En revanche, la fonctionnalisation de nanoparticules de ZrO_2 par les acides oléique (AO) et ricinoléique (AR) rend possible la dispersion et leur stabilisation dans des solvants, apolaires, aprotiques, comme par exemple le toluène. Cette étape permet alors la synthèse d'un hybride organique-inorganique à partir d'une dispersion de cet oxyde fonctionnalisé dans un polymère organique soluble dans le toluène, par exemple le polystyrène (PS).

La solution hybride présente une bonne stabilité dans ce solvant pendant plusieurs semaines, sans agitation. Cependant, malgré les divers traitements engagés sur la solution (ultrasons, reflux), dans le but d'améliorer l'homogénéité des phases organique et inorganique et l'optimisation des paramètres de dépôt (vitesse de rotation, confinement, dépôt en mode statique ou dynamique), la réalisation de couches minces de qualité optique, c'est-à-dire sans diffusion, n'a pas été possible.

2.2.2. Fonctionnalisation par les silanes

Pour obtenir des sols hybrides organiques-inorganiques à partir de $\gamma\text{-AlO(OH)/TFP}$ et ZrO_2 /TFP dispersés dans le butan-2-one des proportions variables du polymère PVdF/HFP, dissoutes dans le même solvant, ont été ajoutées.

Le rapport massique en polymère, définissant cette solution hybride, est exprimé par :

$$m = \text{masse polymère} / \text{masse oxyde fonctionnalisé}$$

Les mélanges hybrides subissent un traitement aux ultrasons pendant 30 minutes, à température ambiante et sont déposés par enduction centrifuge sur des substrats de BK7 ou de silice fondue selon l'indice de réfraction attendu.

Les spectres UV/Visible obtenus à partir de revêtements de γ -AlO(OH)/TFP ($n=2$) et γ -AlO(OH)/TFP ($n=2$)-PVdF/HFP (m), avec m compris entre 0,1 et 0,4, sont regroupés sur la figure 3. Les dépôts ont été réalisés de manière à positionner le pic quart d'onde à la même longueur d'onde ($\lambda=1250$ nm), correspondant à une épaisseur physique des couches d'environ 220 nm.

Nous observons sur cette figure que l'incorporation d'une proportion croissante de PVdF/HFP, comprise entre $m=0,1$ et $m=0,4$, ne modifie pas le maximum de transmission à la longueur d'onde $\lambda=1250$ nm.

Les indices de réfraction de ces couches sont donc tous égaux à $n_c=1,41$ pour toutes les quantités de polymère introduites. Nous remarquons également, aux plus basses longueurs d'onde ($\lambda=600$ nm), une diminution progressive de la transmission, lors de l'augmentation du taux de polymère, caractéristique d'une augmentation de la diffusion. Cependant, même à un taux élevé en polymère ($m=0,4$), cette diffusion reste limitée.

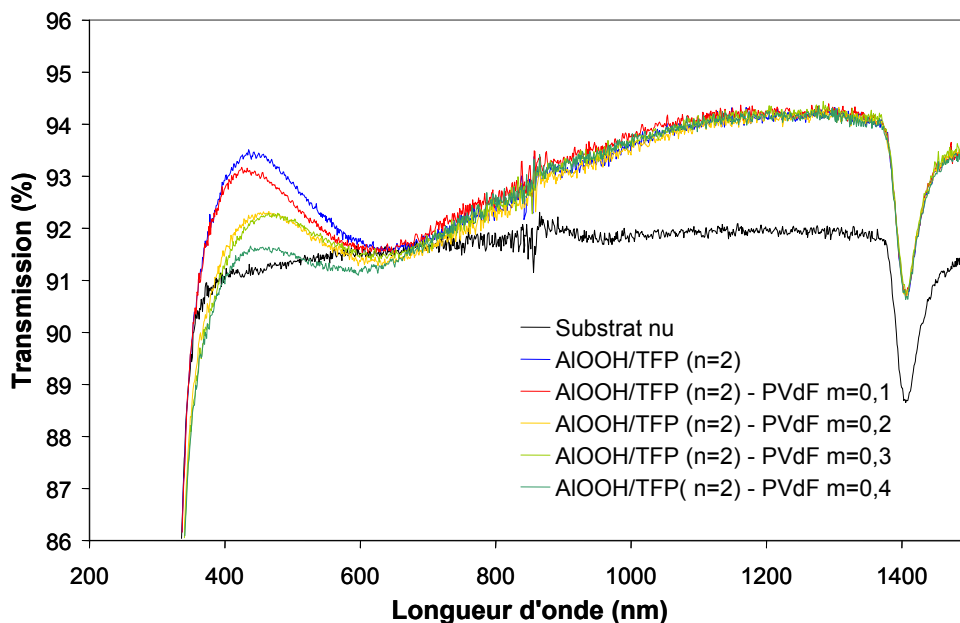


Figure 3 : Spectres UV/Vis des couches hybrides
 γ -AlO(OH) / TFP ($n=2$) – PVdF/HFP (m) avec m comprise entre 0 et 0,4

Sur la figure 4 sont représentés les spectres UV/Visible des couches hybrides de ZrO_2/TFP ($n=0,5$) – PVdF/HFP (m) (m compris entre 0,05 et 0,25). Les pics quart d'onde sont positionnés à des longueurs d'onde comprises entre $\lambda=800$ nm et $\lambda=1000$ nm.

L'augmentation du taux de polymère dans le matériau hybride tend à faire croître la valeur de la transmission du pic quart d'onde. L'indice de réfraction de la couche mince hybride correspondante diminue en conséquence mais sans chute de transmission au pic demi-onde vers $\lambda=500$ nm.

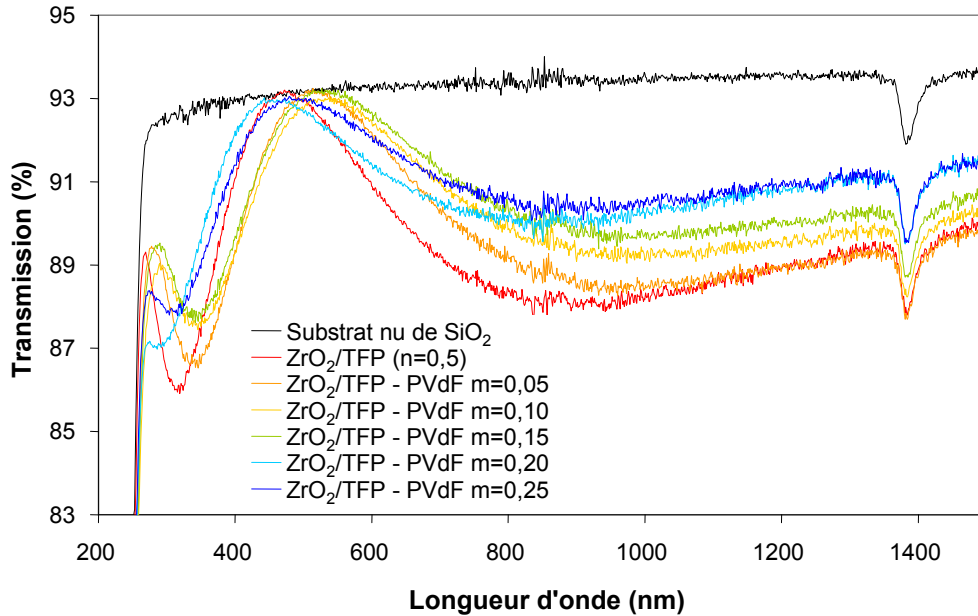


Figure 4 : Spectres UV/Visible des couches hybrides ZrO_2/TFP ($n=0,5$) – PVdF/HFP (m) avec m compris entre 0 et 0,25

Les indices de réfraction et les épaisseurs physiques de ces films, regroupés dans le tableau 1, permettent de préciser que l'indice de réfraction diminue de $n_c=1,65$ à $n_c=1,57$ pour des épaisseurs physiques de couches comprises entre 130 nm et 160 nm.

	Indice de réfraction (800 nm < λ < 100 nm)	Epaisseur physique (nm)
ZrO₂/TFP (n=0,5) – PVdF/HFP m=0	1,65	136
ZrO₂/TFP (n=0,5) – PVdF/HFP m=0,05	1,63	153
ZrO₂/TFP (n=0,5) – PVdF/HFP m=0,10	1,61	155
ZrO₂/TFP (n=0,5) – PVdF/HFP m=0,15	1,59	157
ZrO₂/TFP (n=0,5) – PVdF/HFP m=0,20	1,58	135
ZrO₂/TFP (n=0,5) – PVdF/HFP m=0,25	1,57	143

Tableau 1 : Indices de réfraction et épaisseurs physiques des couches hybrides ZrO₂/TFP (n=0,5) – PVdF/HFP (m) avec m compris entre 0 et 0,25

2.3. Discussion

Hybride sans fonctionnalisation

Dans les cas présentés ici nous montrons qu'un système hybride, à base de ZrO₂ ou de γ -AlO(OH) réalisé sans fonctionnalisation, permet d'obtenir des couches minces d'indice de réfraction modulable en fonction de la quantité de polymère introduite. Une différence maximale d'indice de réfraction d'environ 5% peut être observée entre les valeurs expérimentales et celles simulées par une loi de mélange multi-composants. Cette différence est due à un enrobage non optimisé des nanoparticules par le polymère conduisant à la présence d'une porosité résiduelle au sein du revêtement hybride.

Nous avons également mis en évidence que les couches minces hybrides de ZrO₂/PEO présentent un seuil d'endommagement laser supérieur à celui de ZrO₂/PVP (respectivement 3,6 J/cm² et 2 J/cm²). Les mesures de TFL réalisées dans le chapitre 3 sur des couches minces de polymères seuls ont montrées que le PEO et le PVP ont respectivement des seuils d'endommagement laser à 15 J/cm² et à 11 J/cm².

Ces données mettent alors en évidence que la TFL d'une couche hybride est dépendante de celle de chaque composant organique et inorganique et que les propriétés intrinsèques des matériaux ont une influence directe sur le seuil d'endommagement laser.

Par cette voie, nous avons alors accès à des indices de réfraction et surtout à des seuils d'endommagement laser plus élevés ($n_c(\text{ZrO}_2/\text{PVP})=1,70$ et $\text{TFL}(\text{ZrO}_2/\text{PVP})>2 \text{ J/cm}^2$) par rapport à l'oxyde seul ($n_c(\text{ZrO}_2)=1,58$ et $\text{TFL}(\text{ZrO}_2)<2 \text{ J/cm}^2$)

Hybride avec fonctionnalisation par un acide carboxylique

La fonctionnalisation de l'oxyde ZrO_2 par l'acide ricinoléique permet d'obtenir une solution hybride à base de polystyrène, stable pendant plusieurs jours, dans un solvant apolaire et aprotique (toluène) mais dont le dépôt ne permet pas d'obtenir de revêtements de qualité optique. En effet, l'affinité chimique entre le polymère et la longue chaîne aliphatique de l'agent de greffage en C18 n'est sans doute pas maximale, malgré l'optimisation des conditions de dépôt. L'encombrement stérique, créée par ces longues chaînes, ne conduit vraisemblablement pas à un enrobage optimal.

Les interactions entre ces deux phases pourraient, par exemple, être améliorées par la présence d'agent de fonctionnalisation présentant des cycles aromatiques. Ce type de groupement volumineux permettrait d'optimiser l'encombrement stérique et donc d'obtenir une dispersion stable dans un solvant apolaire mais aussi d'améliorer l'affinité avec un polymère du type polystyrène grâce à la formation de liaisons $\pi-\pi^*$ et d'une interaction de type π -stacking entre les noyaux aromatiques. Cependant, le choix et le greffage de tels composés nécessitent une attention particulière pour être compatible avec notre application, notamment pour éviter l'absorption de la lumière laser.

Hybride avec fonctionnalisation par un organosilane

L'optimisation de la fonctionnalisation par un organosilane de la surface des matériaux inorganiques permet la dispersion des nanoparticules dans des solvants organiques compatibles avec le polymère choisi pour réaliser des mélanges hybrides organiques-inorganiques déposables par voie liquide. Cependant, comme nous l'avons évoqué dans le chapitre précédent, la stabilisation des nanoparticules de $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ et de ZrO_2 dans un solvant organique, comme le butan-2-one, nécessite une quantité importante du composé organosilylé TFP ($n_{\text{TFP}}/n_{\gamma\text{-AlO}(\text{OH})}=2$ et $n_{\text{TFP}}/n_{\text{ZrO}_2}=0,5$).

L'évolution théorique de l'indice de réfraction en fonction du rapport molaire ($n_{\text{TFP}}/n_{\text{oxyde}}$) peut être représentée graphiquement (figure 5) à l'aide de loi de mélange multi-composants évoquée dans les chapitres précédents. Pour cette modélisation, les indices de réfraction des oxydes

massifs ($n_{\gamma\text{-AlO(OH)}}=1,66$ et $n_{\text{ZrO}_2}=2$), celui du TFP ($n=1,35$) et les densités des composants des matériaux hybrides ($d_{\gamma\text{-AlO(OH)}}=3,6$, $d_{\text{ZrO}_2}=5,7$, $d_{\text{TFP}}=1,14$) ont été nécessaires.

Cette figure permet de distinguer deux régimes. Le premier, dit de remplissage, entraîne l'augmentation de l'indice de réfraction de la couche hybride jusqu'à une valeur maximale égale à 1,71 pour ZrO_2/TFP pour un rapport molaire $n=0,35$ et à 1,53 pour $\gamma\text{-AlO(OH)}/\text{TFP}$ pour $n=0,55$. Après ces valeurs optimales du rapport molaire, l'indice de réfraction diminue asymptotiquement vers la valeur de l'indice de réfraction du TFP ($n=1,35$). C'est le régime de dilution.

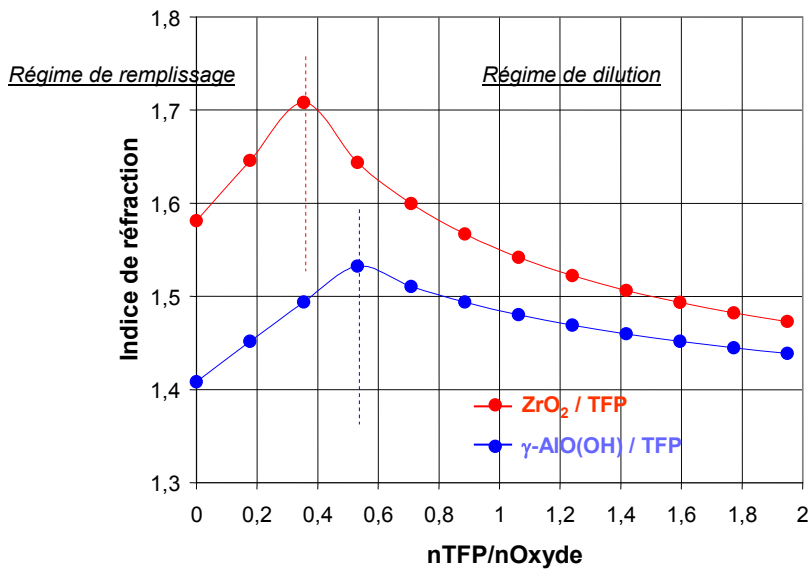


Figure 5 : Evolution de l'indice de réfraction pour un système Oxyde / TFP

Les quantités nécessaires pour stabiliser les nanoparticules dans le butan-2-one indiquent alors que les deux systèmes hybrides se trouvent en régime de dilution. Dans ce cas l'incorporation d'un polymère organique décale la proportion volumique de chaque constituant.

Pour le système hybride $\gamma\text{-AlO(OH)}/\text{TFP-PVdF/HFP}$, nous observons que l'indice de réfraction du revêtement n'est pas sensible à l'incorporation du polymère. Par contre, pour le système hybride $\text{ZrO}_2/\text{TFP-PVdF/HFP}$, l'ajout dans la solution d'une quantité croissante de polymère fait diminuer l'indice de réfraction de la couche mince.

Ceci démontre que, compte tenu du faible écart d'indice de réfraction entre le PVdF/HFP ($n=1,39$) et celui de $\gamma\text{-AlO(OH)}$ ($n=1,66$) par rapport à ZrO_2 ($n=2$), le polymère organique vient substituer une partie de l'oxyde métallique fonctionnalisé entraînant une diminution globale de l'indice de réfraction de la couche hybride (figure 6).

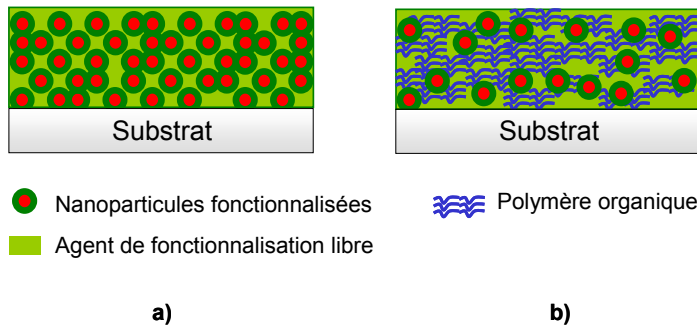


Figure 6 : Représentation schématique de la morphologie d'une couche en régime de dilution sans polymère organique a) et avec le polymère organique b)

3. La fonctionnalisation adaptée

Pour les systèmes ZrO_2/TFP et $\gamma-AlO(OH)/TFP$, les optima théoriques d'indice de réfraction se trouvent respectivement au taux de fonctionnalisation $n=n_{TFP}/n_{Oxyde}= 0,35$ et $0,5$. Nous avons vu dans le précédent chapitre que la stabilisation des nanoparticules de $\gamma-AlO(OH)$ dans des solvants organiques comme le méthanol ou le butan-2-one est impossible avec un rapport molaire égal à $n=0,5$. Par contre, il a également été montré que nous pouvons stabiliser les nanoparticules de ZrO_2 dans le méthanol à l'aide d'un rapport molaire inférieur à $n=0,35$. Pour cet oxyde l'optimum d'indice de réfraction peut donc être atteint (figure 5).

3.1. Description

Il est possible d'utiliser un excès d'agent de greffage pour obtenir des solutions hybrides organique-inorganique homogènes grâce à l'affinité entre la proportion d'agent libre et celle greffée aux nanoparticules d'oxyde métallique (figure 7). La couche mince obtenue peut alors avoir un indice de réfraction modulé en fonction de la quantité d'agent de fonctionnalisation introduite avec une porosité répartie dans le volume de la couche ou en surface des particules. C'est ce que nous appellerons la fonctionnalisation adaptée.

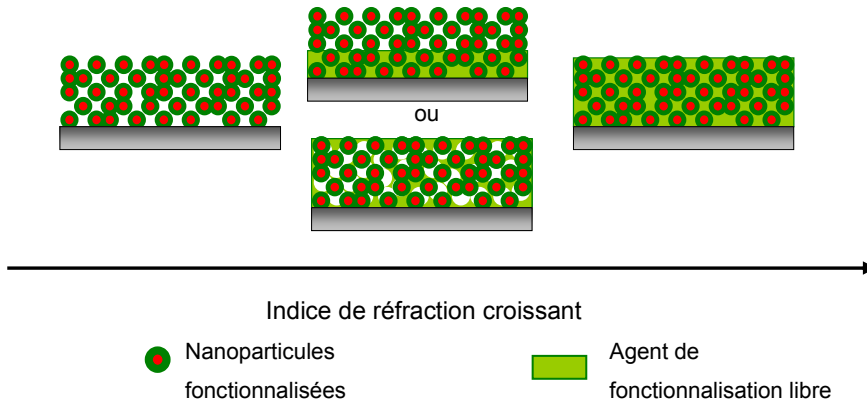


Figure 7 : Schéma descriptif de la fonctionnalisation adaptée

3.2. Propriétés optiques

Pour l'oxyde ZrO_2 nous avons montré, dans le chapitre 4, que la stabilisation des nanoparticules dans des solvants organiques est possible pour des taux de silane faibles. Des solutions hybrides ZrO_2 /TFP, à rapports molaires variables, ont été préparées et déposées par enduction centrifuge. Nous comparons, dans la figure 8, les indices de réfraction théoriques, calculés à l'aide des constantes physico-chimiques énoncées dans la partie précédente, avec ceux déterminés expérimentalement.

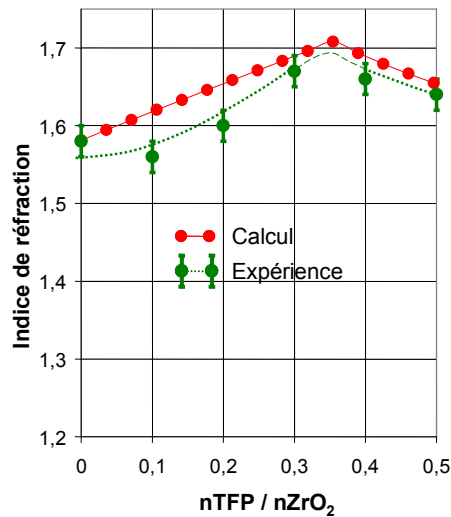


Figure 8 : Evolution de l'indice de réfraction en fonction rapport molaire nTFP/nZrO₂

L'évolution de l'indice de réfraction en fonction du rapport molaire dans les courbes théorique et expérimentale est similaire. Sur la courbe théorique, nous observons une augmentation de l'indice de réfraction jusqu'à atteindre un maximum pour un rapport molaire compris entre $n=0,30$ et $n=0,40$ puis une diminution de l'indice lorsque ce rapport augmente.

La différence entre les valeurs expérimentales et théoriques est faible et d'environ 5%.

Par cette méthode, nous obtenons expérimentalement des couches minces de qualité optique, dont l'indice de réfraction croît avec l'augmentation du rapport molaire de l'agent de fonctionnalisation de $n_c=1,58$ à $1,67$.

3.3. Tenue au flux laser (TFL)

Pour l'oxyde ZrO_2 , nous avons réalisé la synthèse d'un sol basé sur la fonctionnalisation adaptée avec un rapport molaire $nTFP/nZrO_2=0,3$.

La TFL de la couche mince, déposée par enduction centrifuge, a été déterminée à la longueur d'onde $\lambda=351$ nm, à $\tau=12$ ns et en mode S-on-1 à 200 tirs/site (figure 9). Nous avons ajouté la courbe d'endommagement laser de ZrO_2 seul pour comparer ces deux résultats.

Ces mesures de TFL indiquent que la fonctionnalisation adaptée par l'organosilane TFP fait progresser la TFL d'une valeur inférieure à 2 J/cm² pour ZrO_2 à plus de 5 J/cm² pour ZrO_2/TFP .

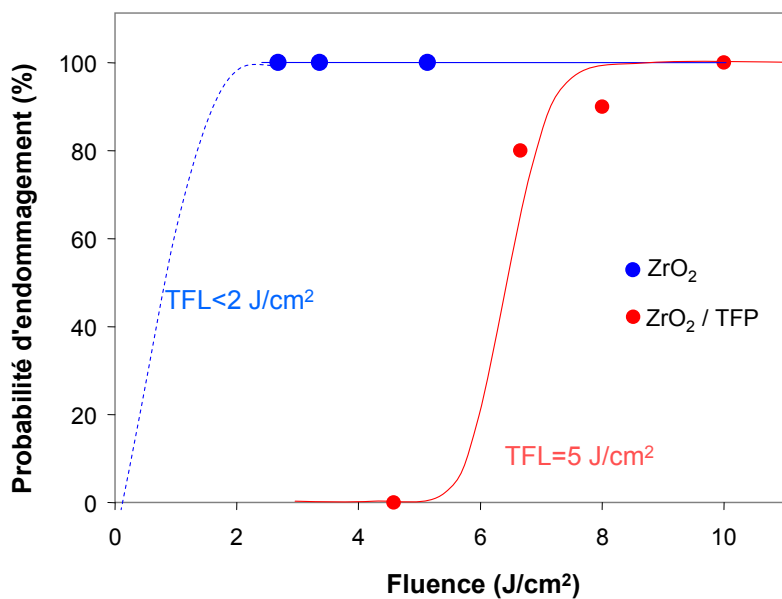


Figure 9 : Courbes d'endommagement laser de ZrO_2 et ZrO_2/TFP

3.4. Discussion

Comme dans le cas des hybrides obtenus sans fonctionnalisation, une couche mince issue d'un système hybride à base de ZrO_2 /TFP a un indice de réfraction sous estimé d'environ 5% par rapport à celui calculé en faisant l'hypothèse d'un remplissage total de la porosité.

Cet écart, observé sur la figure 8, indique que l'ajout d'un composé à chaîne courte hydrophobe comme le TFP permet une fonctionnalisation de la surface des nanoparticules de ZrO_2 mais laisse une faible proportion de porosité résiduelle.

Cependant, l'affinité entre le silane lié et non lié pourrait, par exemple, être améliorée par le greffage de composés à chaîne aliphatique plus longue qui permettraient d'optimiser le remplissage de la couche sans pour autant impacter l'indice de réfraction du matériau hybride.

En terme de TFL, nous avons regroupé sur la figure 10, l'ensemble des systèmes hybrides que nous avons testés au cours de ces travaux. Ces résultats, réalisés à la longueur d'onde $\lambda=351$ nm, à une durée d'impulsion $\tau=12$ ns et en mode S-on-1 indiquent l'intérêt de la fonctionnalisation adaptée pour augmenter la valeur de la TFL. En effet, le gain en terme de résistance à l'endommagement laser d'un matériau hybride avec fonctionnalisation par rapport à l'oxyde pur est au moins d'un facteur 5.

Ce type d'hybride, ZrO_2 /TFP, est également intéressant par rapport au système ZrO_2 /PVP puisque le gain en terme de TFL est supérieur à 2.

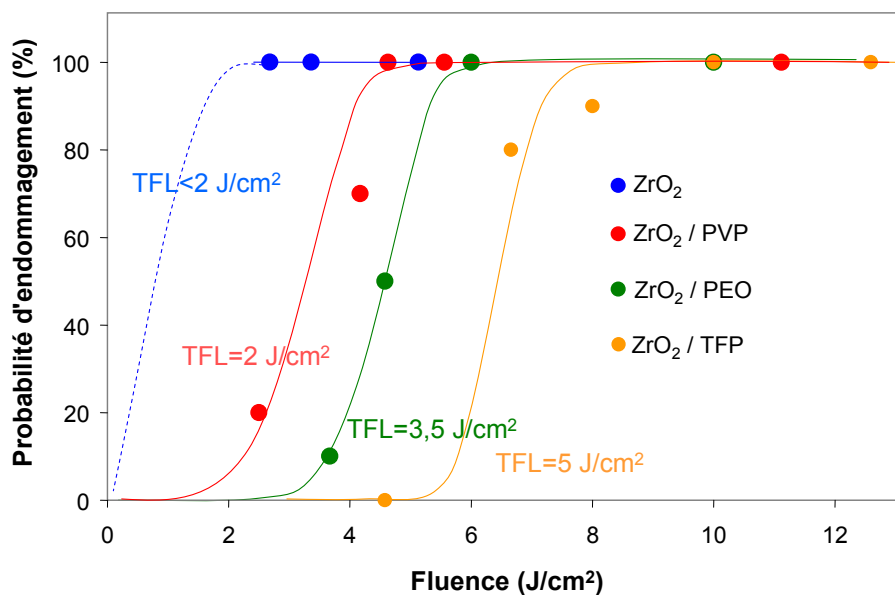


Figure 10 : TFL de matériaux hybrides

Dans le cas du système hybride ZrO_2 /TFP, les nanoparticules de ZrO_2 fonctionnalisées sont dispersées dans une matrice d'organosilane. La fonctionnalisation adaptée permet alors d'accéder à une classe de matériau nanocomposite constitué d'un hybride de classe II (liaisons covalentes entre les particules et l'agent de fonctionnalisation) et d'un excès de TFP homocondensé entre les particules (figure 11).

La formation du réseau inorganique par condensation de l'organosilane entraîne la formation de liaisons Si-O-Si. La très bonne TFL de la silice, mise en évidence dans le chapitre 3 (TFL $SiO_2=25 J/cm^2$, $\lambda=351 nm$, $\tau=12 ns$, mode S-on-1), est sans doute à l'origine de la TFL de l'hybride ZrO_2 /TFP.

De plus, le très bon état de dispersion des nanoparticules, après la fonctionnalisation de leur surface, permet d'obtenir des couches minces de très bonne qualité optique avec des valeurs de seuils d'endommagement laser acceptables.

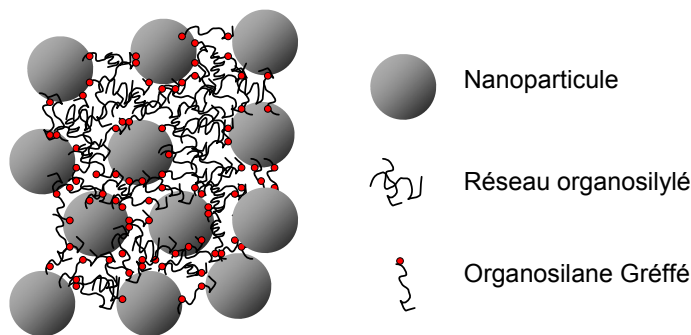


Figure 11 : Nanocomposite réalisé par fonctionnalisation adapté

Nous pouvons cependant ajouter que les écarts entre les TFL des divers matériaux hybrides testés sont faibles. Nous pourrions par exemple affiner les valeurs de leur seuil d'endommagement laser en réalisant des mesures de TFL à $\lambda=1064 nm$, longueur d'onde à laquelle la TFL de ZrO_2 est moins limitante (TFL(ZrO_2)= $7 J/cm^2$, $\lambda=1064 nm$, $\tau=10ns$ [3]).

Pour vérifier l'intérêt de ce type de fonctionnalisation, il pourrait également être utile de montrer que la nature de l'organosilane greffé, dans la mesure où il permet la stabilisation des nanoparticules, influence la valeur de la TFL. Dans cette perspective, le greffage de composés à chaîne aliphatique plus longue ou présentant des groupements fonctionnels fluorés ou non est à envisager.

4. Réalisation d'un empilement miroir

4.1. Description du mode opératoire

Afin de mettre en application les résultats obtenus avec la fonctionnalisation et la mise au point de suspensions hybrides nous avons réalisé un empilement multicouche réfléchissant. Nous avons choisi une couche à bas indice de réfraction à base de nanoparticules de silice synthétisées par la méthode de Stöber [4] dont le protocole de synthèse est décrit dans le chapitre 3. La couche à bas indice de réfraction est déposée à partir d'une solution éthanolique de silice colloïdale à 2% en masse d'oxyde, sonifiée pendant 30 minutes et filtrée sur un filtre en polypropylène dont la taille des pores est de 0,45 μm . Le dépôt est réalisé par enduction centrifuge à la vitesse $v=1500$ tr/min et permet d'obtenir une couche mince d'indice de réfraction $n_c=1,23$.

Le matériau à haut indice de réfraction est constitué selon le cas de ZrO_2/TFP ($n_{\text{TFP}}/n_{\text{ZrO}_2}=0,3$) dans le méthanol et de ZrO_2/PVP ($m_{\text{PVP}}/m_{\text{ZrO}_2}=0,2$) dans un mélange eau/méthanol (rapport massique 20/80).

Les dépôts de ZrO_2/TFP sont réalisés par enduction centrifuge à la vitesse de 800 tr/min en deux passes à l'aide d'environ un millilitre de solution par dépôt à partir de solutions concentrées à 4% en masse. L'indice de réfraction de cette couche est $n_c=1,67$ ou $n_c=1,78$ pour ZrO_2/TFP et ZrO_2/PVP respectivement.

Dans le cas présenté ici, les épaisseurs des dépôts sont ajustées de manière à ce que les pics quart d'onde des fonctions optiques des couches à bas et à haut indice de réfraction soient situés à la longueur d'onde $\lambda=600$ nm. Le nombre de paires de couches est fixé pour obtenir un empilement présentant au moins 90% de réflexion.

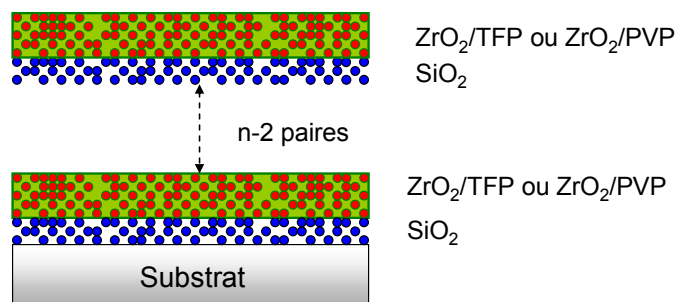


Figure 12 : Schéma de l'empilement réfléchissant $[\text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2 / \text{TFP}]^n$ ou $[\text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2 / \text{PVP}]^n$

4.2. Propriétés optiques et de surface

Pour réaliser un empilement multicouche diélectrique, sans perte de transmission optique par diffusion de la lumière, il est important de vérifier la compatibilité des couches entre elles.

Dans un empilement réfléchissant de bonne qualité optique, c'est-à-dire sans diffusion, l'interface entre les couches à haut et à bas indice de réfraction joue un rôle prépondérant. Trois cas peuvent générer une perte des propriétés optiques selon la morphologie de l'interface (figure 13).

Le premier cas concerne la migration du composé organique du matériau hybride dans la couche poreuse inférieure. L'empilement n'est donc plus composé exclusivement de couche à bas et à haut indice de réfraction mais de couches à gradient d'indice de réfraction (figure 13a). Dans le second cas c'est l'interface entre les couches à bas et à haut indice de réfraction qui est mise en cause par la présence d'imperfections de surface, par exemple des radialités (figure 13b). Enfin, le dépôt d'une couche à bas indice de réfraction sur la couche à haut indice peut entraîner une redissolution partielle (figure 13c). C'est ce cas de figure que nous allons développer dans cette partie.

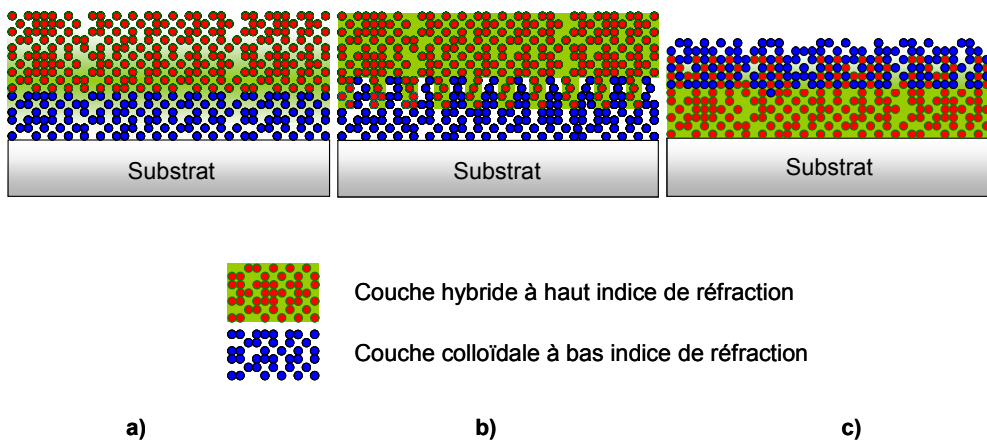


Figure 13 : Exemples d'une interface réelle pour un empilement à base d'un matériau hybride
a) Migration du composé organique b) Interface irrégulière c) Dissolution de la couche

Pour réussir un empilement multicouche, il est nécessaire de s'assurer que la couche à haut indice de réfraction n'est pas dissoute totalement ou partiellement par le solvant de la couche déposée successivement. Par exemple, pour l'hybride ZrO_2/PVP , un traitement particulier est

décrit dans la littérature [5]. Il consiste en un passage sous un rayonnement ultraviolet qui permet la réduction de la fonction cétone en fonction alcool du polymère. Ce traitement insolubilise la couche hybride vis-à-vis des solvants alcooliques utilisés pour la réalisation de l'empilement.

Nous pouvons ajouter que pour l'hybride ZrO_2/PEO , aucun traitement thermique ou radiatif, n'a conduit à rendre le revêtement insoluble à l'éthanol, le solvant du matériau à bas indice de réfraction. Pour cette raison aucun empilement réfléchissant, de bonne qualité optique, n'a pu être réalisé.

Nous montrons, sur la figure 14a, que le dépôt d'1 mL d'éthanol (solvant du sol de silice colloïdale) par enduction centrifuge modifie les propriétés optiques d'une couche de ZrO_2/TFP . En effet, en considérant l'indice de réfraction de la couche constant ($n_c=1,67$), ce lavage engendre un décalage du pic quart d'onde vers les basses longueurs d'onde, c'est à dire que l'épaisseur du film diminue. Cette diminution de l'épaisseur physique du revêtement peut être évaluée à environ 10% (décalage du pic quart d'onde de $\lambda=600$ nm à $\lambda=540$ nm).

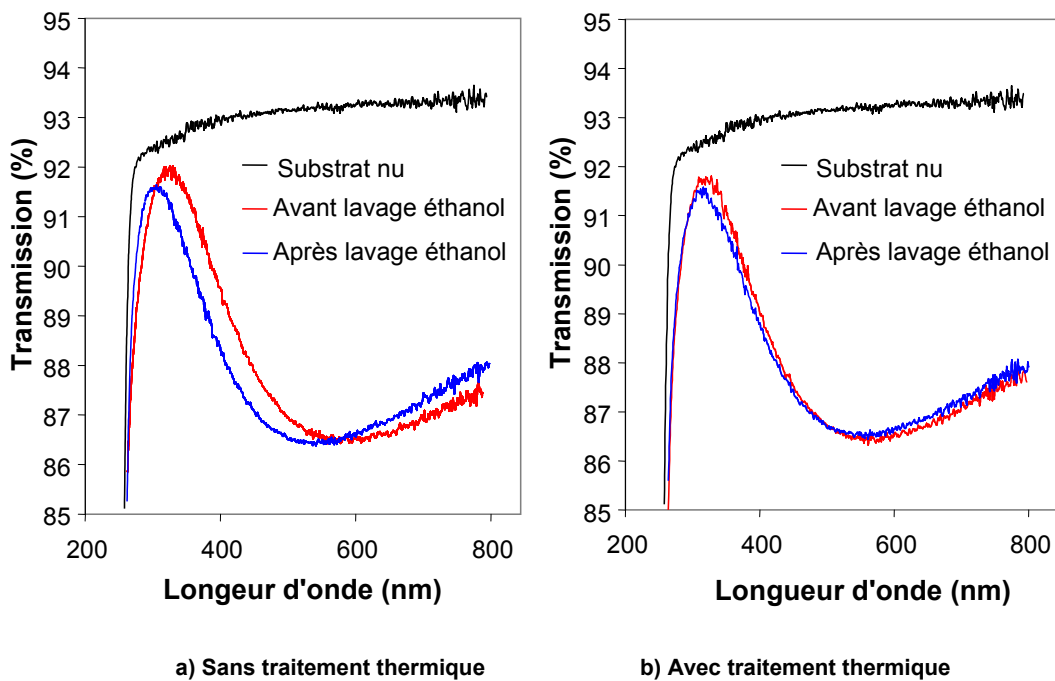


Figure 14 : Influence du traitement thermique sur une couche hybride ZrO_2/TFP

Pour remédier à cette dissolution de la couche lors du contact avec l'éthanol nous avons envisagé un traitement thermique de 15 minutes à 120°C. Le traitement thermique entraîne un léger phénomène de densification de la couche et permet d'empêcher sa redissolution (figure 14b).

Ainsi, grâce à cette optimisation, un empilement à base de l'hybride ZrO_2/TFP ($n=0,3$), réfléchissant à 90% à la longueur d'onde de $\lambda=600$ nm, a été réalisé. Il est composé de six paires de couches à haut et à bas indice de réfraction dont les pics quart d'onde sont centrés sur $\lambda=600$ nm.

La fonction optique expérimentale de l'empilement $[SiO_2-ZrO_2/TFP]^6$ réalisé à partir du protocole décrit précédemment est représentée sur la figure 15.

Pour comparaison, des spectres issus de simulations réalisées avec le logiciel de simulation spectrale FilmStar® sont indiqués sur cette figure. Elles correspondent à des empilements simulés composés de six paires de couches d'indice de réfraction $n_{BI}=1,22$ et $1,28$ pour la couche à bas indice et $n_{HI}=1,67$ pour la couche à haut indice de réfraction.

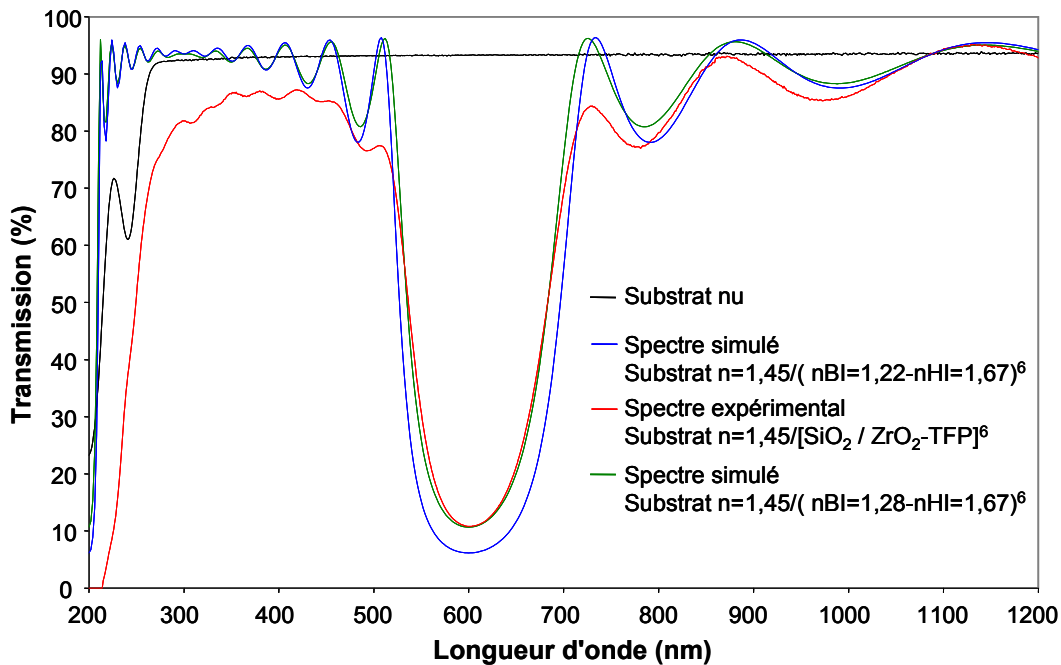


Figure 15 : Spectres UV/Visible d'un empilement $[SiO_2 - ZrO_2 / TFP]^6$

Les fonctions optiques, théoriques et expérimentale, sont centrées sur la même longueur d'onde ($\lambda=600$ nm) et présentent une légère différence de la valeur du minimum de transmission

($T_{\text{expérimentale}}=10\%$, $T_{\text{théorique}(n_{\text{BI}}=1,22)}=7\%$ et $T_{\text{théorique}(n_{\text{BI}}=1,28)}=10\%$). C'est la courbe avec $n_{\text{BI}}=1,28$ qui est la plus proche de celle du cas expérimental.

Entre $\lambda=600$ nm et $\lambda=1200$ nm, nous notons que la fonction optique de l'empilement expérimental a une transmission inférieure à celle des empilements théoriques, probablement liée à l'existence de pertes optiques. Le dépôt ne paraissant pas visuellement diffusant, nous pouvons penser qu'elles sont liées aux interfaces mal définies, due à l'interpénétration partielle des couches. La mise en évidence de la différence d'indice de réfraction théorique de la couche à bas indice ($n_{\text{BI}}=1,22$) et celui de la courbe simulée ($n_{\text{BI}}=1,28$) vérifie cette hypothèse et indique que l'agent de greffage en excès doit remplir une partie de la porosité de la couche à bas indice créant une zone de gradient d'indice de réfraction que l'on peut simuler par une augmentation, légère, de l'indice de réfraction apparent de la couche hybride.

L'empilement définitif, dont la fonction miroir est centrée à la longueur d'onde à $\lambda=600$ nm (figure 16). Ce cliché révèle également que le revêtement est homogène et présente peu de défauts surfaciques.

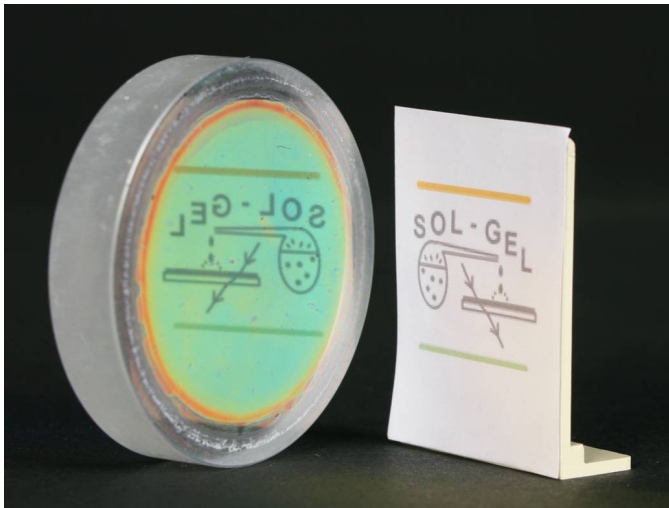
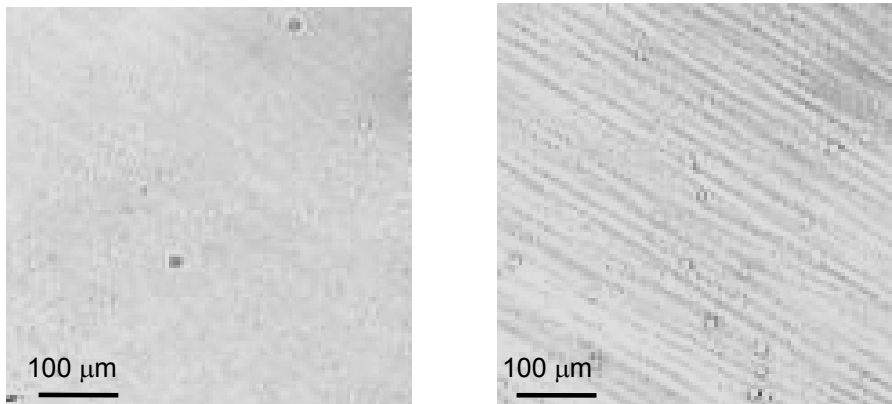


Figure 16 : Photographie de l'empilement miroir $[\text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2/\text{TFP}]^6$ ($\lambda=600$ nm) sur un substrat de diamètre $\Phi=50$ mm

Deux empilements réfléchissants $[\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2/\text{PVP}]^7$ et $[\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2/\text{TFP}]^8$ ont été réalisés. Dans le cas de ces empilements réfléchissants, la fonction miroir est centrée sur la longueur d'onde $\lambda=351$ nm. L'empilement des couches a été arrêté lorsque la transmission à $\lambda=351$ nm devenait inférieure à 10%.

Les surfaces des deux empilements $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2/\text{PVP}$ et de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2/\text{TFP}$, dont les photographies sont représentées sur la figure 17, ne présentent pas la même qualité. Sur la première image la surface du revêtement semble homogène tandis que la seconde présente des radialités très marquées.



a)

b)

Figure 17 : Photographies de la surface des empilements

a) $[\text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2 / \text{PVP}]^7$ et b) $[\text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2 / \text{TFP}]^8$

Ces radialités sont dues à une évaporation rapide du solvant et à un couple viscosité/vitesse d'évaporation qui n'a pu être optimisé. Il est possible d'améliorer la qualité des dépôts par la modification des propriétés physico-chimiques de la solution. Par exemple, la diminution de la tension superficielle pourrait être obtenue par l'ajout d'un surfactant.

4.3. Tenue au flux laser (TFL)

Des mesures de la TFL ont été réalisées à la longueur d'onde $\lambda=351$ nm, à $\tau=12$ ns et en mode S-on-1 sur les empilements diélectriques $[\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2/\text{PVP}]^7$ et $[\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2/\text{TFP}]^8$, présentés dans le paragraphe précédent. Ces empilements sont réfléchissants à au moins 90% à cette longueur d'onde.

Les résultats de la figure 18 indiquent que le miroir à base de ZrO_2/PVP a une TFL inférieure à 2 J/cm^2 alors que celle du miroir à base de ZrO_2/TFP est de l'ordre de 2 J/cm^2 .

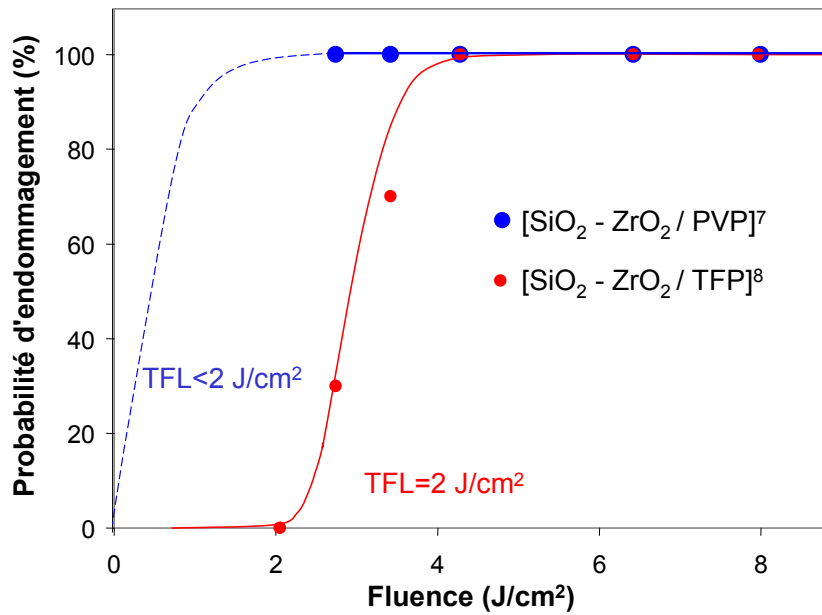


Figure 18 : TFL des multicouches $[\text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2/\text{PVP}]^7$ et $[\text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2/\text{TFP}]^8$

L'observation des photographies de la figure 19 permet de visualiser les traces laissées par l'endommagement. Elles correspondent, dans les deux cas, à l'empreinte laissée par le faisceau laser.

Commentaire [NM1] :

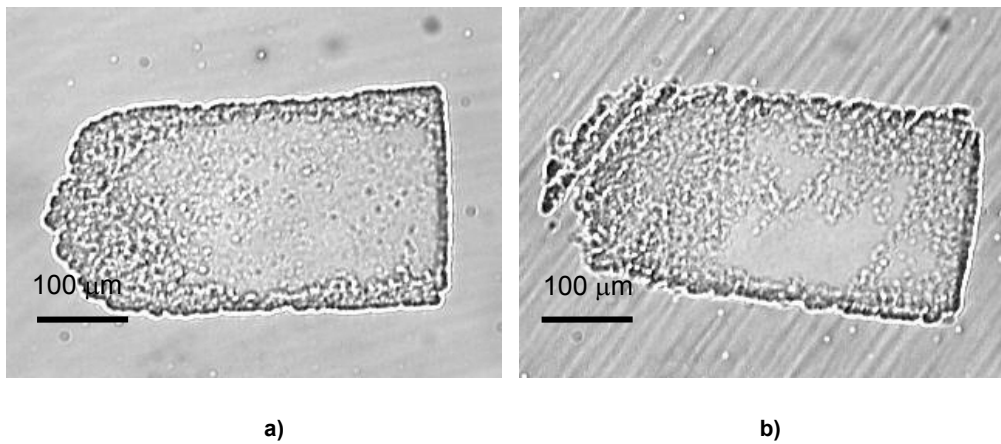


Figure 19 : Photographies des endommagements laser réalisés sur la surface des empilements $[\text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2 / \text{PVP}]^7$ et $[\text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2 / \text{TFP}]^8$

4.4. Discussion

La condition indispensable pour la réalisation d'un empilement multicouche est la non solubilité des couches inférieures lorsqu'elles sont soumises aux divers solvants utilisés. Par exemple, un traitement particulier est décrit dans la littérature pour l'hybride ZrO_2/PVP .

Dans le cas de l'hybride ZrO_2/TFP , il a pu être montré qu'un traitement thermique adapté permet la création de liaison Si-O-Si traduite par une densification de la couche (diminution de l'épaisseur).

Les spectres UV/Visible expérimentaux des empilements SiO_2-ZrO_2/TFP sont très proches de ceux que nous avons modélisé. A partir de telle simulation numérique, l'indice de réfraction de la couche à bas indice de réfraction peut être évalué à $n_{BI}=1,28$, une valeur supérieure à celle attendue ($n_{BI}=1,23$).

L'écart entre le spectre expérimental et le spectre théorique (amortissement des oscillations de la fonction optique et baisse de la transmission aux basses longueurs d'onde) pourrait alors s'expliquer par deux phénomènes :

- la présence des radialités et plus généralement d'inhomogénéités d'épaisseurs,
- la migration de l'agent de fonctionnalisation dans la couche poreuse inférieure créant un gradient d'indice de réfraction dans la couche à base de SiO_2 .

La mesure du seuil d'endommagement laser ($\lambda=351$ nm, $\tau=12$ ns) des empilements miroirs réalisés a mis en évidence une tenue au flux laser légèrement plus élevée pour le système SiO_2-ZrO_2/TFP ($TFL>2J/cm^2$) par rapport à SiO_2-ZrO_2/PVP ($TFL<2 J/cm^2$), malgré la présence de radialités.

5. Conclusion

Des revêtements hybrides présentant une bonne transparence optique et une bonne TFL ont été réalisés et comparés au système existant à base de ZrO_2/PVP . Nous avons notamment mis en évidence un polymère organique hydrosoluble, le PEO, qui présente un intérêt en terme de TFL mais qui, dans l'état actuel de nos développements, est inadapté pour la réalisation d'empilements multicouches puisque soluble sous forme de film.

De même, la fonctionnalisation de la surface d'oxydes métalliques à l'aide d'acides carboxyliques, permet d'obtenir des suspensions stables de nanoparticules dans des solvants organiques apolaires (toluène), sans pour autant mener au dépôt de films de qualité optique. Par contre, la qualité optique des revêtements hybrides obtenue à partir de la fonctionnalisation par les composés organosilylés (TFP), traduit une bonne homogénéité des dispersions dans le polymère (PVdF/HFP).

Pour déterminer de manière plus fine le gain en terme de TFL sur des empilements à base de TFP par rapport à ceux à base de PVP nous avons tenté de réaliser des empilements réfléchissants à $\lambda=1053$ nm, longueur d'onde à laquelle la diffusion ainsi que la TFL de ZrO_2 ne sont plus limitantes.

Cependant, la réalisation d'un empilement réfléchissant à cette longueur d'onde n'est pas aisée et exige le dépôt successif de couches beaucoup plus épaisses (trois fois plus épaisses que pour un empilement réfléchissant à $\lambda=351$ nm). Dans l'état actuel du mode opératoire, les contraintes engendrées par les différents traitements thermiques, engendrent un faïencage du revêtement. L'homogénéité du revêtement ainsi que ses propriétés optiques sont alors drastiquement diminuées. La préparation d'un tel empilement reste donc à optimiser.

Les perspectives pour l'utilisation des organosilanes dans les revêtements hybrides à haut indice de réfraction et à haute TFL sont nombreuses et ces travaux démontrent la faisabilité d'empilements à base de tels composés.

Toutefois, les optimisations nécessaires à l'obtention de couches optiques de plusieurs micromètres d'épaisseur indiquent qu'il est important de sélectionner des composés organosilylés avec une fonction organique spécifique, par exemple une chaîne carbonée de plus grande longueur.

Les seuils d'endommagement laser obtenus à $\lambda=351$ nm, $\tau=12$ ns sur des couches hybrides organiques-inorganiques, déposées par voie chimique, peuvent être rapprochés de ceux relevés dans la littérature. Pour comparer les valeurs, les durées d'impulsion ont toutes été ramenées à $\tau=12$ ns grâce à la loi temporelle en $\tau^{0.5}$.

Nous trouvons dans la littérature, pour des empilements réfléchissants à base de SiO_2/ZrO_2 réalisés par voie sol-gel, des seuils d'endommagement laser d'environ 13 J/cm^2 [6-10]. La comparaison avec nos valeurs ne peut être faite directement et nécessite d'examiner les conditions et le mode de détection utilisé. Dans les cas cités, l'endommagement est comptabilisé lorsque sa taille est de l'ordre de plusieurs centaines de micromètres (typiquement entre 200 et 500 μm). Dans notre cas, le mode de détection utilisé est basé sur la diffusion d'un

laser auxiliaire qui permet de détecter des tailles de dommages de quelques micromètres, ce qui rend ce mode de détection plus pénalisant.

La comparaison entre des valeurs de TFL réalisées sur des installations différentes est donc difficile et nécessiterait la mise en place d'un protocole d'intercomparaison des mesures.

6. Références bibliographiques

- [1] P. Belleville et P. Pegon. *Large-area sol-gel highly-reflective coatings processed by dipping technique in Laser-induced damage in optical materials SPIE 2966*, (1997).
- [2] J.A. Britten et I.M. Thomas. *Sol-gel oxide and metal oxide/polymer multilayers applied by meniscus coating in Laser-induced damage in optical materials SPIE 2114*, (1993).
- [3] I. Thomas. *Effect of binders on the damage threshold and refractive index of coatings prepared from colloidal suspensions in Laser-induced damage in optical materials SPIE 1848*, (1992).
- [4] W. Stöber, *Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. Journal of colloid and interface science. 26*, (1968), p. 62.
- [5] P. Belleville, C. Bonnin et J.J. Priotton, *Room-temperature mirror preparation using sol-gel chemistry and laminar-flow coating technique. Journal of sol-gel science and technology. 19*, (2000), p. 223-226.
- [6] H.A. McInnes, J.E. Andrew, N.J. Bazin, A.J. Morris et K. Porter. *Ultraviolet laser damage and optical properties of high refractive index single layer, multiple layers and high/low index multilayer stacks in Laser-induced damage in optical materials SPIE 3244*, (1997).
- [7] D.M. Spriggs, J.E. Andrew et N.J. Bazin. *Laser damage studies of 351 nm HR silica-zirconia sol gel coatings in Laser-induced damage in optical materials SPIE 2966*, (1996).
- [8] N.J. Bazin, J.E. Andrew et H.A. McInnes, *Comparison of different high and low index material in the manufacture of high laser damage threshold mirror at 351 nm wavelength. Journal of sol-gel science and technology. 13*, (1998), p. 757-761.
- [9] J.E. Andrew, N.J. Bazin, A.J. Morris et K. Porter. *Aperture of 351 nanometre high reflectivity sol gel based mirror coatings in Laser-induced damage in optical materials SPIE 4679*, (2002).
- [10] D.M. Spriggs, P.A. Sermon, M.S.W. Vong et Y. Sun. *Laser damage studies of tantala and zirconia sol-gel coatings in Laser-induced damage in optical materials SPIE 2714*, (1995).
- [11] T. Izawa, N. Yamamura, R. Uchimura, S. Kimura et T. Yakuoh. *Damage threshold of fluoride HR coatings at 352 nm in Laser-induced damage in optical materials SPIE 1848*, (1992).
- [12] R. Chow, M.R. Kozlowski, G.E. Loomis et F. Rainer. *Damage thresholds of fluoride multilayers at 355 nm in Laser-induced damage in optical materials SPIE 1848*, (1992).

CONCLUSION GENERALE

Le but de ce travail était de proposer un matériau hybride, organique-inorganique, synthétisé par voie sol-gel, déposable par voie liquide, pour la réalisation de couches minces de qualité optique. Ces revêtements à haut indice de réfraction et à haute tenue au flux laser (TFL), doivent à terme être intégrés dans des empilements multicouches diélectriques au sein de chaînes de lasers de puissance.

Le choix de la voie de synthèse du matériau hybride s'est porté sur l'élaboration de nanoparticules d'oxydes métalliques par le procédé sol-gel et dispersées dans une matrice organique. Cette méthode permet le contrôle des propriétés physico-chimiques de la phase inorganique et l'optimisation de la dissolution du polymère pour réaliser des revêtements d'excellente qualité optique.

En se basant sur des critères physiques et chimiques (TFL, indice de réfraction, transparence sur une large gamme de longueurs d'onde, solubilisation, réalisation de couches minces de qualité optique), deux oxydes, ZrO_2 et $\gamma\text{-AlO(OH)}$ et plusieurs polymères organiques (polystyrène, polychlorure de vinyle, polyvinylpyrrolidone, polyoxyde d'éthylène, polycarbonate, polytétrafluoroéthylène-co-2,2-bis(trifluorométhyl-4,5-difluoro-1,3-dioxole), polyfluorure de vinylidène-co-hexafluoropropylène) ont été sélectionnés. Relativement peu de données bibliographiques sont disponibles sur les propriétés optiques et sur la tenue au flux laser de tels matériaux.

La réalisation du matériau hybride nécessite de rendre compatible ces phases organique et inorganique grâce à une étape de fonctionnalisation de la surface des nanoparticules. Cette étape est de plus indispensable pour permettre leur stabilisation dans un solvant organique, apolaire, compatible des polymères sélectionnés.

La première étape a donc consisté à évaluer l'influence du greffage de composés organiques (les acides carboxyliques et les organosilanes) ou inorganiques (système cœur-couronne) sur la stabilité des suspensions colloïdales, les performances optiques et la valeur du seuil d'endommagement laser. Les caractérisations optiques des couches minces hybrides ont montré que cette étape ne modifiait ni la qualité optique des revêtements ni leur seuil d'endommagement laser.

A ce stade des résultats, une phase d'optimisation des conditions de synthèse est nécessaire dans le cas de la réalisation des systèmes cœur-couronne à base de ZrO_2/SiO_2 . Cette voie

reste prometteuse pour la réalisation de suspensions colloïdales stabilisées en milieux organiques.

La formulation du matériau hybride, constitué d'un mélange d'une phase inorganique fonctionnalisée et d'une phase organique, toutes deux solubilisées dans un solvant commun, a permis de déposer des couches minces de bonne qualité optique avec un indice de réfraction modulable en fonction du rapport volumique des deux phases.

Une autre voie consistant à fonctionnaliser les nanoparticules avec une quantité excédentaire d'agent de greffage (organosilane) a permis de réaliser des empilements diélectriques hautement réfléchissants, constitués de couches à indices de réfraction ajustables, sans perte de la qualité optique par diffusion. La qualité des interfaces entre les matériaux à bas et à haut indice de réfraction a également été améliorée par un traitement thermique adapté. Il apparaît alors que la TFL d'un tel système hybride, ou nanocomposite, est significativement améliorée.

Nous avons ainsi démontré que l'amélioration des propriétés optiques de ces matériaux hybrides résidait dans l'optimisation de la fonctionnalisation. Le choix des agents de greffage ou les protocoles de synthèse sont ainsi des étapes déterminantes.

En perspective à ce travail, nous pouvons évoquer les choix et les méthodes nécessaires à l'optimisation des propriétés recherchées. Ainsi, des acides carboxyliques à chaînes aliphatiques composées de groupements hydrophobes (type phényle) pourraient être envisagées afin d'accroître l'affinité avec certains types de polymères (par exemple styréniques).

Pour les composés organosilylés, des molécules à chaînes aliphatiques plus longues pourraient être sélectionnées dans le but de favoriser le facteur de remplissage des couches composites et également de diminuer les contraintes internes.

Dans tous les cas, un compromis devra être trouvé entre stabilité et flexibilité de la couche hybride permettant la réalisation d'empilements multicouches non contraints.

ANNEXE 1 : Indice de réfraction d'un mélange homogène [1]

De nombreuses expressions donnant l'indice de réfraction d'un mélange homogène, d'un ou plusieurs matériaux, existent dans la littérature. Quelques uns des principaux aspects fondamentaux de la théorie [2, 3] sont introduits dans les expressions de Lorentz-Lorenz, de Maxwell-Garnet et de Bruggeman. Toutes ces expressions concernent des matériaux isotropiques constitués de particules qui n'interagissent pas entre elles. L'indice réel d'un mélange dépendra de la morphologie de la couche diélectrique. On trouve ainsi des expressions tenant compte de la forme ellipsoïdale des particules [2, 4], caractérisées par un facteur de sphéricité variable de 0 à 1.

Nous considérons un milieu diélectrique d'indice de réfraction n_h dans lequel sont empilées des particules sphériques dont la taille est bien plus faible que la longueur d'onde de la lumière (quelques dizaines de nanomètres maximum). Si nous notons n_i l'indice d'un matériau massif constitué des sphères du composant i , et $f_i = V_i/V_t$, la fraction volumique du composant i , nous obtenons l'expression de l'indice effectif du mélange n :

$$\frac{n^2 - n_h^2}{n^2 + 2n_h^2} = \sum_i f_i \frac{n_i^2 - n_h^2}{n_i^2 + 2n_h^2}$$

Cette expression est obtenue en considérant que la polarisation induite dans les milieux est la somme des polarisations de chacun des constituants interagissant à la fois avec le milieu électrique extérieur (la lumière) et avec ses dipôles voisins. L'expression de Lorentz-Lorenz suppose que le vide constitue le milieu diélectrique ambiant ($n_h = 1$). Si l'on ne tient pas compte des interactions des dipôles entre eux (pas d'effet d'écran), on obtient l'expression de Drude :

$$n^2 = \sum_i f_i n_i^2$$

Si un des constituants prédomine (le j par exemple) de telle sorte qu'il entoure les autres, il devient le milieu diélectrique ambiant ($n_h = n_j$), nous obtenons l'expression de Maxwell-Garnet. Si aucun des constituants ne prédomine, l'indice du milieu diélectrique ambiant devient l'indice effectif du mélange ($n_h = n$) et nous obtenons l'expression de Bruggeman, appelée Effective Media Approximation (E.M.A).

Références bibliographiques

[1] Delbart, *Le trigger optique : un discriminateur à effet cherenkov pour la physique des particules. Réalisation et caractérisation de couches minces dont l'indice de réfraction autorise la discrimination sur un large domaine spectral*. Ecole Nationale Supérieure de Physique de Marseille. (1996).

[2] R. Jacobson, *Inhomogeneous and coevaporated homogeneous films for optical applications*. Academic press. Vol. 8, p.51. (1975).

[3] D.E. Aspnes, *Optical properties of thin films*. Thin solid films. 89, (1982), p. 249.

[4] M. Harris, H.A. McLeod et S. Ogura, *The relationship between optical inhomogeneity and film structure*. Thin solid films. 57, (1979), p. 173-178.

ANNEXE 2 : Liste des produits chimiques utilisés

	Fournisseur	Grade
1,4-dioxane	VWR	99,99%
3,3,3-trifluoropropyltriméthoxysilane	ABCR	95%
Acide acétique	Merck	99%
Acide laurique	Aldrich	99%
Acide oléique	Aldrich	90%
Acide ricinoléique	Aldrich	80%
Acide chlorhydrique	VWR	37%
Ammoniaque	VWR	28%
AOT	Aldrich	99%
Brij® 30	Aldrich	
Butan-2-one	Riedel de Haen	99,5%
Chlorure de zirconium octahydraté	Fluka	99%
Ethanol	VWR	Normapur
Méthanol	VWR	Normapur
n-heptane	Aldrich	
Polyoxyde d'éthylène	Aldrich	Mw=2 000 000 g/mol
Polystyrène	Aldrich	Mw=18 700 g/mol
Polychlorure de vinyle	Aldrich	Mw=36 000 g/mol
Polycarbonate	Aldrich	Mw=64 000 g/mol
Polyvinylpyrrolidone	Fluka	K90
PVdF/HFP	Solef	21216
Sec-butoxyde d'aluminium	Fluka	95%
Téflon® AF	Dupont de Nemours	2400
Tétraéthylorthosilicate	VWR	99%
Tétrahydrofurane	Aldrich	99%
Toluène	Prolabo	99,995%
Tridécafluoro-1,1,2,2-tétrahydrodécyltriéthoxysilane	ABCR	95%
Hexyltriméthoxysilane	ABCR	95%
Heptadécafluoro-1,1,2,2-tétrahydrooctyltriéthoxysilane	ABCR	95%
Urée	Fluka	99,5%

ANNEXE 3 : Techniques de caractérisation

Spectroscopie infrarouge (IR)

Les spectres (IR) sont enregistrés sur un spectrophotomètre infrarouge à transformée de Fourier de marque Nicolet, modèle 550 série II.

Les mesures sont réalisées en transmission, à partir de pastilles d'un mélange de poudre et de KBr broyé. Si le composé est sous forme liquide, une goutte est déposée entre deux pastilles de KRS-5, non absorbante dans l'infrarouge.

Dans le cas des couches minces, les spectres sont réalisés en réflexion. La couche mince à analyser est déposée sur un wafer de silicium dont les deux faces sont polies.

Le spectre infrarouge est obtenu par différence entre le spectre du mélange et celui du KBr seul, des pastilles ou du wafer de silicium selon le cas, entre 400 cm^{-1} et 4000 cm^{-1} .

Spectroscopie Ultraviolet-Visible (UV)

L'analyse de ces spectres permet de déterminer, grâce aux lois de Fresnel, l'épaisseur d'une couche déposée ainsi que son indice de réfraction avec une précision de l'ordre de 0,01 (annexe 4). L'acquisition des spectres en transmission est faite sur un spectrophotomètre Perkin-Elmer Lambda 900 balayant la gamme spectrale de 200 nm à 1500 nm. Les mesures ont été réalisées sur des substrats en silice, d'indice de réfraction $n=1,45$ ou sur BK7, un verre borosilicaté d'indice de réfraction $n=1,52$. Le choix entre ces deux substrats a été réalisé selon l'indice de réfraction de la couche à caractériser.

Analyse thermique différentielle et thermogravimétrie (ATD-ATG)

Les analyses ont été réalisées sur les poudres obtenues par séchage des sols à température ambiante. L'appareil utilisé est de marque SETRAM modèle TAG24-1600. Les mesures ont été effectuées sous balayages d'air comprimé, dans des creusets d'alumine de $100\ \mu\text{L}$. La température maximale atteinte est de 800°C avec une cinétique de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Résonances magnétiques nucléaires RMN ^{29}Si , ^{27}Al CP/MAS

La RMN est une méthode de spectroscopie qui permet d'étudier l'environnement structural d'un noyau de nature chimique donnée. Elle consiste à détecter les variations de l'aimantation des noyaux d'une certaine substance sous l'action d'un champ magnétique extrêmement puissant et d'une onde électromagnétique excitatrice.

La RMN en milieu solide s'avère plus difficile à interpréter que la RMN en milieu liquide, en raison des contributions de différentes interactions du type : Zeeman (interaction entre le spin nucléaire et le champ B_0), dipolaire (interaction dipôle-dipôle à travers l'espace), quadripolaire (spin $> 1/2$), déplacement chimique anisotropique (effets d'écran).

Il est donc essentiel pour obtenir des informations de séparer ou de supprimer les effets des différentes interactions. Certains noyaux comme le proton ^1H ou le fluor ^{19}F possèdent une abondance élevée (100% pour le fluor), par contre d'autres noyaux comme le carbone ^{13}C ont une abondance extrêmement faible (1,1%) ainsi qu'un temps de relaxation, T_1 , long. Ceci a pour conséquence un allongement très important du temps d'acquisition pour ce type de noyaux. La séquence de **polarisation croisée (Cross-Polarisation : CP)** consiste à transférer l'aimantation du noyau abondant (I) vers le noyau peu abondant (S). La condition de Hartmann-Hahn, $w = \gamma_I B_I = \gamma_S B_S$ (ici $I=^{19}\text{F}$ et $S=^{13}\text{C}$), permet l'échange d'énergie entre les deux types de noyaux (des fluors vers les carbones). L'intensité du signal des carbones est alors augmentée d'un facteur égal à $\gamma_I \gamma_S = \gamma_F / \gamma_C = 3,7$. De plus, le temps de répétition utilisé est, dans ce cas, de cinq fois le temps de relaxation longitudinale T_1 des fluors (figure 1).

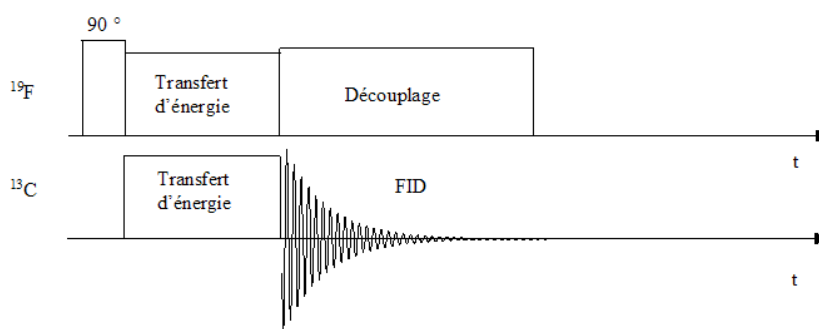


Figure 1 : Représentation schématique de la séquence de Cross Polarisation

La **rotation à l'angle magique (Magic-Angle Spinning : MAS)** est une technique consistant à faire subir une rotation de l'échantillon autour d'un axe orienté à $54,74^\circ$ par rapport au champ magnétique B_0 en tenant compte du champ magnétique extérieur. Elle permet de moyenniser l'interaction dipolaire et supprime les composantes anisotropes du tenseur de déplacement chimique de sorte que seule une raie fine correspondant au déplacement chimique isotropique est alors présente. En réalité, il apparaît dans le spectre des bandes de rotation écartées entre elles d'une valeur en Hertz égale à la vitesse de rotation (figure 2).

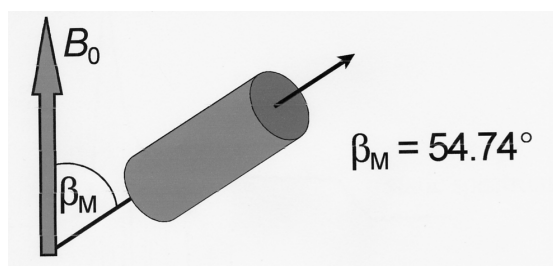


Figure 2 : Représentation schématique de la rotation à l'angle magique (MAS)

La nomenclature utilisée en RMN ^{29}Si est une classification des pics en fonction du nombre de fonctions potentiellement condensables (D, T, Q) et celui de fonctions condensées (0, 1, 2, 3 ou 4). Ainsi, une espèce non condensée du type $\text{Si}(\text{OR})_4$ sera notée Q^0 , ou celles partiellement condensées $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{OR})_3$ sera noté Q^1 ou $(\text{R}')(-\text{Si}-\text{O})_2 \text{Si}(\text{OR})$ seront notées T^2 .

Analyses d'adsorption-désorption d'azote (BET)

Les mesures d'adsorption- désorption sont réalisées sous azote après 12 heures de dégazage à l'air sec et à température ambiante sur un appareil Tristar 3000 Micromeritics.

Microscopie électronique en transmission

La morphologie et la taille des particules sont caractérisées à partir des observations en microscopie électronique en transmission. L'appareil utilisé est un Philips CM20, équipé d'une caméra CCD avec une résolution de 0,2 nm.

Diffusion Quasi-Elastique de la Lumière

L'appareil utilisé est un granulomètre couplé à un module de titration, de marque Malvern Nano ZS. Les mesures de granulométrie et de potentiel zêta ont été réalisées à partir de solutions colloïdales diluées à environ 0,1% massique.

La détermination du diamètre hydrodynamique est réalisée à partir de trois mesures sur des solutions contenues dans des cellules en plastiques ou en verre selon le type de solvant utilisé.

ANNEXE 4 : Mesures spectrophotométriques

Détermination de l'indice de réfraction et de l'épaisseur d'une couche mince

L'analyse d'un spectre en transmission permet de déterminer l'épaisseur de la couche déposée ainsi que son indice de réfraction. En effet le dépôt d'une couche d'indice n_c de faible épaisseur (quelques centaines de nanomètres) entraîne une perturbation de la fonction optique du système par rapport à celle du substrat nu (d'indice n_s) avec l'apparition d'oscillations en fonction de la longueur d'onde si $n_c \neq n_s$. Ces oscillations proviennent de phénomènes interférentiels (lois de Fresnel). La position en longueur d'onde λ_0 de points remarquables (tel que le maxima et le minima) des oscillations de la fonction optique en transmission permet de déterminer l'indice n_c et l'épaisseur e de la couche déposée selon les relations du tableau 1.

$n_c < n_s$	$n_c > n_s$
Maxima du spectre en transmission	
$n_c e = (2k + 1) \frac{\lambda_0}{4}$ avec k entier supérieur à 0.	$n_c e = k' \frac{\lambda_0}{2}$ avec k' entier supérieur à 0.
Minima du spectre en transmission	
$n_c e = k' \frac{\lambda_0}{2}$ avec k' entier supérieur à 0.	$n_c e = (2k + 1) \frac{\lambda_0}{4}$ avec k entier supérieur à 0.

Tableau 1 : Relations liant les points remarquables k et k'

Les points remarquables pour $k = 0$ et $k' = 1$ se nomment respectivement les pics « quart d'onde » et « demi onde ». L'attribution de k et k' aux différents points remarquables d'un spectre en transmission peut être alors réalisée en calculant le rapport des positions λ_1 et λ_2 de deux maxima ou minima du spectre (λ_1/λ_2 avec $\lambda_1 > \lambda_2$) et en comparant la valeur obtenue aux valeurs dans le tableau 2. Une fois l'attribution des valeurs de k et k' aux différents points remarquables du spectre en transmission effectué, l'épaisseur optique $n_c e$ de la couche déposée peut être calculée à l'aide des relations précédemment indiquées.

$\frac{\lambda_1}{\lambda_2}$	$\lambda/4$	$\lambda/2$	$3\lambda/4$	λ	$5\lambda/4$	$3\lambda/2$	$7\lambda/4$	2λ	$9\lambda/4$	$5\lambda/2$	$11\lambda/4$	3λ	$13\lambda/4$	$7\lambda/2$
$\lambda/2$	2													
$3\lambda/4$	3	3/2												
λ	4	2	4/3											
$5\lambda/4$	5	5/2	5/3	5/4										
$3\lambda/2$	6	3	2	3/2	6/5									
$7\lambda/4$	7	7/2	7/3	7/4	7/5	7/6								
2λ	8	4	8/3	2	8/5	8/6	8/7							
$9\lambda/4$	9	9/2	3	9/4	9/5	3/2	9/7	9/8						
$5\lambda/2$	10	5	10/3	5/2	2	10/6	10/7	5/4	10/9					
$11\lambda/4$	11	11/2	11/3	11/4	11/5	11/6	11/7	11/8	11/9	11/10				
3λ	12	6	4	3	12/5	2	12/7	3/2	4/3	6/5	12/11			
$13\lambda/4$	13	13/2	13/3	13/4	13/5	13/6	13/7	13/8	13/9	13/10	13/11	13/12		
$7\lambda/2$	14	7	14/3	7/2	14/5	7/3	2	7/4	14/9	7/5	14/11	7/6	14/13	
$15\lambda/2$	15	15/2	5	15/4	3	5/2	15/7	15/8	5/3	3/2	15/11	5/4	15/13	15/14

Tableau 2 : Attribution des valeurs de k et k' des points remarquables

L'indice n_c de la couche déposée est calculé à partir de l'écart entre la transmission de l'échantillon traité et celle de l'échantillon nu à la position λ_1 des pics "quart d'onde" ou multiple du "quart d'onde" (les pics "demi onde" ou multiple du "demi onde" ayant une transmission égale à celle du substrat nu, l'indice ne peut être calculé). Le calcul de l'indice n_c de la couche est réalisée à l'aide des relations décrites sur la page suivante.

Calcul de l'indice de réfraction d'une couche mince, à la longueur d'onde λ_1 , pour un substrat traité une face

Soit $T_s(\lambda_1)$ la transmission totale mesurée du substrat nu à la longueur d'onde λ_1 .

La réflexion par face $R_s^f(\lambda_1)$ du substrat nu à λ_1 s'écrit : $R_s^f(\lambda_1) = \frac{1 - T_s(\lambda_1)}{1 + T_s(\lambda_1)}$

L'indice n_s du substrat à la longueur d'onde λ_1 vaut alors : $n_s = \frac{1 + \sqrt{R_s^f(\lambda_1)}}{1 - \sqrt{R_s^f(\lambda_1)}}$

Soit $T(\lambda_1)$ la transmission totale mesurée du substrat traité une face à la longueur d'onde λ_1 .

La réflexion de la face traitée $R^f(\lambda_1)$ à λ_1 s'écrit : $R^f(\lambda_1) = \frac{1 - T(\lambda_1) - R_s^f(\lambda_1)}{1 - T(\lambda_1) \times R_s^f(\lambda_1) - R_s^f(\lambda_1)}$

L'indice n_c à la longueur d'onde λ_1 de la couche déposée vaut alors :

$$n_c = \sqrt{n_s \frac{1 + \sqrt{R^f(\lambda_1)}}{1 - \sqrt{R^f(\lambda_1)}}} \text{ pour } n_c \geq \sqrt{n_s} \quad \text{ou} \quad n_c = \sqrt{n_s \frac{1 - \sqrt{R^f(\lambda_1)}}{1 + \sqrt{R^f(\lambda_1)}}} \text{ pour } n_c \leq \sqrt{n_s} .$$

Les revêtements multicouches sont largement utilisés en optique et en particulier dans le domaine des lasers de puissance sur les composants de chaîne. Le développement d'un revêtement réfléchissant et résistant au flux laser, nécessite la mise au point d'un empilement multicouche constitué d'une succession alternée de matériaux à bas et haut indice de réfraction. Afin de limiter le nombre de paires de couches constituant cet empilement, les indices de réfraction doivent être optimisés.

Pour ce faire, une approche originale consiste à synthétiser de nouveaux matériaux hybrides organiques-inorganiques satisfaisant les critères de résistance au flux laser et d'indice de réfraction optimisé. Ces matériaux sont constitués de nanoparticules d'oxydes métalliques synthétisées par le procédé sol-gel et dispersées dans un polymère organique à haute résistance au flux laser.

Néanmoins, l'obtention de ce système composite nécessite de rendre les deux phases compatibles entre elles par le greffage chimique d'alcoxysilanes ou d'acides carboxyliques. Nous avons montré qu'il était ainsi possible de disperser de façon homogène ces nanoparticules fonctionnalisées dans des solvants apolaires, aprotiques contenant des polymères organiques dissous, afin d'obtenir des solutions nanocomposites stables et durables. A partir de ces solutions hybrides organiques-inorganiques, des couches minces de qualité optique et à haute tenue au flux laser ont été obtenues. Ces résultats prometteurs ont conduit à réaliser des empilements réfléchissants, constitués de 7 paires de couches présentant des propriétés optiques en accord avec les modèles théoriques ainsi qu'un seuil d'endommagement laser élevé.

Multilayer coatings are widely used in optic and particular in the field of high power laser on the components of laser chains. The development of a highly reflective coating with a laser damage resistance requires the fine-tuning of a multilayer stack constituted by a succession alternated by materials with low and high refractive index. In order to limit the number of layers in the stack, refractive indexes must be optimized.

To do it, an original approach consists in synthesizing new organic-inorganic hybrid materials satisfying the criteria of laser damage resistance and optimized refractive index. These hybrid materials are constituted by nanoparticles of metal oxides synthesized by sol-gel process and dispersed in an organic polymer with high laser damage threshold.

Nevertheless, this composite system requires returning both compatible phases between them by chemical grafting of alcoxysilanes or carboxylic acids. We showed that it was so possible to disperse in a homogeneous way these functionalized nanoparticles in non-polar, aprotic solvent containing solubilized organic polymers, to obtain time-stable nanocomposite solutions. From these organic-inorganic hybrid solutions, thin films with optical quality and high laser damage threshold were obtained. These promising results have permitted to realize highly reflective stacks, constituted by 7 pairs with optical properties in agreement with the theoretical models and high laser damage threshold.