

ETUDE ET CARACTERISATION DES DEPÔTS DE COUCHES MINCES PAR SOL-GEL SUR LE CŒUR DES FIBRES OPTIQUES

N-E. Demagh^{1,2}, S. Chettouh², A. Guessoum³

(1) *Unité de Recherche en Optique et Photonique – CDTA, Université Ferhat Abbas Sétif 1,*

(2) *Institut d'Optique et Mécanique de Précision, Université Ferhat Abbas Sétif 1*

(3) *Laboratoire d'Optique Appliquée, IOMP Université Ferhat Abbas Sétif 1.*

ndemagh@yahoo.fr, ndemagh@cdta.dz

Résumé

Les capteurs à fibre optique extrinsèques combinent les fibres optiques et un transducteur externe. Ce dernier est l'élément sensible souvent fonctionnalisé pour réagir à une stimulation externe, et donc module la lumière guidée. Différents transducteurs ont été étudiés. Dans la plupart des applications, le coût est un paramètre qui justifie l'orientation de la recherche vers le développement de transducteur à faible coût. Les couches minces produites par les techniques de Sol Gel peuvent être une solution à la réduction des coûts dans les applications de capteurs et donc sont appropriées pour une production industrielle. Dans ce travail, nous développons et caractérisons des films minces de TiO₂, SiO₂ et ZnO déposés sur le cœur des fibres optiques de diamètre 9µm. Leur homogénéité et uniformité sont analysées en fonction des paramètres expérimentaux.

The extrinsic fiber optic sensors combine optical fibers and an external transducer. The latter is the sensitive element often functionalized to respond to an external stimulus, and therefore modulates the propagated light. Different transducers were studied. In most of applications the cost is a parameter that justifies the orientation of research towards the development of low cost transducer. Thin films based on Sol Gel coating technic may provide cost-cutting solution for sensors applications and thus it can be appropriate for a production-oriented technique. In this work, we develop and characterize thin films of TiO₂, SiO₂, and ZnO deposited on 9µm optical fibers core diameter. The coating homogeneity and uniformity of layers according to experimental parameters are analyzed.

Mots clés: Fibre optique, couches minces, dipcoating, sol gel, capteur

1- INTRODUCTION

Les capteurs à fibres optiques ont bénéficié indirectement des progrès réalisés dans le domaine des télécommunications. Ils ont été développés dans diverses applications particulièrement la bio-photonique. Les techniques Sol-Gel viennent renforcer ces applications [1]-[2]. Du fait de l'interrogation du transducteur, de nature purement optique, un regain d'intérêt de plus en plus s'affirme dans le domaine des sciences de la vie telle que la biologie, biochimie, médecine, agro-alimentaire et l'environnement pour la détection des polluants et l'identification de substances chimiques ou gaz nocifs. De surcroît, les capteurs à fibres optiques permettent la

réalisation de mesures in-situ en temps réel même en milieux hostiles, explosifs, difficiles d'accès tout en bénéficiant d'une résolution élevée [6].

Les dépôts de films minces, bien contrôlés, nécessitent souvent le recours aux techniques perfectionnées (pulvérisation, évaporation etc...). En revanche, des méthodes simples optimisées pour les applications visées [6] dont le spray coating, le spin coating, le dipcoating sont devenues attractives car elles permettent la réduction du coût de production tout en offrant les qualités requises [7]-[8]. A ce titre, Nous nous intéressons dans ce travail à la technique de revêtement des fibres optiques dite «procédé dipcoating de sol-gel» [9]. Cependant, les performances de ces capteurs dépendent fortement de la qualité des couches

en l'occurrence leur homogénéité et l'uniformité de leur épaisseur [3]-[5]. Ceci constitue une difficulté technique car les propriétés physiques de ces dernières sont très sensibles aux conditions expérimentales dont on se propose de caractériser.

Néanmoins, ce procédé de dépôt présente la possibilité d'utiliser des précurseurs de grande pureté, la facilité de dépôt sur des substrats de petites surfaces et de forme complexe, et ce, à basses températures et pour un faible coût.

2- METHODOLOGIE

Les effets mis en jeu tirent profit de la perturbation indirecte de la propagation lumineuse en modifiant les propriétés structurales des fibres optiques. En effet, la propagation lumineuse est assurée grâce à sa structure en deux matériaux en verre de différents indices de réfraction. Le milieu de confinement lumineux appelé cœur de la fibre d'indice n_1 est enveloppé d'une gaine optique d'indice n_2 , tels $n_1 > n_2$. Toute modification de l'interface cœur/gaine induit une perturbation qualitative et quantitative du guidage. Par conséquent, on se propose de remplacer la gaine optique d'épaisseur $58\mu\text{m}$ de fibres optiques monomodes $9/125\mu\text{m}$, par des revêtements par sol-gel. Le processus est réalisé en deux étapes. La première est consacrée au dé-gainage de la fibre et la seconde consiste à son enrobage.

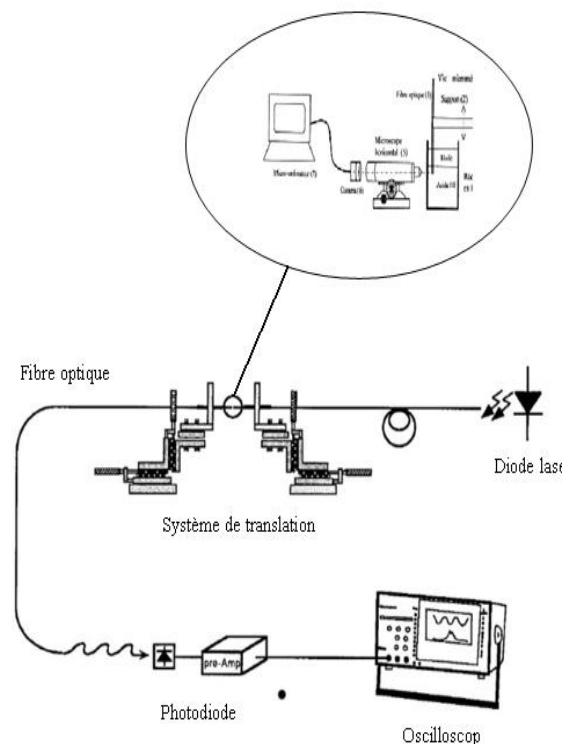
2.1- Dégainage

Dans une phase de préparation, le dégainage consiste à enlever la gaine de protection mécanique en plastique pour l'obtention de la fibre nue en silice. L'enlèvement de cette couche est effectué par immersion de la fibre dans une solution chimique composée de (50% méthanol + 50% dichlorométhane) pendant quelques minutes, jusqu'à l'arrachement de la gaine plastique sans aucun risque de détérioration de la surface extérieure de la fibre en silice. Les deux faces d'entrée des fibres sont clivées et contrôlées.

Dans une deuxième phase, le dégainage consiste à enlever la gaine optique en silice et n'en conserver que le cœur. Cette opération est délicate vu le faible diamètre du cœur qui est de $9\mu\text{m}$.

Afin de dénuder la fibre, la technique employée est basée sur l'attaque acide par l'acide fluorhydrique (HF) contrôlée. En effet, dans un bain acide, la fibre optique est immergée sur une longueur désirée. La réduction de son diamètre est suivie, en temps réel, à l'aide d'un

microscope associé à une caméra et à une unité d'enregistrement et de calcul montré dans le montage expérimental (Fig.1). Sachant que la vitesse de l'attaque chimique est proportionnelle à l'indice de réfraction par extrapolation [10], le diamètre limite du cœur peut être atteint en agissant sur le temps d'immersion. Par ailleurs, les conditions expérimentales suscitées, particulièrement les fluctuations de température, influent sur l'activité chimique et peuvent mener à une dérive de la vitesse de l'attaque acide. A ce titre, au système d'observation et de mesure du banc expérimental, ci-dessous, est combiné un dispositif optique de contrôle. Il consiste à injecter la lumière d'une source laser à l'entrée de la fibre et d'en recueillir l'intensité lumineuse transmise par l'intermédiaire d'une photodiode à sa sortie.



L'acide HF d'indice de réfraction différent de celui de la gaine optique ne peut altérer la propagation lumineuse que si l'acide HF arrive en contact direct avec le cœur de la fibre. En effet, en début du processus de l'attaque chimique, l'épaisseur de la gaine optique diminue linéairement comme représenté par la droite d'interpolation en tirets de la (Fig. 2). L'interface cœur/gaine demeure encore intacte. Lorsque l'acide atteint le cœur de la fibre d'indice supérieur, la pente de la droite change comme cela est représentée par la droite d'interpolation en pointillée.

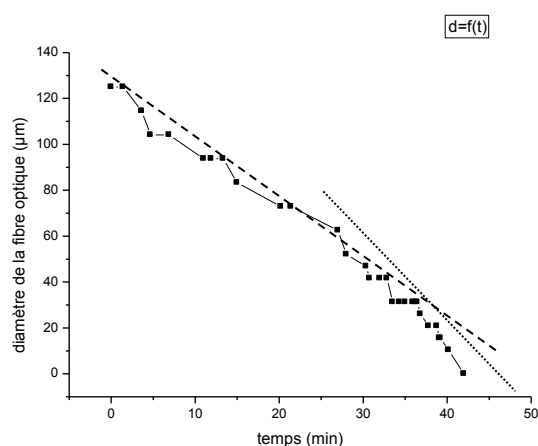


Fig. 3: Variation du diamètre de la fibre optique en fonction du temps

L'état de la propagation lumineuse est conservé. Le photo-détecteur du dispositif optique indique, à la sortie de la fibre, alors une valeur de l'intensité de lumière quasiment constante jusqu'à 34mn, (Fig.3). A la limite de la dissolution de la gaine optique, correspondant au croisement des deux droites d'interpolation, la solution d'acide HF se comporte alors comme une nouvelle gaine de substitution, d'indice de réfraction supérieur à celui du cœur de la fibre. Les conditions de propagation ne sont plus assurées et se traduisent par des pertes importantes. Par conséquent, on enregistre un effondrement rapide de la transmission lumineuse montré dans la figure.

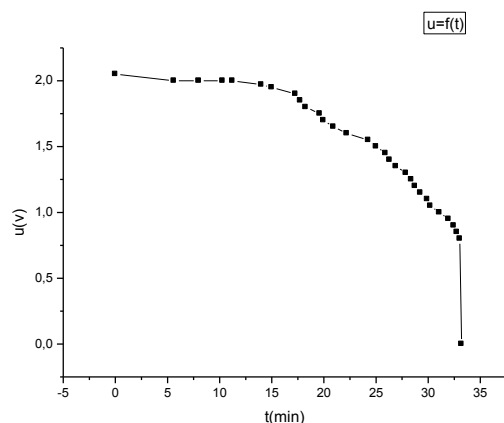


Fig. 3: Variation de l'intensité transmise en fonction du temps

Dans la Fig.4 (a, b et c) est montré une séquence de l'effet de l'attaque chimique où est illustrée la diminution du diamètre de la fibre. En (a) la partie de la fibre hors milieu

acide de diamètre initial 125µm. En (b) la partie intermédiaire et (c) la partie dégainée de diamètre 9µm. La partie symétriquement identique n'est pas représentée.

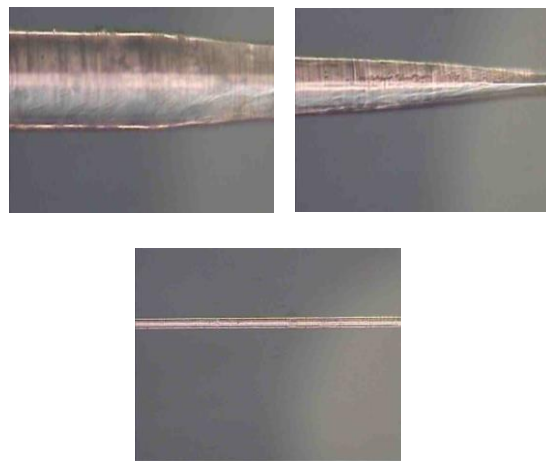


Fig. 4: Images (a), (b) et (c), obtenues par microscopie optique, représentent les variations du diamètre de la fibre optique après l'attaque chimique,

2.2- Dépôt des couches minces par dip-coating

Pour ces dépôts, nous avons utilisé les matériaux à base suivants: le zinc, le titane et la silice.

2.2.1- Préparation du sol gel de ZnO

Dans un flacon de verre, préalablement rincé à l'alcool, est préparé le sol-gel. Pour préparer 0,17M de la solution de ZnO, 1.5 gr de dihydrate d'acétate de zinc ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) est mélangé à 40 ml de 2-méthoxyéthanol à température ambiante. La solution devient laiteuse à laquelle est ajouté du [MEA] mono-éthanol-amine ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$) goutte à goutte, sous agitation à 60°C, jusqu'à l'obtention d'une solution claire et transparente. Cette dernière est utilisée après 5h de repos.

2.2.2- Préparation du sol gel de TiO_2

La solution du sol-gel de TiO_2 est préparée en mélangeant 1 volume d'isopropoxide de titane $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ dans 0,35 volumes d'isopropanol ($\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$) sous agitation, pendant 20 min. A ce mélange est ajoutée 1,2 volume d'acide acétique (CH_3COOH). Après 20 min de malaxage, on ajoute 2,6 volume de

méthanol (CH_3OH). La solution obtenue est mélangée pendant 1h30 avant utilisation.

2.2.3- Préparation du sol gel de SiO_2

Suivant le même protocole de préparation, le sol gel de SiO_2 est préparé à partir d'un mélange de 1.4 ml de Méthyltriméthoxysilane (MTMS) et 8,22 ml d'Isopropanol sous agitation. 1ml d'eau acidifiée ($\text{pH}=1,8$) est ajouté goutte à goutte. La solution est mélangée pendant 2h et mise au repos

2.3-Procédé de tirage

Le dépôt des films à partir des solutions suscitées se fait par la méthode de Dipcoating, à l'aide d'un système de tirage vertical à vitesse réglable. Les fibres optiques préparées sont plongées dans la solution parfaitement transparente. Quelques secondes de repos sont observées afin de stabiliser la solution et éviter la formation de traces sur l'échantillon, essentiellement dues à la présence de petites vagues. La fibre étant liée au dispositif de translation verticale est tirée à vitesse constante. Pour éviter les effets néfastes dus à la convection de l'air, le dispositif est protégé de l'environnement externe par une enceinte isolante (Fig. 5). La température et l'humidité du milieu expérimental sont dûment contrôlées. Dans les conditions de température et d'humidité maintenues, respectivement, entre 22 °C et 24°C, et un taux d'humidité entre 26% et 27%, les dépôts obtenus sont transparents et homogènes.

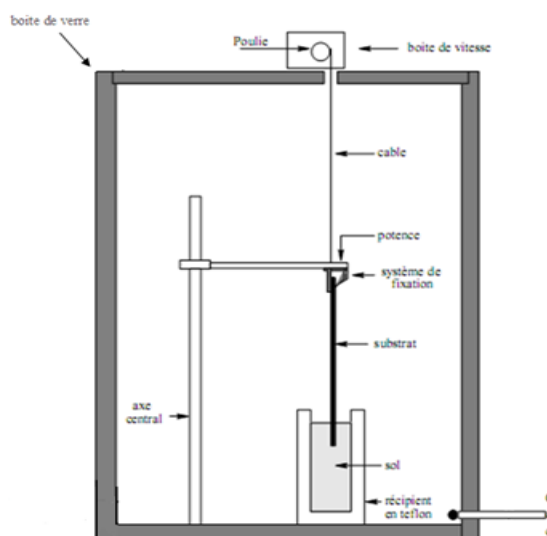


Fig. 5 : Schéma du dispositif de dépôt par Dip-coating. (Département de physique, Université Sétif 1)

2.4-Traitement thermique

2.4.1- Séchage et recuit des couches minces

Le séchage des couches déposées correspond à l'évaporation des solvants résiduels par diffusion à travers les pores. Ces derniers diminuent de taille, au cours du séchage, et parfois jusqu'à disparition.

Les fibres sont introduites dans un four tubulaire Fig.6, où elles subissent, sous ambiance O_2 contrôlée, un séchage des films minces de TiO_2 , SiO_2 , et de ZnO pendant une durée de 15 min à 100° C.

Le séchage est suivi de l'étape de densification où les couches durcissent et cristallisent. Ainsi, les résidus des précurseurs utilisés sont éliminés et le matériau obtenu présente une faible porosité. Ce traitement thermique est réalisé dans le même four à une température de recuit fixée dans l'intervalle de 450°C et 600°C.

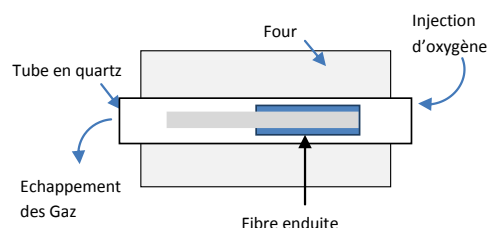


Fig. 6: principe utilisé pour le traitement thermique des films sol-gel déposés sur les fibres.

La vitesse de montée en température est de 15 °C/min jusqu'à la température fixée. Chaque échantillon est maintenu dans le four pendant 1h. Après le traitement thermique, l'échantillon est retiré lentement du four pour éviter les chocs thermiques.

2.5-Résultats et discussions

2.5.1- Structure des couches minces analysée par MEB

Nous avons observé au microscope électronique à balayage MEB la morphologie des couches minces déposées sur les fibres optiques, en fonction du traitement thermique. Les (Fig.7 (a et b)) montrent la qualité de l'état de surface de la couche mince, cas de SiO_2 . La fibre ayant subi en (a) le dépôt d'une seule couche avec une vitesse de tirage 10cm/min et en (b) le recuit à 450°C pendant une 1h. Dans la première image (a) la couche paraît homogène et présente un état de surface sans

craquelures, mais après le traitement thermique, de recuit à 450°C pendant une 1h, quelques microfissures internes (craquelures autour de la fibre) au niveau de l'interface fibre/gel apparaissent à cause de l'effet de la contraction (retrait) du gel autour de la fibre. Les autres couches ont le même aspect.

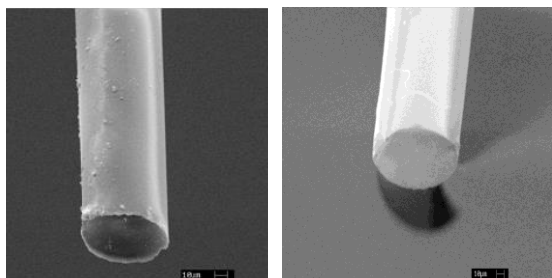


Fig.7: Images MEB de la couche de SiO₂ sur le cœur d'une fibre optique de diamètre 9µm. En (a) 1 seule couche sans recuit, en (b) avec recuit.

2.6-Etude de l'effet du nombre de couches

Les trois vues au MEB, des échantillons illustrés dans la (Fig.8 (a, b et c)), représentent les surfaces des fibres optiques de 9 µm munies de 10 couches de SiO₂. Ces dernières sont préparées avec une vitesse de tirage 10 cm/min, un séchage par air pendant un jour et un recuit pendant une 1h dans le four tubulaire à différentes températures. Le premier est recuit à 450°C, le deuxième à 500°C et le troisième à 550°C.

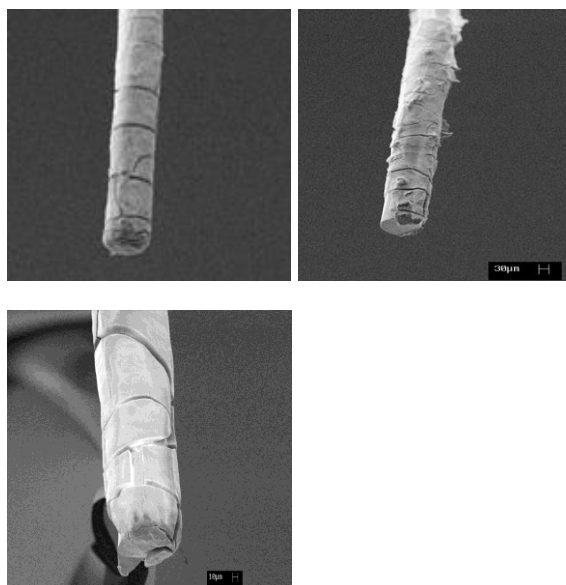


Fig. 8 : Images MEB de la couche de SiO₂ sur la fibre optique de diamètre 9 µm. 10 couches avec recuit d'une 1h, (a) 450°C, (b) 500°C, (c) 550°C.

Suite à plusieurs traitements thermiques effectués, les essais confirment l'apparition de macro-fissurations d'autant plus importantes que le nombre de couche augmente.

Les fissures observées peuvent provenir d'un choc thermique que le dépôt aurait subi au moment de la calcination dans le four après le transfert des fibres, initialement en contact avec le milieu ambiant. Egalement, on constate que la taille des craquelures augmente avec l'augmentation de la température de recuit. Il est, donc, souhaitable que la vitesse du chauffage soit réduite afin éviter toute formation de macro-fissures. Ces résultats montrent l'existence de contraintes internes. Elles sont quasiment toujours présentes et sont liées au procédé de réalisation, particulièrement, lors des différents traitements thermiques en raison de la différence des coefficients de dilatation. Ces contraintes jouent un rôle majeur dans la cohésion de l'interface fibre/couche.

Il y a donc probablement moins de retrait lors du séchage et donc d'infimes contraintes puisque la température ne dépasse pas 100°C pendant 10min. Mais le recuit à une capacité plus forte à relaxer une partie des contraintes. La différence de taux d'évaporation entre la surface extérieure et le volume de la couche, entraîne un gradient de pression, qui se traduit par des craquelures dans la couche. La probabilité d'apparition de ces craquelures lors du séchage et du traitement thermique augmente avec l'épaisseur déposée montrée dans la (Fig.8).

2.7- Analyse de l'état de surface des couches par microscopie à force atomique (AFM)

Dans les applications en tant que capteurs, les dépôts de films sur fibres optiques se veulent être suffisamment minces et régulières pour que l'onde évanescente, se propageant à l'extérieur du cœur de la fibre, sur une épaisseur de quelques longueurs d'onde, puisse subir une modulation en conséquence de leurs interactions avec le milieu extérieur. Cependant, les dépôts de SiO₂, TiO₂ et ZnO en couches minces sont transparentes et ne peuvent être identifiées par observation directe. Afin de confirmer la présence des dépôts et d'apprécier la qualité de leur état de surface, nous avons procédé à deux séries d'analyse l'une concerne la rugosité de la surface (analyse par AFM) et l'autre dédiée à la détection des traces de Si, Ti et Zn (analyse par DRX).

La microscopie à force atomique est une technique de mesure topographique à haute

résolution. La topographie d'une surface est obtenue en mesurant les forces d'interaction entre la surface et la sonde du microscope. L'obtention de l'image AFM s'effectue en balayant la surface à l'aide de la pointe fine à extrémité métallique de quelques micromètres de long et de seulement 10 nanomètres de rayon placée sur un levier flexible (cantilever). Le microscope travail en mode contact avec un laser de 670 nm.

2.7.1- Résultats

L'état de surface du dépôt de couche mince de sol gel (TiO_2 , ZnO , SiO_2) est analysé par AFM sur la fibre de diamètre de 9 μm .

➤ Couche mince de TiO_2

L'examen de l'état de surface de la couche TiO_2 ayant subi une vitesse de trempage de 10 cm/min et un recuit à 450°C pendant une heure est représenté dans la (Fig.9).

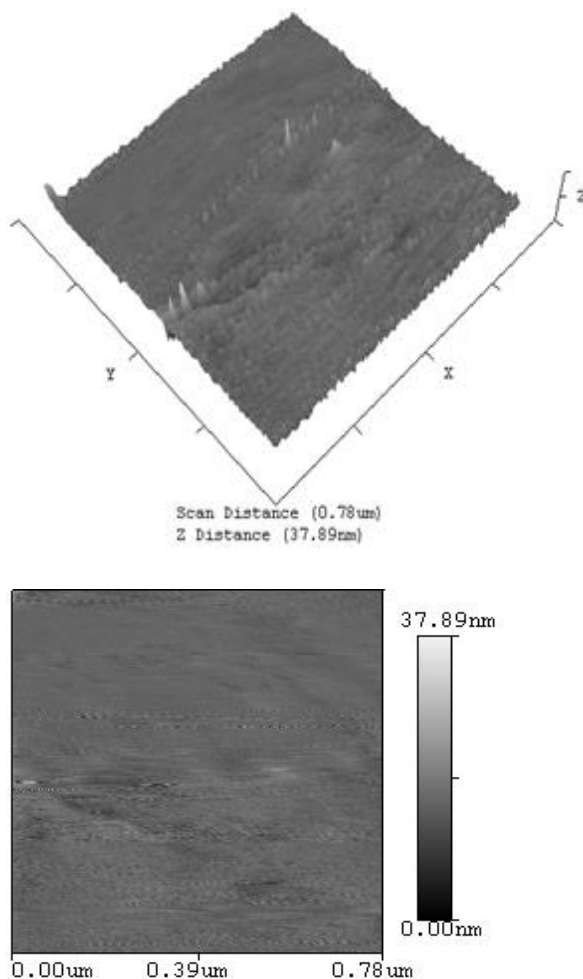


Fig.9: Images AFM d'une couche mince de TiO_2 recuite pendant 1h à 450°C. (a) vue 3D et (b) vue 2D donnant la surface scannée

La surface de la couche étudiée est de 0,61 μm^2 . On remarque que la surface de cette couche est relativement homogène. Cette couche possède une faible rugosité de surface de l'ordre de 0,98 nm.

➤ Couche mince de ZnO

L'étude par AFM de la surface d'une couche de 0,61 μm de ZnO trainée à une vitesse de 10 cm/min et recuite à 450°C, toujours pendant une heure, sur une fibre optique de diamètre de 9 μm . Elle montre également une assez faible rugosité de la surface, puisque la rugosité déduite de l'image AFM présentée à la (Fig.10), est estimée à 0,89 nm.

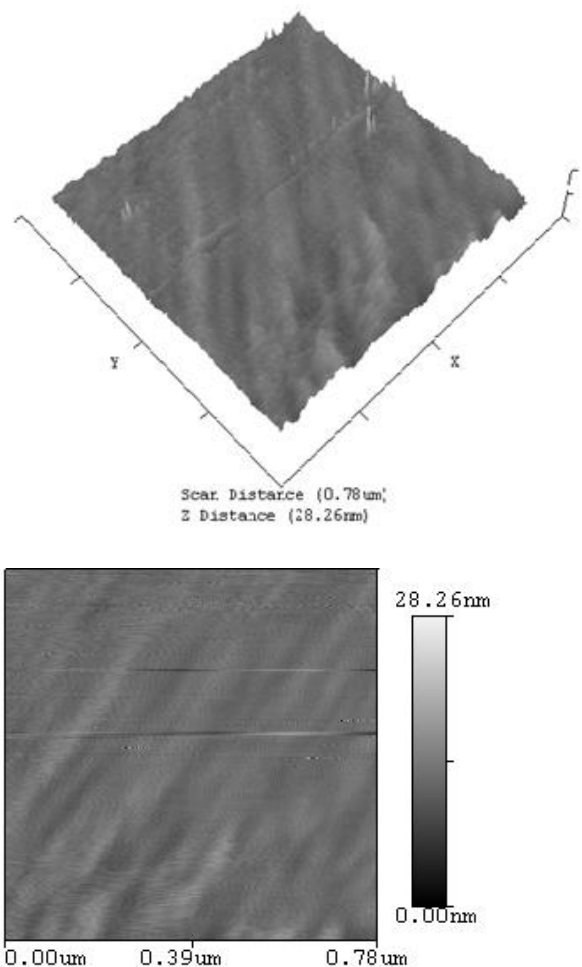


Fig.10 : Images AFM d'une couche mince de ZnO recuite pendant 1h à 450°C. (a) vue 3D et (b) vue 2D donnant la surface scannée

➤ Couche mince de SiO_2

Grâce aux images AFM présentées à la (Fig.11), nous avons accès à la morphologie de nos couches. L'échantillon est constitué de

plusieurs couches (10 couches), la température de recuit et de 450°C. Nous constatons que la rugosité augmente avec le nombre de couches déposées. La rugosité a été déduite et vaut est 4,96 nm par contre en une seule couche la rugosité trouvée est de 0,96 nm.

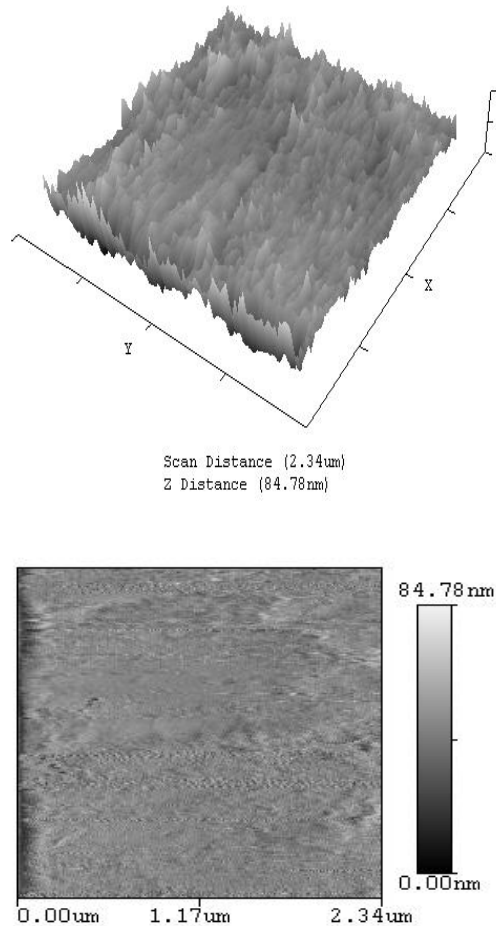


Fig.11: Images AFM de 10 couches minces de SiO_2 recuites pendant 1h à 450°C. (a) vue 3D et (b) vue 2D donnant la surface scannée

2.8-Analyse structurale des films minces de sol gel par diffraction RX

L'analyse structurale des échantillons est réalisée à l'aide d'un diffractomètre à rayon X «DRX».

Pour s'assurer de la composition structurale de nos échantillons, nous avons effectué des mesures de diffraction des rayons X sur une lame de microscope rectangulaires d'épaisseur 1mm et de surface (3×1) cm^2 obtenue dans les mêmes conditions d'élaboration des couches minces sur les fibres optiques. Cette étude permet de déterminer la structure des

couches et la nature des phases ainsi que la taille des cristallites, éventuellement.

Nous avons étudié des échantillons avec les paramètres suivants: La vitesse de retrait est de 10cm /min, le séchage à 100°C pendant 10 min et un recuit à 500°C pendant 1h.

2.8.1- Résultats

Les spectres de diffraction des rayons X trouvés sont présentés sur les (Fig.12) et (Fig.13)

(1) Cas du TiO_2 .

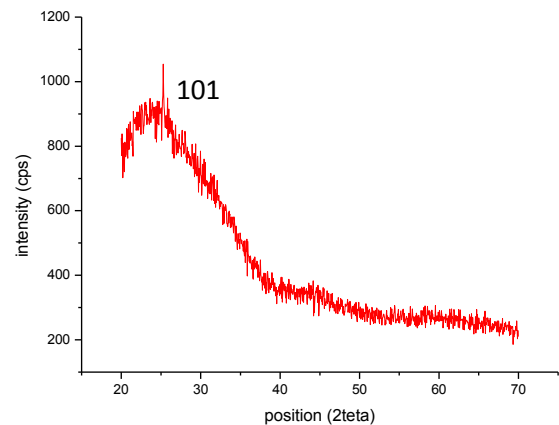


Fig.12: Diagramme de diffraction des rayons X (2θ variant entre 20° et 70°) de la couche mince de TiO_2 recuit à 500 °C pendant 1h.

(2) Cas du ZnO

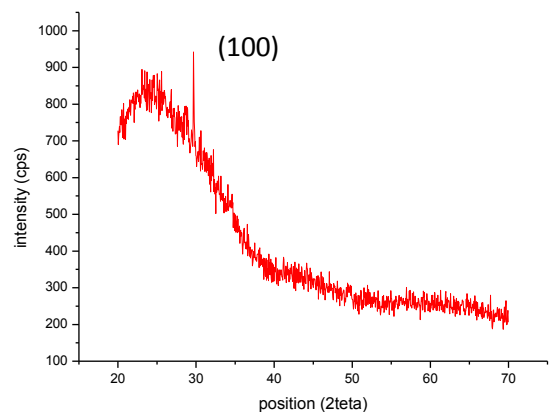


Fig.13 : Diagramme de diffraction des rayons X (2θ variant entre 20° et 70°) de la couche mince de ZnO recuit à 500 °C pendant 1h.

Sur la (Fig.12) est représenté le spectre DRX de l'échantillon constitué d'une seule couche de sol gel d'oxyde de titane TiO_2 . Nous observons un petit pic de diffraction qui apparaît vers $2\theta = 25,3^\circ$. Ce pic est attribué à la diffraction des plans (101) de la phase anatase.

On n'observe sur la (Fig.13) qu'un seul pic, celui-ci apparaissant à un angle proche de 30° . Ce pic correspond au plan (100) de la maille hexagonale de ZnO . Le sommet de la diffraction (100) s'est concentré à 31.85° .

3- CONCLUSION

Ce travail avait pour objectif le développement et l'étude des caractéristiques des couches minces de sol gel réalisées sur les fibres par le procédé Dip-coating.

La morphologie du dépôt de couche mince de sol gel a été caractérisée par l'AFM. La connaissance de la rugosité nous permet de juger de la qualité des couches déposées. On note que les couches obtenues ont une faible rugosité de surface, le TiO_2 possède une rugosité de 0,98 nm, la rugosité relative à la couche de ZnO est estimée à 0,89 nm et celle du SiO_2 de 0,96nm. La rugosité en couche épaisse de SiO_2 est par contre relativement plus importantes environ de 4,96 nm. La rugosité a donc augmenté avec l'épaisseur des couches déposées.

La diffraction des rayons X des films de TiO_2 et SiO_2 a permis la mise en évidence de la présence des oxydes en phase anatase. Par ailleurs, l'étude de couche de ZnO a révélé la structure hexagonale dans sa phase cristalline.

L'analyse par MEB dévoile l'effet de l'augmentation de l'épaisseur des couches et l'effet de la température de recuit. Cette influence se traduit par l'apparition de craquelures dues aux contraintes au sein des couches. Ces contraintes jouent un rôle majeur dans la cohésion de l'interface. Elles apparaissent lors du processus de dépôt et lors des différents traitements thermiques à l'exception de l'étape du séchage où les contraintes s'amoindrissent.

Compte tenu des différents opérations et étapes suivies, les résultats montrent que des films d'oxydes sont réalisés sur des fibres amincies ($9\mu\text{m}$). Les revêtements obtenus sont transparents, homogènes et uniformes en couche mince. Cette association fibre/Sol-Gel peut être exploitée à des fins de capteur.

REFERENCES

- [1] Y. Dimitriev, Y. Ivanova, R. Iordanova, History of sol-gel science and technology, J.Chemical Technology and Metallurgy. Vol. 43, (2008), pp181-192.
- [2] C.Jeffrey Brinker and Alan J.Hurd, Fundamentals of sol-gel dip-coating, J. Physique III France, (1994), pp1231-1242.
- [3] A. Clarice Brown, H. Dracy Tarrant, S. Marta Olteanu, W. Joseph Mullens and L. Eric Chonister, Intrinsic Sol-Gel Fiber Optic Sensors with Time-Resolved Detection, Anal Chem, Vol. 68,n°14,(1996), pp. 2289-2295.
- [4] Y. Tai-Sheng, C. Chen-Shane, L. Yu-Lun, Highly sensitive optical fiber oxygen sensor using Pt(II) complex embedded in sol-gel matrices, J. Sensors and Actuators B 119, (2006), pp 701–707.
- [5] S Thomas Lee, J. Gin, V P N Nampoori, C. P. G Vallabhan, N V Unnikrishnan and P Radhakrishnan, A Sensitive Fibre Optic pH Sensor using multiple Sol-gel Coatings, Journal of Optics A: Pure and Applied Optics, Vol 3, (2001), pp.355
- [5]Y. Minghong, Y. Zhi, D. Jixian, Z. Dongsheng, Fiber optic Hydrogen Sensors with Sol-Gel WO_3 coatings, Sensors and Actuators B: Chemical, Vol. 166-167, (2012),pp. 632-636.
- [6] D. Gallagher and T.A. Ring, Sol-gel processing of ceramic films, J. Chimia 43, (1989). pp. 298
- [7]S. Chen, W. Zhao, W. Liu, S. Zhang, Preparation characterization and activity evaluation of p–n junction photocatalyst p-ZnO/n- TiO_2 , J. Applied Surface Science 255, (2008), pp 2478–2484.
- [8] A. Mounir, A. Wael, Structural and optical properties of ZnO : Al films prepared by the sol-gel method, J. Electron Devices, (2010), pp 246-252.
- [9] N-E. Demagh, A. Guessoum, H. Aissat, Chemical etching of concave cone fibre ends for core fibres alignment, Measurement Science and Technologie, Vol16, (2005), pp. 1–4.