

J. Avice,
C. Boscher, P. Belleville,
H. Piombini
CEA – Le Ripault

G. Vaudel, G. Brotons,
V. Juvé, M. Edely, P. Ruello
Institut des molécules et des matériaux du Mans,
UMR 6283 CNRS – Le Mans Université

V. Gusev
Laboratoire d'acoustique,
UMR 6613 CNRS –
Le Mans Université

C. Sanchez
Laboratoire de chimie de la matière
condensée, Collège de France, Paris

C. Méthivier
Laboratoire de réactivité de surface,
UMR 7197 CNRS – Sorbonne Université, Paris

CARACTÉRISATION DES NANOCONTACTS D'UN REVÊTEMENT OPTIQUE DU LASER MÉGAJOULE

Les revêtements antireflet des composants optiques du Laser Mégajoule sont réalisés en utilisant le procédé sol-gel. Ces revêtements sont constitués d'un empilement aléatoire de nanoparticules de silice d'environ 10 nm de diamètre. L'article 1 décrit le suivi des propriétés physico-chimiques de ces revêtements grâce à un ensemble de caractérisations allant de la solution sol-gel initiale jusqu'à la mesure des « forces de contact » entre nanoparticules dans la couche. Cette étude fondamentale d'un procédé très robuste permet d'avoir un contrôle total de l'ensemble du processus en termes de propriétés physiques et de reproductibilité, et de minimiser à terme les coûts de production et de maintenance des optiques du Laser Mégajoule.

Les composants optiques du Laser Mégajoule sont nombreux et variés : lentilles, hublots, lames, miroirs, cristaux, etc. Afin de limiter les pertes optiques par réflexion de chaque composant travaillant en transmission et, ainsi, optimiser l'énergie laser incidente dans la chambre d'expérience, il est indispensable de déposer sur les faces de ces optiques un film antireflet, constitué de nanoparticules de silice, qui annule les réflexions parasites. La préparation des films de nanoparticules de silice est schématisée sur la figure 1. Ces films sont déposés sur

des composants optiques en utilisant la technique du *dip-coating* (trempage-retrait d'un substrat dans la solution de silice colloïdale). La tenue mécanique du film est améliorée par un post-traitement à l'ammoniaque qui permet de créer une interconnexion entre nanoparticules de silice par liaisons covalentes.

La transformation des nanocontacts d'interaction faible en contacts covalents a été suivie et contrôlée grâce à différentes méthodes lors du procédé. Tout d'abord, la spectroscopie infrarouge a été utilisée pour montrer l'évolution de la

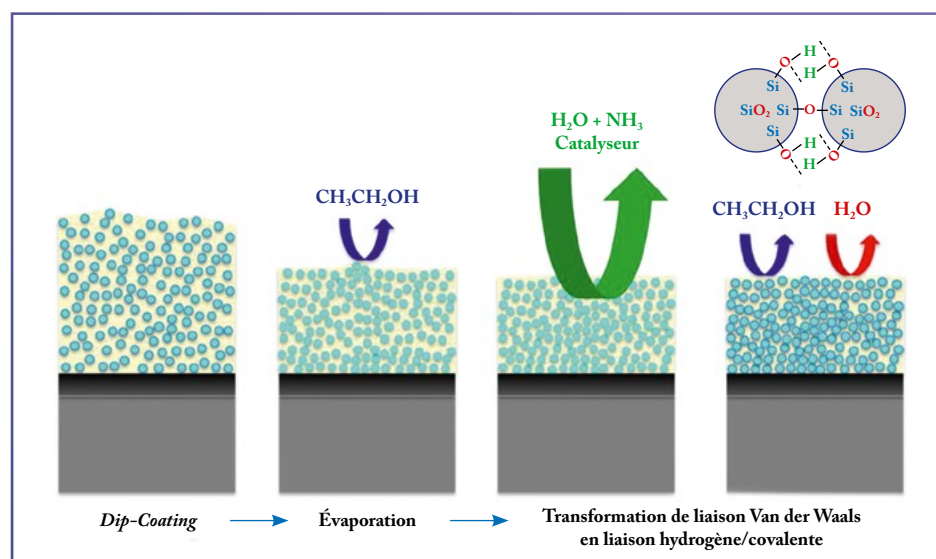
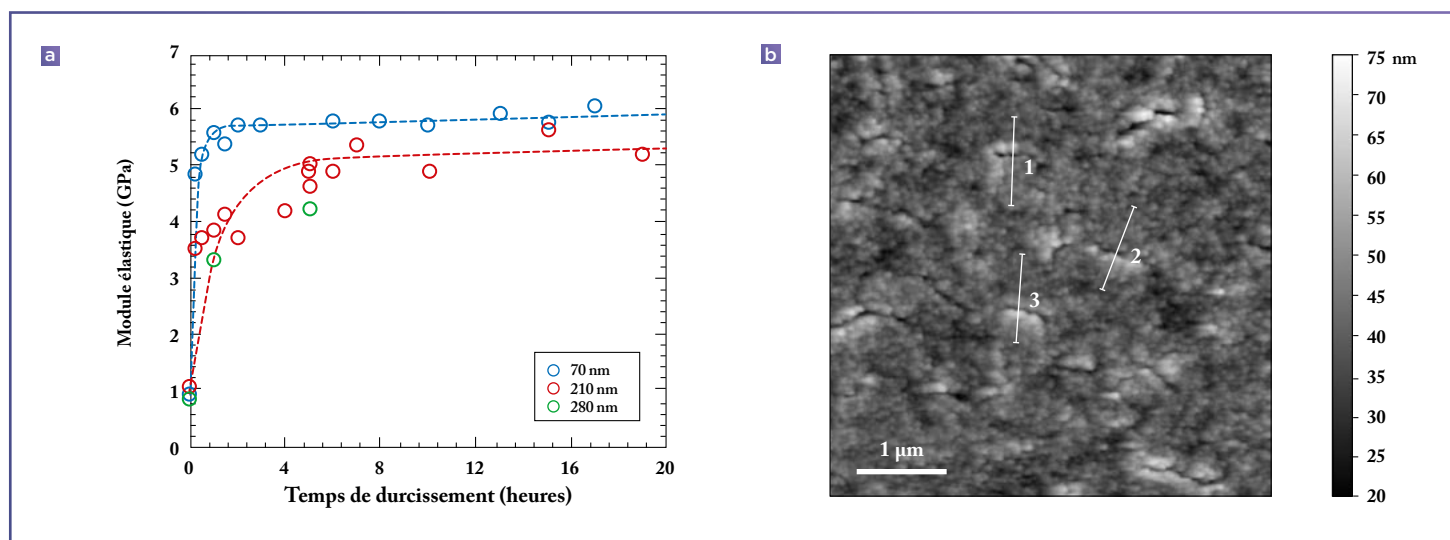


Figure 1

➤ Schéma du procédé de fabrication d'une couche mince à base de nanoparticules incluant les étapes de séchage et de durcissement à base d'ammoniaque contrôlant la transformation des nanocontacts Van der Waals en nanocontacts covalents.

Figure 2

(a) Évolution du module élastique du film colloïdal en fonction du temps de durcissement et pour trois épaisseurs différentes : un temps long de durcissement permet de renforcer les propriétés mécaniques jusqu'à un facteur 5. (b) Visualisation à trois dimensions par microscopie à force atomique de nanofissures (sections 1, 2 et 3) ; les nanofissures sont plus présentes dans les films épais dont le module élastique est plus faible comme indiqué sur la figure 2a.



nature des liaisons qui régissent l'énergie de surface des nanostructures. Le passage de liaisons faibles à des liaisons hydrogène, voire covalentes, a été mis en évidence et s'accompagne de variations de la balance hydrophile/hydrophobe du film optique, induisant une modification de surface. Une autre technique non destructive d'opto-acoustique ultrarapide (laser pompe-sonde femtoseconde) a été employée afin d'évaluer de manière quantitative l'importance de la nature des nanocontacts (Van der Waals versus covalents) et les conséquences à l'échelle macroscopique sur les propriétés mécaniques des films (renforcement mécanique). Cette technique repose sur la génération et la détection d'ondes acoustiques ayant des fréquences de quelques gigahertz qui viennent exciter les modes propres de vibration du film. On mesure la vitesse du son dans le film et, connaissant son épaisseur mécanique et sa densité, on en déduit le module élastique de la couche. Un point important dans ces travaux a été d'évaluer ce module tout au long du procédé de post-traitement chimique à l'ammoniaque, c'est-à-dire de la transition Van der Waals/covalence. La valeur du module élastique passe ainsi de 1 GPa pour des contacts de type Van der Waals à 5-6 GPa pour des contacts covalents entre nanoparticules (figure 2a). Un régime asymptotique de ces interconnexions tridimensionnelles du réseau de nanoparticules intervient

après un temps de durcissement à l'ammoniaque de 2 à 8 h selon l'épaisseur du film considérée (de 70 nm à 280 nm dans cette étude). Il apparaît également que les films épais possèdent un module plus faible que ceux des couches fines. Cette propriété s'explique par l'existence de défauts dans les empilements épais de nanoparticules qui ont pu être visualisés en microscopie à force atomique (figure 2b), mais ont été aussi quantifiés par analyse de la diffusion optique en spectroscopie visible.

Au-delà de la combinaison de plusieurs techniques qui offre un regard tout à fait complet et original sur les propriétés physico-chimiques de ces nanostructures, cette étude a permis également de démontrer qu'au niveau industriel il est possible de raccourcir de plusieurs heures l'étape de post-traitement des optiques du Laser Mégajoule.

Cette étude fondamentale d'une procédure très robuste démontre qu'il existe beaucoup de physique et de chimie derrière l'ingénierie de préparation de telles couches minces colloïdales. En utilisant un grand

nombre de méthodes spectroscopiques et analytiques, les propriétés mécaniques (augmentation d'un facteur 5) et les propriétés optiques des couches antireflet ont été optimisées et les mécanismes physico-chimiques responsables de telles améliorations ont été analysés en détail. Le processus de traitement à l'ammoniaque entraîne une réticulation efficace entre les particules de nanosilice formant la couche poreuse qui s'en trouve ainsi fortement consolidée. Cette connaissance permet non seulement d'avoir un contrôle total de l'ensemble du processus en termes de propriétés physiques et de reproductibilité (indice, épaisseur, temps de durcissement, etc.), mais aussi de minimiser à terme les coûts de production et de maintenance des optiques du Laser Mégajoule, grâce à l'optimisation de la durée de durcissement (figure 2b). Ainsi, cette stratégie peut être efficacement transférée à un grand nombre de revêtements constitués de nanoparticules d'oxydes métalliques (ZrO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , etc.) afin d'améliorer leur robustesse et leur qualité optique.

RÉFÉRENCES

- 1 J. AVICE *et al.*, "Controlling the Nanocontact Nature and the Mechanical Properties of a Silica Nanoparticle Assembly", *J. Phys. Chem. C*, **121**, p. 23769-23776 (2017).