

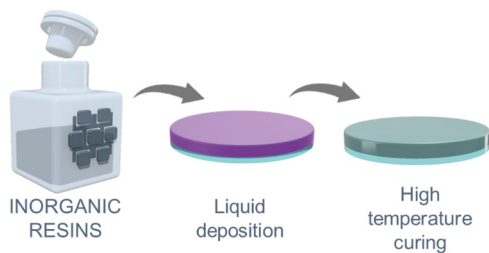
MÉTHODES DE DÉPÔT LIQUIDE DE MATÉRIAUX INORGANIQUES POUR LA PHOTONIQUE

Arthur CLINI DE SOUZA^{1,2}, Mahmoud ELSAWY², Stephane LANTERI², Badre KERZABI²,
David GROSSO¹, Marco ABBARCHI^{1,*}

¹ SOLNIL, Pépinière d'entreprises Luminy Biotech, 163 avenue de Luminy, 13011 Marseille France

² Université Côte d'Azur, Inria, CNRS, LJAD, 06902 Sophia Antipolis Cedex, France

*marco.abbarchi@solnil.com



<https://doi.org/10.1051/photon/202513319>

Article publié en accès libre sous les conditions définies par la licence Creative Commons Attribution License CC-BY (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0>), qui autorise sans restrictions l'utilisation, la diffusion, et la reproduction sur quelque support que ce soit, sous réserve de citation correcte de la publication originale.

La chimie sol-gel est une méthode éprouvée pour créer une grande variété de matériaux. Jusqu'à récemment, elle ne satisfaisait pas les exigences de qualité nécessaires aux applications haute technologie telles que l'optique et la photonique, ce qui en limitait l'exploitation. Nous présentons ici des revêtements inorganiques de haute qualité obtenus par chimie sol-gel, affichant des indices de réfraction faibles ou élevés (respectivement 1,12 et 2,6 à 500 nm), et discutons de l'importance d'un fort contraste d'indice dans les dispositifs photoniques.

Les composants optiques, les circuits photoniques intégrés (PIC) et les métasurfaces transforment des technologies allant de l'imagerie et l'affichage à la détection et la communication. En contrôlant la lumière à l'échelle sub-longueur d'onde, ces innovations offrent des alternatives compactes et économes en énergie à l'optique traditionnelle. Les PICs ouvrent la voie à des avancées en imagerie, optique quantique et affichages réalité augmentée (AR). Les métasurfaces, structures 2D ultrafines, fournissent des lentilles légères et efficaces, des couleurs

structurelles et des revêtements antireflets. Avec l'amélioration des matériaux et procédés, on s'attend à voir se généraliser métalentilles, filtres de couleur miniaturisés, écrans transparents, capteurs bio-photonique et PIC visibles. Chaque segment adoptera des matériaux spécifiques et méthodes spécifiques (films 2D, structures 3D) selon les performances, les coûts et les volumes requis.

Le dépôt de couches minces, essentiel pour ces technologies, comprend des méthodes physiques, chimiques et en solution [1]. Les procédés physiques/chimiques offrent des films de haute qualité mais nécessitent

des équipements sous vide coûteux, lents et utilisant des gaz dangereux. Les méthodes en solution (spin-, dip-, spray-coating) sont économiques et évolutives, mais offrent en général une moindre pureté et un contrôle plus limité.

Nous nous concentrons ici sur la chimie sol-gel, présentant les avancées récentes permettant de produire des films de SiO₂ et TiO₂ de haute pureté, avec des indices allant de 1,12 à 2,6, de faibles pertes optiques et offrant une excellente planéité. Ces matériaux permettent la réalisation de dispositifs optiques haute performance où un fort contraste d'indice est indispensable.

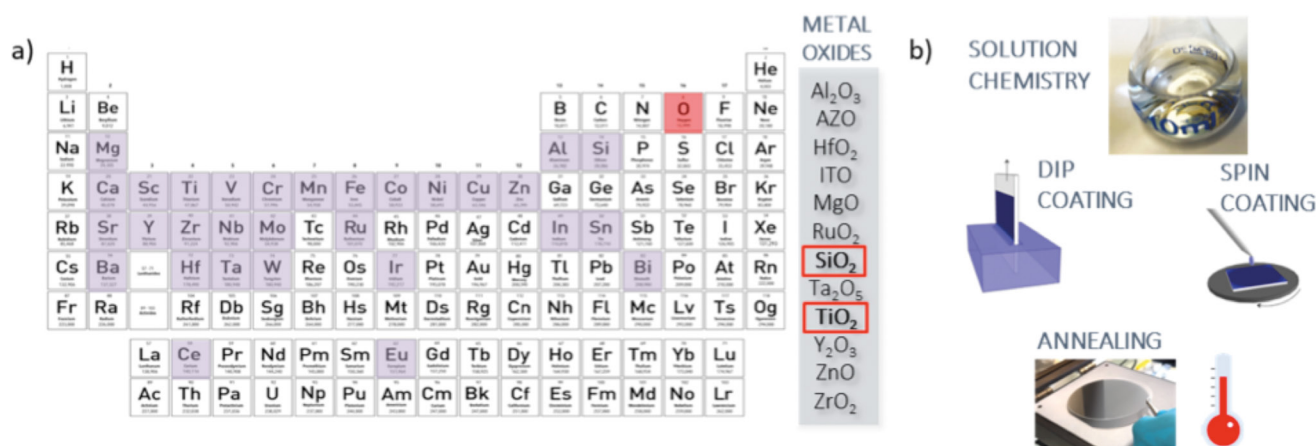


Figure 1. (a) Gauche : tableau périodique indiquant les éléments pouvant être combinés par voie sol-gel pour former un oxyde métallique (MO_x). L'oxygène est surligné en rouge clair. Encadré : exemples de MO_x utiles en optique/photonique. TiO_2 et SiO_2 sont mis en évidence comme paradigmes d'indice élevé et faible dans le visible. (b) Les trois briques technologiques : solution initiale, dépôt (spin ou dip) et recuit.

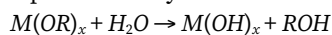
CHIMIE SOL-GEL

La chimie sol-gel et les méthodes de dépôt liquide exploitent des procédés simples à pression ambiante, tels que le spin- ou le dip-coating, pour déposer des films minces entièrement inorganiques (Fig. 1b), proposant une alternative économique et évolutive, avec en prime la possibilité d'accorder finement les propriétés optiques via la porosité et la cristallinité [2].

La chimie sous-jacente est un procédé humide polyvalent pour synthétiser des oxydes métalliques (Fig. 1a). Elle s'appuie sur la formation d'un sol

colloïdal qui évolue en réseau gélifié via hydrolyse et condensation d'alkoxydes ou de sels métalliques :

- **Hydrolyse** : Les alcoxydes métalliques ($[M(OR)]_x$) réagissent avec l'eau, ce qui remplace les groupes alcoxyde ($-OR$) par des groupes hydroxyle ($-OH$) et forme ainsi des espèces métalthydroxo :



- **Condensation** : Les groupes hydroxyle subissent ensuite une

condensation, reliant les centres métalliques par des liaisons $M-O-M$; il se forme alors un réseau croissant qui évolue vers un gel :
 $(RO)_x M(OH) + (RO)_x M(OH) \rightarrow (OR)_x M - O - M(OR)_x + H_2O \rightarrow MO_n$

Selon les conditions, on obtient des gels polymériques ou des suspensions colloïdales. Les solutions sont déposées (spin, dip, spray) puis recuites ; cristallinité et densité se règlent par le procédé thermique. À partir de précurseurs liquides, on contrôle précisément la composition, la porosité et la structure. Contrairement aux techniques sous vide exigeantes, le procédé s'opère à température et pression ambiantes et se termine par un recuit

Table 1. Propriétés de silice et dioxyde de titane à indice de refraction ultra-élevé ou ultra-faible.

PROPRIÉTÉS	SILICA SiO_2	TITANIA TiO_2
Épaisseur de dépôt maximale en 1 seule étape	2600 nm $\pm$ 3% (larger values achieved by multi-layer deposition)	100 nm $\pm$ 3% (1000 nm avec de multiples étapes)
Rugosité de surface (RMS, nm)	1 nm for $n = 1.12$ 0.4 for $n = 1.38$	<0.5 nm jusqu'à $n = 2.6$
$n@520nm$	1.12-1.45 $\pm$ 0.005	1.70-2.60 $\pm$ 0.01
Haze	<0.05%	<0.2% for $n < 2.5$ <0.5% for $2.5 < n < 2.6$
Abs. (pertes par diffusion)	<0.05% dans le visible	<0.2% dans le visible
Temp de recuit	300-450 °C	100-800 °C
Module d'Young	$\approx$ 2 GPa	$\approx$ 200 GPa
Humidité relative RH 85% à 85 °C $\times$ 72 h		$\Delta n = 0.01$
UV light 1h, 306 W/cm ² @ 365 nm		$\Delta n \approx 0$
Choc thermique, -30 °C to + 60 °C $\times$ 100 cycles		$\Delta n \approx 0$
Procédés de dépôt	Spin-coating, Dip-coating, Nano-Imprint	
Durée de vie des solutions	>2 mois à 6 °C	

(100–800 °C) en simple four, ajusté au substrat et aux propriétés visées.

MATÉRIAUX À INDICE DE RÉFRACTION ULTRA-ÉLEVÉ ET ULTRA-FAIBLE

Nous détaillons le cas de 2 matériaux d'intérêt pour la photonique, la silice (SiO_2) et le dioxyde de titane (TiO_2), tous les 2 déposables sur grandes plaques avec forte planéité et faible rugosité, limitant les pertes par diffusion (Tableau 1).

Silice (SiO_2) — Déposée par spin ou dip sur plus de 2600 nm en un seul passage (plus épais par couches successives). Un recuit 300–450 °C produit un réseau SiO_2 entièrement inorganique, homogène, robuste, hydrophobe, avec indice de refraction modulable de 1,12 (ULRI) à $1,45 \pm 0,005$. L'indice est ajusté finement par la porosité. Le dépôt se fait à pression ambiante, et la matière peut être moulée en 3D par nano-impression directe, évitant les étapes de gravure [3]. Cette « résine » de silice sert à encapsuler des métasurfaces ou à gagner des PIC. Contrairement aux aérogels, elle reste thermiquement, chimiquement et mécaniquement stable.

Dioxyde de titane (TiO_2) — Dépôts jusqu'à 100 nm en un passage (jusqu'à 1 μm en multicouche) [4]. Après recuit, on obtient des films denses, homogènes, présentant un indice de refraction n jusqu'à $2,60 \pm 0,01$ à 520 nm (UHRI). L'indice se règle *via* l'état cristallin (amorphe $\rightarrow$ anatase, Fig. 2). Les films présentent une très faible absorption et une très faible diffusion (Tableau 1) même à indice de refraction élevé, grâce à des grains d'anatase < 20 nm denses. La matière peut être imprimée par nano-impression thermique douce.

La chimie sol-gel développée permet de mélanger parfaitement les résines inorganiques ULRI et UHRI ; en combinant porosité contrôlée (indices faibles) et cristallinité ajustée (indices élevés), il est possible de couvrir la plage d'indice de refraction allant de $n = 1,12$ à $n = 2,60$. Des indices encore plus élevés sont envisageables, mais

DE L'IMPORTANCE DU CONTRASTE D'INDICE

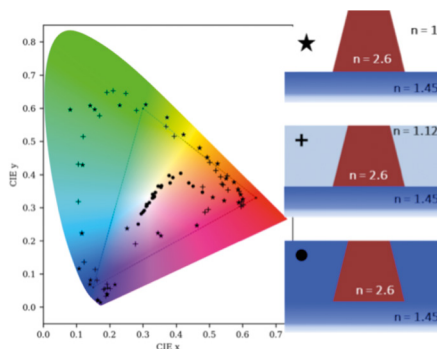


Figure 2. Gauche : diagramme de chromaticité de méta-surfaces colorées constituées de traits inclinés en TiO_2 à indice de refraction élevé sur verre, (★) dans l'air, (+) encapsulés dans de la silice SiO_2 à indice de refraction faible, (●) dans de la silice SiO_2 à indice de refraction standard. Droite : schémas correspondants.

Pour les métasurfaces dédiées à la génération de couleurs structurales (Fig. 2), un contraste d'indice de refraction élevé se traduit par des réflexions plus fortes aux interfaces, des franges d'interférence plus nettes et donc des couleurs plus vives et saturées. À contraste faible, les interférences s'affaiblissent : les couleurs deviennent pâles et larges. Exemple : nervures inclinées en TiO_2 ($n = 2,6$) sur verre ($n = 1,45$) [5] ; dans l'air ou dans SiO_2 ($n = 1,12$) le gamut atteint les bords du diagramme, tandis que dans SiO_2 classique les résonances s'élargissent et les teintes tirent vers le blanc.

l'apparition de la phase rutile accroît les pertes par diffusion aux courtes longueurs d'onde. Même très poreux, ces matériaux peuvent être entièrement hydrophobes.

CONCLUSION

Grâce à une chimie liquide avancée, nous avons développé des procédés évolutifs pour déposer des matériaux à indice de refraction ultra-élevé et ultra-faible avec de très faibles pertes. Le contrôle précis de l'épaisseur, de la porosité et de la cristallinité par des techniques de dépôt simples (spin-, dip-coating) à conditions ambiantes offre une fabrication à faible coût

répondant aux exigences strictes des prochaines générations de composants photoniques : méta-surfaces, PIC, composants optiques avancés pour l'imagerie, la réalité augmentée et la photonique quantique. Le contraste d'indice inédit entre SiO_2 hautement poreux et TiO_2 dense ouvre la voie à des performances extrêmes. Bien que la nano-fabrication de dispositifs dépasse le cadre de cet article, il est important de souligner qu'avec le procédé chimie sol-gel permet d'imprimer directement des structures 3D en silice et dioxyde de titane, évitant la complexité des procédés de lithographie, lift-off et gravure conventionnels. ●

RÉFÉRENCES

- [1] A. Jilani *et al.*, Advance deposition techniques for thin film and coating, *Modern technologies for creating the thin-film systems and coatings* 2.3, 137 (2017).
- [2] C. C Sanchez *et al.*, *Comptes Rendus Chimie* 13, 3 (2010)
- [3] M. Modaresialam *et al.*, *Chemistry of Materials* 33, 5464 (2021)
- [4] M. O'Byrne, *et al.*, *Thin Solid Films* 790, 140193 (2024)
- [5] A. C. de Souza, *et al.*, *Scientific reports* 13.1, 21352 (2023)