



**HAL**  
open science

# Moyen de contrôle pour mesurer la réflectivité avec une grande précision sur des pièces en forme pour le LMJ.

Hervé Piombini

## ► To cite this version:

Hervé Piombini. Moyen de contrôle pour mesurer la réflectivité avec une grande précision sur des pièces en forme pour le LMJ.. Instrumentations et Détecteurs [physics.ins-det]. Université Paris-Saclay, 2020. Français. NNT : 2020UPASS130 . tel-02979896

**HAL Id: tel-02979896**

**<https://theses.hal.science/tel-02979896>**

Submitted on 27 Oct 2020

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# Moyen de contrôle pour mesurer la réflectivité avec une grande précision sur des pièces en forme pour le LMJ

**Thèse de doctorat de l'université Paris-Saclay**

École doctorale n° 575, Electrical, Optical, Bio : Physics and engineering (EOBE)  
Spécialité de doctorat : Physique  
Réfèrent : Faculté des Sciences d'Orsay

**Thèse présentée et soutenue à Orsay, le 8 Juillet 2020 par**

**Hervé PIOMBINI**

## Composition du Jury

<b>Franck DELMOTTE</b> Professeur, IOGS	Président
<b>Marc HIMBERT</b> Professeur, CNAM	Rapporteur
<b>Gilles TESSIER</b> Professeur, Sorbonne Université	Rapporteur
<b>Laurent BELLIARD</b> Professeur, Sorbonne Université	Examineur
<b>Jacques BERTHON</b> Docteur Ingénieur, CNES	Examineur
<b>Bénédicte MONTIGNY</b> Maître de Conférences, Université de Tours	Examinatrice
<b>Thomas PLISSON</b> Ingénieur-Chercheur, CEA	Examineur

<b>François GOUDAIL</b> Professeur, IOGS	Directeur de thèse
<b>Pierre FERDINAND</b> Directeur de Recherche, CEA	Invité

**Titre :** Moyen de contrôle pour mesurer la réflectivité avec une grande précision sur des pièces en forme pour le LMJ.

**Mots clés :** Réflectomètre, Précision, Argenture, Pièces en forme, Traitement optique, Vieillesse

**Résumé :** Un banc a été mis au point pour mesurer la réflectivité spectrale des argentures employées sur le LMJ entre 400 et 950 nm avec une incertitude de 0,16 % ( $k = 2$ ). Ses principales caractéristiques sont de mesurer des échantillons qui ne sont pas plans et de faire des cartographies.

Après une présentation des différents éléments de ce banc, un étalonnage de ce réflectomètre a été effectué avec l'aide du LNE sur un miroir provenant du NPL.

D'abord, nous montrons des résultats sur des échantillons plans, puis on étudie des échantillons

de plus en plus sphériques pour démontrer l'insensibilité de notre mesure à la courbure de la surface. On montre l'avantage des cartographies qui mettent en évidence les défauts locaux et les hétérogénéités des traitements qui peuvent expliquer parfois la variation des résultats de mesures.

On utilise ce banc pour effectuer une étude de vieillissement des argentures protégées afin de valider la meilleure solution industrielle de traitement pour le LMJ.

**Title :** Control means to measure the reflectivity with high precision on shaped parts for the LMJ

**Keywords :** Reflectometer, Accuracy, Silvering, Shaped parts, Optical coating, aging

**Abstract :** An apparatus was developed to measure the spectral reflectivity of silvered mirrors for LMJ amplifying sections between 400 and 950 nm with 0.16 % ( $k=2$ ) in uncertainty. Its main characteristic is to be able to measure samples that are not flat and make cartographies.

The various reflectometer components are presented and a standardization of this reflectometer is carried out with the help of the LNE and a mirror coming from NPL.

At first, we show several results on flat samples,

and then we study samples which are more and more spherical in order to demonstrate the insensitivity of our measurements to the surface curvature. The mappings highlight local defects and coating heterogeneities, which may sometimes explain variations of measurement results.

This reflectometer was used to conduct an aging study of protected silvering to validate the best industrial coating solution for the LMJ.



## Remerciements

Pour cette thèse en VAE, je commencerai à remercier les personnes de l'administration de l'Université de Paris Saclay en particulier Madame Hamida Muller qui m'a conseillé sur la constitution du dossier de VAE et m'a orienté vers Eric Cassan le Directeur de l'Ecole Doctorale EOBE qui a tout de suite pris ce dossier en main en m'aidant pour finaliser cette VAE, ils ont toute ma reconnaissance. J'ajouterai également mes remerciements à Madame Thérèse Toro et Madame Soline Chassine pour leur aide durant mon parcours administratif.

Naturellement un grand merci à François Goudail, mon référent VAE, qui a gentiment accepté de m'accompagner dans ce parcours atypique et aidé à finaliser ce manuscrit.

Mes remerciements vont bien sûr à Marc Himbert Professeur au CNAM et Gilles Tessier Professeur de l'Université Paris Sorbonne qui m'ont fait l'honneur d'être les deux rapporteurs de mon manuscrit.

Je tiens à remercier également le Professeur Laurent Belliard de l'INSP ainsi que le Professeur Franck Delmotte, Directeur des Etudes à IOGS de faire partie des examinateurs. A eux deux, j'associe également Jacques Berthon du CNES qui a accepté gentiment d'être membre de ce jury.

Une pensée particulière va aussi à Bénédicte Montigny de l'Université François Rabelais de Tours pour ses conseils avisés en chimie répondant toujours précisément à mes interrogations avec la même gentillesse et la même disponibilité.

Un grand merci à Thomas pour avoir accepté d'être membre de ce jury et pour ses recommandations éclairées.

Que dire enfin sur Pierre, mon collègue du CMOI depuis des années, qui m'a accompagné en souterrain dans cette démarche depuis plus d'un an, il a toute ma gratitude et mon amitié.

Enfin un remerciement à Guillaume pour avoir facilité cette démarche au CEA et à Fabrice qui a contribué à réaliser ce travail dans le cadre de son projet. Je n'oublie pas non plus Philippe, mon compère sur cette thématique, et aussi Frédéric et Daniel pour la réalisation de nombreux échantillons qui ont servi tout au long de cette thèse.

## Table des Matières

### **A – Introduction.....26**

### **B – Le Laser Mégajoule.....28**

I.	Le programme simulation du CEA/ DAM .....	29
II.	Le schéma optique du LMJ.....	33
III.	La section amplificatrice.....	34
IV.	La conversion de fréquence dans le LMJ .....	39
V.	La fin de chaine du LMJ .....	44
VI.	Conclusion .....	46

### **C – Un Réflectomètre Pour Mesurer Précisément des Pièces en Forme.....47**

I.	Introduction.....	48
II.	spectroradiomètre.....	52
III.	Rappels sur quelques définitions autours des valeurs de réflexion .....	53
IV.	Idées directrices pour la conception du reflectomètre .....	54
V.	Configuration générale du réflectomètre .....	56
VI.	Eléments principaux du banc.....	58
	VI.1 Source lumineuse.....	58
	VI.2 Détection.....	60
	VI.3 Les optiques utilisées.....	61

VI.4	Les cubes séparateurs .....	63
VI.5	Les filtres .....	63
VI.6	Le monochromateur TRIAX 190 .....	64
VI.7	La caméra .....	65
VI.8	Support échantillon.....	66
VI.9	Software.....	66
VII.	Mise au point automatique.....	67
VIII.	Etalonnage .....	73
IX.	Précision du dispositif.....	74
IX.1	Détermination des incertitudes avec le LNE .....	74
IX.2	Influence de l'incertitude de la mise au point et de l'incidence sur la précision de mesure .....	78
IX.3	Pas d'acquisition selon la réponse spectrale de l'échantillon .....	80
IX.4	Reproductibilité du réflectomètre .....	81
IX.5	Comparaison de nos mesures sur un échantillon de silicium avec un spectroradiomètre, un ellipsomètre et la littérature.....	81
IX.6	Comparaison de nos mesures sur un échantillon d'or avec un ellipsomètre et le LNE .....	83
IX.7	Comparaison de nos mesures avec celle issue du NPPL.....	84
IX.8	Circuit d'intercomparaison organisé par OSA .....	86
X.	Conclusion .....	88

## **D – Diverses Applications du Réflectomètre.....90**

I.	Introduction.....	91
II.	Exemples de mesure sur des pièces planes .....	91

II.1	Tôles d'inox.....	91
II.2	Les réflecteurs LMJ .....	92
II.3	Les antireflets des lames pare-éclats du LMJ .....	95
II.4	Mesure d'une couche mince.....	96
II.5	Mesure d'un miroir diélectrique.....	97
II.6	Mesure de défauts locaux .....	98
II.7	Mesure d'une couche sol-gel fait en spin-coating.....	100
II.8	Conclusion sur les mesures d'échantillons plans. ....	104
III.	Exemples de mesures sur des pièces non planes .....	105
III.1	Miroir sphérique en aluminium protégé ( $R = 150$ mm) .....	105
III.2	Lentille plan convexe $f' = 150$ mm ( $R = 154$ mm) .....	106
III.3	Condenseur $f' = 38$ mm.....	107
III.4	Cornière .....	113
III.5	Conclusion sur les mesures des échantillons en forme.....	116
IV.	Vers la mesure des microcomposants .....	116
IV.1	Mini-miroir .....	116
IV.2	Mesure de billes.....	117
IV.3	Mini-lentilles .....	122
IV.4	Conclusion sur les mini-composants .....	128
V.	Mesure de films souples .....	128
V.1	Observation des films au microscope optique.....	129
V.2	Mesures avec le réflectomètre .....	130
V.3	Topographie de surface des films polymères traités thermiquement .....	134
VI.	Topographie de surface.....	138
VII.	Estimation des variations de phase liées au traitement d'un miroir diélectrique .....	140
VII.1	Principe de la mesure d'une surface d'onde avec le réflectomètre.....	143

VII.2 Estimation de la déformation de surface d'onde liée seulement au dépôt sol-gel sur un échantillon non nominal d'un miroir M1 .....	155
VIII. Conclusion .....	159

## **E – Mesure du Vieillissement des Réflecteurs du LMJ. ....161**

I. Introduction.....	162
II. Vieillissement aux lampes flashes .....	164
III. Paramètres du vieillissement naturel .....	169
IV. Campagnes de vieillissement des réflecteurs.....	177
IV.1 1 <sup>ère</sup> Campagne de vieillissement.....	178
IV.2 2 <sup>ème</sup> Campagne de vieillissement.....	180
IV.2.1 Les échantillons de la 2 <sup>ème</sup> Campagne.....	181
IV.2.2 Choix des paramètres de mesure .....	181
IV.2.3 Résultats de la 2 <sup>ème</sup> Campagne de vieillissement pour 21°C.....	184
IV.2.4 Résultats de la 2 <sup>ème</sup> Campagne de vieillissement pour 60, 70 et 80°C....	187
IV.2.5 Conclusion sur la 2 <sup>ème</sup> Campagne de vieillissement.....	194
V. Conclusion .....	200

## **F – Conclusion.....202**

## **G – Références.....206**



**Annexe : Diagramme de Pourbaix de l'Argent en  
Solution Aqueuse.....216**

## Table des Figures

### **A – Introduction.....26**

### **B – Le Laser Mégajoule.....28**

<i>Figure 1</i> : Supercalculateur Téra 1000-2.....	<b>29</b>
<i>Figure 2</i> : Générateur de radiographie X éclair (machine AIRIX) au sein de l’installation Epure. ....	<b>30</b>
<i>Figure 3</i> : Vue générale du bâtiment LMJ.....	<b>30</b>
<i>Figure 4</i> : Schéma de principe de la fusion [1]. ....	<b>30</b>
<i>Figure 5</i> : Schéma de principe de la fusion par confinement inertiel d'une microbille en attaque indirecte. ....	<b>31</b>
<i>Figure 6</i> : Diagramme énergie/puissance sur le microballon pour avoir l'ignition en attaque indirecte.....	<b>31</b>
<i>Figure 7</i> : Vue de l'entrée du bâtiment de la ligne d'intégration laser. ....	<b>32</b>
<i>Figure 8</i> : Schéma d'une chaîne laser du LMJ.....	<b>33</b>
<i>Figure 9</i> : Mise sur chaîne des 2 premiers MPA (Module Préamplificateur) du pilote du LMJ [11]. ....	<b>33</b>
<i>Figure 10</i> : Miroir adaptatif de fond de cavité M1.....	<b>34</b>
<i>Figure 11</i> : Tache laser avant et après correction par le miroir M1.....	<b>34</b>
<i>Figure 12</i> : Section amplificatrice hors amplificateurs. ....	<b>35</b>
<i>Figure 13</i> : Caisson lampes flashes du LMJ. ....	<b>35</b>
<i>Figure 14</i> : Banc d'énergie des lampes flashes. ....	<b>35</b>
<i>Figure 15</i> : Coulage des verres lasers.....	<b>36</b>
<i>Figure 16</i> : Montage d'une URL (Unité Remplaçable en Ligne) de 4 plaques de verre laser au néodyme qui seront pompées par une batterie de lampes flashes [11]. ....	<b>36</b>
<i>Figure 17</i> : Cladding collé sur plaque amplificatrice.....	<b>37</b>
<i>Figure 18</i> : Traitement sol-gel d'une lentille du LMJ.....	<b>37</b>

<i>Figure 19</i> : Polariseurs et son URL.....	<b>38</b>
<i>Figure 20</i> : PEPC cellule de Pockels.....	<b>38</b>
<i>Figure 21</i> : Puissance et éclairage en fonction de l'énergie obtenue à $1 \omega$ en fonction de différentes durées d'impulsion pour le NIF. La courbe indique également le niveau où l'énergie et la puissance sont limitées par le nombre de plaques de verre laser disponibles dans l'amplificateur principal (11 plaques) et l'amplificateur de puissance (7 plaques).....	<b>39</b>
<i>Figure 22</i> : Ellipsoïdes des indices d'un matériau uniaxe négatif donnant la direction de l'accord de phase $\theta$ suivant l'axe z et donc l'angle de coupe du cristal. ....	<b>40</b>
<i>Figure 23</i> : Images de cristaux KDP et DKDP pour le NIF [21]. ....	<b>42</b>
<i>Figure 24</i> : Schéma indiquant les 3 orientations des cristaux de KDP pour le LMJ.....	<b>43</b>
<i>Figure 25</i> : Réseau $3 \omega$ du LMJ. ....	<b>44</b>
<i>Figure 26</i> : Cible du LMJ.....	<b>44</b>
<i>Figure 27</i> : Chambre d'expérience du LMJ avec le porte cible.....	<b>44</b>
<i>Figure 28</i> : Profil spatial de la lame de phase calculé et réalisé.....	<b>45</b>
<i>Figure 29</i> : Profil du faisceau ( $800 \mu\text{m}$ avec $10^{15} \text{ W/cm}^2$ ).....	<b>45</b>
<i>Figure 30</i> : Profil spatial d'une lame de phase répliquée par sol-gel. ....	<b>45</b>
<i>Figure 31</i> : Inauguration du LMJ avec Manuel Valls.....	<b>46</b>

## **C – Un Réflectomètre Pour Mesurer Précisément des Pièces en Forme.....47**

<i>Figure 32</i> : Diagramme de la section amplificatrice d'une unité d'amplification. La photographie présente un verre dopé néodyme avec ses lampes flashes. ....	<b>48</b>
<i>Figure 33</i> : Forme d'un spectre d'un flash xénon (Wikipédia). ....	<b>49</b>
<i>Figure 34</i> : Empilement nominal du CEA : Argenture protégée $R_{\text{Moy}} > 95 \%$ .....	<b>50</b>
<i>Figure 35</i> : Gabarit et réponse spectrale typique du traitement PVD développé au CEA/ Le Ripault. ....	<b>51</b>
<i>Figure 36</i> : Définition dans l'espace objet et dans l'espace image de l'étendue géométrique. <b>55</b>	
<i>Figure 37</i> : Rôle du surdimensionnement donné au condenseur.....	<b>56</b>

<i>Figure 38</i> : Schéma de l'expérience.....	<b>58</b>
<i>Figure 39</i> : Puissance Spectrale mesurée après les filtres et les cubes séparateurs. ....	<b>59</b>
<i>Figure 40</i> : Stabilité en intensité de la lampe spectrale en fonction du temps pour une fréquence du hacheur de 1070 Hz. ....	<b>60</b>
<i>Figure 41</i> : Bruits pour 3 longueurs d'onde en fonction de la fréquence du hacheur.....	<b>61</b>
<i>Figure 42</i> : Aberration chromatique longitudinale théorique du condenseur LAG 125 et déplacement de la platine motorisée. ....	<b>62</b>
<i>Figure 43</i> : Transmission spectrale des cubes séparateurs fournis par MELLES GRIOT. ....	<b>63</b>
<i>Figure 44</i> : Transmissions spectrales des filtres passe-haut introduits à 600 nm pour le 1 <sup>er</sup> filtre et à 750 nm pour le 2 <sup>nd</sup> . ....	<b>64</b>
<i>Figure 45</i> : Schéma optique du TRIAX 190. ....	<b>65</b>
<i>Figure 46</i> : Ecran de commande du réflectomètre. ....	<b>67</b>
<i>Figure 47</i> : Images reçues par la caméra selon la position de l'échantillon le long de l'axe optique. ....	<b>68</b>
<i>Figure 48</i> : Filtres numériques employés selon les deux critères. ....	<b>69</b>
<i>Figure 49</i> : Décomposition d'une image.....	<b>70</b>
<i>Figure 50</i> : Ecart de la position obtenue lors des différentes focalisations selon les deux critères spot ou halo proposés. ....	<b>71</b>
<i>Figure 51</i> : Décomposition de la méthode de focalisation.....	<b>72</b>
<i>Figure 52</i> : Répétabilité de l'autofocalisation effectuée lors de la cartographie d'un miroir diélectrique. ....	<b>72</b>
<i>Figure 53</i> : Evolution de $K(\lambda)$ en fonction de la longueur d'onde.....	<b>73</b>
<i>Figure 54</i> : Facteurs de réflexion et de transmission spectraux du miroir 99EMIRRO0815 : plage 400-420 nm.....	<b>75</b>
<i>Figure 55</i> : Facteurs de réflexion et de transmission spectraux du miroir 10D20DM6 : plage 420-500 nm. ....	<b>75</b>
<i>Figure 56</i> : Facteurs de réflexion et de transmission spectraux du miroir 10CMOOSB1 : plage 500-725 nm. ....	<b>75</b>
<i>Figure 57</i> : Facteurs de réflexion et de transmission spectraux du miroir 10CMOOSB2 : plage 725-870 nm. ....	<b>75</b>
<i>Figure 58</i> : Facteurs de réflexion et de transmission spectraux du miroir PO111631 : plage 870-950 nm. ....	<b>76</b>
<i>Figure 59</i> : Répétabilité spectrale en pourcentage de R d'une mesure spectrale.....	<b>77</b>

<i>Figure 60</i> : Réflexion spectrale d'une argenture protégée en fonction de la défocalisation du condenseur. ....	79
<i>Figure 61</i> : Evolution de la réflexion en fonction de l'angle d'incidence. ....	80
<i>Figure 62</i> : Réponse spectrale d'un miroir en fonction de la résolution spectrale (nombre de points de mesure). ....	80
<i>Figure 63</i> : Reproductibilité de 30 mesures spectrales sur un miroir diélectrique. ....	81
<i>Figure 64</i> : Ecart constatés sur les 30 mesures. ....	81
<i>Figure 65</i> : Coefficients de réflexion d'un wafer de silicium mesurés avec notre dispositif, un ellipsomètre et deux spectroradiomètres commerciaux et les valeurs figurant dans le Palik [50]. ....	82
<i>Figure 66</i> : Réflectivité spectrale d'un échantillon d'or mesuré avec notre réflectomètre, avec notre ellipsomètre et par le LNE. ....	83
<i>Figure 67</i> : Comparaison entre nos mesures et celle du NPL. ....	84
<i>Figure 68</i> : Cartographies à 500 nm et 600 nm du miroir de référence du LNE montrant des hétérogénéités de sa réponse spatiale. La différence entre les deux cartographies faites à 600 nm peut être une illustration de la répétabilité de notre mesure (moyenne = 0,008 %, $\sigma = 0,1$ %). ....	85
<i>Figure 69</i> : Les 18 mesures spectrales réalisées (l'échantillon 19 correspond à l'échantillon que nous avons mesuré). ....	87
<i>Figure 70</i> : Cartographie en réflexion de l'échantillon 19 à 550 nm. ....	88

## **D – Diverses Applications du Réflectomètre. ....90**

<i>Figure 71</i> : Réponses spectrales d'un réflecteur en inox nu au réflectomètre et à l'ellipsomètre. ....	92
<i>Figure 72</i> : Schéma indiquant les courbes expérimentales correspondantes dont l'une provient d'un spectroradiomètre classique (a) et la position des mesures (b). ....	92
<i>Figure 73</i> : Mesure selon la verticale à $\lambda = 500$ et $633$ nm. ....	93
<i>Figure 74</i> : Mesure selon l'horizontale à $\lambda = 500$ et $633$ nm. ....	93
<i>Figure 75</i> : Mesure de la variation locale de la réflectivité du réflecteur LMJ avec un	

ellipsomètre visible avec son épaisseur associée. ....	<b>94</b>
<i>Figure 76</i> : Schéma montrant la cause de l'hétérogénéité d'épaisseur qui est liée au mode de dépôt, les films sont déposés avec un support en rotation autour du magnétron. ....	<b>95</b>
<i>Figure 77</i> : Comparaison entre les mesures avec notre système (à 500 nm) et des calculs faits à partir des données d'ellipsométrie et de leur ajustement. Le coefficient de corrélation entre notre système et l'ellipsomètre est de 0,92. ....	<b>95</b>
<i>Figure 78</i> : Réflexions spectrales d'une lame pare-éclats nue (B270) et traitée antireflet sol-gel. ....	<b>96</b>
<i>Figure 79</i> : Mesures en réflexion d'une couche de HfO <sub>2</sub> sur silice avec ajustement des courbes expérimentales pour déterminer l'indice (voir encadré) et l'épaisseur. ....	<b>97</b>
<i>Figure 80</i> : Réponse spectrale d'un miroir double. ....	<b>98</b>
<i>Figure 81</i> : Cartographies en haute résolution 2D (a) et 3D (b) d'un miroir diélectrique OCLI exprimées en complément de la réflexion (1-R) en %. ....	<b>99</b>
<i>Figure 82</i> : Identification des défauts locaux sur un miroir diélectrique. ....	<b>100</b>
<i>Figure 83</i> : Spectre en réflexion d'une couche silcol de 233 nm. ....	<b>102</b>
<i>Figure 84</i> : Cartographie 30X30 mm <sup>2</sup> d'une couche de silcol déposée par spin-coating à 450 nm. ....	<b>103</b>
<i>Figure 85</i> : Cartographie 30X30 mm <sup>2</sup> d'une couche de silcol déposée par spin-coating à 490 nm. ....	<b>103</b>
<i>Figure 86</i> : Cartographie 30X30 mm <sup>2</sup> d'une couche de silcol déposée par spin-coating à 633 nm. ....	<b>103</b>
<i>Figure 87</i> : Cartographie 2D en variation d'épaisseur 30X30 mm <sup>2</sup> d'une couche de silcol déposée par spin-coating à 450 nm. ....	<b>104</b>
<i>Figure 88</i> : Cartographie 3D en variation d'épaisseur 30X30 mm <sup>2</sup> d'une couche de silcol déposée par spin-coating à 450 nm. ....	<b>104</b>
<i>Figure 89</i> : (a) Réflexions spectrales d'un miroir métallique concave protégé par une couche de MgF <sub>2</sub> mesuré en 3 sites. (b) Comparaison de notre mesure avec un spectroradiomètre commercial. ....	<b>106</b>
<i>Figure 90</i> : Antireflet commercial AR14 sur une lentille biconvexe de focale f' = 150 mm. Erreur ! Signet non défini.	<b>07</b>
<i>Figure 91</i> : Courbe spectrale provenant du fournisseur du traitement antireflet déposé sur le condenseur. ....	<b>108</b>
<i>Figure 92</i> : Réflexions spectrales de la face plane mesurée en faisceau non polarisé pour une	

incidence normale par le MPM800 de ZEISS et le réflectomètre du CEA avec l'ajustement théorique.....	110
<i>Figure 93</i> : Réflexions spectrales de la face asphérique mesurée en faisceau non polarisé pour une incidence normale par le MPM800 de ZEISS et le réflectomètre du CEA avec l'ajustement théorique.....	111
<i>Figure 94</i> : Angle d'incidence en fonction de la position du faisceau incident sur la face asphérique.....	111
<i>Figure 95</i> : Réflexions en fonction de l'angle d'incidence à 750, 510 et 450 nm pour la surface plane qui a un traitement centré à $\lambda_c = 510$ nm. ....	112
<i>Figure 96</i> : Réflexions en fonction de l'angle d'incidence à 750, 510 et 450 nm pour la surface courbe qui a un traitement centré à $\lambda_c = 550$ nm. ....	112
<i>Figure 97</i> : Variations de réflexion en fonction de l'angle d'incidence à 750, 510 et 450 nm pour la surface plane qui a un traitement centré à $\lambda_c = 510$ nm. ....	113
<i>Figure 98</i> : Variations de réflexion en fonction de l'angle d'incidence à 750, 510 et 450 nm pour la surface qui a un traitement centré à $\lambda_c = 550$ nm. ....	113
<i>Figure 99</i> : Cartographie de réflexion pratiquée sur l'arête de la cornière. ....	114
<i>Figure 100</i> : Réponses spatiales de la cornière pour 3 longueurs d'onde.....	115
<i>Figure 101</i> : Réponses spectrales de la cornière lorsque l'on se rapproche progressivement de la pliure (flèche rouge dirigée vers la gauche de la Photo 10). ....	115
<i>Figure 102</i> : Réponse spectrale de ce miroir. ....	117
<i>Figure 103</i> : Cartographie d'incidence en fonction de la position (x,y) du spot lumineux. ...	118
<i>Figure 104</i> : Cartographies de réflexion 2D et 3D à 633 nm pour la bille de diamètre 44,44mm.....	119
<i>Figure 105</i> : Mesures pratiquées sur la bille de diamètre 44,44 mm. ....	119
<i>Figure 106</i> : Résultats des mesures sur les 8 billes. ....	120
<i>Figure 107</i> : Lumière diffusée pour 4 valeurs de rugosité (5, 7, 10 et 12 nm).....	122
<i>Figure 108</i> : Les traitements antireflets large bande typiques des lentilles fournies par THORLABS [70] A: 350-700 nm, B: 650-1050 nm, and C: 1050-1620 nm.....	123
<i>Figure 109</i> : Réponses spectrales de la lentille C440TME-B mesurée par notre réflectomètre. ....	124
<i>Figure 110</i> : AR THORLABS 600-1050 nm [70].....	124
<i>Figure 111</i> : Spectre 1 (les triangles gris correspondent aux données issues du fournisseur) et l'ajustement correspond à la réponse théorique trouvée par inverse ingénierie. Le design la	

correspondant à l'ajustement est visualisé dans l'encart.....	<b>125</b>
<i>Figure 112</i> : Spectre 2 (les triangles gris correspondent aux données issues du fournisseur) et l'ajustement correspond à la réponse théorique trouvée par inverse ingénierie. Le design 2a correspondant à l'ajustement est visualisé dans l'encart.....	<b>126</b>
<i>Figure 113</i> : Réponse spectrale de la lentille C440TME-B mesurée par notre réflectomètre (les triangles gris) avec l'ajustement (Calcul 1) qui correspond à la nouvelle réponse théorique (design 1b) trouvée par inverse ingénierie en partant du design 1a. Le design 1b correspondant à l'ajustement est visualisé dans l'encart.....	<b>127</b>
<i>Figure 114</i> : Réponse spectrale de la lentille C440TME-B mesurée par notre réflectomètre (les triangles gris) avec l'ajustement (Calcul 2) qui correspond à la nouvelle réponse théorique (design 2b) trouvée par inverse ingénierie en partant du design 2a. Le design 2b correspondant à l'ajustement est visualisé dans l'encart.....	<b>127</b>
<i>Figure 115</i> : Spectres en réflexion d'une couche métallique sur polymère avant traitement thermique et après traitement thermique.....	<b>131</b>
<i>Figure 116</i> : Cartographies en réflexion à 633 nm et à 700 nm de dépôts métalliques traités thermiquement ou non sur des substrats souples.....	<b>133</b>
<i>Figure 117</i> : Schéma de principe du crayon optique.....	<b>135</b>
<i>Figure 118</i> : Cartographies 3D d'échantillons traités thermiquement avec un dépôt métallique réalisé par PVD.....	<b>136</b>
<i>Figure 119</i> : Simulation en mode photo d'une cartographie de 20X20 mm <sup>2</sup> en rugosité d'un film magnétique traité n°3.....	<b>137</b>
<i>Figure 120</i> : Cartographie de 20X20 mm en réflectométrie du même film magnétique ici exprimée en 100 – R.....	<b>137</b>
<i>Figure 121</i> : Cartographie en réflexion à 633 nm de la semeuse mesurée au réflectomètre.	<b>138</b>
<i>Figure 122</i> : Cartographie d'épaisseur de la semeuse réalisée au réflectomètre.....	<b>139</b>
<i>Figure 123</i> : Semeuse mesurée avec l'Altisurf 500.....	<b>139</b>
<i>Figure 124</i> : Panneau de contrôle du logiciel MetroPro.....	<b>142</b>
<i>Figure 125</i> : Panneau de contrôle du logiciel Anaphase utilisé par le CEA/CESTA.....	<b>142</b>
<i>Figure 126</i> : Déphasages en fonction de la longueur d'onde pour des miroirs S(HB) <sup>11</sup> H centrés à 1052 nm et 1022 nm.....	<b>144</b>
<i>Figure 127</i> : Variations de "l'épaisseur mécanique équivalente" liées à des non-uniformités caractérisées par des variations de centrage du miroir, si nous mesurons un empilement à 632 nm ou à 1052 nm.....	<b>144</b>



<i>Figure 128</i> : Réflexions et Phases de 3 empilements différents centrés à $\lambda_c (=1/\sigma_c)$ 900, 990 et 1000 nm en fonction du nombre d'onde réduit $\sigma/\sigma_c$ .....	<b>146</b>
<i>Figure 129</i> : Détermination du centrage local d'un miroir (initialement centré à 1000 nm) à partir d'une mesure faite à $\sigma_m$ donnant un niveau de réflexion $R(\sigma_m)$ . ....	<b>147</b>
<i>Figure 130</i> : Détermination de la phase locale $\Phi$ à $\sigma_i$ d'un miroir (initialement centré à 10 000 $\text{cm}^{-1}$ ) et présentant une hétérogénéité induisant un centrage local à 10101 $\text{cm}^{-1}$ .....	<b>147</b>
<i>Figure 131</i> : Réflexions spectrales du miroir nominal et du miroir théorique. ....	<b>150</b>
<i>Figure 132</i> : Phases spectrales en réflexion du miroir nominal et du miroir théorique. ....	<b>150</b>
<i>Figure 133</i> : Variations de R à 946 nm en fonction de $\lambda_c$ . ....	<b>151</b>
<i>Figure 134</i> : Variations de la phase $\Phi_R$ à 633 nm en fonction de $\lambda_c$ . ....	<b>152</b>
<i>Figure 135</i> : Variations de la phase $\Phi_R$ à 1060 nm en fonction de $\lambda_c$ . ....	<b>152</b>
<i>Figure 136</i> : Variations d'épaisseur mécanique. ....	<b>153</b>
<i>Figure 137</i> : Variations de la réflectivité à 946 nm. ....	<b>153</b>
<i>Figure 138</i> : Variations de la phase à 1060 exprimée "en épaisseur mécanique (nm)". ....	<b>153</b>
<i>Figure 139</i> : Variations de la phase à 633 exprimée "en épaisseur mécanique (nm)". ....	<b>153</b>
<i>Figure 140</i> : Ecart des phases entre une mesure à 1 060 et à 633 nm exprimés "en épaisseur mécanique (nm)". ....	<b>154</b>
<i>Figure 141</i> : Variations du nombre d'onde $\sigma_m$ issues de la cartographie de réflexion (Figure 137).....	<b>155</b>
<i>Figure 142</i> : Evaluation du centrage du miroir en chacun de ses points à partir d'une cartographie de réflectivité.....	<b>155</b>
<i>Figure 143</i> : Variations de la phase à 1060 exprimée "en épaisseur mécanique (nm)". ....	<b>155</b>
<i>Figure 144</i> : Différence de la phase du miroir simulé initial et de la phase reconstruite à partir de la méthode exprimée en épaisseur mécanique.....	<b>155</b>
<i>Figure 145</i> : Réponses spectrales d'un miroir en 2 points distincts (rotation de 90° du miroir) avec un spectromètre commercial. ....	<b>156</b>
<i>Figure 146</i> : Mesures spectrales d'un point local du miroir avec notre réflectomètre. ....	<b>157</b>
<i>Figure 147</i> : Cartographie de réflectivité à 910 nm. ....	<b>157</b>
<i>Figure 148</i> : Cartographie de réflectivité à 920 nm. ....	<b>157</b>
<i>Figure 149</i> : Cartographie de réflectivité à 930 nm. ....	<b>158</b>
<i>Figure 150</i> : Cartographie de réflectivité à 910 nm du miroir. ....	<b>158</b>
<i>Figure 151</i> : Cartographie "d'épaisseur mécanique" à 1 060 nm .....	<b>158</b>

## **E – Mesure du Vieillissement des Réflecteurs du LMJ.....161**

<i>Figure 152</i> : Schéma du dispositif MFG de SPACE MATERIALS LABORATORY. ....	<b>164</b>
<i>Figure 153</i> : Illustration du rôle de la couche de protection de l'argente face à l'ozone.....	<b>166</b>
<i>Figure 154</i> : Schéma en coupe du Banc 2 MJ.....	<b>167</b>
<i>Figure 155</i> : Exemples de l'évolution des réponses spectrales de réflecteurs sous lampes flashes en fonction du nombre de tirs. ....	<b>169</b>
<i>Figure 156</i> : Cartographie de la pollution en SO <sub>2</sub> en tonne/km <sup>2</sup> /an en 2014 pour la région (soit 232 km <sup>2</sup> ) où est implanté le CEA/CESTA. ....	<b>171</b>
<i>Figure 157</i> : Variation de la pollution en SO <sub>2</sub> en fonction des régions avoisinantes. ....	<b>172</b>
<i>Figure 158</i> : Nombre de monocouches d'eau équivalente adsorbées en surface en fonction de HR (1 meq a une épaisseur de 0,17 nm).....	<b>173</b>
<i>Figure 159</i> : Diagramme de Pourbaix de Ag/H <sub>2</sub> O. ....	<b>174</b>
<i>Figure 160</i> : Diagramme de Pourbaix de l'argent à 298 K dans une solution molaire d'ions chlorure [116]. La concentration des espèces contenant Ag, AgCl <sub>2</sub> <sup>-</sup> et Ag(OH) <sub>2</sub> <sup>-</sup> , est indiquée à 10 <sup>-6</sup> , 10 <sup>-4</sup> et 10 <sup>-2</sup> M (F*A*C*T = Facility for the Analysis of Chemical Thermodynamics [117]). ....	<b>175</b>
<i>Figure 161</i> : Diagramme E/pH pour OH <sup>-</sup> et S adsorbés sur Ag à 298 K. ....	<b>176</b>
<i>Figure 162</i> : Loi d'Arrhenius et facteur d'accélération F. ....	<b>177</b>
<i>Figure 163</i> : Humidité relative en fonction de la température. ....	<b>178</b>
<i>Figure 164</i> : Point de rosée en fonction de la température et de HR. ....	<b>179</b>
<i>Figure 165</i> : Rôle de l'épaisseur de silice dans la réponse spectrale de l'argente. ....	<b>182</b>
<i>Figure 166</i> : Influence de l'épaisseur de la couche de NiCr. ....	<b>182</b>
<i>Figure 167</i> : Influence du choix de la longueur d'onde de mesure pour le vieillissement. ...	<b>183</b>
<i>Figure 168</i> : Evolution de la réflectivité des échantillons protégés SiO <sub>2</sub> (LMJ 326-3 et 327-3) et SiO <sub>x</sub> (LMJ 320-6 et 319-6) vieillis à 21 °C (Moyennes spectrales).....	<b>185</b>
<i>Figure 169</i> : Evolution de la réflectivité des échantillons protégés SiO <sub>2</sub> (LMJ 326-3 et 327-3) et SiO <sub>x</sub> (LMJ 320-6 et 319-6) vieillis à 21 °C (Moyennes spatiales).....	<b>185</b>
<i>Figure 170</i> : Caractérisation de l'échantillon LMJ 320-6 après un vieillissement à 21°C sous	

50 % de HR. ....	<b>186</b>
<i>Figure 171</i> : Evolution de la réflectivité des échantillons protégés SiO <sub>2</sub> (LMJ 329-1 et 326-1) et SiO <sub>x</sub> (LMJ 320-5 et 319-4) vieilliss à 60 °C (Moyennes spectrales).....	<b>188</b>
<i>Figure 172</i> : Evolution de la réflectivité des échantillons protégés SiO <sub>2</sub> (LMJ 329-1 et 326-1) et SiO <sub>x</sub> (LMJ 320-5 et 319-4) vieilliss à 60 °C (Moyennes spatiales).....	<b>188</b>
<i>Figure 173</i> : Caractérisation de l'échantillon LMJ 326-1 après un vieillissement à 60°C sous 50 % de HR. ....	<b>189</b>
<i>Figure 174</i> : Evolution de la réflectivité des échantillons protégés SiO <sub>2</sub> (LMJ 326-6 et 327-6) et SiO <sub>x</sub> (LMJ 321-3 et 320-4) vieilliss à 70 °C (Moyennes spectrales).....	<b>190</b>
<i>Figure 175</i> : Evolution de la réflectivité des échantillons protégés SiO <sub>2</sub> (LMJ 326-6 et 327-6) et SiO <sub>x</sub> (LMJ 321-3 et 320-4) vieilliss à 70 °C (Moyennes spatiales).....	<b>191</b>
<i>Figure 176</i> : Caractérisation de l'échantillon LMJ 326-6 après un vieillissement à 70°C sous 50 % de HR de 269 jours. ....	<b>192</b>
<i>Figure 177</i> : Evolution de la réflectivité des échantillons protégés SiO <sub>2</sub> (LMJ 329-6 et 328-6) et SiO <sub>x</sub> (LMJ 321-6 et 324-2) vieilliss à 80 °C (Moyennes spectrales).....	<b>193</b>
<i>Figure 178</i> : Evolution de la réflectivité des échantillons protégés SiO <sub>2</sub> (LMJ 329-6 et 328-6) et SiO <sub>x</sub> (LMJ 321-6 et 324-2) vieilliss à 80 °C (Moyennes spatiales).....	<b>193</b>
<i>Figure 179</i> : Vue des réflecteurs LMJ 321-3 et LMJ 320-4 en éclairage rasant après 210 jours de vieillissement à 70 °C ( $R_{\text{spatial}}(700 \text{ nm}) = 77.7 \% \text{ et } 72.6 \%$ ). ....	<b>194</b>
<i>Figure 180</i> : Loi d'Arrhenius pour échantillons protégés SiO <sub>2</sub> et SiO <sub>x</sub> (Moyennes spatiales). ....	<b>195</b>
<i>Figure 181</i> : Cartographie en réflexion à 700 nm d'une argenture protégée montrant des rayures, des piqûres et des hétérogénéités d'épaisseur. ....	<b>198</b>
<i>Figure 182</i> : Vue d'un listel (bord de traitement) d'une argenture vue avec un microscope à contraste interférentiel (X20). ....	<b>199</b>
<i>Figure 183</i> : Oxydation autour d'une piqûre vue avec un microscope à contraste interférentiel (X20). ....	<b>199</b>
<i>Figure 184</i> : Oxydation autour d'une rayure vue avec un microscope à contraste interférentiel (X20). ....	<b>200</b>
<i>Figure 185</i> : Début d'oxydation vue avec un microscope en champ clair (X20). ....	<b>200</b>

**F – Conclusion.....202**

**G – Références.....206**

**Annexe : Diagramme de Pourbaix de l'Argent en Solution Aqueuse.....216**

*Figure 186* : Principe de la règle du gamma parcouru dans le sens direct. .... 218

*Figure 187* : Domaine d'existence des espèces en fonction des zones E/pH. .... 220

*Figure 188* : Tracés des droites définies par les différentes équations données dans le Tableau 21 pour des concentrations en  $[Ag^+]$  et  $[AgO^-]$  égales à  $10^{-4}$  M. .... 222

*Figure 189* : Zone de la dismutation de  $Ag^{++}$ . .... 223

*Figure 190* : Règle du  $\gamma$  avant et après  $O_1$  donnant les espèces en présence dans les différents domaines de la Figure 189. .... 224

*Figure 191* : Influence du couple  $AgO^+/Ag^+$ . .... 225

*Figure 192* : Zoom sur la zone centrale de la Figure 188 avec la dismutation de AgO et le rôle des concentrations en  $Ag^+$  et  $AgO^-$ . .... 225

*Figure 193* : Disparition de  $Ag_2O_3$  après le point  $O_3$  de la Figure 192 par médiamutation avec  $Ag^+$ . .... 226

*Figure 194* : Etats des E/pH dans une zone située après la Figure 192 en fonction de 2 concentrations en  $AgO^-$ . .... 227

*Figure 195* : Médiamutation pour obtenir AgO avant  $O_8$  et dismutation de AgO après le point  $O_8$  de la Figure 194.a. .... 228

*Figure 196* : Médiamutation pour obtenir AgO avant le point  $O_8$  de la Figure 194.b. .... 228

<i>Figure 197</i> : Diagramme E/pH pour le système Ag/H <sub>2</sub> O avec [Ag <sup>+</sup> ] = 10 <sup>-6</sup> M et [AgO <sup>-</sup> ] = 10 <sup>-6</sup> M. ....	<b>229</b>
<i>Figure 198</i> : Diagramme E/pH pour le système Ag/H <sub>2</sub> O avec [Ag <sup>+</sup> ] = 10 <sup>-4</sup> M et [AgO <sup>-</sup> ] = 10 <sup>-4</sup> M. ....	<b>229</b>
<i>Figure 199</i> : Diagramme E/pH pour le système Ag/H <sub>2</sub> O avec [Ag <sup>+</sup> ] = 10 <sup>-2</sup> M et [AgO <sup>-</sup> ] = 10 <sup>-2</sup> M. ....	<b>230</b>
<i>Figure 200</i> : Diagramme E/pH pour le système Ag/H <sub>2</sub> O avec [Ag <sup>+</sup> ] = 1 M et [AgO <sup>-</sup> ] = 1 M. ....	<b>230</b>

## Table des Photos

### **A – Introduction.....26**

### **B – Le Laser Mégajoule.....28**

### **C – Un Réflectomètre Pour Mesurer Précisément des Pièces en Forme.....47**

*Photo 1* : Photographies d'échantillons de réflecteurs pour la Ligne d'Intégration Laser (LIL) et d'échantillons issus d'un prototypage validant la solution PVD. .... 51

*Photo 2* : Banc expérimental. .... 57

*Photo 3* : Lampe HL-2000 d'OCEAN OPRICS. .... 59

*Photo 4* : Triax 190 de JOBIN YVON. .... 65

*Photo 5* : Microscopie en champ clair, en champ noir et en contraste interférentiel avec un objectif X5 de l'échantillon 19. .... 88

### **D – Diverses Applications du Réflectomètre.....90**

*Photo 6* : Poste de travail d'un spin-coating dans un environnement propre. .... 101

*Photo 7* : Photo du condenseur 01LAG125. .... 107

*Photo 8* : Photo du ZEISS MPM800. .... 108

*Photo 9* : Cornière ..... 113

*Photo 10* : Cornière et flèches indiquant les lignes le long desquelles les mesures et les photos au microscope ont été prises..... 115

*Photo 11* : Images prises avec un microscope Normaski. .... 115

<i>Photo 12</i> : Photo d'un mini-miroir.....	117
<i>Photo 13</i> : Photographie des 8 billes avec une pièce de 1 €.....	118
<i>Photo 14</i> : Exemple de l'état de surface d'une bille avec un microscope muni d'un contraste interférentiel. ....	121
<i>Photo 15</i> : Photo de la lentille mesurée dans son support.....	123
<i>Photo 16</i> : Aspect d'un film magnétique sur support souple après traitement thermique. ....	129
<i>Photo 17</i> : Observations prises au microscope optique de 2 sites quelconques sur un dépôt métallique réalisé sur un film polymère.....	129
<i>Photo 18</i> : Observations prises au microscope optique de 3 sites quelconques sur un dépôt métallique effectué sur un film polymère et ayant subi un traitement thermique.....	130
<i>Photo 19</i> : Rugosimètre Altisurf 500.....	134
<i>Photo 20</i> : Installation de dip-coating dit également trempage retraits avec une cuve de solvant de 400 litres. ....	140
<i>Photo 21</i> : Installation d'enduction laminaire dit MELI (Machine d'Enduction Laminaire Industrielle). ....	140
<i>Photo 22</i> : Photo d'un miroir M1 [13].....	141

## **E – Mesure du Vieillissement des Réflecteurs du LMJ. ....161**

<i>Photo 23</i> : Image du réflecteur latéral argenté par galvanoplastie, ici, lors d'un dépôt de protection sol-gel.....	162
<i>Photo 24</i> : Réflecteur LMJ comprenant une partie non protégée et une partie protégée avant et après une exposition à U.V. et à l'ozone de 45 mn. La couche d'argent non protégée est fortement corrodée. ....	165
<i>Photo 25</i> : Banc 2 MJ du CEA/CESTA. ....	166
<i>Photo 26</i> : Banc de l'ITHPP placé sous un plafond soufflant (ISO 6). ....	167
<i>Photo 27</i> : Batterie d'échantillons dont des réflecteurs qui vont subir des tests flashes sur le banc ITHPP (éclairage de 1 kW/cm <sup>2</sup> ). ....	167
<i>Photo 28</i> : Mise en évidence d'un dépôt de calcaire sur les échantillons par MEB.....	180

<i>Photo 29</i> : Vues de face des 4 échantillons après un vieillissement à 21 °C sous 50 % HR de 269 et 342 jours. ....	<b>187</b>
<i>Photo 30</i> : Vues de face des 4 échantillons après un vieillissement à 60 °C sous 50 % HR après 342 jours. ....	<b>190</b>
<i>Photo 31</i> : Vues de face des 4 échantillons après un vieillissement à 70 °C sous 50 % HR après 210 et 342 jours.....	<b>192</b>
<i>Photo 32</i> : Vues de face des 4 échantillons après un vieillissement à 80 °C sous 50 % HR après 59 et 210 jours.....	<b>194</b>
<i>Photo 33</i> : Photo d'une argenture indiquant de nombreuses rayures et piqûres liées principalement à l'usinage du substrat en inox.....	<b>198</b>

**F – Conclusion.....202**

**G – Références.....206**

**Annexe : Diagramme de Pourbaix de l'Argent en Solution Aqueuse.....216**



## Table des Tableaux

### **A – Introduction.....26**

### **B – Le Laser Mégajoule.....28**

*Tableau 1* : Indices du KDP pour les harmoniques du LMJ [20]. ..... 41

*Tableau 2* : Indices du DKDP selon plusieurs taux de deutération [22]..... 42

*Tableau 3* : Angles de coupe des cristaux en fonction de leur nature et de leur fonction, les informations concernant le LMJ sont en italiques. .... 43

### **C – Un Réflectomètre Pour Mesurer Précisément des Pièces en Forme.....47**

*Tableau 4* : Composants MELLES GRIOT utilisés sur le réflectomètre. .... 61

*Tableau 5* : Miroirs étalons et leur domaine spectral associé. .... 74

*Tableau 6* : Budget d'incertitude en %..... 78

*Tableau 7* : Coefficients de réflexion donnés par E.D. Palik [50] et mesurés avec notre appareil, un ellipsomètre et deux spectroradiomètres commerciaux pour 6 longueurs d'onde entre 450 et 900nm. .... 82

### **D – Diverses Applications du Réflectomètre.....90**

*Tableau 8* : Réflectance moyenne en fonction du diamètre de la bille..... 120

*Tableau 9* : Résultats issus des 4 cartographies en réflexion faites sur l'échantillon non traité et les échantillons n°3, 4 et 5..... 133

*Tableau10* : Description de l'empilement théorique et de l'empilement nominal. .... 149

*Tableau 11* : Limite de la plage spectrale de mesure..... 151

### **E – Mesure du Vieillissement des Réflecteurs du LMJ. ....161**

<i>Tableau 12</i> : Conditions des tests définies par BATTELLE LABS et TELCORDIA [100]. .	<b>163</b>
<i>Tableau 13</i> : Spécifications de l'environnement LMJ. ....	<b>170</b>
<i>Tableau 14</i> : Ordre de solubilité et pKs de quelques polluants [109]. ....	<b>173</b>
<i>Tableau 15</i> : Répartition des échantillons en fonction du couple (T, HR) dans les enceintes climatiques. ....	<b>179</b>
<i>Tableau 16</i> : Liste des échantillons et condition de vieillissements. ....	<b>181</b>
<i>Tableau 17</i> : Influence du nombre de points de mesure pour les cartographies de vieillissement. ....	<b>184</b>
<i>Tableau 18</i> : Energies d'activation $E_a$ en kJ. Mole <sup>-1</sup> et pré-facteur A des couches de protection SiO <sub>2</sub> et SiO <sub>x</sub> et durée de vie à 21 °C. ....	<b>196</b>
<i>Tableau 19</i> : Lien entre hétérogénéité spatiale $\sigma$ et la perte en réflexion après 133 jours de vieillissement. ....	<b>197</b>
<b>F – Conclusion.....</b>	<b>202</b>
<b>G – Références.....</b>	<b>206</b>
<b>Annexe : Diagramme de Pourbaix de l'Argent en Solution Aqueuse.....</b>	<b>216</b>

<i>Tableau 20</i> : Forme de l'argent, degré d'oxydation et énergie libre à 298 K. ....	<b>217</b>
<i>Tableau 21</i> : Équations mises en jeu dans diagramme E/pH de l'argent. ....	<b>221</b>

# **A - Introduction**

La Direction des Applications Militaires du CEA a lancé en 1995 le Programme Simulation qui comprend la construction du Laser MégaJoule (LMJ). Le rendement des chaînes lasers ont été améliorés grâce à l'optimisation du pompage des plaques lasers par les lampes flashes qui a été fait pour la Ligne d'Intégration Laser (LIL), la chaîne prototype du LMJ. Celle-ci repose sur l'ajout de réflecteurs dans les sections amplificatrices dont les formes et le traitement ont été optimisés. Le traitement initial des réflecteurs pour la LIL est le dépôt d'une couche d'argent faite par galvanoplastie. Pour le LMJ, le projet a décidé de passer les amplificateurs sous air, ce qui nécessite l'ajout d'une couche de protection contre la corrosion de l'argent et des études ont été lancées au CEA/ Le Ripault pour développer ces couches avec un gabarit qui prend en compte les incertitudes de mesures des échantillons.

L'objectif de cette thèse est donc de développer un moyen de contrôle non destructif, "**un réflectomètre**" qui permet de mesurer des réflecteurs du type de ceux utilisés pour la LIL avec la meilleure précision possible. En effet, réduire le plus possible l'incertitude de mesure permet d'augmenter la marge industrielle nécessaire aux inhomogénéités du traitement et aux dérives du procédé de dépôt. On limite ainsi le taux de rebuts et on réduit les coûts de production.

Ce manuscrit est divisé en 4 principales parties (B, C, D, E), les parties A, F, G correspondent respectivement à l'introduction, la conclusion et aux références.

- La première est consacrée à ma vision du LMJ qui est limitée à l'aspect optique à partir d'éléments personnellement étudiés et ceux issus de la littérature. Quelques différences peuvent exister avec la version réelle du LMJ.
- La deuxième partie décrit le réflectomètre et son étalonnage.
- La troisième partie donne un panel assez large d'applications du moyen de contrôle développé avec des exemples sur des pièces en formes, des microcomposants et des comparaisons avec d'autres systèmes de mesures et d'autres laboratoires.
- La quatrième partie portera sur l'utilisation du réflectomètre pour mesurer le vieillissement de ces réflecteurs afin de prévoir les maintenances éventuelles au cours de la vie de ce grand instrument de physique.

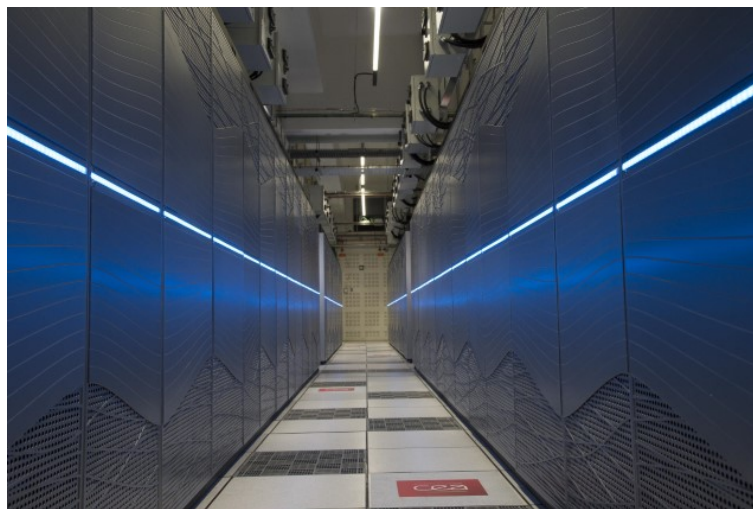
Enfin, nous aborderons une conclusion précédant une petite annexe sur un exemple d'un diagramme de Pourbaix pour indiquer la complexité des mécanismes d'oxydo-réduction.

# **B - Le Laser Mégajoule**

## **I. LE PROGRAMME SIMULATION DU CEA/ DAM**

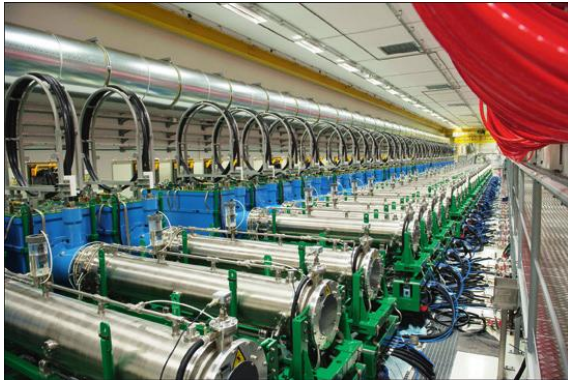
Suite à l'arrêt des essais nucléaires acté par la signature du **Traité d'Interdiction Complète des Essais Nucléaires (TICEN)** en 1996, la **Direction des Applications Militaires (DAM)** du Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives (**CEA**) doit garantir la fiabilité et la sécurité de ses armes sans nouvelles expérimentations en vraie grandeur. C'est pourquoi, le Programme Simulation a été mis en place en 1995. Ce programme est organisé en trois volets visant à fournir les outils nécessaires à la maîtrise des différents domaines de fonctionnement d'une arme nucléaire. Ces trois volets sont [1] :

- La physique de base qui est l'ensemble des études destinées à comprendre et à modéliser chaque phénomène physique élémentaire intervenant dans le fonctionnement des armes.
- La simulation numérique qui permet de prévoir le fonctionnement d'une arme nucléaire à partir de puissants logiciels de calcul et moyens de calcul (Téra 100-1000). Téra 1000-2 mis en service en fin 2017 est capable de réaliser  $25 \cdot 10^{15}$  opérations par seconde soit 25 pétaflops (**Figure 1**).



**Figure 1 : Supercalculateur Téra 1000-2.**

- La validation expérimentale : exploiter les résultats des essais nucléaires passés et ceux d'expériences réalisées avec de grands outils expérimentaux, tels qu'**AIRIX (Figure 2)** et le **Laser MégaJoule dit LMJ (Figure 3)**.

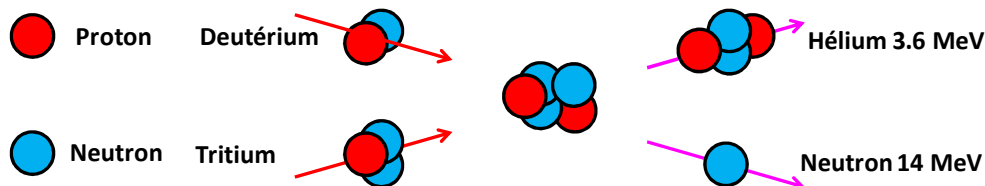


**Figure 2 : Générateur de radiographie X éclair (machine AIRIX) au sein de l'installation Epure.**



**Figure 3 : Vue générale du bâtiment LMJ.**

On se focalisera ici uniquement sur la présentation du LMJ qui permettra la validation expérimentale des modèles et des codes de calcul pour simuler les phénomènes physiques mis en jeu lors de la phase nucléaire de fonctionnement des armes. A l'automne 2019, le LMJ a permis de recréer les conditions de densité, de température et de pression nécessaires à la fusion d'atomes de deutérium et tritium contenus dans un microballon. Cette fusion a été caractérisée par la production de neutrons à 14 MeV (**Figure 4**).



**Figure 4 : Schéma de principe de la fusion [1].**

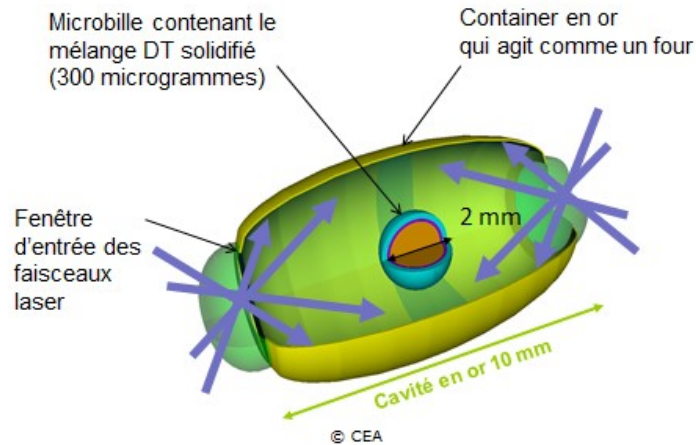
Dans le cas précis où l'énergie thermonucléaire émise par le microballon est supérieure à l'énergie investie du tir laser, le tir laser est un tir à gain.

Pour faire imploser le microballon deux solutions sont envisageables :

- l'attaque directe où les faisceaux lasers interagissent directement avec le microballon,
- l'attaque indirecte où les faisceaux lasers irradient les parois internes d'une cavité recouverte d'or contenant le microballon pour produire un rayonnement X

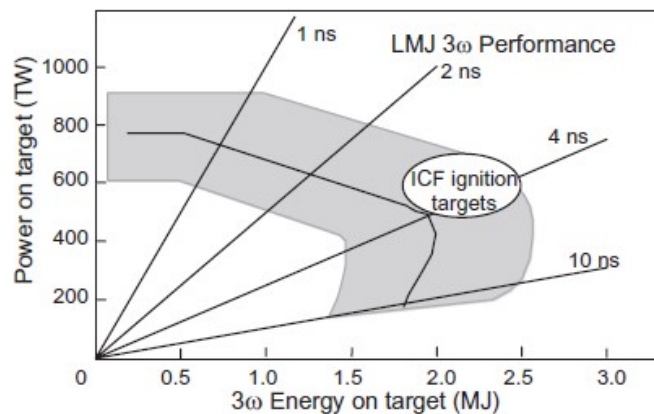
intense qui interagit avec le microballon. Le microballon implose par effet fusée en augmentant fortement sa température ( $\approx 100 \cdot 10^6$  K [2]) et sa pression ( $\approx 200$  GPa [3]) permettant d'obtenir les conditions de fusion de manière plus homogène (Cf. **Figure 5**).

Comme pour le NIF, c'est l'attaque indirecte [4, 5] qui a été choisie comme voie nominale par le CEA.



**Figure 5 : Schéma de principe de la fusion par confinement inertiel d'une microbille en attaque indirecte.**

Les conditions de l'ignition (énergie, durée d'impulsion) sont données [6] par la **Figure 6**.



**Figure 6 : Diagramme énergie/puissance sur le microballon pour avoir l'ignition en attaque indirecte.**



Le laser devra avoir une énergie supérieure à 1.3 MJ [7] pour reproduire ces conditions dans le cas d'une attaque indirecte pour une impulsion de 3 ns.

Le LMJ est une installation laser dont la construction a commencé en 2003. Le LMJ sera composé de 22 chaînes lasers (ou bundles) de 8 faisceaux chacune répartie en 2 quadruplets [8, 9]. Chacun des 176 faisceaux fournira après conversion 7,5 kJ dans l'ultraviolet, ce qui donnera les 1,3 MJ d'énergie nécessaire au total [10]. En comparaison le National Ignition Facility (NIF) comporte 24 chaînes et 192 faisceaux pour une énergie de 1,8 MJ [4]. La durée de l'impulsion laser du LMJ peut varier de 0,7 ns à 25 ns [11].

Pour valider les options prises pour le LMJ, le CEA a construit une ligne prototype reproduisant une chaîne laser nommée Ligne d'Intégration Laser (LIL). La LIL a été mise en service en 2002 au CEA/CESTA près du futur bâtiment LMJ (**Figure 7**). **Elle a été jusqu'à sa fermeture en février 2014 le plus puissant laser d'Europe en termes d'énergie délivrée. La LIL avec son quadruplet opérationnel [10] a permis de valider les choix technologiques du LMJ en testant à l'échelle 1 toutes les conceptions et technologies des sous-ensembles développés pour le sous-système laser préalablement au lancement et à la réalisation de l'installation LMJ complète. La LIL a également servi à préparer les expérimentations (cibles, systèmes de mesure...) et les équipes de personnels pour l'exploitation du LMJ. Six cent trente-six expériences sur cible ont été menées pour des applications de la défense et pour des expériences académiques [1].**

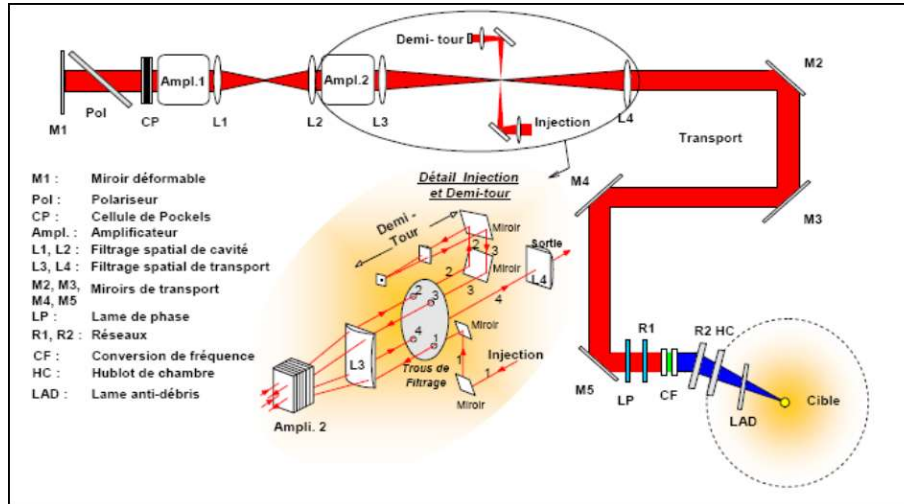


© CEA

**Figure 7 : Vue de l'entrée du bâtiment de la ligne d'intégration laser.**

## II. LE SCHEMA OPTIQUE DU LMJ

Chacune des 176 faisceaux lasers (22 chaînes) composant le LMJ est identique et suit le schéma donné par la **Figure 8**.



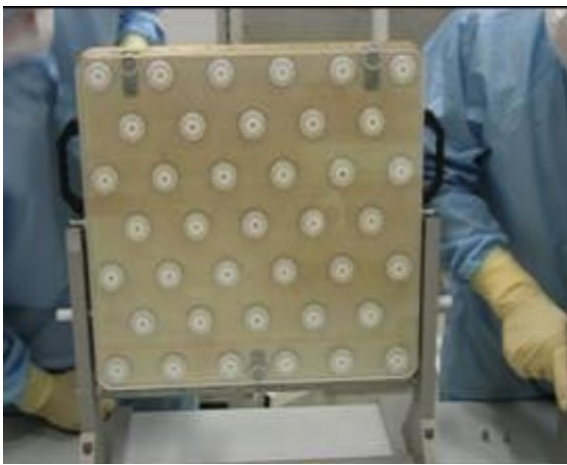
**Figure 8 :** Schéma d'une chaîne laser du LMJ.

Pour fournir ces 7,5 kJ par faisceaux dans l'UV [12], les faisceaux infrarouges  $1 \omega$  créés à partir d'un oscillateur (1 nJ) et d'une cavité régénérative (10 mJ) sont préamplifiés jusqu'à 500 mJ (**Figure 9**).

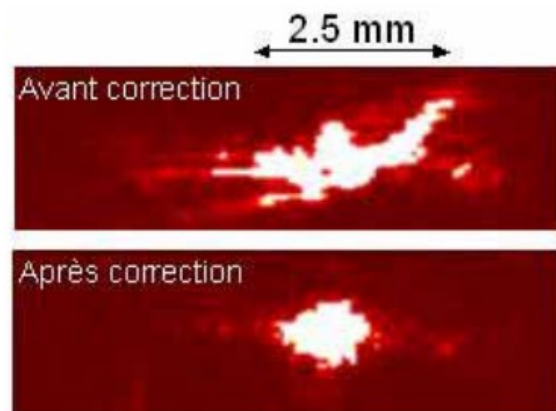


**Figure 9 :** Mise sur chaîne des 2 premiers MPA (Module Préamplificateur) du pilote du LMJ [11].

En sortie des préamplificateurs le faisceau est amplifié par un système multi-passages nommé L-Turn. Il est composé par les sections amplificatrices dans une cavité formée par le miroir M1 (**Figure 10**) et le miroir  $\frac{1}{2}$  tour, afin d'utiliser au mieux l'énergie stockée dans les verres lasers (jusqu'à 18 kJ à 1  $\omega$ ). Le miroir M1 est un miroir adaptatif constitué par une lame de BK7 de 9 mm d'épaisseur pour une dimension de 446x429 mm<sup>2</sup> recouvert d'un traitement PVD fait par l'université de Rochester (USA). Il possède 39 actionneurs. Il est dimensionné pour avoir une course de  $\pm 10 \mu\text{m}$  pour corriger ainsi les déformations de la surface d'onde dues aux effets thermiques liés aux pompages des lampes flashes et aux aberrations statiques liées aux défauts de fabrication et aux positionnements des composants (**Figure 11**) [13].



**Figure 10 : Miroir adaptatif de fond de cavité M1.**



**Figure 11 : Tache laser avant et après correction par le miroir M1.**

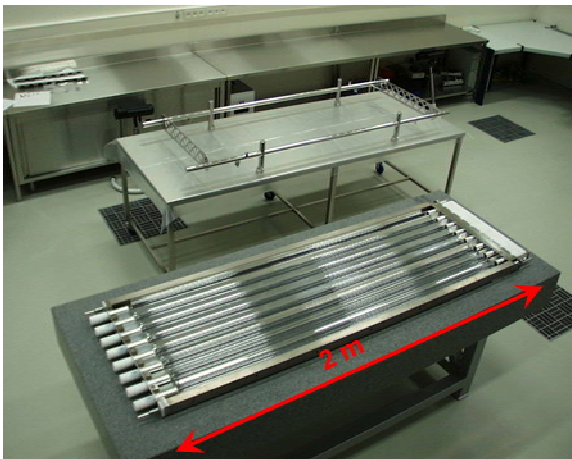
### **III. LA SECTION AMPLIFICATRICE**

La section amplificatrice (**Figure 12**) comporte deux amplificateurs comprenant 11 et 7 plaques amplificatrices en verre phosphate dopé à quelques pourcents en néodyme (Nd).



**Figure 12 : Section amplificatrice hors amplificateurs.**

L'excitation de chaque plaque laser est réalisée avec 85 kJ d'énergie délivrée par des lampes flashes au xénon (**Figure 13**) alimentées par le banc d'énergie (**Figure 14**). Ces plaques lasers en se désexcitant apportent l'énergie pour amplifier le faisceau laser.



**Figure 13 : Caisson lampes flashes du LMJ.**



**Figure 14 : Banc d'énergie des lampes flashes.**

Les plaques lasers ont été coulées en continu (**Figure 15**) par les sociétés **HOYA** (Hoya LHG8 n = 1,520) et **SCHOTT** (Schott LG770 n = 1,499). Leurs dimensions sont de 440x880x41 mm<sup>3</sup> car elles travaillent à incidence de Brewster (environ 56°). Leur gain G est donné par l'**Équation 1** :

$$G = \exp[g.l] = \exp[(0,05*4,9)] = 1,28 \quad (1)$$

où  $g$  est le gain petits signaux et  $l$  est l'épaisseur de verre laser réellement traversée par le faisceau ( $l = \frac{4,1 \text{ mm}}{\cos(\text{Arcsin}[\frac{\sin i}{n}]})$ ). Chaque plaque stocke 4 kJ et permet l'extraction de 1,5 kJ

[14]. Les verres lasers sont des composants fragiles, en particulier ils sont hygroscopiques. Ils sont placés dans une unité remplaçable en ligne par 4 (**Figure 16**) dans un environnement ISO 4\*. Ils sont donc séparés des lampes flashes en environnement ISO 8 par des lames pare-éclats. Outre, la séparation des deux environnements, ces lames pare-éclats protègent les verres lasers dans le cas l'explosion d'une lampe flash. Elles sont faites en B270 dans un verre de 6 mm traité antireflet par la société **SCHOTT**. Pour optimiser le rendement énergétique des flashes, des réflecteurs sont disposés pour renvoyer un maximum d'énergie sur les verres lasers.



**Figure 15 : Coulage des verres lasers.**



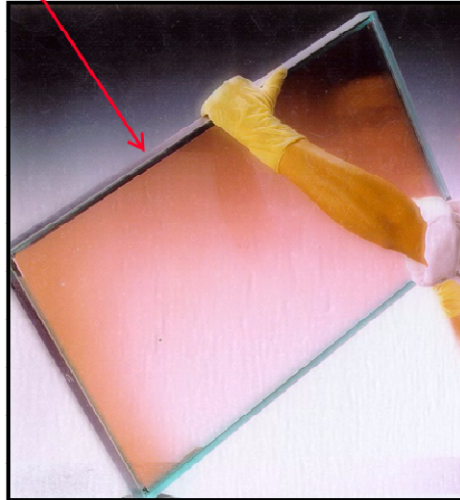
**Figure 16 : Montage d'une URL (Unité Remplaçable en Ligne) de 4 plaques de verre laser au néodyme qui seront pompées par une batterie de lampes flashes [11].**

---

\* ISO 4 définit une classe de propreté équivalente à la classe 10, ISO 8 est équivalent à la classe 100 000.

Pour prévenir d'un effet laser parasite généré par la réflexion des bords des verres lasers, on colle un matériau sur les bords (cladding) qui absorbent l'énergie qui arrive à cet endroit.

**Cladding**



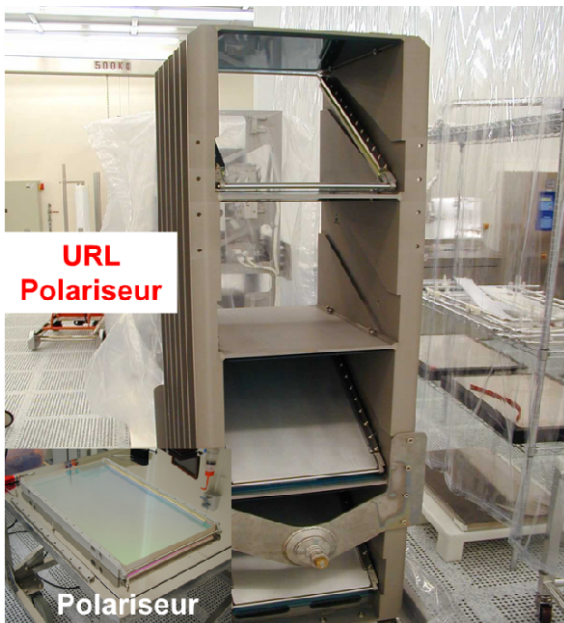
**Figure 17 : Cladding collé sur plaque amplificatrice.**

Ces deux amplificateurs sont reliés par un transport d'image de grandissement unitaire formé par deux lentilles (**Figure 18**) et d'un trou de filtrage spatial.



**Figure 18 : Traitement sol-gel d'une lentille du LMJ.**

Pour éliminer les retours des faisceaux parasites, cette cavité est munie d'un polariseur **Figure 20** et d'une cellule de Pockels en KDP (**Figure 20**) dite PEPC pour **Plasma Electrode Pockels Cell**. La PEPC induit un retard sur la phase qui est contrôlé par un champ électrique externe appliqué au cristal [15-16]. Ce retard fait tourner la polarisation des faisceaux parasites qui se retrouveront alors en polarisation s pour être réfléchi par le polariseur. On protège ainsi le miroir M1 d'éventuels retours de lumière pouvant le dégrader en formant avec le polariseur un système de porte optique. Donc le faisceau LMJ est normalement polarisé en p.

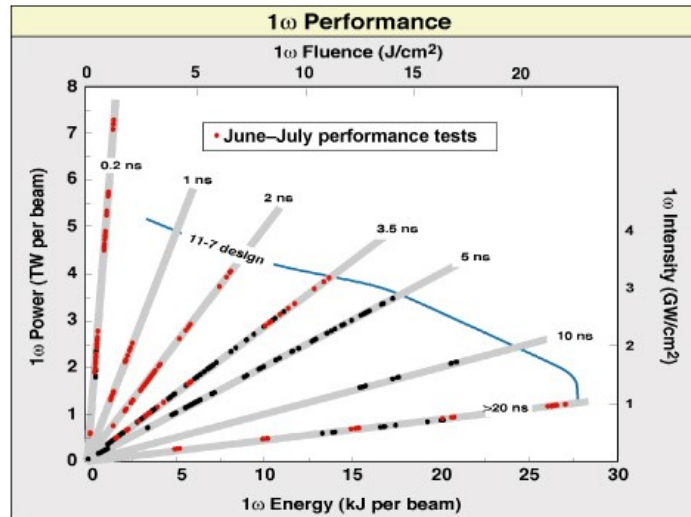


**Figure 19 : Polariseurs et son URL.**



**Figure 20 : PEPC cellule de Pockels.**

L'énergie en sortie de Section Amplificatrice (S.A.) dépend de la durée d'impulsion et du nombre de plaques de verre laser contenues dans les deux structures amplificatrices. La **Figure 21** donne un exemple d'énergie atteinte à  $1 \omega$  sur le NIF [4] pour une configuration 11 et 7 plaques.



**Figure 21 : Puissance et éclairement en fonction de l'énergie obtenue à 1 ω en fonction de différentes durées d'impulsion pour le NIF. La courbe indique également le niveau où l'énergie et la puissance sont limitées par le nombre de plaques de verre laser disponibles dans l'amplificateur principal (11 plaques) et l'amplificateur de puissance (7 plaques).**

En sortie amplificateur le faisceau est dirigé vers le système de conversion de fréquence par 5 à 7 miroirs de transport [11] et un premier réseau dit réseau 1 ω sert d'isolateur optique. Ces miroirs sont déposés sur un substrat de B270 et composés d'une alternance de couches bas indice en silice et de couches haut indice en oxyde d'hafnium afin de résister au flux laser et atteindre une spécification de 99 % en polarisation p [17-18].

#### **IV. LA CONVERSION DE FREQUENCE DANS LE LMJ**

La cavité laser est recouverte d'or qui est plus absorbant dans l'ultraviolet que dans l'infrarouge où celui-ci est réflecteur. Le faisceau subit une conversion de fréquence dans deux cristaux successifs convertisseurs de fréquence.

Dans ces cristaux, on a la conservation de l'énergie

$$\omega_i + \omega_j = \omega_k$$

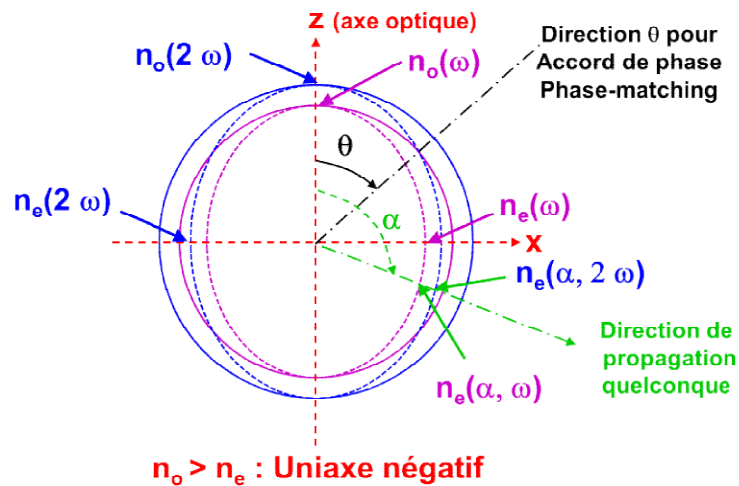
et la conservation de la quantité de mouvement  $p = \hbar \cdot k$  qui correspond à l'accord de phase (phase matching) et comme ici les faisceaux lasers sont colinéaires :

$$n_i \cdot \omega_i + n_j \cdot \omega_j = n_k \cdot \omega_k$$



Cette relation correspond dans notre cas à  $n_i(\omega) = n_k(2\omega)$  pour le doublement de fréquence (Second Harmony Frequency : SHG) et  $n_i(\omega) + 2.n_j(2\omega) = 3.n_k(3\omega)$  pour le triplement de fréquence (Third Harmony Frequency : THG).

Pour un matériau isotrope à dispersion d'indice normale, on a toujours  $n(3\omega) > n(2\omega) > n(\omega)$  et donc il n'est pas possible d'effectuer un doublement ou un triplement de fréquence. Pour pouvoir effectuer ces conversions, on doit utiliser un matériau anisotrope comme le KDP ( $H_2PO_4$ ) ou le DKDP ( $D_{2(1-x)}H_{2x}PO_4$ ). Ces cristaux optiques sont les seuls qu'on arrive en plus à faire croître dans des dimensions compatibles avec la taille du faisceau LMJ soit  $410 \times 410 \text{ mm}^2$  [19]. Le KDP est un cristal uniaxe négatif, son indice ordinaire  $n_o$  est supérieur à son indice extraordinaire  $n_e$  qui permet la conversion de fréquence. La direction de propagation correspond à la direction de l'accord de phase (Figure 22). Comme le faisceau laser se propage longitudinalement, on coupe le cristal selon cette direction.



**Figure 22 : Ellipsoïdes des indices d'un matériau uniaxe négatif donnant la direction de l'accord de phase  $\theta$  suivant l'axe z et donc l'angle de coupe du cristal.**

L'indice  $n_e(\alpha, \omega)$  est donné par l'Équation 2 :

$$\frac{1}{n_e(\alpha, \omega)^2} = \frac{\cos^2 \alpha}{n_o^2} + \frac{\sin^2 \alpha}{n_e^2} \quad (2)$$

Les indices du KDP pour les 3 harmoniques intéressant le LMJ sont donnés dans le **Tableau 1**.

**Tableau 1 : Indices du KDP pour les harmoniques du LMJ [20].**

	<b>1 <math>\omega</math> (1053 nm)</b>	<b>2 <math>\omega</math> (526,5 nm)</b>	<b>3 <math>\omega</math> (351 nm)</b>
<b><math>n_o</math></b>	1,49452	1,51319	1,53238
<b><math>n_e</math></b>	1,46039	1,47114	1,4869

Le **Tableau 1** montre qu'il est possible de doubler voire tripler le rayonnement incident ( $n_o(1 \omega) > n_e(3\omega)$ ). Mais le triplement de fréquence fait appel à un processus non-linéaire d'ordre 3 dont le rendement est très faible et il est préférable d'utiliser deux processus d'ordre 2 (quadratique) pour le triplement de fréquence, on double d'abord et on triple ensuite. Pour supprimer l'effet Raman transverse généré lors de la conversion, on remplace le deuxième KDP tripleur par un DKDP partiellement deutéré.

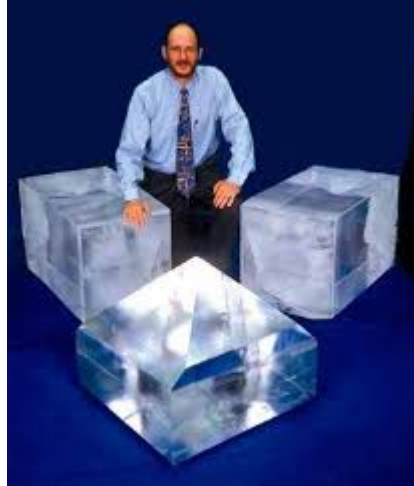
Donc le 1<sup>er</sup> KDP transforme le faisceau initial 1  $\omega$  en polarisation ordinaire (o) en un faisceau 2  $\omega$  en polarisation extraordinaire (e). Cette conversion est appelée conversion de type I.

$$\text{Type I : } 1 n_o(\omega) + 1 n_o(\omega) \Rightarrow 1 n_e(2 \omega)$$

L'épaisseur du KDP est choisie telle que le rendement du doublement de fréquence soit de 2/3, donc 1/3 du faisceau initial à 1  $\omega$  est présent en sortie du KDP afin de pouvoir faire une seconde conversion de fréquence avec le cristal de  $D_xK_{1-x}DP$  partiellement deutéré. Pour cette conversion on tourne de 90° le cristal de DKDP afin que le faisceau à 1  $\omega$  soit en polarisation extraordinaire et le faisceau 2  $\omega$  en polarisation ordinaire pour fournir en final un faisceau 3  $\omega$  en polarisation extraordinaire [20]. Cette conversion est de type II.

$$\text{Type II : } 1 n_o(\omega) + 1 n_e(2\omega) \Rightarrow 1 n_e(3\omega)$$

Ces plaques sont découpées dans des cristaux de grandes dimensions faites soit en pousse rapide pour le KDP soit en pousse lente pour le DKDP (**Figure 23**).



**Figure 23 : Images de cristaux KDP et DKDP pour le NIF [21].**

Pour le doubleur, l'angle de coupe est donné par l'Équation 3 :

$$\sin^2 \theta = \frac{\frac{1}{n_o(\omega)^2} - \frac{1}{n_o(2\omega)^2}}{\frac{1}{n_e(2\omega)^2} - \frac{1}{n_o(2\omega)^2}} \quad (3)$$

Pour le tripleur l'angle de coupe est donné en solvant graphiquement l'Équation 4 :

$$3. \sqrt{\frac{1}{\frac{\cos^2 \theta}{n_o(3\omega)^2} + \frac{\sin^2 \theta}{n_e(3\omega)^2}}} = 2. n_o(2\omega) + \sqrt{\frac{1}{\frac{\cos^2 \theta}{n_o(\omega)^2} + \frac{\sin^2 \theta}{n_e(\omega)^2}}} \quad (4)$$

Les indices du DKDP sont légèrement inférieurs à celui du KDP, ils diminuent quand le taux de deutération augmente [22-23] et sont donnés dans le **Tableau 2**.

**Tableau 2 : Indices du DKDP selon plusieurs taux de deutération [22].**

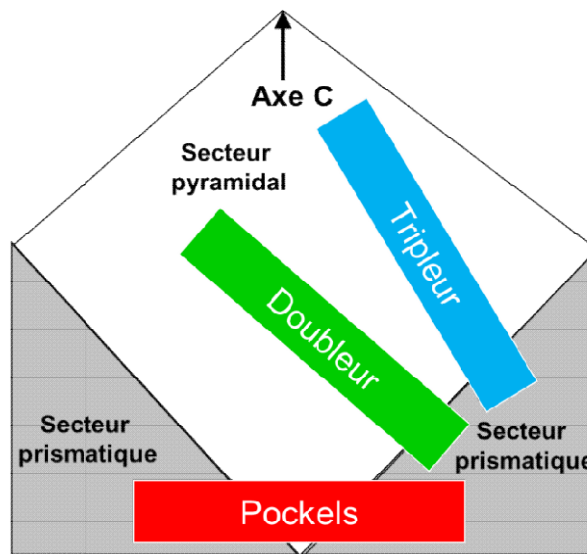
Taux	Indice	1 $\omega$ (1053 nm)	2 $\omega$ (526,5 nm)	3 $\omega$ (351 nm)
55 %	$n_o$	1,4947	1,5124	1,5315
	$n_e$	1,4604	1,4710	1,4868
70 %	$n_o$	1,4942	1,5102	1,5288
	$n_e$	1,4594	1,4697	1,4854
80 %	$n_o$	1,4944	1,5090	1,5275
	$n_e$	1,4594	1,4692	1,4850

Le **Tableau 3** donne les angles de coupe des cristaux selon leur nature et leur fonction pour le LMJ.

**Tableau 3 : Angles de coupe des cristaux en fonction de leur nature et de leur fonction, les informations concernant le LMJ sont en italiques.**

Cristaux	Fonction	Type	Angle de coupe en °
<i>KDP</i>	<i>SHG (1 <math>\omega \rightarrow 2\omega</math>)</i>	<i>I (o,o,e)</i>	<i>41,18</i>
KDP	THG (1 $\omega \rightarrow 3\omega$ )	I (o,o,o,e)	65,35
KDP	THG (1 $\omega$ , 2 $\omega \rightarrow 3\omega$ )	I (o,o,e)	47,73
KDP	THG (1 $\omega$ , 2 $\omega \rightarrow 3\omega$ )	II (e,o,e)	59,07
<i>D<sub>1,1</sub>H<sub>0,9</sub>KPO<sub>4</sub></i>	<i>THG (1 <math>\omega</math>, 2 <math>\omega \rightarrow 3\omega</math>)</i>	<i>II (e,o,e)</i>	<i>59,47</i>
<i>D<sub>1,4</sub>H<sub>0,6</sub>KPO<sub>4</sub></i>	<i>THG (1 <math>\omega</math>, 2 <math>\omega \rightarrow 3\omega</math>)</i>	<i>II (e,o,e)</i>	<i>59,67</i>
<i>D<sub>1,6</sub>H<sub>0,4</sub>KPO<sub>4</sub></i>	<i>THG (1 <math>\omega</math>, 2 <math>\omega \rightarrow 3\omega</math>)</i>	<i>II (e,o,e)</i>	<i>59,96</i>

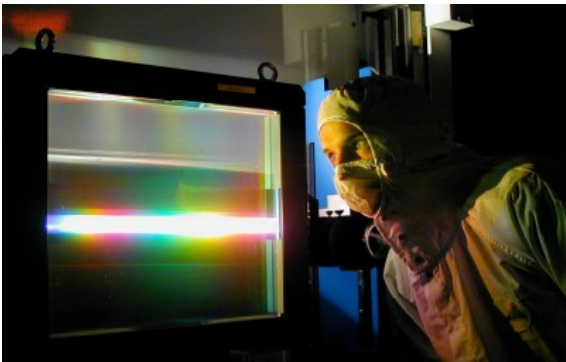
La **Figure 24** est un schéma pour les 3 éléments du LMJ nécessitant du DKP : la Pockels, le doubleur et le tripleur placé dans une "boule" de KDP fait en croissance rapide. Cette pousse est multisectorielle et comprend principalement des secteurs prismatiques et un secteur pyramidal. La difficulté de la croissance rapide est l'obtention de tripleur (angle 59°) donc de gros cristaux (environ 300 kg) avec une grande hauteur.



**Figure 24 : Schéma indiquant les 3 orientations des cristaux de KDP pour le LMJ.**

## V. LA FIN DE CHAÎNE DU LMJ

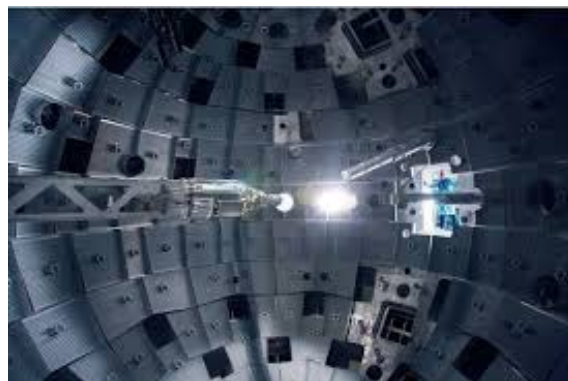
Le faisceau en sortie du DKDP est envoyé sur le réseau  $3\omega$  (**Figure 25**) qui le focalise sur le microballon cryogénique de 2 mm qui contient le mélange deutérium-tritium qui est au centre de la chambre d'expérience (**Figure 27**). Le réseau  $3\omega$  sert à rejeter les résidus  $1\omega$  et  $2\omega$  qui n'ont pas été totalement convertis en  $3\omega$  par le tripleur. Il travaille en transmission et il est réalisé en silice par gravure ionique. La chambre d'expérience est une sphère de 10 m de diamètre. Comme la chambre d'expérience est sous vide secondaire ( $< 10^{-6}$  bar), le faisceau laser doit traverser le hublot de chambre qui est un composant en silice S312 de la société HERAEUS de 4,3 cm d'épaisseur.



*Figure 25 : Réseau  $3\omega$  du LMJ.*



*Figure 26 : Cible du LMJ.*

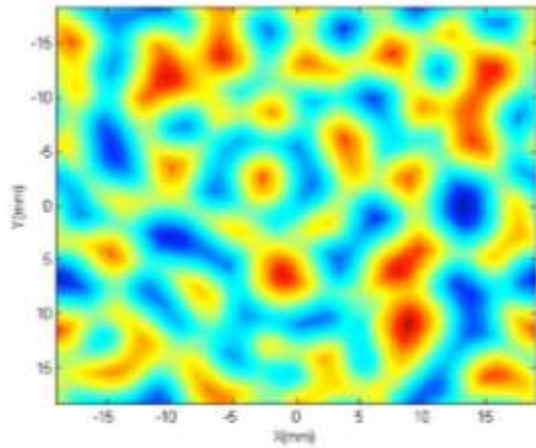


*Figure 27 : Chambre d'expérience du LMJ avec le porte cible.*

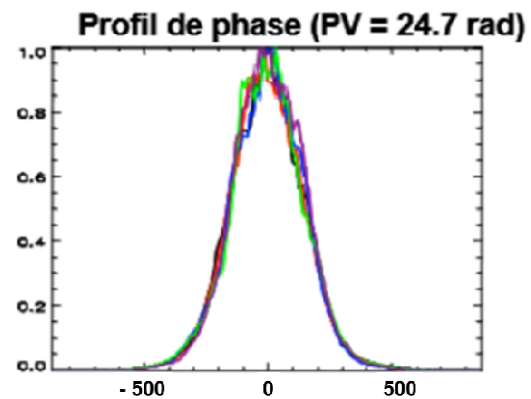
Pour protéger ce hublot de chambre des projections métalliques provenant de la vaporisation ou/et de la dislocation de la cible et du porte cible lors d'un tir laser, on introduit

des lames anti-débris en silice 7980 d'épaisseur 3 mm de la société **CORNING** entre les hublots de chambre et la cible.

Enfin, si l'on veut une tache focale avec un profil hypergaussien d'ordre 4 à 8, on interpose une lame de phase qui a un profil spatial adapté et qui permet d'obtenir le résultat espéré (éclairage au centre de  $10^{15}$  W/cm<sup>2</sup>).

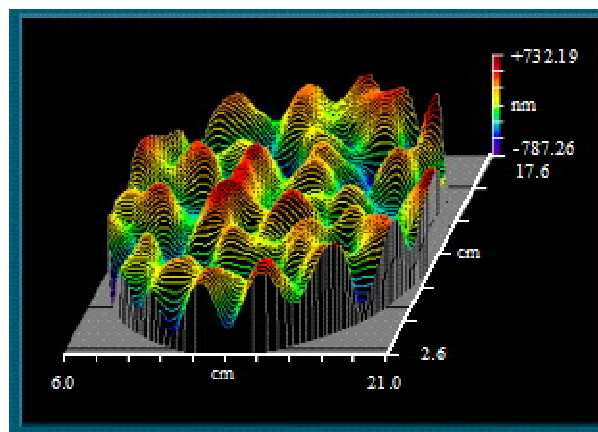


**Figure 28** : Profil spatial de la lame de phase calculé et réalisé.



**Figure 29** : Profil du faisceau (800  $\mu$ m avec  $10^{15}$  W/cm<sup>2</sup>).

Ces lames de phase peuvent être répliquées par technique sol-gel.



**Figure 30** : Profil spatial d'une lame de phase répliquée par sol-gel.

Donc sur le LMJ, on rencontre deux catégories de composants ceux qui travaillent en réflexion (miroirs, polariseurs, ...) et ceux qui travaillent en transmission (lentilles, cristaux,

hublots, lames, ...). Les réflecteurs appartenant au transport du faisceau laser sont réalisés en PVD (**Physical Vapor Deposition**) avec des empilements  $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ , ceux des sections amplificatrices (les plus nombreux et représentant la plus grande surface) sont constitués d'une simple argenture protégée. Les seconds sont traités par sol-gel soit en dip-coating avec de la silice pour les lentilles (99,8 % par face), soit en enduction laminaire avec du téflon pour les cristaux [24-25].

## **VI. CONCLUSION**

Nous avons décrit le fonctionnement du LMJ qui occupe une place importante dans le Programme Simulation du **CEA/ DAM**. Ensuite, nous avons présenté le cheminement optique d'une impulsion LMJ de l'oscillateur à la chambre d'expérience avec les différents éléments qu'elle rencontre qui vont lui donner les propriétés pour une meilleure interaction avec la cible laser. Le rendement énergétique du LMJ est principalement lié à la section amplificatrice et sa configuration en L-Turn. Pour optimiser le pompage des verres lasers par les lampes flashes, des argentures protégées sont disposées autour des flashes avec des formes non planes. Ces argentures possèdent un gabarit spectral qu'il faut pouvoir contrôler précisément et qui nécessite le dispositif de mesure que nous allons maintenant présenter dans cette thèse.

**Le LMJ a été inauguré par Le Premier Ministre, monsieur *Manuel Valls* le jeudi 23 Octobre 2014 (Figure 31)** et depuis tous les ans de nouvelles chaînes lasers sont mises en exploitation. Fin 2019, environ 250 expériences ont été réalisées, dont les premières expériences de fusion thermonucléaire.



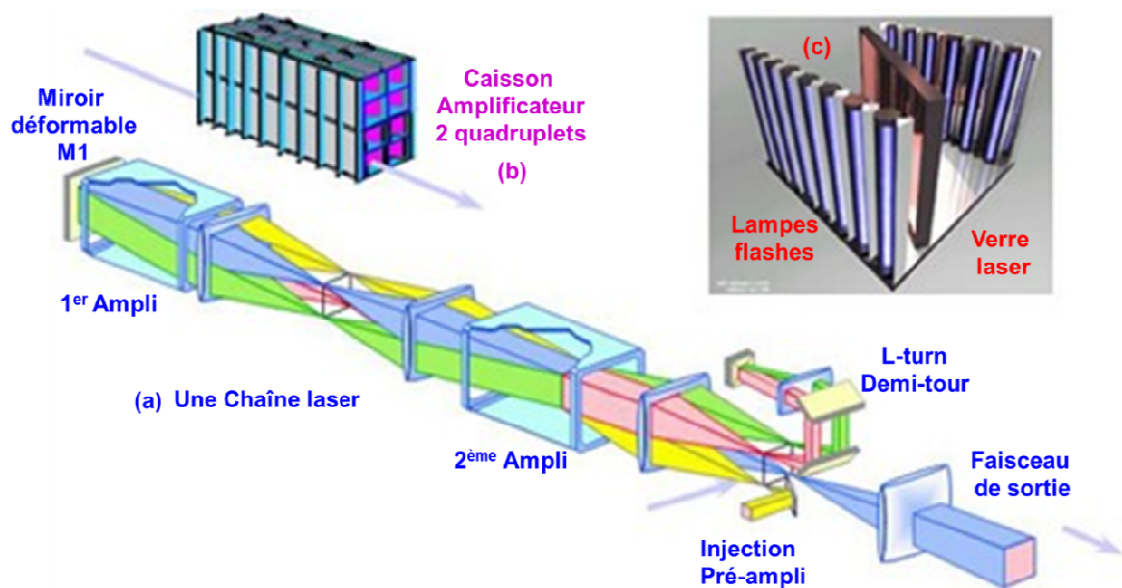
***Figure 31 : Inauguration du LMJ avec Manuel Valls.***

**C - Un Réflectomètre  
Pour Mesurer  
Précisément des Pièces en  
Forme.**



## I. INTRODUCTION

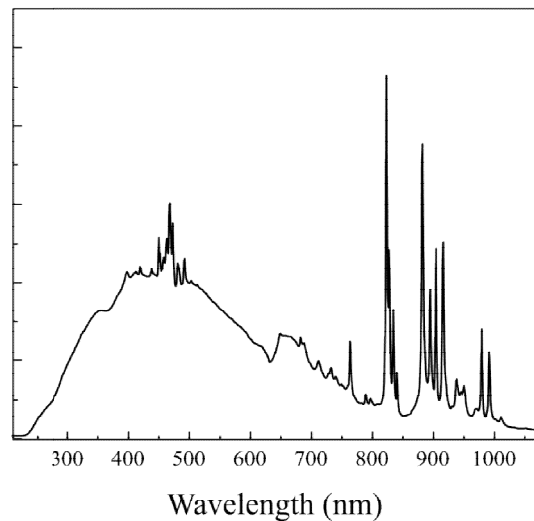
L'énergie laser est essentiellement fournie par les Sections Amplificatrices (SA) qui comportent chacune 8 faisceaux lasers. Ces sections amplificatrices portent l'énergie pour chacun des faisceaux du LMJ de 1 J à l'entrée à quelques dizaines de kilojoules (jusqu'à 20 kJ) en sortie. Cette amplification lumineuse exige un bon rendement entre l'énergie électrique et l'énergie lumineuse fournie. Celui-ci passe par l'optimisation du pompage du verre laser grâce à l'énergie apportée par les lampes flashes. Outre les choix des lampes flashes xénon ou du verre laser, on utilise des réflecteurs qui peuvent atteindre 2 m de long et avoir des formes non planes pour maximiser l'énergie des lampes flashes dans les verres lasers. La **Figure 32.a** montre le schéma d'un faisceau laser au niveau de la SA d'une chaîne laser qui est comprise entre le système demi-tour et le miroir déformable M1. La SA comprend deux caissons amplificateurs (**Figure 32.b**) en série pour amplifier les 8 faisceaux de la chaîne laser. Chaque faisceau est amplifié par la traversée des 9 ou 11 plaques de verre laser du 1<sup>er</sup> amplificateur et par les 7 autres plaques du 2<sup>nd</sup> amplificateur. Ces deux amplificateurs sont traversés 4 fois grâce au système demi-tour (L-turn).



**Figure 32 : Diagramme de la section amplificatrice d'une unité d'amplification. La photographie présente un verre dopé néodyme avec ses lampes flashes.**

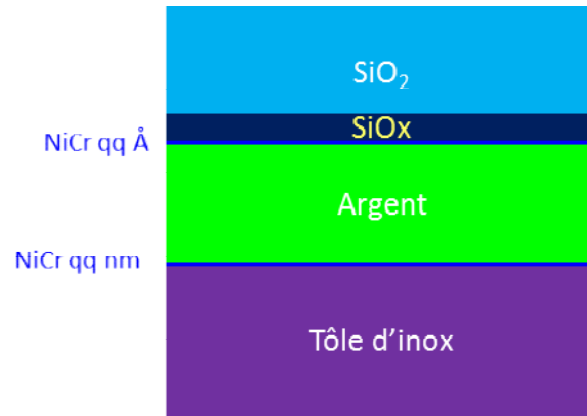
La taille du faisceau LMJ, n'a pas permis d'envisager un pompage diode pour ce type d'installation. En conséquence, le choix a été de reprendre un pompage de verres dopés par

des lampes flashes au xénon. Pour optimiser l'énergie émise par les flashes, des réflecteurs ont été calculés pour renvoyer au mieux l'énergie des flashes vers le milieu amplificateur (**Figure 32.c**). Le bilan entre l'émission des flashes et l'absorption du verre laser dopé au néodyme implique que les réflecteurs doivent avoir la plus forte réflectivité possible entre 400 et 950 nm.



**Figure 33 : Forme d'un spectre d'un flash xénon (Wikipédia).**

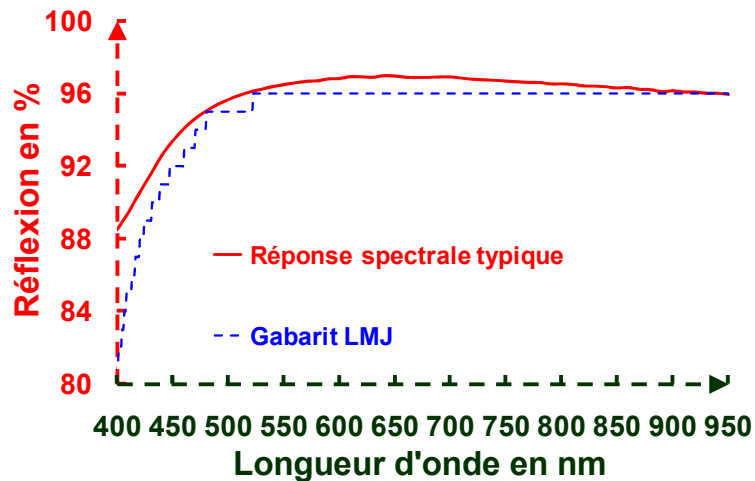
Initialement, les réflecteurs étaient en aluminium recouverts par une argentine obtenue par galvanoplastie et avaient des formes en ondelette. Cette solution était applicable puisque les amplificateurs de la LIL étaient sous azote. Le passage des amplificateurs du LMJ dans une atmosphère régulée en température et en humidité relative nécessite, à cause de l'oxydation rapide de l'argent, le développement d'une argentine protégée. En effet les meilleures performances optiques sur un large domaine spectral au meilleur coût sont données par une argentine naturellement protégée contre l'abrasion et l'oxydation par une couche diélectrique. Ce développement a été mené au **CEA/ Le Ripault** avec deux techniques de dépôts : le sol-gel et la PVD (**Physical Vapor Deposition**) dont une, la PVD [26], a donné lieu à une industrialisation chez **CILAS/Aubagne**. Le traitement PVD (**Figure 34**) mis au point au **CEA/ Le Ripault** respecte les spécifications du projet LMJ (**Figure 35**). La solution sol-gel consiste à réaliser aussi une couche de protection d'une argentine réalisée par galvanoplastie. Néanmoins, cette argentine ne possède pas la même qualité qu'une argentine PVD, même après la réalisation d'un avivage. Cette mauvaise "argentine" initiale rend l'atteinte du gabarit LMJ difficile.



**Figure 34 : Empilement nominal du CEA : Argenture protégée  $R_{Moy} > 95 \%$ .**

Cet empilement est constitué d'un substrat d'inox sur lequel on dépose une couche d'accrochage en nickel chrome de quelques nanomètres pour avoir une meilleure adhésion de la couche d'argent d'environ 500 nm. L'argent est le métal qui donne le meilleur niveau de réflectivité dans ce domaine spectral. Pour protéger cette couche contre l'oxydation, le choix de la couche de protection s'est porté sur une couche de silice qui nécessite également pour une meilleure résistance à l'abrasion une couche d'accroche également en nickel chrome. Le nickel chrome étant fortement absorbant, cette couche doit être extrêmement fine pour conserver la forte réflectivité de l'argent, son épaisseur correspond à 0,5-0,6 nm qui est obtenue par un flash d'argent. C'est la couche la plus sensible de l'empilement. Ensuite, on dépose la silice d'abord sans apport d'oxygène (couche  $SiO_x$ ), puis on introduit de l'oxygène pour avoir une meilleure stœchiométrie de la couche de silice. Cette couche a une épaisseur variant de 140 à 160 nm pour épouser au mieux le gabarit spectral (**Figure 35**). Trop fine, la réponse spectrale est sous le gabarit dans le domaine des hautes longueurs d'onde. Trop épaisse, la réponse spectrale est sous le gabarit dans le domaine des courtes longueurs d'onde.

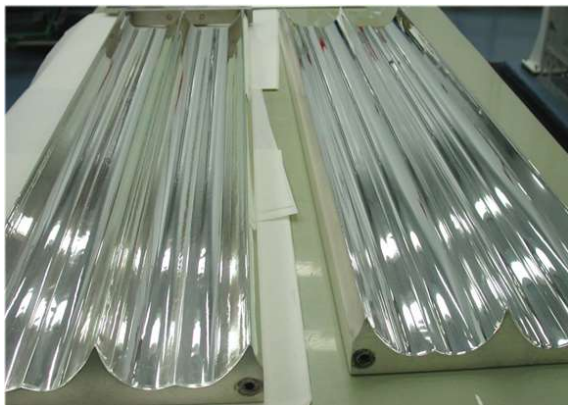
Une partie importante des spécifications des réflecteurs est donnée par le contrôle du gabarit optique exigé par le projet le LMJ et donné par la **Figure 35**. Pour les spécifications LMJ, la courbe spectrale en tenant compte des incertitudes de mesure doit toujours être au-dessus du gabarit. Cette spécification importante montre l'intérêt d'un dispositif de contrôle précis permettant de donner une marge d'erreur à la fabrication industrielle des réflecteurs. La perte maximale au bout de 30 années d'utilisation doit être inférieure à 5 %, ce qui implique d'entreprendre des études de vieillissement et de trouver préalablement les bons critères représentatifs du vieillissement dans l'ambiance du CEA/CESTA.



**Figure 35 : Gabarit et réponse spectrale typique du traitement PVD développé au CEA/Le Ripault.**

Pour cela, l'utilisation des spectroradiomètres classiques est possible, mais leur précision en réflexion induit des risques d'un taux de rebuts qui peut être important.

De plus, les formes non planes de certains réflecteurs (voir **Photo 1**) posent le problème du contrôle des spécifications sur toute leur surface afin de connaître la valeur finale du coefficient de gain du futur amplificateur. Il apparaît utile, pour ce dernier point, d'être capable de mesurer des coefficients de réflexion spéculaire sur des formes spéciales.



**Echantillons 900x230 mm<sup>2</sup> de réflecteurs pour la LIL.**



**Exemples d'échantillons traités PVD.**

**Photo 1 : Photographies d'échantillons de réflecteurs pour la Ligne d'Intégration Laser (LIL) et d'échantillons issus d'un prototypage validant la solution PVD.**

Dans ce but et pour mieux suivre l'industrialisation de ces réflecteurs (environ 30000 à 40000 pièces seront produites), nous avons mis au point au **CEA/ Le Ripault** un nouveau moyen de mesure de réflexion permettant d'améliorer la précision de ces mesures faites classiquement avec un spectroradiomètre. Ce nouveau réflectomètre pourra mesurer des pièces en forme grâce à son système de focalisation et d'imagerie et il a fait l'objet d'un brevet déposé en 2006 [27] qui est passé en phase mondiale en 2009. Celui-ci a été développé à l'aide de stagiaires ingénieurs [28-29] et de Philippe Voarino pendant son stage post-doctoral en 2006-2007 [30-32].

Après une illustration du besoin nécessitant cette conception et l'état de l'art sur les spectroradiomètres, nous donnerons les principes de conception retenus et décrirons les différents sous-ensembles du montage optique.

Le système de mise au point sera présenté avec les résultats obtenus en termes de répétabilité selon les deux critères de focalisation qui ont été étudiés. L'incertitude de focalisation sera reliée expérimentalement à l'erreur sur la réflectivité mesurée.

Nous exposerons l'étalonnage de notre réflectomètre et nous comparerons également les résultats obtenus sur un échantillon de silicium avec notre système et différents appareils aux données de référence pour ce matériau issues de la littérature. Cette démarche de validation des incertitudes de mesure s'est également déroulée en collaboration avec le Laboratoire National de Métrologie et d'Essais (**LNE**) et a fait l'objet de communications communes lors du congrès Newrad en 2008 [33] et à Optical Interference Coating en 2007 [34-35]. Des mesures comparatives ont été réalisées avec le National Physical Laboratory (**NPL**) [36], avec **ZEISS** [37] et avec différents laboratoires mondiaux lors d'un concours de métrologie organisé par **OSA** en 2013 [38]. Nous illustrons un ensemble d'applications de notre banc pour mesurer la réflexion de pièces planes ou non, qu'elles soient plus ou moins réfléchives ou l'homogénéité des traitements à l'aide de cartographies.

## **II. SPECTRORADIOMETRE**

En 1924, M. L. A. Jobin et G. G. J. Yvon construisirent le premier spectroradiomètre portable [39]. Cet appareil était capable de comparer deux faisceaux grâce à des miroirs, évitant ainsi les aberrations chromatiques. Depuis, les spectroradiomètres sont devenus de plus en plus complexes. Nous pouvons citer les travaux de H. H. Cary à propos des spectroradiomètres durant les années 50 et plus précisément les améliorations faites sur les doubles monochromateurs [40]. Pour réduire l'incertitude, il est aussi possible de mesurer le

carré de la réflexion absolue en effectuant le rapport entre deux états du système : un avec l'échantillon, l'autre sans (configurations V/W ou V/Z) [41-42]. Une autre solution consiste à améliorer la collimation sur l'échantillon ou à avoir une plus grosse surface de spot [43-44]. Pendant les années 80-90, les incertitudes sur les mesures étaient d'environ 0,2 % pour des réflectomètres utilisant des sphères d'intégration ou des faisceaux collimatés [45-47]. Par exemple, les spectroradiomètres commerciaux de type **VARIAN** [48] ou **PERKIN ELMER** [49] sont des instruments de mesure en transmission très précis. Cependant en réflexion, les spectroradiomètres le sont beaucoup moins à cause principalement de l'ajout d'un accessoire dans le compartiment de mesure du spectroradiomètre permettant de réaliser cette mesure. Or beaucoup d'applications, le coefficient de réflexion d'un composant optique a besoin d'être connu précisément.

Différentes façons de mesurer un flux optique transmis ou réfléchi. Ce flux peut être spéculaire (il suit les lois de Descartes) ou dispersé (diffusé), dans ce cas on utilise d'une sphère d'intégration). La mesure peut se faire de façon spectrale (cas des spectroradiomètres classiques) ou de façon temporelle (cas des spectromètres à transformée de Fourier).

Dans le cas spéculaire, la réflexion est généralement obtenue en modifiant le trajet de la lumière d'un spectroradiomètre commercial avant d'introduire l'échantillon à mesurer. Les supports d'échantillons n'ont pas la rigidité mécanique nécessaire pour avoir un bon repositionnement, et la surface du spot de lumière sur l'échantillon est d'environ une dizaine de millimètres introduisant une mesure globale pouvant impliquer des imprécisions de mesures si l'échantillon n'est pas plan.

### **III. RAPPELS SUR QUELQUES DEFINITIONS AUTOURS DES VALEURS DE REFLEXION**

Comme on parle de spectroradiomètres, on rappelle la définition des termes voisins qui tournent autour du coefficient de réflexion :

- La réflexion en physique est le brusque changement de direction d'une onde à l'interface de deux milieux. Par abus de langage, on appelle réflexion  $R(T)$  le carré du module du coefficient de réflexion de Fresnel  $r(t)$  qui dépend lui de l'incidence et de la polarisation selon les lois de Fresnel.  $R(T)$  est un nombre réel.
- Le coefficient de réflexion (transmission)  $r(t)$  est le rapport des amplitudes de l'onde réfléchie (transmise) et de l'onde incidente, c'est un nombre complexe.

- La réflectivité est la proportion d'énergie électromagnétique réfléchie à la surface d'un matériau ayant une épaisseur telle que ce facteur de réflexion ne change pas en augmentant son épaisseur. La réflectivité d'une surface peut varier en fonction de la longueur d'onde incidente. Cette grandeur s'exprime généralement en décibel ou en pourcentage.
- La réflectance  $\rho$  (transmittance  $\tau$ ), également nommée facteur de réflexion (transmission), est la proportion de lumière réfléchie (transmise) par la surface d'un matériau. Elle est donc un rapport entre le flux lumineux réfléchi  $\phi_r$  (transmis  $\phi_t$ ) et le flux lumineux incident  $\phi_0$  :  $\rho = \frac{\phi_r}{\phi_0}$  ( $\tau = \frac{\phi_t}{\phi_0}$ ).

#### IV. IDEES DIRECTRICES POUR LA CONCEPTION DU REFLECTOMETRE

Nous avons développé un réflectomètre qui se distingue par rapport aux autres spectroradiomètres grâce à trois principales caractéristiques :

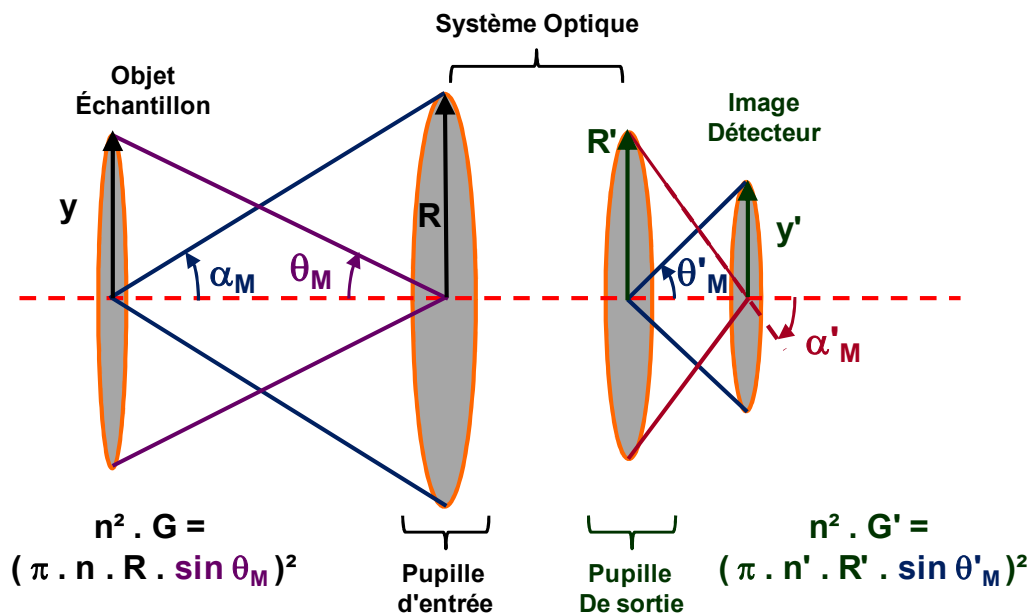
- Le faisceau est focalisé sur la surface de l'échantillon et ce spot est lui-même imagé sur un détecteur et sur une caméra vidéo. Ceci permet de réaliser une focalisation automatique de cette image sur les composants à contrôler et conserver ainsi parfaitement l'étendue géométrique du faisceau.
- La taille du spot au niveau de l'échantillon est assez petite pour permettre la mesure de pièces en forme.
- Les optiques de collection sont surdimensionnées, comparées au faisceau incident afin de collecter le maximum de lumière.

Pour avoir une bonne précision, le système optique doit avoir un rapport des étendues géométriques constantes entre la voie de référence et la voie de mesure quelle que soit la longueur d'onde, la position et l'orientation du composant. Or, l'introduction d'un composant optique pour sa mesure de réflexion peut induire une modification du trajet optique (variation de direction, variation du chemin optique, ...) qui entraîne une diminution du flux lumineux au niveau du détecteur.

Si l'objet est sur l'axe, petit et si le système optique est corrigé de l'aberration sphérique (utilisation d'un asphérique dans notre cas), on respecte la relation des sinus d'Abbe en conjuguant la surface réfléchissante de l'échantillon (objet) et le récepteur (image). Dans ce cas l'Équation 5 est vérifiée :

$$n.y.\sin\alpha_M = n.R.\sin\theta_M = n'.y'.\sin\alpha'_M = n'.R'.\sin\theta'_M \quad (5)$$

où  $n$  (respectivement  $n'$ ) est l'indice milieu objet (resp. image),  $y$  (resp.  $y'$ ) la hauteur de l'objet (resp. image),  $\alpha_M$  est le demi-angle au sommet sous lequel l'échantillon réflecteur voit la pupille d'entrée,  $\alpha'_M$  est le demi-angle au sommet sous lequel le détecteur voit la pupille de sortie,  $R$  est le rayon de la pupille d'entrée de notre système,  $R'$  est le rayon de la pupille de sortie,  $\theta_M$  est le demi-angle au sommet sous lequel la pupille d'entrée voit l'échantillon réflecteur,  $\theta'_M$  est le demi-angle au sommet sous lequel la pupille de sortie voit le détecteur. La **Figure 36** illustre ce principe et définit l'espace objet et l'espace image du système optique.

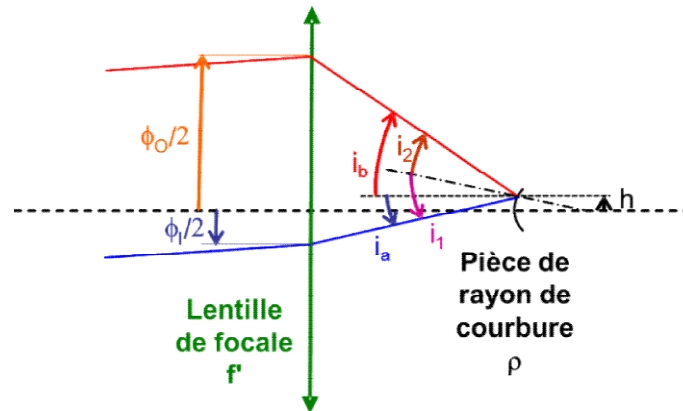


**Figure 36 : Définition dans l'espace objet et dans l'espace image de l'étendue géométrique.**

Cette focalisation est réalisée, pour chaque longueur d'onde, automatiquement, via un système contrôlé par un traitement d'images. Une caméra, donnant l'image du faisceau sur la surface de l'échantillon, vérifie la focalisation du faisceau grâce au déplacement de l'échantillon le long de l'axe optique. Ce déplacement compense l'aberration chromatique longitudinale de l'asphérique.

La petite taille du spot autorise la mesure des pièces en forme c'est-à-dire des pièces non planes. En effet, le surdimensionnement du condenseur permet de collecter l'ensemble des rayons réfléchis par un objet de rayon  $R$  (voir **Figure 37**).





**Figure 37 : Rôle du surdimensionnement donné au condenseur.**

Le rayon  $\rho$  pouvant être mesuré est voisin de  $\rho = \frac{4.h.f'}{\phi_0 - \phi_1}$

Où :

$h$  : est le rayon de la tache image,

$f'$  : la distance focale image du condenseur  $f' = 38,5$  mm,

$\phi_1$ : le diamètre du faisceau d'entrée,  $\phi_1 = 17$  mm,

$\phi_0$ : le diamètre du condenseur,  $\phi_0 = 46$  mm.

$\rho$  est égal à 1 mm si le diamètre de la tache image ( $2.h$ ) est de 400  $\mu\text{m}$  et de 2,5 mm si le diamètre ( $2.h$ ) est de 1 mm.

Si le diamètre du condenseur était identique au faisceau d'entrée une partie des rayons incidents ne serait pas collectée par l'optique. Nous perdriions ainsi du flux, et notre mesure serait mauvaise.

## **V. CONFIGURATION GENERALE DU REFLECTOMETRE**

L'expérience est capotée dans une boîte noire afin d'éviter la lumière parasite et elle est disposée sur un marbre afin de minimiser les vibrations mécaniques. La source lumineuse est une source halogène émettant de 360 nm à 2400 nm. Une lentille de collimation asphérique ( $L'$ ) et une lentille de focalisation achromatique ( $L''$ ) ont été choisies pour optimiser la collimation et l'ouverture numérique du faisceau. Un monochromateur TRIAX 190 sélectionne la longueur d'onde de travail. Un hacheur mécanique module le signal car les détecteurs sont reliés à des détections synchrones. Ensuite, la lentille achromatique  $L_1$  focalise le faisceau pour le filtrer spatialement à l'aide d'un trou allant de 100  $\mu\text{m}$  à 1 mm. Le faisceau est ensuite collimaté grâce à une lentille achromatique  $L_2$ . Pour éliminer les harmoniques

résiduelles du monochromateur, nous employons des filtres passe-haut avec une transmission de 90 %.

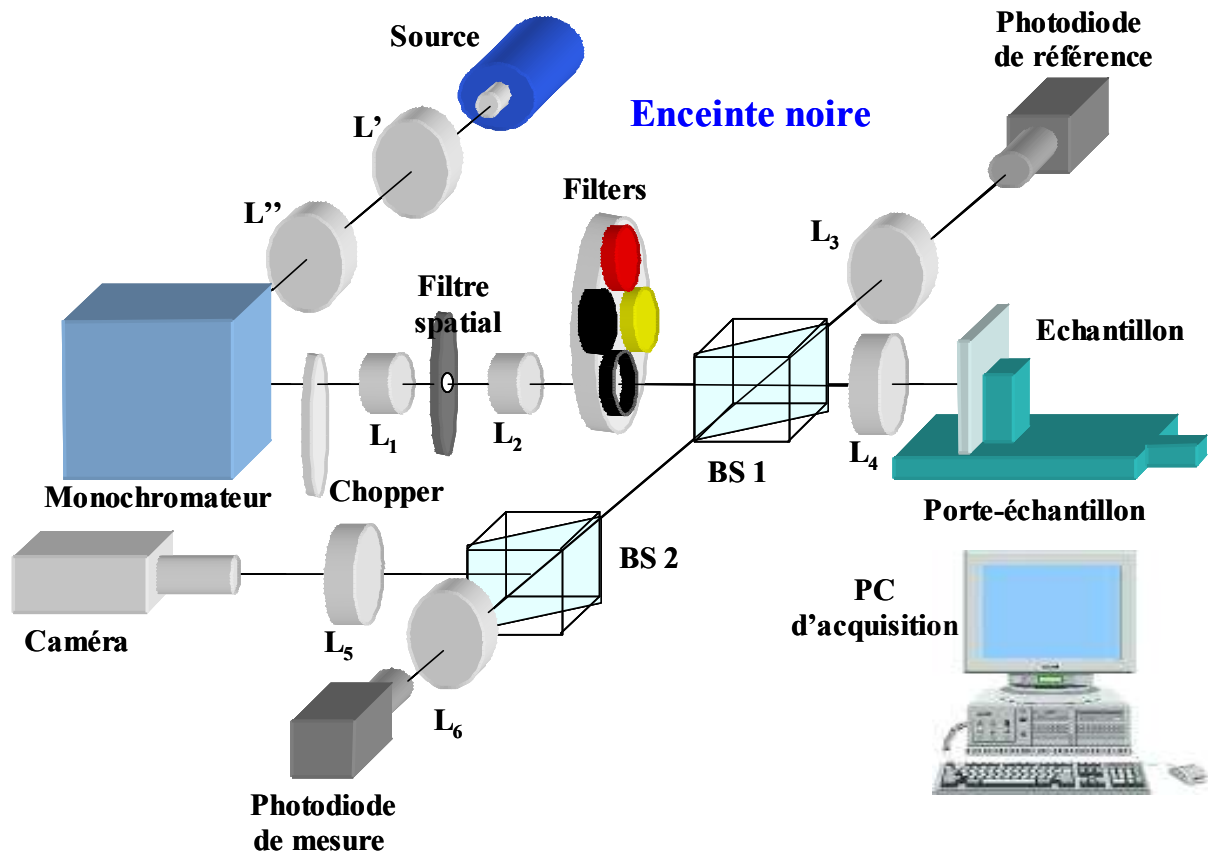
Le faisceau est alors divisé en deux par un cube séparateur (BS 1). Pour la voie de référence, le faisceau est focalisé sur la surface d'une photodiode en silicium par une lentille achromatique  $L_3$ . Pour la voie de mesure, le faisceau est focalisé sur la surface de l'échantillon par un condenseur asphérique  $L_4$  surdimensionné. Le porte échantillon est fixé sur un support motorisé avec un déplacement linéaire possédant une résolution micrométrique. Il dispose de 5 degrés de réglages : 3 translations (x, y et z) et 2 rotations (site et gisement).

Le faisceau réfléchi repasse à travers le condenseur  $L_4$  qui joue un rôle de collecteur de flux lumineux. Puis le faisceau est réfléchi sur BS 1 puis sur BS 2 pour être séparé en deux voies : la voie de mesure et la voie vidéo. Les lentilles achromatiques  $L_5$  et  $L_6$  sont identiques et fournissent l'image du faisceau sur l'échantillon mesuré sur la caméra vidéo et la photodiode de mesure. Les réglages sont faits grâce à un échantillon standard possédant des défauts de surface observable à l'aide de la caméra. L'enregistrement vidéo, les déplacements du porte-échantillon, l'acquisition des signaux, la gestion du monochromateur et la roue porte-filtre sont contrôlés par un ordinateur. Celle-ci enregistre les données des mesures avec les paramètres de l'expérience.

Le banc est montré sur la **Photo 2** et son schéma est donné à la **Figure 38**.



**Photo 2 : Banc expérimental.**



*Figure 38 : Schéma de l'expérience.*

## VI. ELEMENTS PRINCIPAUX DU BANC

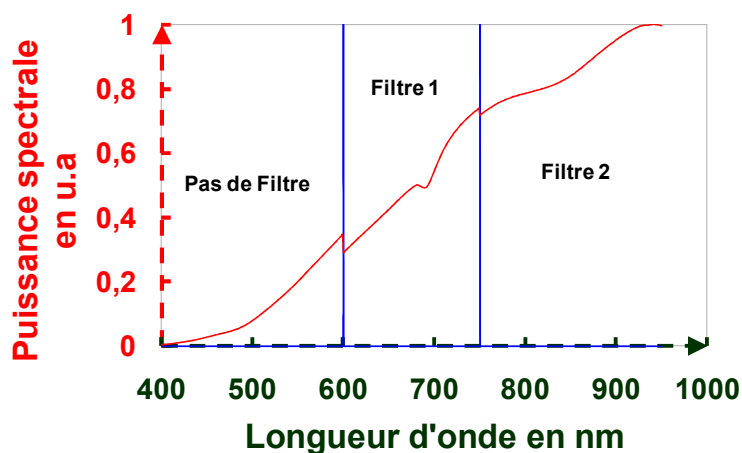
### VI.1 Source lumineuse

La source lumineuse doit avoir une forte luminance spectrale et être stable spatialement et temporellement. Nous avons choisi une source halogène HL-2000 family d'OCEAN OPTICS ayant une température de couleur de 2800 K (**Photo 3**). Cette source émet continûment dans un domaine allant de 360 à 2400 nm. Elle est munie d'une alimentation stabilisée (< 0,5 %) qui consomme une puissance de 15W pour quelques mW de puissance lumineuse.



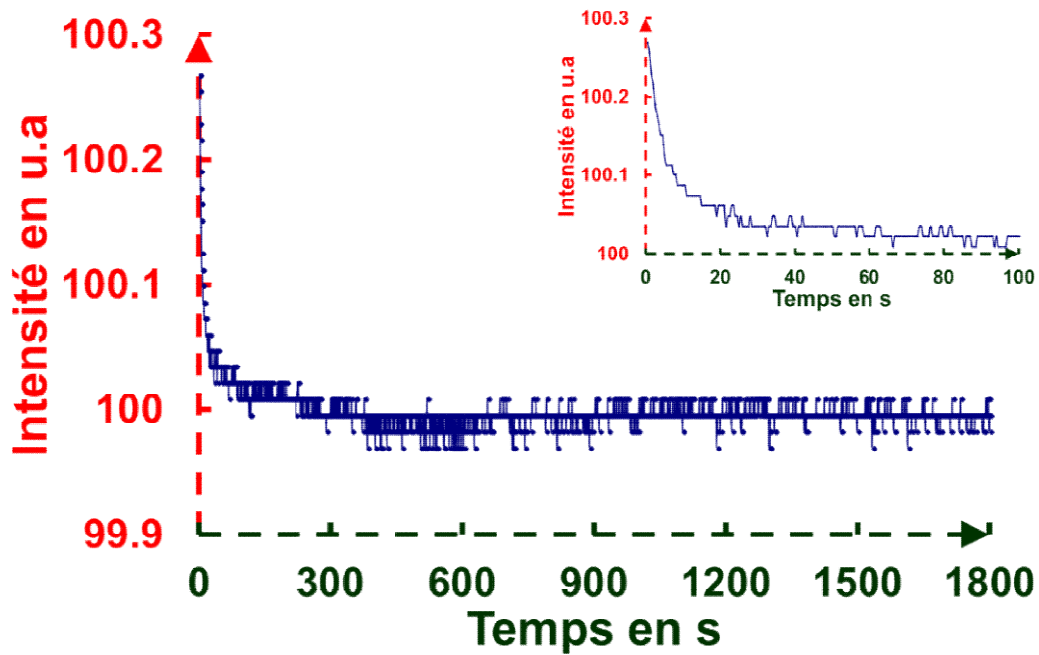
**Photo 3 : Lampe HL-2000 d'OCEAN OPTICS.**

Le spectre lumineux mesuré après les filtres et les séparateurs de cette lampe est donné à la **Figure 39**.



**Figure 39 : Puissance Spectrale mesurée après les filtres et les cubes séparateurs.**

L'avantage d'une telle lampe est de posséder une réponse optique continue pour le proche infrarouge contrairement à une source xénon plus intense. La source lumineuse met environ 5 minutes avant de se stabiliser. Après les fluctuations de puissance sont inférieures à 0,03 % par heure (**Figure 40**).

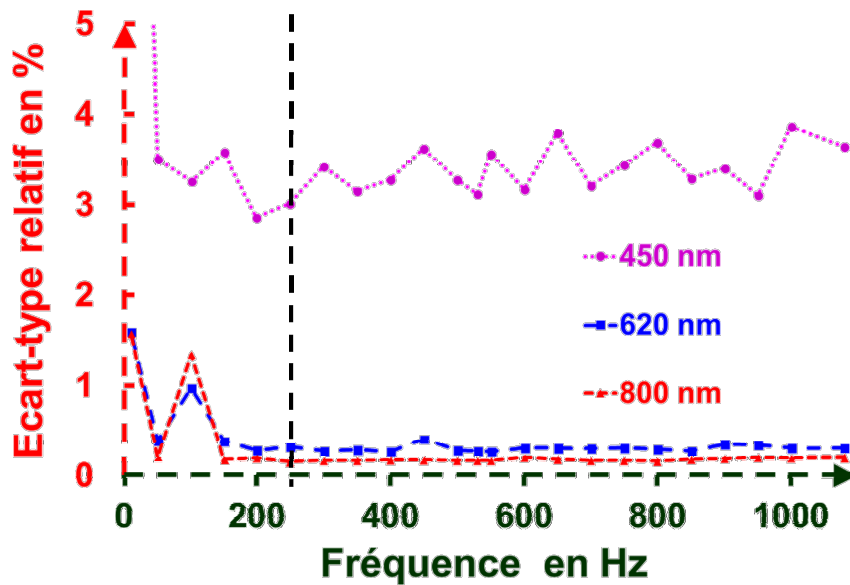


**Figure 40 : Stabilité en intensité de la lampe spectrale en fonction du temps pour une fréquence du hacheur de 1070 Hz.**

Cette source est couplée à une fibre multimode de quelques mètres ayant un diamètre de 600  $\mu\text{m}$  de cœur dont l'autre extrémité sert de point source pour notre système. L'éclairement en sortie est donc moyenné en intensité par les diverses réflexions (mélanges de modes) produites lors de la propagation du faisceau lumineux dans la fibre.

## **VI.2 Détection**

Les détecteurs utilisés sont deux photodiodes identiques au silicium HUV-1000BG de **PERKIN ELMER** dont le diamètre de la zone sensible est de 2,5 mm. Non-polarisée, leur réponse à 900 nm est de  $116 \text{ mV.W}^{-1}$  et leur NEP (Noise Equivalent Power) est de  $0,17 \text{ pW.Hz}^{-1/2}$ . Elles sont alimentées en continu sous 12 V DC. Pour nous affranchir au maximum des bruits ambiants, les sorties des deux photodiodes sont reliées à deux détections synchrones donc le faisceau est modulé par un disque tournant (modulateur mécanique) placé à la sortie du monochromateur. La fréquence du hacheur a été préalablement choisie en minimisant les fluctuations constatées du rapport entre la tension correspondant à la tension de la voie mesure et la tension correspondant à la voie référence. On peut tracer des courbes pour chaque longueur d'onde comme celles visualisées en **Figure 41** correspondent à l'acquisition de 100 mesures pour  $\lambda = 450, 620$  et  $800 \text{ nm}$ .



**Figure 41 : Bruits pour 3 longueurs d'onde en fonction de la fréquence du hacheur.**

La fréquence retenue pour la suite est de 250 Hz. L'acquisition de chaque point se fait par une moyenne sur plusieurs mesures lorsque ceux-ci restent dans un intervalle défini de valeur ( $3\sigma$ ). En tenant compte du bruit de fond des photodiodes, le rapport signal à bruit au niveau de la photodiode de la voie mesure est supérieur à 100 sur tout le domaine [400-950] et supérieur à 1000 sur [500-750 nm].

### **VI.3 Les optiques utilisées**

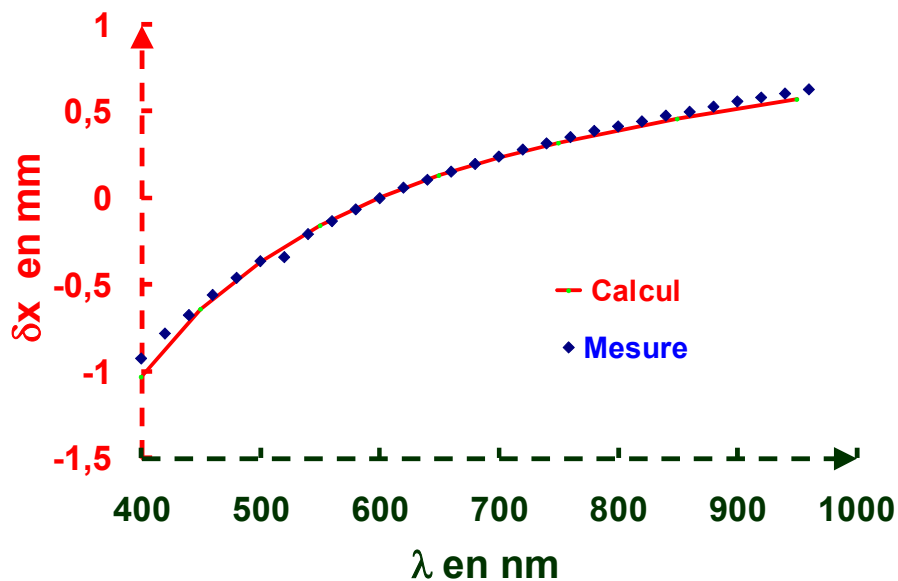
Toutes les lentilles utilisées sont des achromats sauf le condenseur L<sub>4</sub>. Elles sont traitées avec un antireflet large bande avec une monocouche de MgF<sub>2</sub> pour une incidence  $i = 0^\circ$  et leurs caractéristiques sont résumées dans le **Tableau 4**.

**Tableau 4 : Composants MELLES GRIOT utilisés sur le réflectomètre.**

Nom Sur la Figure 38	Nom commercial	Focale (mm)	f/N	Diamètre (mm)	Composant
L'	O1 LOA 785	37,5	1,7	25	Achromat
L''	O1 LOA 536	120	2,7	50	Achromat
L <sub>1</sub>	O1 LOA 536	120	2,7	50	Achromat
L <sub>2</sub>	O1 LOA 483	65	2,9	25	Achromat

L <sub>3</sub>	O1 LOA 550	150	6,7	25	Achromat
L <sub>4</sub>	O1 LAG 125	38,5	0,77	50	Asphérique
L <sub>5</sub>	O1 LOA 536	120	2,7	50	Achromat
L <sub>6</sub>	O1 LOA 536	120	2,7	50	Achromat

L' et L'' conjuguent la sortie de la fibre optique sur la fente d'entrée du monochromateur. L<sub>1</sub> image la sortie du monochromateur sur le filtre spatial usuel de 200 μm de diamètre. Il filtre la lumière diffusée provenant du monochromateur et il est considéré comme un objet par la caméra et les photodiodes. C'est lui qui définit la dimension de la tache sur l'échantillon. L<sub>2</sub> collimate le faisceau pour attaquer correctement le cube séparateur BS1. L<sub>4</sub> est un condenseur (LAG de focale 38,5 mm) qui permet de collecter le maximum de flux. Sa forme corrige l'aberration sphérique, son chromatisme axial est compensé par la translation en z (selon l'axe optique) de l'échantillon. La **Figure 42** montre que le déplacement effectué, pour être bien focalisé sur l'échantillon, est similaire à l'aberration chromatique longitudinale calculée grâce au logiciel APILUX.

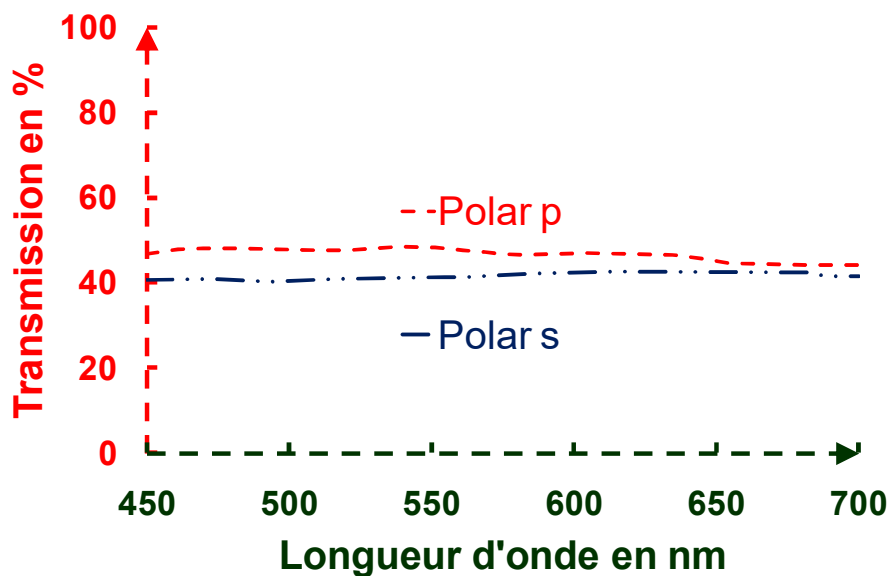


**Figure 42 : Aberration chromatique longitudinale théorique du condenseur LAG 125 et déplacement de la platine motorisée.**

Les lentilles L<sub>3</sub>, L<sub>5</sub> et L<sub>6</sub> focalisent le faisceau sur les différents détecteurs.

#### VI.4 Les cubes séparateurs

Le cube séparateur BS1 sépare le faisceau en deux pour obtenir un faisceau de référence qui nous affranchit des éventuelles fluctuations d'intensité de la source lumineuse. Ce cube oriente vers la voie de mesure le faisceau réfléchi par l'échantillon. BS2 sépare le faisceau pour obtenir l'imagerie et le faisceau de mesure. Ces cubes en BK7 sont traités antireflet large bande. Leur transmission est donnée pour être comprise entre 39 et 48 % sur le domaine spectral [450-700 nm] (Cf. **Figure 43**).



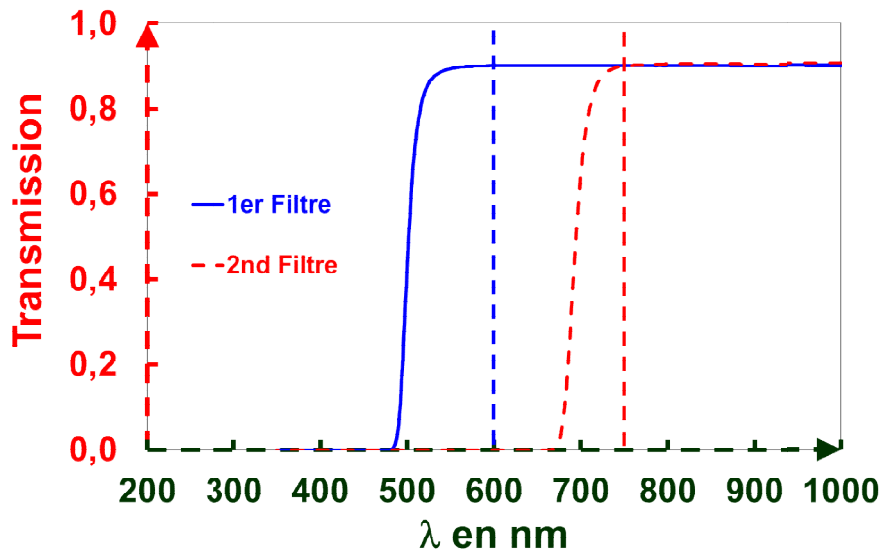
**Figure 43** : Transmission spectrale des cubes séparateurs fournis par MELLES GRIOT.

Les pertes dans ce domaine spectral sont données comme étant inférieures à 10 %. Nous les utilisons néanmoins entre 400 et 950 nm pour nos applications, ils sont responsables de la baisse du rapport signal sur bruit observée dans le domaine [400-500 nm] et [750-950 nm].

#### VI.5 Les filtres

Afin de s'affranchir des ordres secondaires du réseau employé, on place sur le chemin optique, selon la longueur d'onde l'un des filtres passe-haut placés dans la roue motorisée. Le filtre 03FCG467/GG495 a une longueur d'onde de coupure à 500 nm et introduit à 600 nm qui est lui-même remplacé à 750 nm par l'autre filtre 03FCG509/IR ayant une longueur d'onde de coupure de 700 nm (voir **Figure 39** et **Figure 44**).

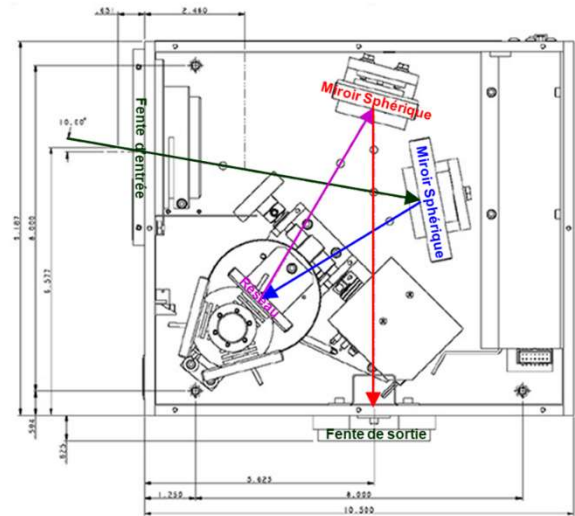




**Figure 44** : Transmissions spectrales des filtres passe-haut introduits à 600 nm pour le 1<sup>er</sup> filtre et à 750 nm pour le 2<sup>nd</sup>.

#### **VI.6 Le monochromateur TRIAX 190**

Le monochromateur utilisé est un TRIAX 190 de **JOBIN YVON** (Cf. **Photo 4**). C'est un monochromateur de type Czerny-Tuner (Cf. **Figure 45**). La fente d'entrée du TRIAX est au foyer d'un 1<sup>er</sup> miroir sphérique qui envoie le faisceau collimaté sur le réseau qui le disperse spectralement. Ce faisceau intercepte un second miroir sphérique qui focalise la longueur d'onde choisie sur la fente de sortie du TRIAX. Le TRIAX possède une longueur focale de 193 mm et est ouvert à 3,9. Il est équipé d'un réseau blazé à 630 nm de 1200 traits par mm fournissant une résolution spectrale mesurée de 1,7 nm avec des fentes d'entrée et de sortie choisies (0,5 mm).



**Photo 4 : Triax 190 de JOBIN YVON. Figure 45 : Schéma optique du TRIAX 190.**

A 600 nm, 63 % du flux incident est diffracté dans le premier ordre. Pour cette longueur d'onde et pour des mesures classiques le pouvoir de résolution  $R = \lambda/\Delta\lambda$  est voisin de 400 car nous utilisons une fente de sortie de 0,5 mm (résolution spectrale de 1,5 nm à 600 nm) et de 100, si l'on ouvre la fente au maximum (2 mm) afin d'augmenter le flux en sortie du monochromateur pour améliorer notre rapport signal à bruit. Le TRIAX est piloté par une liaison RS232 qui commande le choix de la longueur d'onde de travail et les largeurs des fentes d'entrée et de sortie. Le faisceau en sortie est légèrement polarisé à cause du réseau de diffraction.

## **VI.7 La caméra**

La caméra utilisée est une caméra digitale **SONY XCD-X700** noir et blanc. La matrice CCD est un capteur 1/2" qui possède environ 800 000 pixels (1024 (H) x 768 (V)). Le format vidéo est XGA (Extended Graphics Adapter) et la taille de chaque pixel est de 6,25 x 6,25µm. L'interface digitale est gérée par IEEE1394, avec une fréquence de 15 ou de 7,5 trames par seconde. Nous pilotons le gain entre 0 et 18 dB ainsi que le temps d'intégration de chaque trame (du millième de seconde à plusieurs secondes) pour obtenir des images convenables à partir d'un flux qui varie selon la longueur d'onde et le composant étudié.

## **VI.8 Support échantillon**

Les supports d'échantillon dépendent de la forme et de la dimension des échantillons. Ils sont disposés sur un support trait, point, plan qui est magnétique. Ce support donne un bon repositionnement général et rapide des échantillons. Ce support est fixé à une platine en rotation et une platine inclinable afin d'affiner au mieux l'orientation de l'échantillon par rapport à l'axe optique du faisceau. Ces deux platines sont disposées sur trois platines motorisées x, y, z pour effectuer la mise au point automatique avec le traitement d'images associé (axe z, course de 50 mm) et des cartographies (axes x et y) de 100X100 mm<sup>2</sup>. Ces platines ayant une résolution micrométrique sont commandées par un contrôleur via une liaison IEEE ou RJ45. Ce contrôleur est soit un MM4006 piloté également par liaison IEEE, soit un XPS piloté par une liaison RJ45.

## **VI.9 Software**

Un progiciel maison sous LabVIEW a été développé pour commander l'ensemble de la manipulation. Il pilote le monochromateur par liaison RS-232, le traitement d'images par l'intermédiaire de l'interface IEEE 1394, la motorisation des platines et de la roue à filtres ainsi que les deux détections synchrones par liaison IEEE-488. Les données des signaux de référence, de mesure et les positions des platines sont enregistrées dans des fichiers pour être ensuite traitées par un tableur avec les paramètres des différents appareils (détections synchrones et caméra).

L'écran de commande est visualisé en **Figure 46**. Il comprend 9 zones qui permettent :

- la préfocalisation qui pilote principalement les platines de translation, les mesures spectrales et les cartographies,
- le réglage des paramètres du Triax, le monochromateur,
- le réglage des paramètres de la caméra,
- la lecture de l'état de la roue à filtres,
- la lecture de l'état des détections synchrones,
- la partie sauvegarde des données,
- une fenêtre indiquant le statut du programme, elle permet de savoir à tout moment quelle étape du programme est en cours,
- une fenêtre de contrôle où est visualisée l'image provenant de la caméra,
- la partie lancement de la mesure.

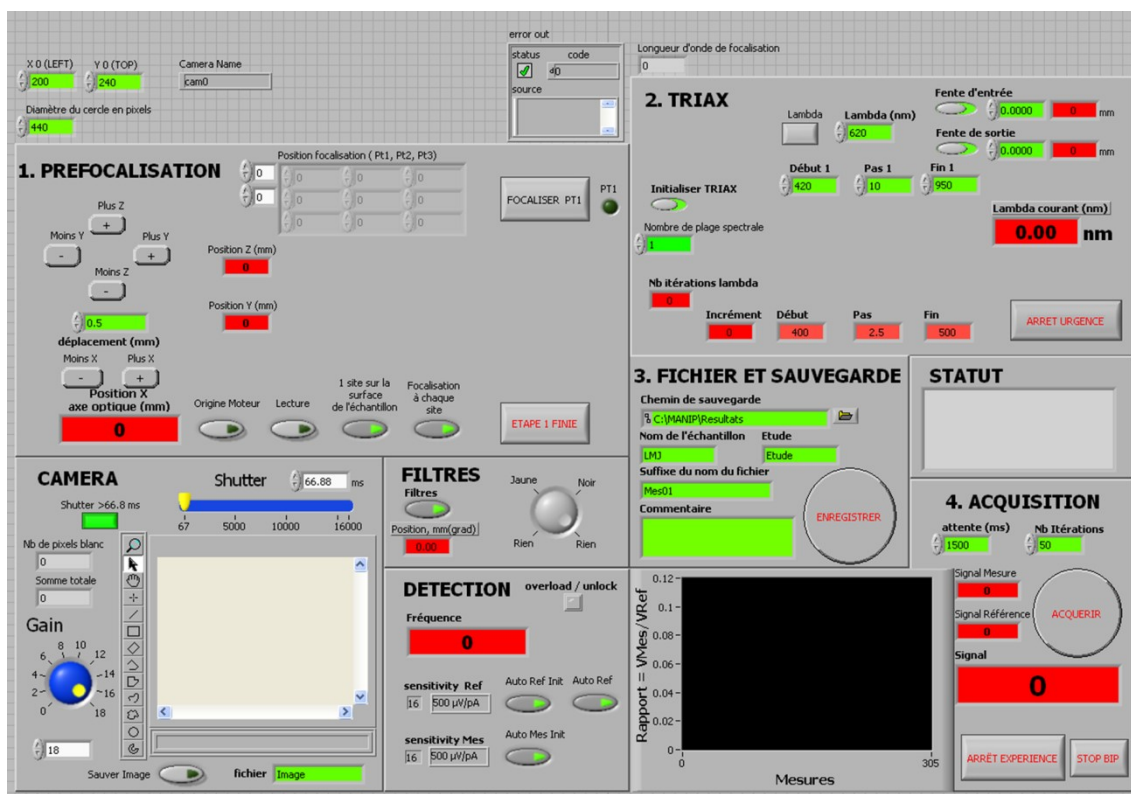
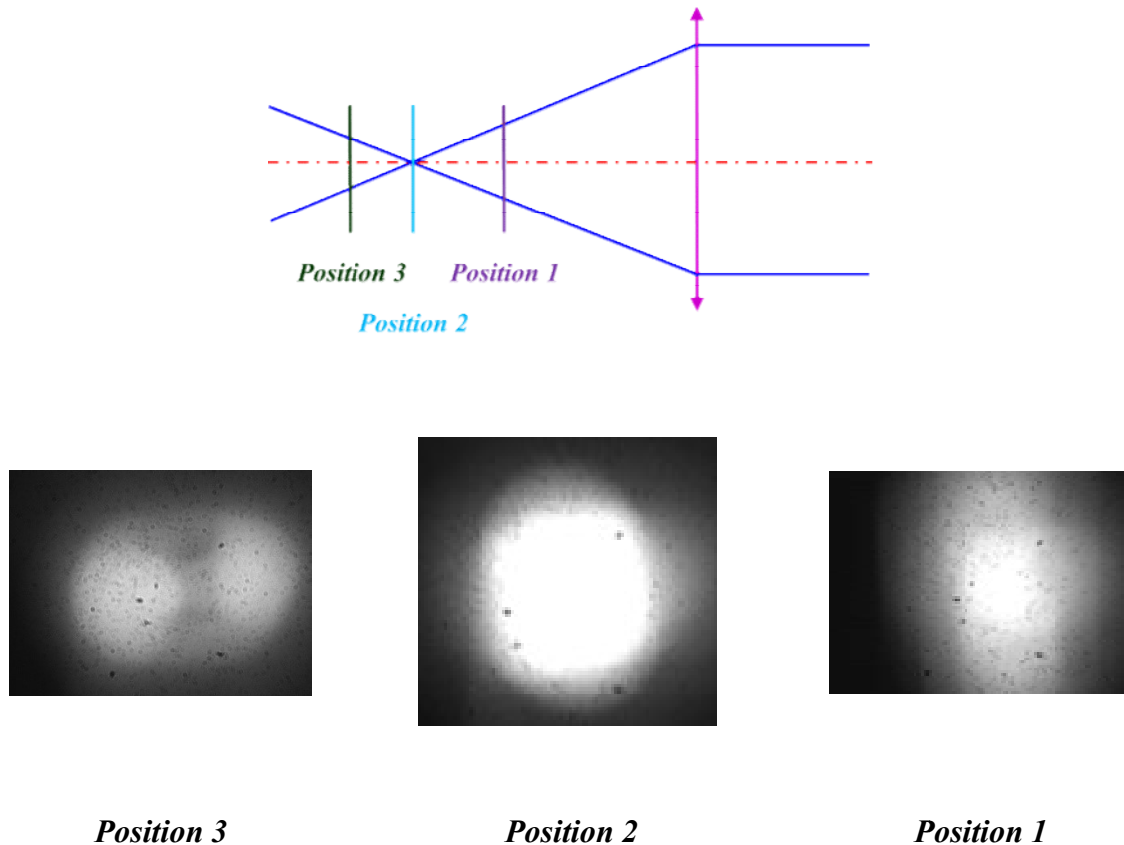


Figure 46 : Ecran de commande du réflectomètre.

## VII. MISE AU POINT AUTOMATIQUE

Pour chaque longueur d'onde, le système réalise une mise au point automatique grâce à un traitement d'images qui commande la platine de translation motorisée selon z. En effet, le plan de l'échantillon doit être conjugué au plan de la caméra, donc si le plan de l'échantillon n'est pas parfaitement au foyer du condenseur  $L_4$ , nous aurons une image floue sur la caméra.

La **Figure 47** présente des images obtenues avant le foyer, au foyer et après le foyer.



**Figure 47 : Images reçues par la caméra selon la position de l'échantillon le long de l'axe optique.**

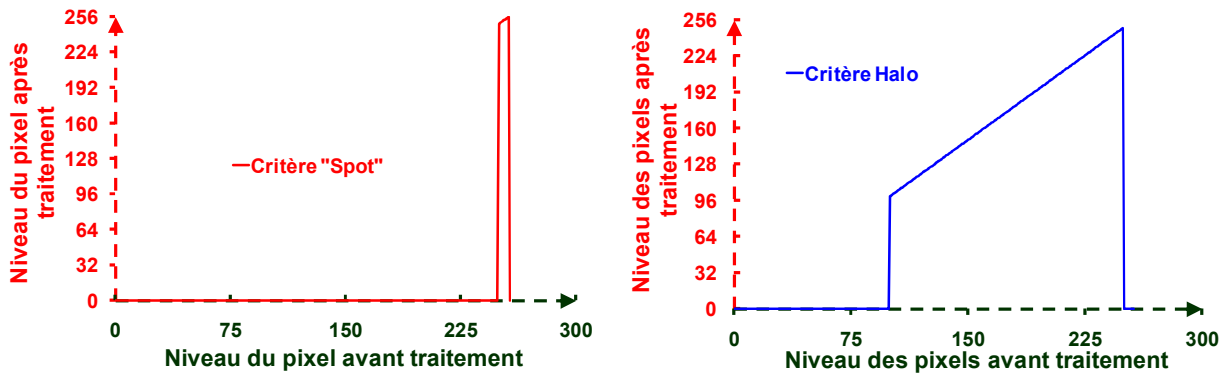
Au démarrage de l'expérience, nous choisissons un point  $z$  proche du plan focal, et nous balayons automatiquement pas à pas dans la direction  $z$  sur une course totale de 2 mm de part et d'autre de ce point. Pour chaque pas, l'image est analysée selon l'un des deux critères décrits ci-après pour déterminer une première focalisation. A partir de ce premier optimum, la procédure est renouvelée avec un pas et une course plus fine afin de déterminer la meilleure focalisation.

Pour estimer la bonne focalisation, nous avons étudié deux critères distincts :

- une zone dite "spot" correspondant à la maximalisation de l'énergie encerclée : plus l'énergie encerclée est importante plus l'image est nette. Comme nous travaillons avec des images saturées, nous comptons le nombre de pixels ayant un niveau supérieur à 250,

- une zone appelée "halo" correspondant au front de montée de l'image, plus le front de montée est raide plus l'image est nette. Le critère sur l'image sera la minimisation de la largeur équivalente du halo obtenu.

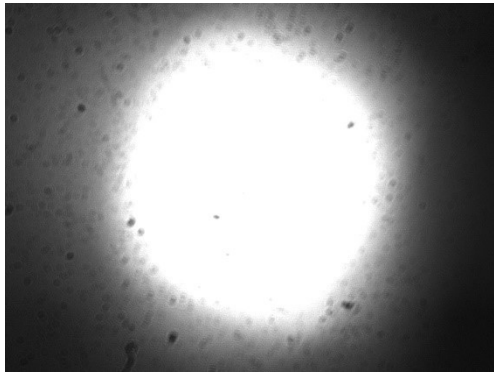
Chaque image reçue est seuillée pour obtenir deux types d'images (nommées "spot" ou "halo"). L'image de type "spot" sera obtenue en fixant à 0 tous les pixels de niveaux inférieurs à 250 et en gardant tous les pixels de niveaux supérieurs à 250 à leur valeur (**Figure 48.a**). L'image de type "halo" sera obtenue à partir des pixels de l'image initiale en mettant à 0 les pixels qui ont un niveau inférieur à 100 et supérieur à 250 et en laissant les pixels dont le niveau est compris entre 100 et 250 à leur niveau (**Figure 48.b**). La valeur des niveaux des pixels est réglée préalablement en adaptant le gain et le temps d'intégration de la caméra.



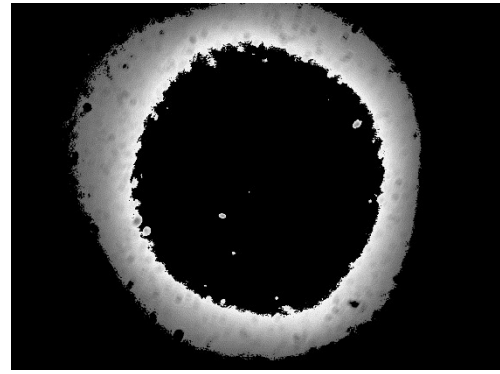
(a) Filtre employé pour le critère "spot". (b) Filtre employé pour le critère "halo".

**Figure 48 : Filtres numériques employés selon les deux critères.**

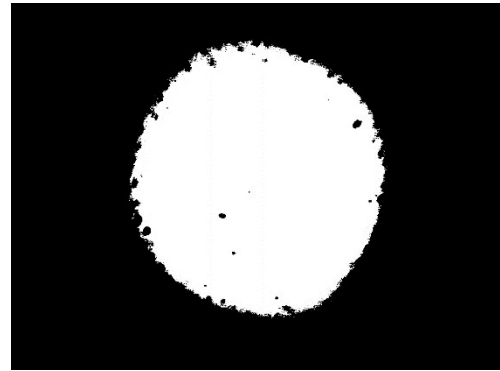
La **Figure 49** montre l'image initiale et les deux images "halo" et "spot" obtenues après les traitements qui sont effectués par notre focalisation automatique.



(a) Image d'origine.



(b) "Halo" seul.

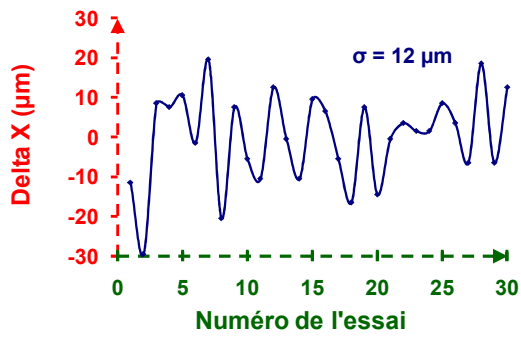


(c) "Spot" seul.

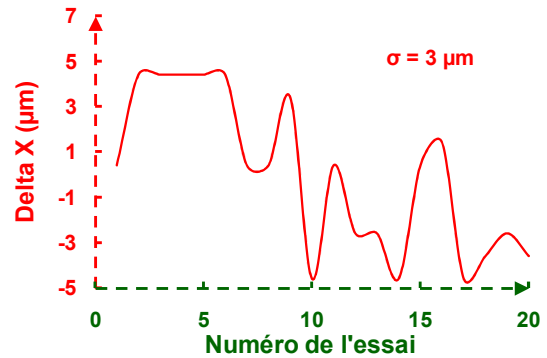
**Figure 49 : Décomposition d'une image.**

En effet, nous avons observé expérimentalement que l'évolution du nombre de pixels appartenant au critère "spot" atteint un maximum lors du déplacement de l'échantillon autour du point focal et que la largeur du "halo" correspondant était minimum. En ce point, l'image ou le halo sont quasi-circulaires. Ceci tend à prouver que l'échantillon se trouve au point focal du condenseur. Nous retrouvons l'image du trou de filtrage sur la surface de l'échantillon.

Pour une focalisation totalement automatique, nous avons étudié successivement les deux critères d'arrêt en effectuant plusieurs focalisations automatiques pour une même longueur d'onde et le même échantillon disposé aléatoirement le long de l'axe optique. Pour chaque étape, nous relevons après focalisation la position obtenue et nous la comparons à la position moyenne obtenue pour toutes les focalisations effectuées avec un pas de 4  $\mu\text{m}$ . Les résultats sont indiqués sur la **Figure 50**.



(a) Critère "halo".



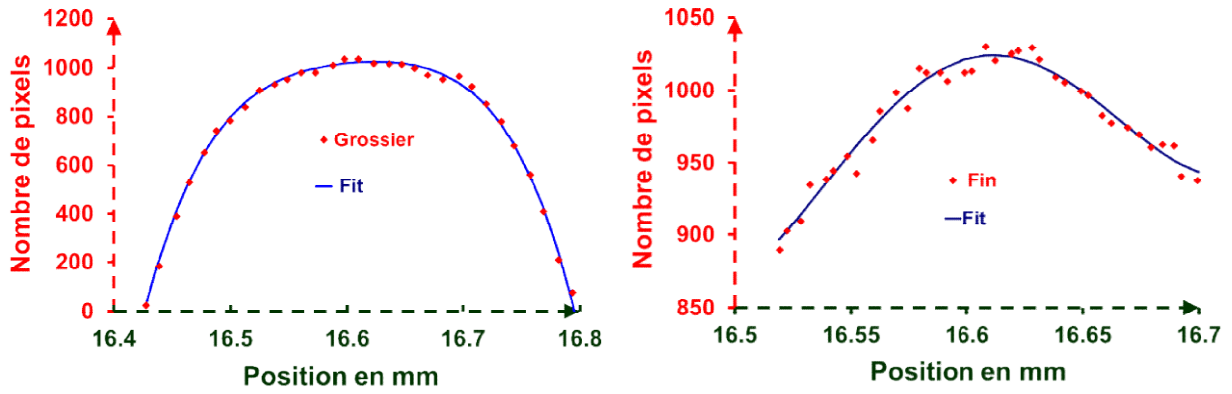
(b) Critère "spot".

**Figure 50 : Ecarts de la position obtenue lors des différentes focalisations selon les deux critères spot ou halo proposés.**

Pour le critère "halo", la précision obtenue est de  $50 \mu\text{m}$  pour une répétabilité de  $24 \mu\text{m}$  à  $2\sigma$ . Le critère "spot" donne une précision de  $10 \mu\text{m}$  pour une répétabilité de  $6 \mu\text{m}$  à  $2\sigma$ . C'est donc le critère "spot" que nous utiliserons par la suite.

La focalisation automatique se décompose de la manière suivante. Nous déplaçons l'échantillon manuellement de façon à se situer dans la zone du point focal du condenseur  $L_4$ . Puis, nous décrivons autour de cette position un déplacement total de  $2 \text{ mm}$  ( $\pm 1 \text{ mm}$ ) avec un pas régulier de  $50 \mu\text{m}$  autour de cette première position (41 points). Nous relevons l'évolution du nombre de pixels formant le "spot" en fonction de la position. Nous obtenons alors la courbe présentée sur la **Figure 51.a**. Nous déterminons la position où le nombre de pixels est maximum à l'aide d'une régression polynomiale : cela définit la nouvelle position de référence et nous répétons la même opération avec un déplacement total de  $0,2 \text{ mm}$  et un pas plus restreint ( $4 \mu\text{m}$ ) donc avec un nombre de points plus important (51 points). Nous obtenons la courbe de la **Figure 51.b** que nous ajustons de la même manière avec un polynôme. La position pour laquelle le polynôme atteint une valeur maximale est prise comme notre position de focalisation de l'échantillon.



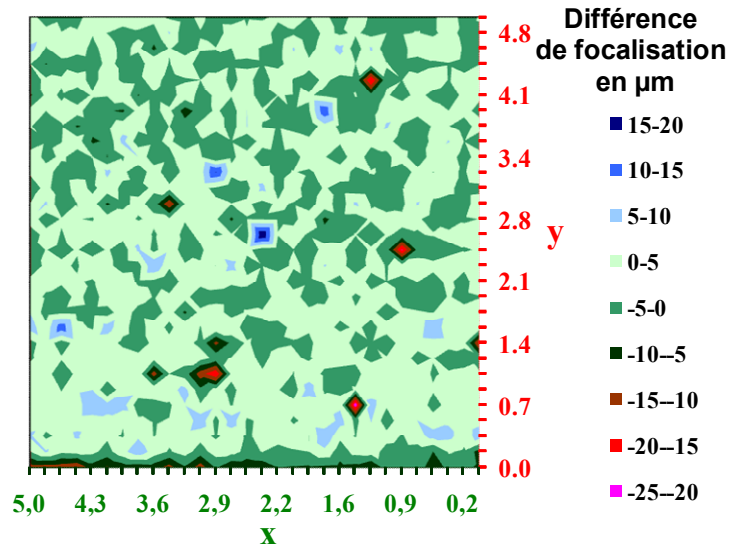


(a) Focalisation grossière.

(b) Focalisation fine.

**Figure 51 : Décomposition de la méthode de focalisation.**

Pour confirmer, notre incertitude de focalisation nous avons enregistré la position de focalisation obtenue lors d'une cartographie d'un miroir plan. Cette cartographie **Figure 52**, donnée après suppression du tilt, indique un écart de focalisation obtenu à  $2\sigma$  de  $7\ \mu\text{m}$ .



**Figure 52 : Répétabilité de l'autofocalisation effectuée lors de la cartographie d'un miroir diélectrique.**

Cette faible incertitude sur la focalisation permet d'obtenir des résultats répétables comme nous le verrons par la suite.

## VIII. ETALONNAGE

Notre coefficient de réflexion  $R(\lambda)$  est déterminé par l'Équation 6 :

$$R(\lambda) = K(\lambda) \frac{V_{\text{Mesure}}(\lambda) - V_{\text{Fond mesure}}(\lambda)}{V_{\text{Référence}}(\lambda) - V_{\text{Fond référence}}(\lambda)} \quad (6)$$

où :

- $V_{\text{Mesure}}(\lambda)$  est le signal issu de la photodiode de mesure,
- $V_{\text{Référence}}(\lambda)$  est le signal issu de la photodiode de référence,
- $V_{\text{Fond mesure}}(\lambda)$  est le bruit de fond de la photodiode de mesure,
- $V_{\text{Fond référence}}(\lambda)$  est le bruit de fond de la photodiode de référence,
- $K(\lambda)$  est le coefficient d'étalonnage qui dépend de  $\lambda$ .

Pour déterminer  $K(\lambda)$ , nous utilisons une série de plusieurs miroirs diélectriques faibles pertes dont la réflectivité est supérieure à 99,9 %.  $K(\lambda)$  est donné par l'Équation 7.

$$K(\lambda) = R_{\text{Etalon}}(\lambda) \frac{V_{\text{Référence}}(\lambda) - V_{\text{Fond référence}}(\lambda)}{V_{\text{Mesure}}(\lambda) - V_{\text{Fond mesure}}(\lambda)} \quad (7)$$

La Figure 53 donne la courbe  $K(\lambda)$  utilisée pour obtenir les différents résultats décrits dans cette thèse.

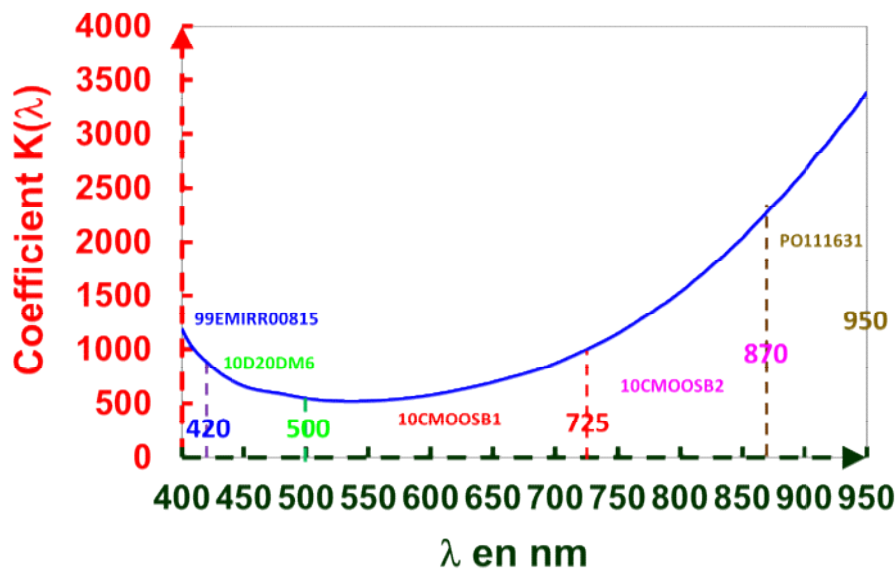


Figure 53 : Evolution de  $K(\lambda)$  en fonction de la longueur d'onde.

Cette courbe est refaite de temps en temps pour pallier l'usure de la lampe (ou lors d'un changement de lampe) ou après un réglage du banc.

Le **Tableau 5** donne les miroirs et leur plage d'utilisation pour tracer la courbe  $K(\lambda)$ . Cette plage spectrale correspond au domaine où le miroir possède de très faibles pertes.

**Tableau 5 : Miroirs étalons et leur domaine spectral associé.**

Miroir	Plage de mesure	Plage d'utilisation
99EMIRRO0815	400-430	[400-420]
10D20DM6	400-540	]420-500]
10CMOOSB1	500-740	]500-725[
10CM00SB2	700-950	[725-870]
PO111631	850-950	]870-950]

## IX. PRECISION DU DISPOSITIF

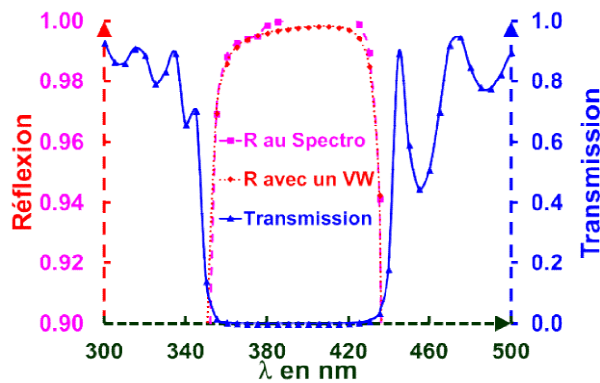
Nous allons maintenant décrire les différentes actions qui ont été menées pour déterminer la précision de notre réflectomètre sur des échantillons plans. D'abord, nous nous sommes rapprochés du LNE qui a mesuré avec ses spectroradiomètres nos miroirs étalons et nous avons également mesuré leur miroir étalon. Puis, nous monterons la reproductibilité spectrale de nos mesures sur un miroir électrique. Ensuite on comparera nos mesures faites sur un substrat de silicium avec des mesures faites avec des spectroradiomètres et un ellipsomètre aux valeurs données par le Palik [50]. On comparera aussi nos mesures sur un échantillon d'or fait par PVD à celle d'un ellipsomètre et à celle du LNE. On confrontera nos résultats avec les mesures spectrales faites par le NPE en mettant en évidence une légère hétérogénéité de l'échantillon pouvant expliquer le léger écart que nous avons entre nous. Enfin, on présentera le circuit d'intercomparaison auquel on a participé lors de la conférence OIC en 2013 [38].

### IX.1 Détermination des incertitudes avec le LNE

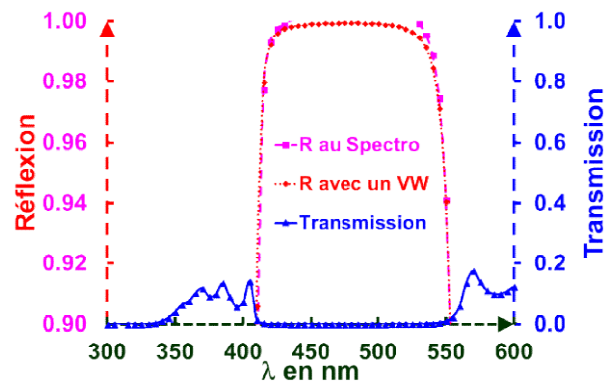
Avant la mesure, l'étalonnage du banc [33-34] est effectué en utilisant un ensemble de miroirs diélectriques à haute réflectivité (voir **Tableau 5**). Ces miroirs sont des miroirs vendus pour posséder des faibles pertes (leur substrat est superpoli et la technologie de dépôt est de la pulvérisation par faisceau d'ions (DIBS : **D**ual **I**on **B**eam **S**puttering)). En général, ces miroirs ont un facteur de réflexion supérieur à 99,9 % (pertes < 1000 ppm). Ces miroirs

ont été tous mesurés par le LNE avec un spectroradiomètre Lambda 900 et avec un Cary 500 équipés d'un accessoire V/W<sup>\*</sup>.

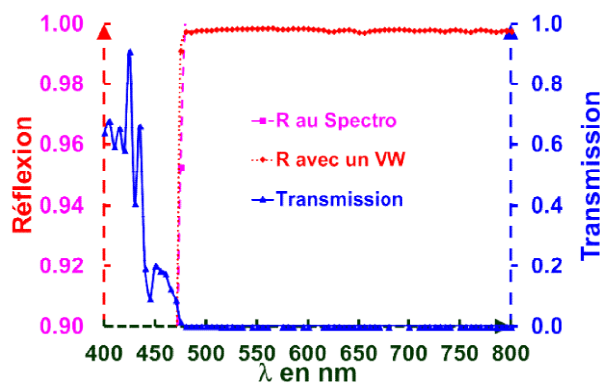
Les réponses spectrales en réflexion et en transmission mesurées par le LNE de nos 5 miroirs de référence sont données par les **Figure 54** à **Figure 58**.



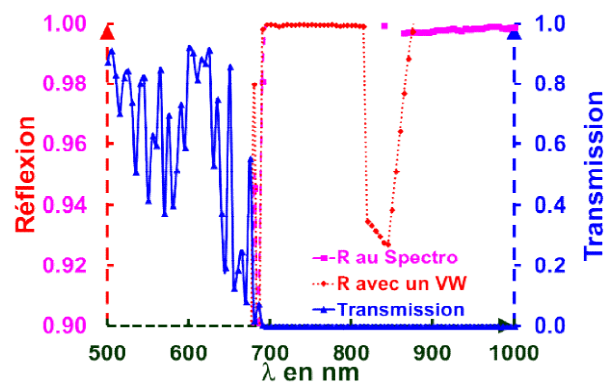
**Figure 54** : Facteurs de réflexion et de transmission spectraux du miroir 99EMIRRO0815 : plage 400-420 nm.



**Figure 55** : Facteurs de réflexion et de transmission spectraux du miroir 10D20DM6 : plage 420-500 nm.

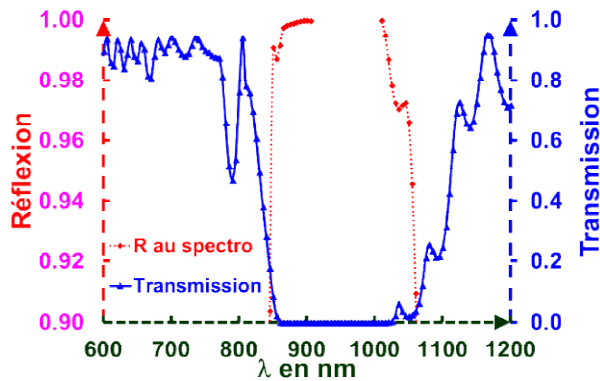


**Figure 56** : Facteurs de réflexion et de transmission spectraux du miroir 10CMOOSB1 : plage 500-725 nm.



**Figure 57** : Facteurs de réflexion et de transmission spectraux du miroir 10CMOOSB2 : plage 725-870 nm.

<sup>\*</sup> Un accessoire V/W est un dispositif qui mesure le carré de la réflexion

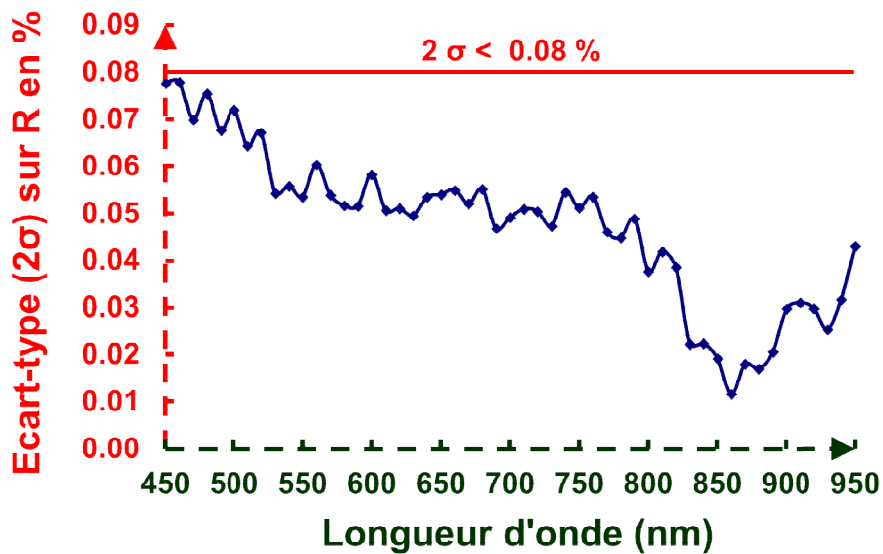


**Figure 58 : Facteurs de réflexion et de transmission spectraux du miroir PO11631 :  
plage 870-950 nm.**

Comme on pouvait s'y attendre, ces miroirs ont une haute réflectivité dont la mesure précise n'est pas possible avec les moyens classiques utilisés par le LNE, même avec un dispositif V/W. L'incertitude associée à la valeur du facteur de réflexion de ces miroirs prise dans la plage indiquée par le **Tableau 5** est de  $\pm 0,05 \%$  (avec un coefficient élargissement  $k = 1$ ).

Le budget d'incertitude de mesure du facteur de réflexion a été évalué en considérant les contributeurs suivants (toutes les valeurs sont indiquées à un écart-type et pour un miroir en aluminium avec une réflectivité d'environ 90 %) :

- Répétabilité et reproductibilité des mesures : De nombreuses mesures ont été effectuées sur un miroir de référence sur une période de plusieurs semaines. Un miroir a été enlevé et repositionné puis réaligné à chaque fois pour être remesuré plusieurs fois. L'écart-type relatif de l'ensemble de ces mesures est donné par la **Figure 59**, il est de 0,04 % sur la gamme spectrale [450-950 nm].



**Figure 59 : Répétabilité spectrale en pourcentage de R d'une mesure spectrale.**

- Incertitudes liées à l'étalonnage de la longueur d'onde : la longueur d'onde du rayonnement est connue avec une incertitude de 0,5 nm. Compte tenu du profil spectral défini par le gabarit des réflecteurs (Cf. **Figure 35**), l'incertitude sur la mesure du facteur de réflexion est négligeable pour une longueur d'onde supérieure à 500 nm. Pour les longueurs d'onde plus courtes, la pente de la réflexion est prise en compte pour évaluer l'incertitude.
- Incertitudes liées à la largeur de bande spectrale : la largeur de bande spectrale est de 2 nm. Ceci induit un décalage de la longueur d'onde apparente. L'amplitude et la direction du décalage sont directement liées à l'amplitude et à la direction de la dérivée seconde de la réflexion. L'incertitude associée à ce décalage est évaluée de la même manière que pour l'incertitude due à l'étalonnage de la longueur d'onde.
- Incertitudes liées aux miroirs étalons : l'utilisation d'un ensemble de miroirs diélectriques à réflectivité élevée ayant des faibles pertes (transmission résiduelle, absorption et diffusion) comme étalons, donne une incertitude estimée de 0,05 % dans la plage de 400 à 950 nm.
- Incertitudes liées à la linéarité des détecteurs et des détections synchrones : les détecteurs utilisés sont des photodiodes au silicium qui présentent une bonne linéarité sur plusieurs décades. Compte tenu du profil spectral de la réflexion, le rapport entre le signal mesuré avec le miroir étalon et avec le réflecteur testé est voisin de 1. Les

détecteurs et les détections synchrones ont un comportement linéaire dans cette plage de variation du signal. Par conséquent, l'incertitude due à la linéarité est négligeable.

D'autres influences ont été prises en compte :

- les variations de température ( $22^{\circ} \text{C} \pm 2^{\circ} \text{C}$ ),
- les réflexions multiples dues aux composants optiques,
- les variations de la focalisation.

Ils contribuent à la répétabilité et à la reproductibilité de l'incertitude.

Le budget d'incertitude est résumé dans le **Tableau 6** (les valeurs sont données en pourcentage).

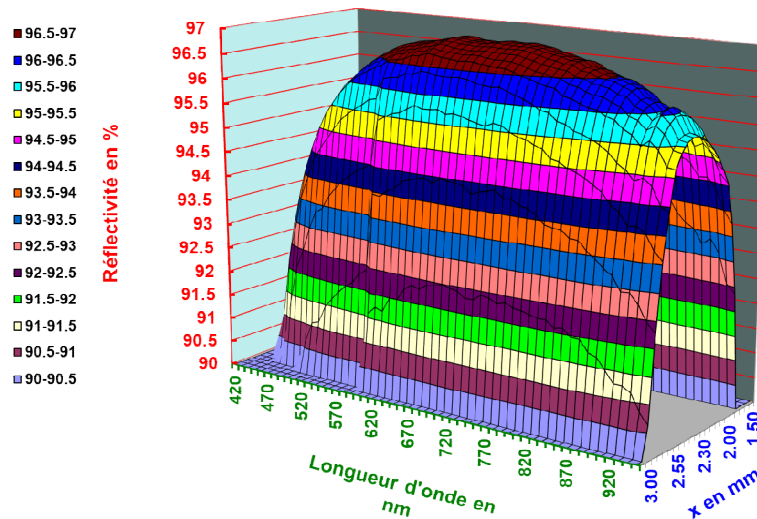
**Tableau 6 : Budget d'incertitude en %.**

Nature	Valeur en %
Répétabilité	0,04
Etalonnage en longueur d'onde	0
Bande spectrale	0
Miroirs étalons	0,05
Linéarité des détecteurs	0
Incertaince combinée	0,06
Incertaince étendue	0,13

A partir de l'évaluation faite dans le **Tableau 6**, l'incertitude relative combinée pour la mesure du facteur de réflexion est de 0,064 % entraînant une incertitude étendue de 0,13 % si le facteur d'élargissement  $k$  est pris à 2, ce qui correspond à un niveau de confiance de 95 %.

## **IX.2 Influence de l'incertitude de la mise au point et de l'incidence sur la précision de mesure**

L'incertitude obtenue est liée à l'excellente répétabilité de notre système de focalisation. Sur le domaine spectral accessible à notre réflectomètre soit [420-950 nm], nous avons enregistré la réflexion spectrale obtenue d'une argenture protégée en fonction d'un écart sur la focalisation optimale autour d'une excursion d'amplitude 1,5 mm. Le résultat donné par la **Figure 60** montre la sensibilité de la focalisation sur la mesure obtenue.

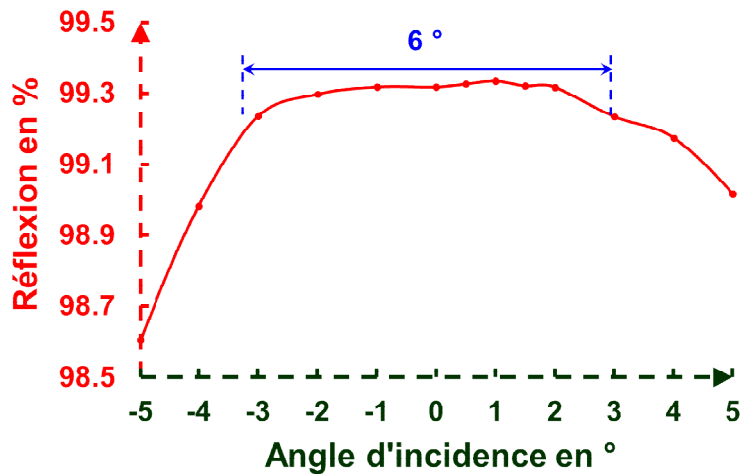


**Figure 60 : Réflexion spectrale d’une argente protégée en fonction de la défocalisation du condenseur.**

Ce graphe nous indique que par exemple, qu’à 600 nm pour obtenir une réflexion avec une précision inférieure à 0,1 %, il faut avoir une focalisation à  $\pm 50 \mu\text{m}$ , à 500  $\mu\text{m}$  l’erreur de mesure est très supérieure à 5 %.

Nous avons étudié expérimentalement avec un miroir diélectrique à 633 nm la réflexion mesurée en fonction de son orientation afin d’estimer le rôle de la mauvaise orientation d’un échantillon sur la précision de mesure. Pour cela, nous avons enregistré la variation du coefficient de réflexion en fonction de l’orientation d’un miroir diélectrique à 633 nm. Les résultats sont donnés sur la **Figure 61**. Nous constatons que l’erreur sur la réflexion reste minimale ( $< 0,1 \%$ ) pour des angles inférieurs à  $\pm 3^\circ$  soit 52 mrad [36]. Si l’on met notre limite  $\Delta R/R < 0,3 \%$ , la tolérance angulaire passe à  $9^\circ$ , valeur qui a été mesurée sur un échantillon plan de silicium [51]. Cette tolérance angulaire permet un positionnement rapide de l’échantillon lors de la mesure des échantillons plans.



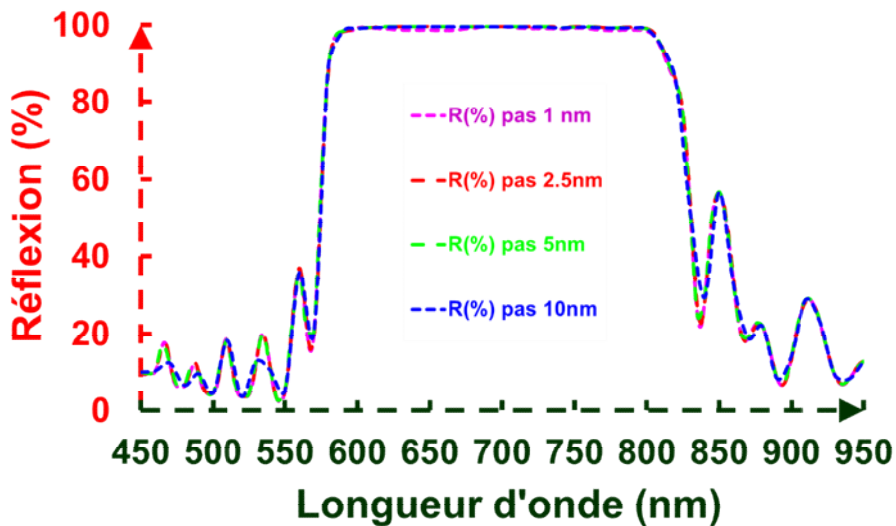


**Figure 61 : Evolution de la réflexion en fonction de l'angle d'incidence.**

Remarque : Pour ces faibles incidences et cette longueur d'onde, la légère variation de la réponse spectrale du miroir diélectrique est négligeable.

### **IX.3 Pas d'acquisition selon la réponse spectrale de l'échantillon**

Dans le cas d'une mesure de filtres (miroir, ...), l'augmentation du nombre de points d'acquisition conduit à une meilleure définition de la réponse spectrale. En effet, on observe sur la **Figure 62** qu'avec une résolution de 10 nm, les rebonds n'atteignent pas leur optimum.

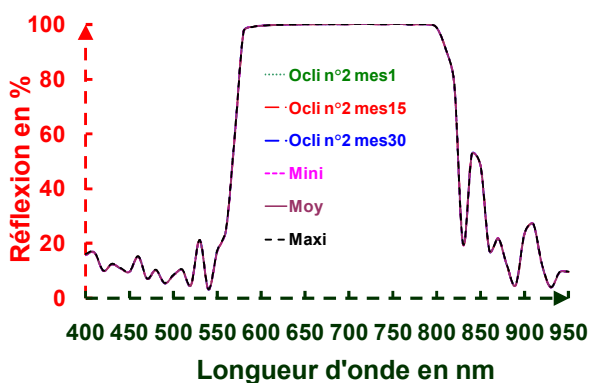


**Figure 62 : Réponse spectrale d'un miroir en fonction de la résolution spectrale (nombre de points de mesure).**

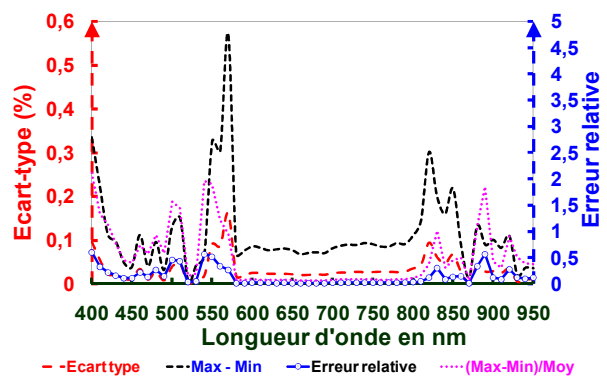
Dans la suite, les composants mesurés n'ont pas de variations rapides de leur réponse spectrale, donc les mesures sont réalisées majoritairement avec un pas de 10 nm.

#### IX.4 Reproductibilité du réflectomètre

Pour confirmer la précision de notre dispositif et sa reproductibilité, nous avons mesuré 30 fois un miroir diélectrique ayant une haute réflectivité pour une incidence nulle sur le domaine spectral [400-950 nm] en retirant à chaque mesure ce miroir de son support échantillon pour le replacer ensuite. La **Figure 63** donne le résumé des 30 mesures réalisées qui comprend les courbes "mini", "maxi" et "moyenne". Ces courbes sont obtenues en prenant le minimum, le maximum et la moyenne des 30 valeurs mesurées pour chaque longueur d'onde. Trois spectres correspondant aux mesures n° 1, n° 15 et n° 30 sont également tracés. On constate que l'ensemble des courbes se superpose. La moyenne des écarts types constatés sur ce large domaine spectral est de 0,3 %. Cette valeur est principalement due aux fortes variations de réflectivité (Cf. **Figure 64**) qui apparaissent sur les fronts de montée (570 nm) et de descente du miroir (820 nm). Dans les zones spectrales uniformes entre 600 et 800 nm, la reproductibilité est inférieure à 0,04 %.



**Figure 63 : Reproductibilité de 30 mesures spectrales sur un miroir diélectrique.**

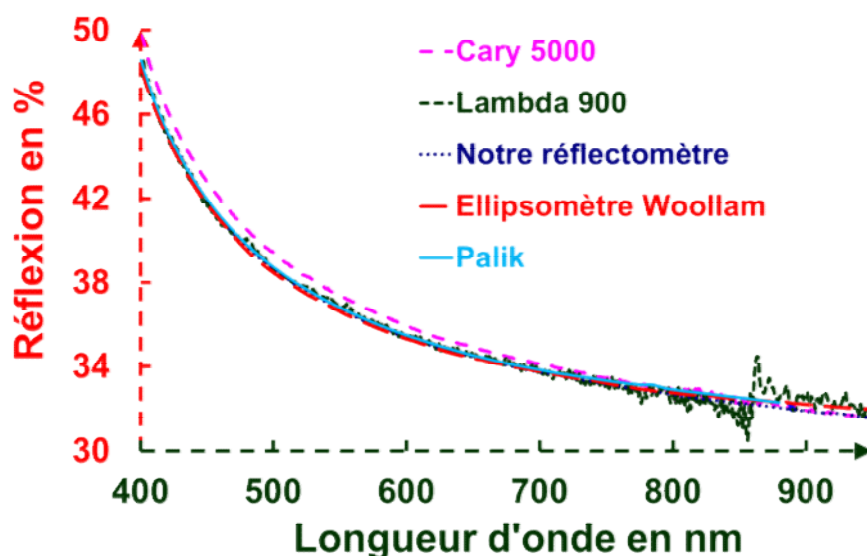


**Figure 64 : Ecart constatés sur les 30 mesures.**

#### IX.5 Comparaison de nos mesures sur un échantillon de silicium avec un spectroradiomètre, un ellipsomètre et la littérature

Toujours dans le cadre d'évaluation de la précision de notre réflectomètre, nous avons comparé les mesures obtenues sur un échantillon de silicium par rapport aux valeurs de

référence données dans le Palik [50] pour ce matériau. La **Figure 65** et le **Tableau 7** regroupent cette comparaison à laquelle nous avons ajouté les résultats obtenus sur cet échantillon avec un ellipsomètre **WOOLLAM**, un spectroradiomètre Cary 5000 de chez **VARIAN** et un spectroradiomètre Lambda 900 muni d'une sphère d'intégration de chez **PERKIN ELMER**.



**Figure 65 :** Coefficients de réflexion d'un wafer de silicium mesurés avec notre dispositif, un ellipsomètre et deux spectroradiomètres commerciaux et les valeurs figurant dans le Palik [50].

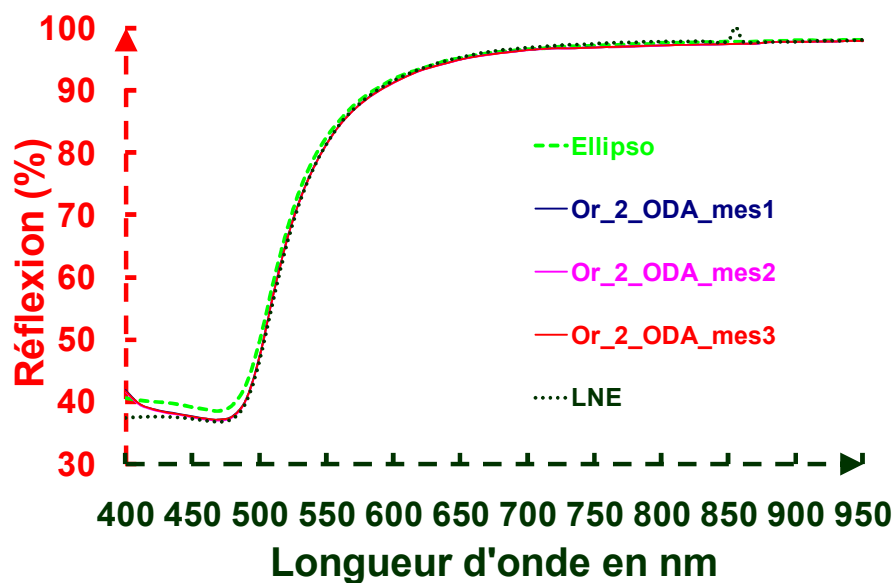
**Tableau 7 :** Coefficients de réflexion donnés par E.D. Palik [50] et mesurés avec notre appareil, un ellipsomètre et deux spectroradiomètres commerciaux pour 6 longueurs d'onde entre 450 et 900nm.

Longueur d'onde (nm)	450	500	600	700	800	900
<b>Palik</b>	41,97%	38,76%	35,51%	33,86%	32,92%	32,20%
<b>Ellipsomètre</b>	41,70%	38,48%	35,30%	33,77%	32,75%	32,20%
<b>Lambda 900avec une sphère intégration</b>	41,64 %	38,64 %	35,45 %	33,62%	32,70 %	32,67 %
<b>Cary 5000</b>	42,78 %	39,46 %	35,93 %	34,11 %	32,86 %	31,93 %
<b>Notre appareil</b>	42,16%	38,71%	35,36 %	33,69%	32,74%	32,02 %

Au regard du **Tableau 7**, nous constatons que nos mesures ne s'éloignent pas de plus de 0,2 % par rapport au Palik [50]. Les écarts entre les valeurs du Palik et les mesures issues des autres appareils sont plus importants. La précision obtenue avec le réflectomètre est liée à l'excellente répétabilité de notre système de focalisation. Les mesures ont été réalisées dans un court laps de temps pour éviter la dégradation de l'échantillon. Les résultats montrent un bon accord entre les différentes techniques utilisées, les différences entre les diverses valeurs mesurées sont à l'intérieur des incertitudes de mesures.

### **IX.6 Comparaison de nos mesures sur un échantillon d'or avec un ellipsomètre et le LNE**

En poursuivant nos tests, nous avons comparé la réflectivité spectrale d'un échantillon d'or déposé par PVD avec des mesures faites avec notre ellipsomètre **WOOLLAM** et le **LNE**.

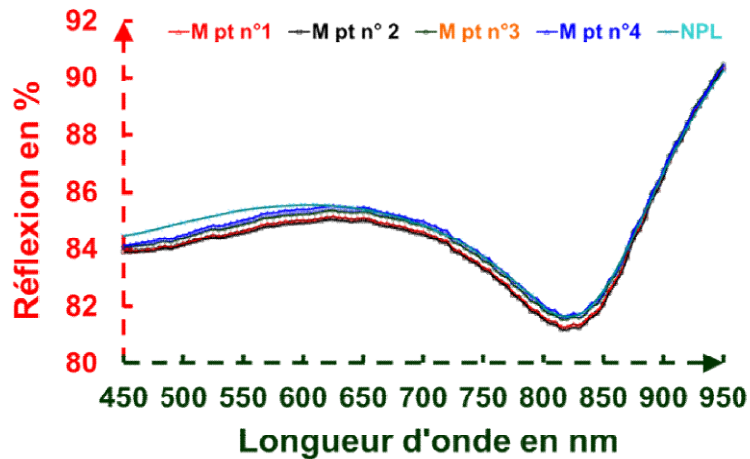


**Figure 66 : Réflectivité spectrale d'un échantillon d'or mesuré avec notre réflectomètre, avec notre ellipsomètre et par le LNE.**

On constate sur la **Figure 66** que les 3 mesures faites sur notre réflectomètre sont similaires et comprises entre les résultats obtenus par l'ellipsomètre et par le LNE.

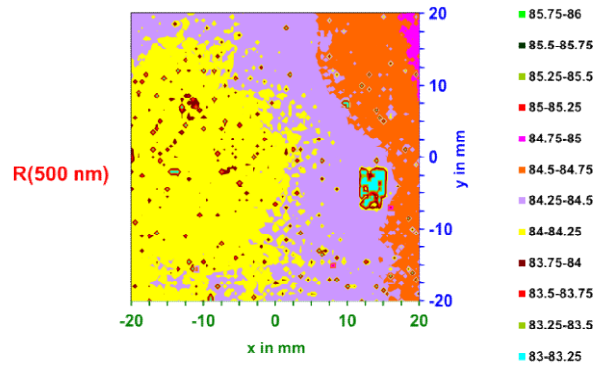
### IX.7 Comparaison de nos mesures avec celle issue du NPPL

Nous avons comparé les mesures effectuées sur l'échantillon de référence du **LNE** par le **NPL** avec nos mesures effectuées avec notre réflectomètre en plusieurs points M de l'échantillon distants de 5 mm entre eux. Les mesures sont données sur [450-950 nm] par la **Figure 67**.

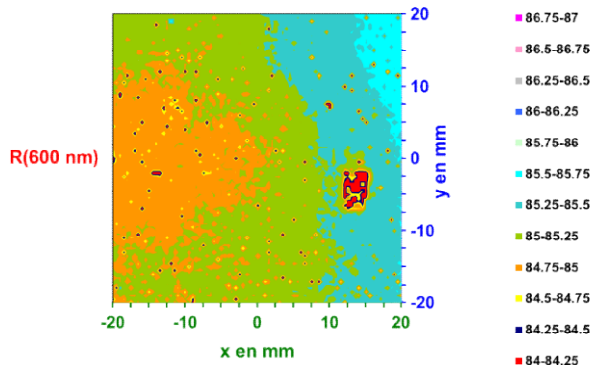


**Figure 67 : Comparaison entre nos mesures et celle du NPL.**

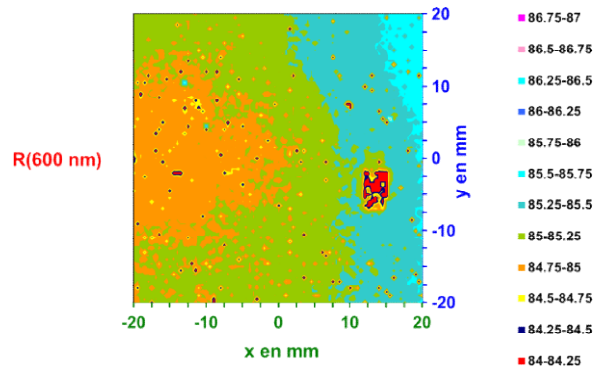
Les réponses spectrales obtenues sont similaires et proches de la courbe de référence du **LNE** mesurée par le **NPL**. Les légères différences entre nos mesures sont liées à l'hétérogénéité du miroir que nous mettons en évidence par des cartographies (**Figure 68**) faites à 500 nm et 600 nm sur une zone de 40X40 mm<sup>2</sup>. L'écart constaté avec le NPL vers les basses longueurs d'onde (< 600 nm) reste non compris mais il est compatible avec des incertitudes données pour ce type de mesure par de laboratoires nationaux.



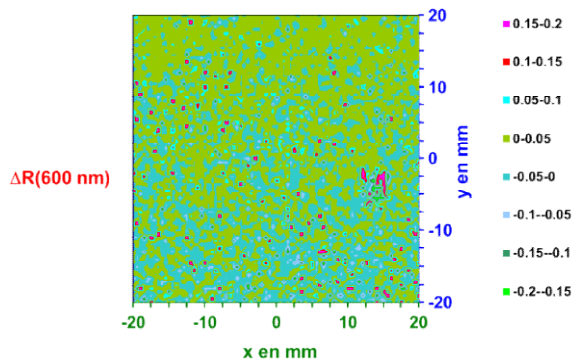
**Cartographie faite à 500 nm.**



**Cartographie A faite à 600 nm.**



**Cartographie B faite à 600 nm.**

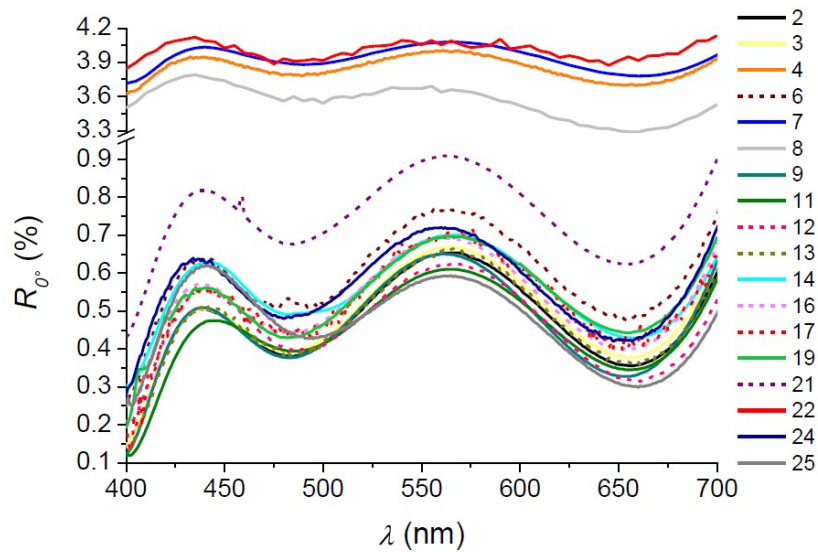


$\Delta R(600 \text{ nm}) = \text{Cartographie A} - \text{B}$

**Figure 68 : Cartographies à 500 nm et 600 nm du miroir de référence du LNE montrant des hétérogénéités de sa réponse spatiale. La différence entre les deux cartographies faites à 600 nm peut être une illustration de la répétabilité de notre mesure (moyenne = 0,008 %,  $\sigma = 0,1$  %).**

## **IX.8 Circuit d'intercomparaison organisé par OSA**

Pour finaliser cette partie, un circuit d'intercomparaison mondial a été réalisé dans le cadre d'un concours de métrologie organisé par l'OSA (**O**ptical **S**ociety of **A**merica) en 2013 dans le cadre du congrès OIC (**O**ptical **I**nterference **C**oating). L'objectif était de mesurer sur l'intervalle spectral [400-700 nm] la réflexion d'un antireflet large bande ( $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ ), pour une incidence proche de la normale déposé par IAD (**I**on **A**ssisted **D**eposition) sur seulement une face d'un échantillon de silice de 25 mm de diamètre et de 6 mm d'épaisseur. La difficulté de l'exercice est soit de s'affranchir de la face non-traitée de l'échantillon (liquide d'indice, sablage, absorption, calcul inverse...) pour les mesures spectrophotométriques, soit déterminer l'empilement à partir de mesures ellipsométriques faites sous incidence et de recalculer le spectre de réflexion à  $0^\circ$  par calcul inverse. Dans notre cas la mesure est directe, car la profondeur de foyer est si faible que la deuxième face n'est pratiquement pas détectée par notre système. Dix-huit laboratoires provenant de 10 pays sur les vingt-cinq laboratoires qui avaient candidaté initialement ont participé à cette intercomparaison (5 chinois, 4 américains, 2 allemands, 1 hollandais, 1 anglais, 1 brésilien, 1 israélien, 1 australien, 1 japonais et moi-même) qui ont chacun mesuré un échantillon différent. Tous les échantillons mesurés ont été polis en même temps puis traités par IAD dans le même cycle de dépôt. La similitude des échantillons fournis aux différents laboratoires a été contrôlée avant envoi par l'Institut Fraunhofer de Iena. L'ensemble des résultats est donné par **Figure 69** où les courbes en traits continus indiquent une méthode non-destructive et les traits discontinus une méthode destructive (noircissement de la face arrière, introduction d'une rugosité par sablage,..). Tous les échantillons sauf le 3 et le 19 (notre échantillon) ont été mesurés sur des spectrophotomètres.

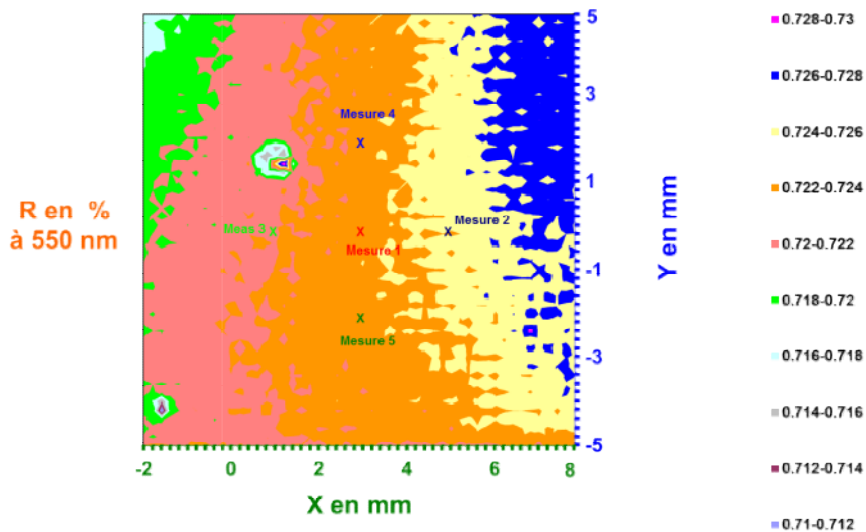


**Figure 69 : Les 18 mesures spectrales réalisées (l'échantillon 19 correspond à l'échantillon que nous avons mesuré).**

A la vue des résultats, un faisceau de 13 courbes se dessinent dans un écart de 0,25 %. **La mesure de l'échantillon 19 est bien dans l'enveloppe des courbes avec une méthode non destructive gardant toute l'intégrité au composant mesuré.** On peut noter aussi que l'échantillon 3 est également dans l'enveloppe des courbes. Les échantillons 4, 7 et 8 correspondent à des mesures sans traitement donc à une mesure des deux faces de l'échantillon. Les résultats de l'échantillon 22 sont issus d'une mesure et d'un calcul inverse mais ils doivent correspondre également aux deux faces. L'échantillon 21 a subi un noircissement de la face arrière visiblement pas suffisant pour supprimer entièrement son influence. Une analyse plus précise des résultats obtenus a été faite par A. Duparré [38].

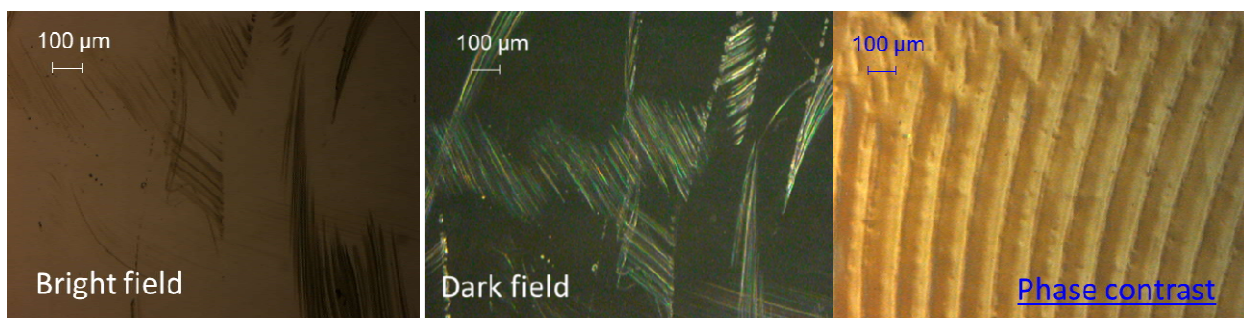
Concernant l'échantillon 19, nous avons constaté (Cf. **Figure 70**) à partir d'une cartographie de réflexion à 550 nm, une hétérogénéité d'épaisseur (couche en coin) liée au dépôt IAD.





**Figure 70 : Cartographie en réflexion de l'échantillon 19 à 550 nm.**

Des observations au microscope avec un grandissement X5 en champ clair, en champ noir et en contraste interférentiel sont montrées en **Photo 5**. Ces images indiquent une qualité médiocre du polissage. Ces défauts de polissage et d'épaisseur peuvent expliquer les quelques différences observées dans ce faisceau de courbes spectrales et indiquent qu'il n'est pas nécessaire d'affiner plus nos mesures.



**Photo 5 : Microscopie en champ clair, en champ noir et en contraste interférentiel avec un objectif X5 de l'échantillon 19.**

## **X. CONCLUSION**

Tout au long de cette partie nous avons décrit le réflectomètre conçu par nos soins. Les idées directrices ont été données et justifiées. Le schéma optique avec l'ensemble des composants a été décrit. Ce dispositif est entièrement piloté par un progiciel sous LabVIEW qui permet de faire une focalisation automatique si besoin pour effectuer des mesures

spectrales sur n'importe quel point d'un échantillon et des mesures spatiales pour n'importe quelle longueur d'onde située entre 400 et 950 nm. L'étalonnage de miroirs diélectriques faibles pertes. Diverses études ont été menées pour évaluer les rôles de la mise au point, de l'incidence et du pas d'acquisition de la mesure.

L'étalonnage de ce réflectomètre s'est fait en collaboration avec le LNE. Sa précision a été évaluée à 0.13 % avec un facteur d'élargissement  $k = 2$ . Plusieurs comparaisons ont été menées sur différents matériaux (silicium et or) et avec différents laboratoires LNE et NPL sur des substrats plans. Nous allons maintenant regarder un ensemble d'applications possibles de ce réflectomètre avec en particulier des échantillons non plans que nous appellerons des échantillons en forme.

### **REMERCIEMENTS**

Nous remercions Fabrice Laniesse du CEA\CESTA pour son soutien. Frédéric Sabary et Daniel Marteau pour la fourniture des échantillons, Jimmy Dubard et Jacques Hameury du LNE pour les diverses discussions liées aux incertitudes du banc.

# **D - Diverses Applications du Réflectomètre.**

## **I. INTRODUCTION**

Nous allons illustrer dans ce chapitre, plusieurs applications de notre banc par quelques mesures réalisées sur différents types d'échantillons afin de démontrer que ce banc peut également trouver des multiples applications autres que la caractérisation des réflecteurs du LMJ. On commencera par la mesure sur des pièces planes permettant d'obtenir le coefficient de réflexion spectral à partir duquel on peut contrôler un aspect d'usinage, déterminer un indice et une épaisseur d'une couche mince, le centrage d'un traitement optique et son niveau de réflectivité résiduelle ou non. A l'aide des cartographies, on estime les inhomogénéités de traitement et l'influence des défauts de traitement ou de surfaçage.

On poursuivra nos mesures sur des pièces non planes en comparant la réflectivité mesurée à des mesures spectrométriques faites sur les pièces elles-mêmes ou sur des témoins. Pour déterminer l'influence de notre système à la courbure, nous avons mesuré des billes de même nature mais de rayons différents.

La petite taille de notre spot d'analyse nous permet d'obtenir les caractéristiques des traitements optiques sur des mini-composants. Cela donne accès à un contrôle des performances réelles de ces composants de plus en plus utilisés de nos jours.

Nous montrerons aussi deux autres domaines d'application de notre système, la topographie de surface et la mesure des écarts de surface d'onde liés à la qualité de dépôts.

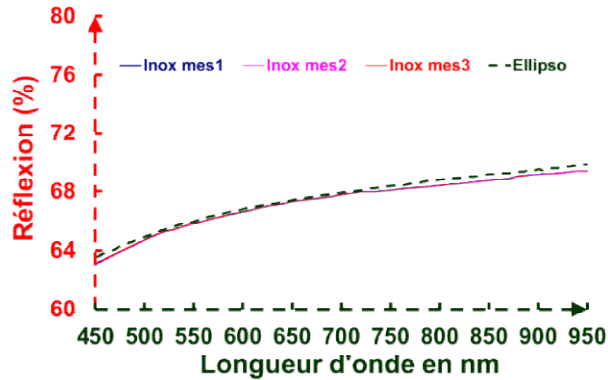
## **II. EXEMPLES DE MESURE SUR DES PIÈCES PLANES**

Nous allons décrire d'abord quelques résultats sur des échantillons utilisés dans les sections amplificatrices du LMJ et développés au **CEA/ Le Ripault** et d'autres obtenus sur différentes couches minces. L'objectif est de donner un éventail d'application à ce réflectomètre.

### **II.1 Tôles d'inox**

Les substrats des réflecteurs de la section amplificatrice qui étaient en aluminium pour la LIL sont passés en inox pour diverses raisons dont les difficultés de polissage de l'aluminium. La réponse spectrale de l'inox poli a été mesurée en 3 points différents d'un échantillon sur le domaine des lampes flashes du LMJ [400-950 nm]. Les réponses spectrales sont données par la **Figure 71**, elles sont accompagnées également par une mesure ellipsométrique. Nos 3 mesures en trois points distincts se superposent parfaitement, la

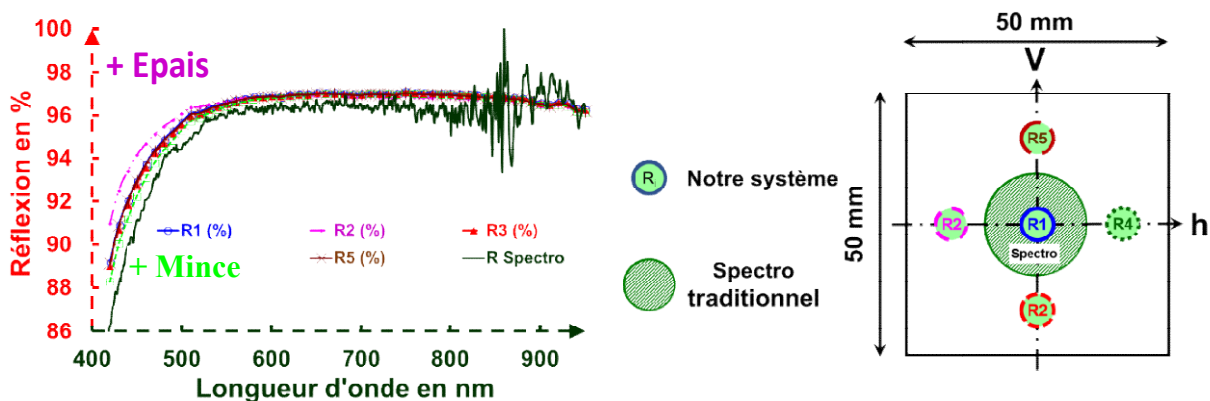
mesure ellipsométrique tangente par le haut nos mesures. Cette mesure aurait pu être utilisée pour vérifier la rugosité des substrats inox polis commandés par CILAS pour réaliser l'argenture.



**Figure 71 : Réponses spectrales d'un réflecteur en inox nu au réflectomètre et à l'ellipsomètre.**

## II.2 Les réflecteurs LMJ

Ce banc est maintenant utilisé systématiquement pour la caractérisation des échantillons issus des études menées dans le cadre des réflecteurs pour la section amplificatrice du LMJ. La **Figure 72.a** donne les mesures faites sur un réflecteur suivant les 5 points correspondant à la **Figure 72.b**. Ces 5 mesures sont comparées avec une mesure effectuée sur un spectroradiomètre **PERKIN ELMER** équipé d'une sphère d'intégration.

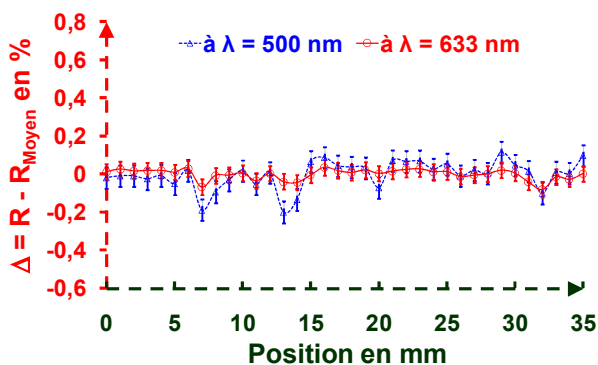


**(a) Réponses spectrales obtenues.**

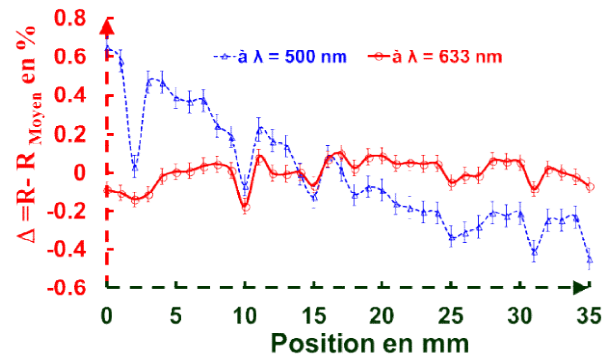
**(b) Schéma.**

**Figure 72 : Schéma indiquant les courbes expérimentales correspondantes dont l'une provient d'un spectroradiomètre classique (a) et la position des mesures (b).**

Les mesures obtenues avec notre appareil sont proches de celles effectuées par un spectroradiomètre commercial équipé d'une sphère d'intégration mais sont beaucoup moins bruitées. Elles démontrent dans ce cas une hétérogénéité d'épaisseur du dépôt de la couche de silice. Ces variations de réflectivité sont supérieures à la répétabilité du réflectomètre et sont expliquées par la variation d'épaisseur locale du traitement optique. Nous avons réalisé des mesures spectrales tous les millimètres selon l'axe horizontal et l'axe vertical pour deux longueurs d'onde 500 et 633 nm sur une distance de 35 mm.



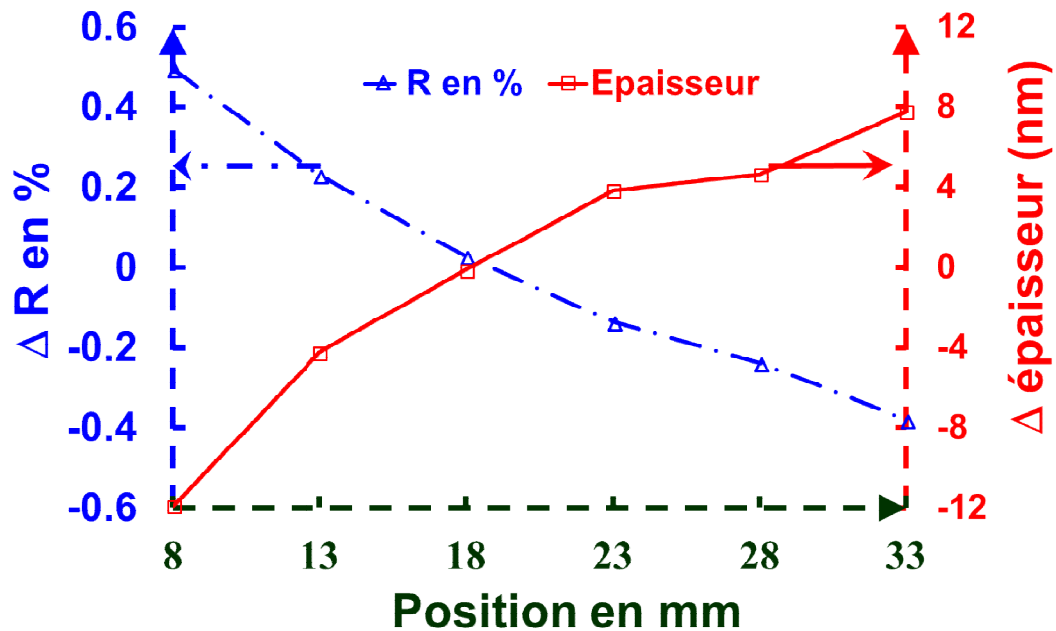
**Figure 73 : Mesure selon la verticale à  $\lambda = 500$  et 633 nm.**



**Figure 74 : Mesure selon l'horizontale à  $\lambda = 500$  et 633 nm.**

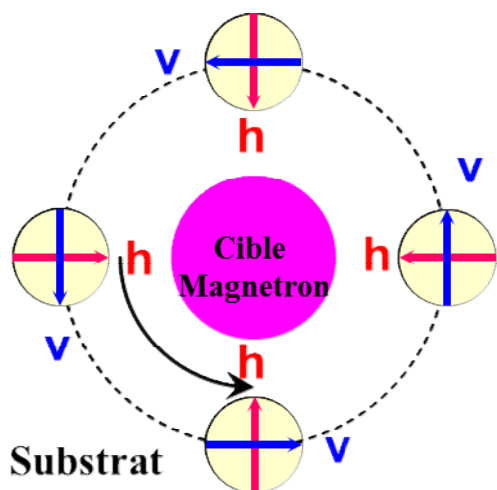
Dans la direction verticale (**Figure 73**), la courbe montre que l'échantillon est globalement uniforme. Les variations de réflectivité le long de cet axe sont du même ordre de grandeur que les répétabilités à  $2\sigma$  qui sont de 0,04 % à 633 nm et 0,06 % à 500 nm. Seul des pics sont présents qui peuvent être expliqués par la non uniformité du réflecteur issue de l'empilement ou la présence de défauts locaux. Ces non uniformités sont plus grandes à 500 nm qu'à 633 nm, car à 500 nm nous sommes dans une pente de la réponse spectrale (Cf. **Figure 72. a**) alors qu'au voisinage de 633 nm celle-ci est plutôt plate. Le long de l'axe horizontal, les variations de réflectivité sont plus significatives comme l'indique la **Figure 74**. A 633 nm, les variations obtenues sont plus faibles que la répétabilité du réflectomètre, on peut supposer que dans la direction horizontale la réponse spectrale est spatialement uniforme dans cette plage de longueur d'onde. Toutefois, on observe une variation de réflectivité à 500 nm qui indique que cette longueur d'onde est plus sensible pour évaluer des défauts de cet empilement et donc cette longueur d'onde permet de mieux les caractériser. En effet la réflexion, sur les 35 mm mesurés, change de 0,9 % à 500 nm alors qu'elle reste constante à 633 nm. Ainsi la variation de la réponse spectrale (**Figure 72.a**) vers 500 nm peut être

expliquée par une variation de l'épaisseur de la couche de protection en silice. Pour confirmer cette hypothèse, nous avons fait des mesures par ellipsométrie dans le domaine du visible pour déterminer l'épaisseur locale de l'empilement.

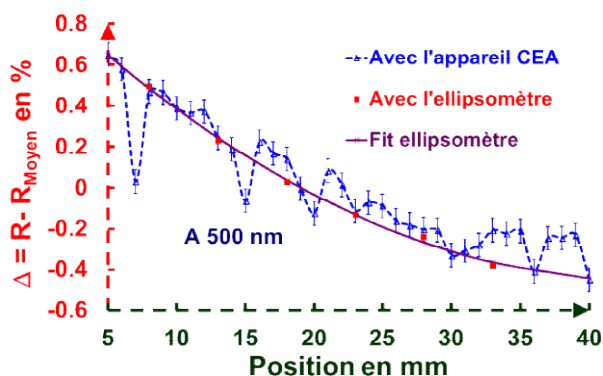


**Figure 75 : Mesure de la variation locale de la réflectivité du réflecteur LMJ avec un ellipsomètre visible avec son épaisseur associée.**

La **Figure 75** montre les variations de réflexion en fonction de la position spatiale du spot d'analyse et la variation d'épaisseur associée selon le modèle d'Abelès [52]. La réflexion à 500 nm diminue de 0,9 % quand l'épaisseur de la couche de protection augmente de 20 nm. Donc les hétérogénéités de réflectivité apparaissent fortement corrélées à la variation d'épaisseur de la couche de silice qui est due au procédé de dépôt.



**Figure 76 :** Schéma montrant la cause de l'hétérogénéité d'épaisseur qui est liée au mode de dépôt, les films sont déposés avec un support en rotation autour du magnétron.



**Figure 77 :** Comparaison entre les mesures avec notre système (à 500 nm) et des calculs faits à partir des données d'ellipsométrie et de leur ajustement. Le coefficient de corrélation entre notre système et l'ellipsomètre est de 0,92.

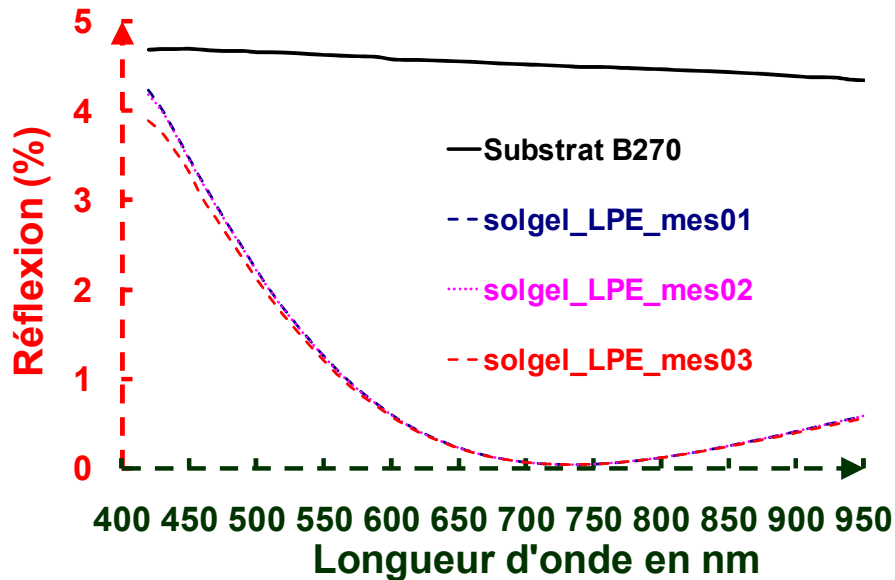
La **Figure 76** présente la position de l'échantillon réflecteur durant le procédé de dépôt qui donne une direction pour l'uniformité en épaisseur (direction v : axe vertical). En fait, l'échantillon ne tourne pas autour de son propre axe pendant le procédé de dépôt, donc la même partie de l'échantillon fait face à la cible magnétron. Cette géométrie est responsable de l'hétérogénéité d'épaisseur observée entre les deux directions. La **Figure 77** montre une bonne corrélation entre nos résultats et les mesures ellipsométriques faites, puisque le coefficient de corrélation entre la mesure spectrale et la mesure ellipsométrique est de 0,92. Notre réflectomètre caractérise donc rapidement et avec précision des hétérogénéités d'épaisseur dues au procédé de traitement utilisé.

### **II.3 Les antireflets des lames pare-éclats du LMJ**

L'appareil a été employé pour évaluer les antireflets sol-gel [53] sur substrat B270 mis au point par le CEA/ Le Ripault dans le cadre du développement des pare-éclats de la section amplificatrice du LMJ. Les pare-éclats sont des lames de verre transparent qui protègent les verres lasers contre les débris d'une éventuelle explosion d'une lampe flash, et ils réalisent également une séparation physique de milieux à propriétés différentes. Les verres lasers sont



dans une ambiance classe 100 (ISO4), les lampes flashes sont dans un environnement classe 100 000 (ISO7). La **Figure 78** donne les réponses spectrales de cet antireflet monocouche en trois points de l'échantillon ainsi que la réflectivité calculée du B270, le substrat initial.

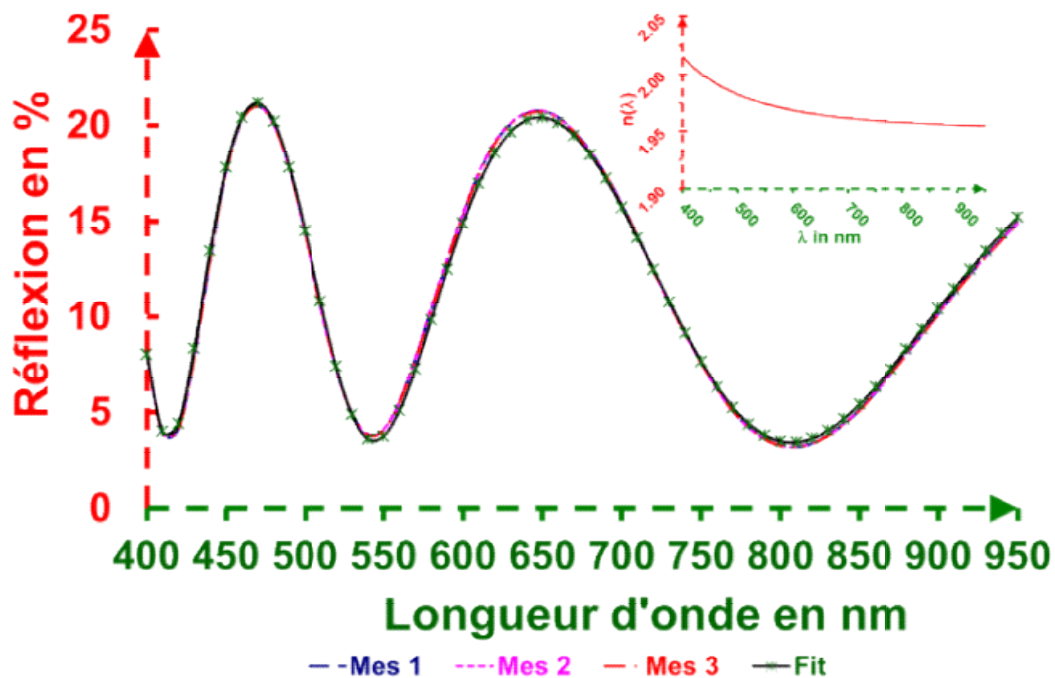


**Figure 78** : Réflexions spectrales d'une lame pare-éclats nue (B270) et traitée antireflet sol-gel.

Cet antireflet possède une réflexion nulle pour  $\lambda = 730$  nm.

#### II.4 Mesure d'une couche mince

Notre réflectomètre peut également servir à déterminer l'indice et l'épaisseur d'un matériau optique transparent comme le fait un spectroradiomètre ou un ellipsomètre. Nous illustrons cette possibilité par la mesure d'une couche mince d'oxyde d'hafnium déposée par évaporation thermique au canon à électron sur un substrat en silice. Les 3 mesures faites sont identiques. De la mesure de la réflectivité (**Figure 79**) et avec un ajustement approprié, nous déterminons l'indice de la couche  $n_c(500 \text{ nm}) = 1,98$  (encart **Figure 79**) et l'épaisseur du matériau ici 413 nm.

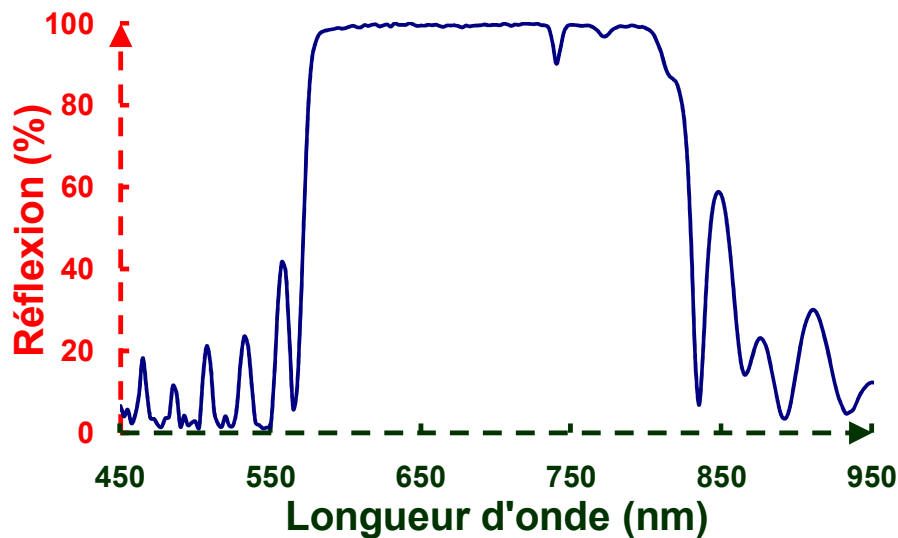


**Figure 79 : Mesures en réflexion d'une couche de HfO<sub>2</sub> sur silice avec ajustement des courbes expérimentales pour déterminer l'indice (voir encadré) et l'épaisseur.**

L'avantage de notre appareil est que l'on mesure seulement une face seule (Cf. Partie C IX.8), nous nous affranchissons de l'absorption du substrat et donc nous pouvons utiliser des substrats moins onéreux que la silice ou opaque (silicium) pour faire ce type de mesure. Cette application fait de ce banc, un banc de mesure pour les matériaux. Les indices et l'épaisseur d'une couche mince sont déterminés à partir d'une courbe spectrale expérimentale par un ajustement entre des courbes expérimentales et des courbes théoriques. Les courbes théoriques sont fonction de l'épaisseur  $e$  et de l'indice  $n(\lambda) + i.k(\lambda)$  et calculées avec un modèle de Cauchy pour  $n$  (indice) et  $k$  (coefficient d'extinction). La méthode ne sera pas exposée ici mais peut être retrouvée entre autres dans les publications faites [54-55].

## **II.5 Mesure d'un miroir diélectrique**

Naturellement nous pouvons mesurer la réflexion avec une bonne résolution spectrale comme l'indique la **Figure 80** qui montre la réponse spectrale d'un miroir double de formule  $S(H_1B_1)^{15}(H_2B_2)^{14}H_22B_2$  où  $H_i$ ,  $B_i$  sont les épaisseurs optiques des couches haut indice et bas indice. Ces épaisseurs sont quart d'onde pour  $\lambda_{i=1 \text{ et } 2}$ .



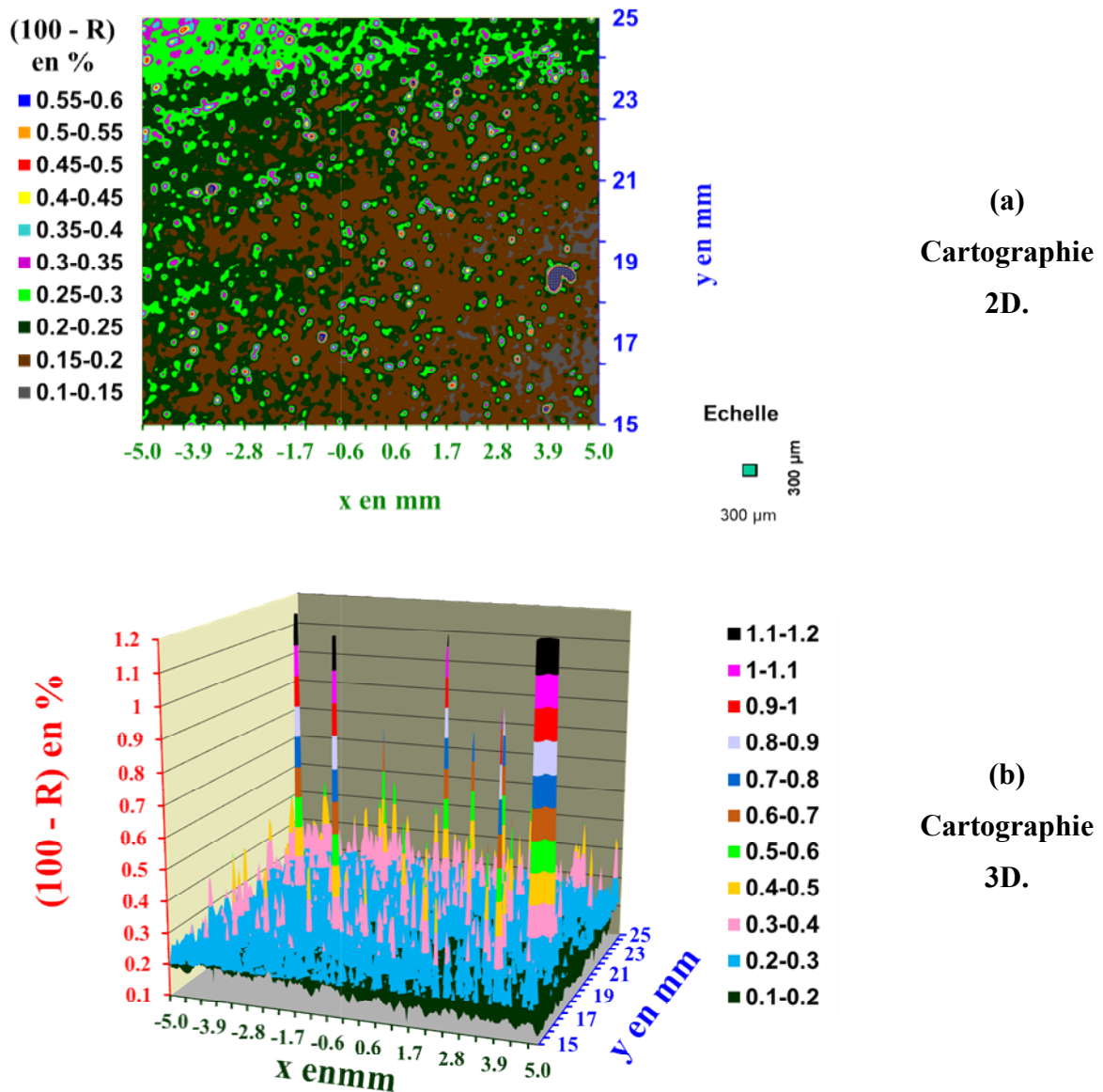
**Figure 80 : Réponse spectrale d'un miroir double.**

Au vu des pics de résonance on peut affirmer que  $\lambda_2 < \lambda_1$  et que le coefficient d'absorption de ce miroir bien que faible, car c'est un miroir diélectrique, n'est toutefois pas négligeable. Ce miroir a des valeurs proches de 100 % en réflexion. Il répondait aux spécifications initiales de la séparation isotopique  $R > 99,7\%$  qui ont été vérifiées sur un banc de mesure de faibles pertes [56]. Néanmoins, ce nouveau moyen montre que certaines régions spectrales n'atteignaient pas ces spécifications. Il est vrai que dans les années 80-90, on ne disposait que des mesures de pertes totales  $P$  ( $P(\lambda) = 1 - R(\lambda)$ ) [57-58] qui n'étaient faites que sur quelques points du domaine spectral généralement tous les 5 ou 10 nm. Ce manque de résolution spectrale pouvait parfois laisser passer des pics d'absorption qui n'étaient pas vus par des mesures de transmission et les programmes de calcul d'empilement n'étaient pas encore courants. Seul, le développement des différentes métrologies d'absorption, d'interférométrie et de diffusion et d'un code de calcul de couches minces ont permis de comprendre les phénomènes et d'éviter d'utiliser de tels miroirs sur les chaînes colorants de la séparation isotopique.

## **II.6 Mesure de défauts locaux**

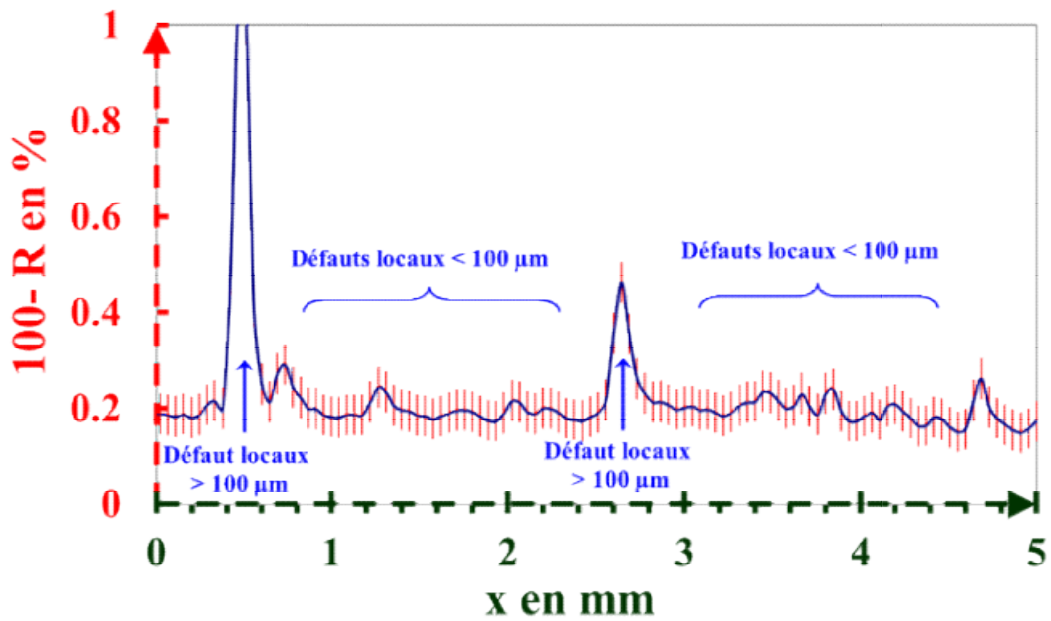
Les cartographies permettent d'identifier et d'évaluer les hétérogénéités des traitements et les défauts locaux en 2D (**Figure 81.a**) ou en 3D (**Figure 81.b**). Dans une cartographie 2D, la valeur ( $R$ ,  $1 - R$  ou autres) au point  $(x,y)$  est représentée par une couleur définie par l'échelle de couleur choisie. Pour une cartographie 3D la valeur au point  $(x,y)$  considéré est

fournie par une différence de niveaux. Pour mieux visualiser les défauts, nous traçons ces cartographies en complément à la réflexion R, ici exprimées en pourcentage de réflexion.



**Figure 81 : Cartographies en haute résolution 2D (a) et 3D (b) d'un miroir diélectrique OCLI exprimées en complément de la réflexion (1-R) en %.**

Si on prend une ligne de ces cartographies 2D ou 3D qui sont des cartographies en haute résolution (pas de 50  $\mu\text{m}$ ), nous voyons que d'après la **Figure 82**, nous sommes capables d'identifier des défauts locaux inférieurs à 100  $\mu\text{m}$ , la taille de notre spot sur l'échantillon.



**Figure 82 : Identification des défauts locaux sur un miroir diélectrique.**

Donc grâce à notre réflectomètre, nous pouvons estimer la valeur des pertes sur un composant liées à un défaut local. Ceci pourrait être une nouvelle base pour spécifier les défauts d'aspect (scratch/dig) qui sont actuellement indiqués dans les normes par des dimensions géométriques [59-60] et non par leurs aspects photométriques.

L'aspect cartographie permet d'avoir également une mesure moyenne du composant réel en évitant de se limiter à une mesure locale qui peut être non totalement représentative.

## **II.7 Mesure d'une couche sol-gel fait en spin-coating.**

Le spin-coating (**Photo 6**) ou l'enduction centrifuge [61], dite "tournette" est la technique de dépôt sol-gel la plus employée dans les laboratoires, car elle est rapide [62] et peu onéreuse.



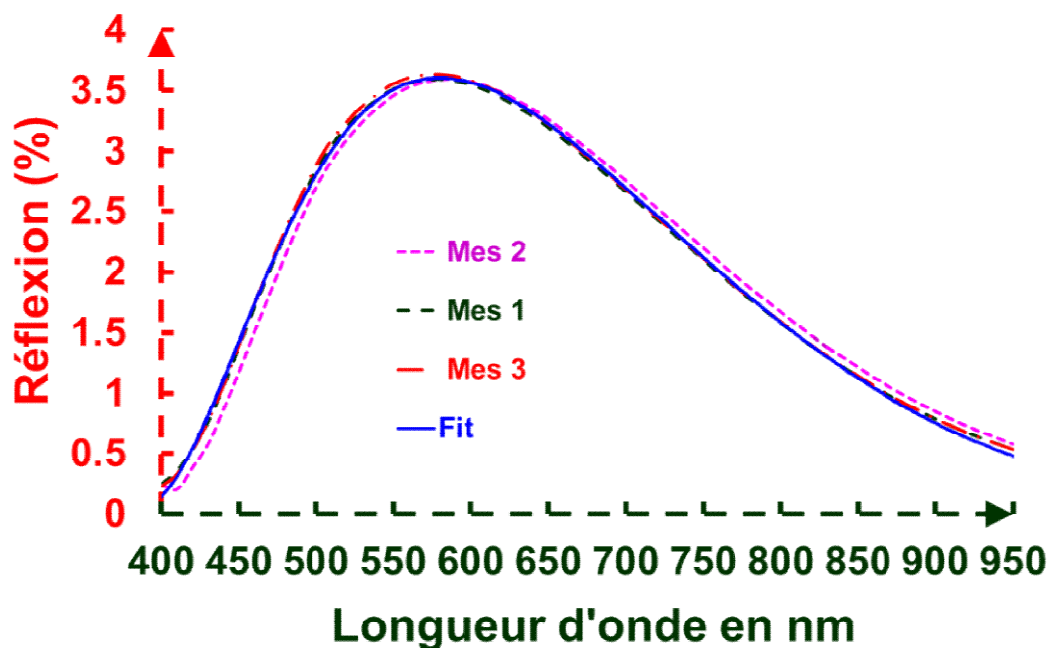
**Photo 6 : Poste de travail d'un spin-coating dans un environnement propre.**

Elle consiste à injecter quelques millilitres de solution sol-gel sur un substrat en rotation. L'épaisseur  $e_{spin}$  du dépôt est donnée par l'**Équation 8** dite équation de Meyerhofer [63].

$$e_{spin} = \left(1 - \frac{m_0}{m}\right) \left(\frac{3 \cdot \eta \cdot r}{2 \cdot m_0 \cdot \omega^2}\right)^{\frac{1}{3}} \quad (8)$$

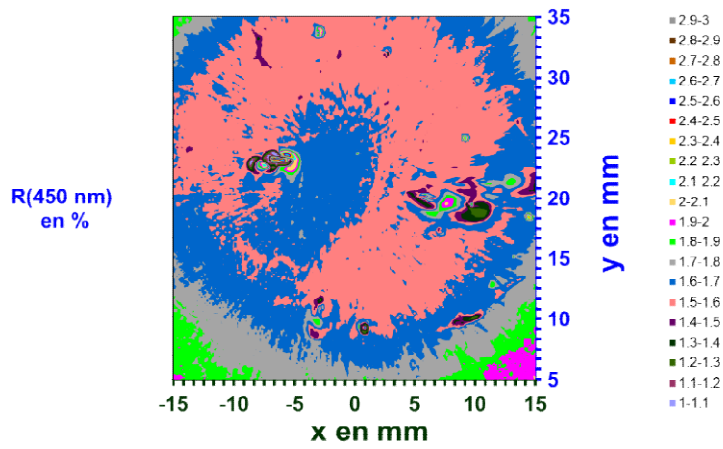
Où  $m_0$  est la masse volumique initiale du solvant,  $m$  est la masse du solvant,  $r$  est le taux d'évaporation,  $\omega$  est la vitesse de rotation et  $\eta$  est la viscosité cinématique de la solution qui est considérée comme étant un fluide newtonien.

On a évalué lors de la thèse de F. Compoint [64] avec le réflectomètre une couche d'ormosil composée de 90 % silice colloïdale ( $n = 1,22$ ) et de 10 % de PDMS ( $n = 1,41$ ) déposée par sol-gel sur un substrat de silice. Trois mesures sur différents sites et leur ajustement sont données en **Figure 83**. Un ajustement permet d'obtenir l'épaisseur de la couche déposée soit 233 nm et son indice optique est de 1,24.

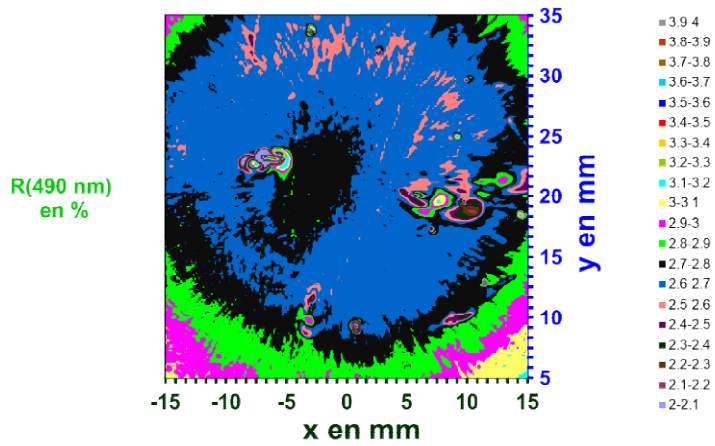


**Figure 83** : Spectre en réflexion d'une couche silcol de 233 nm.

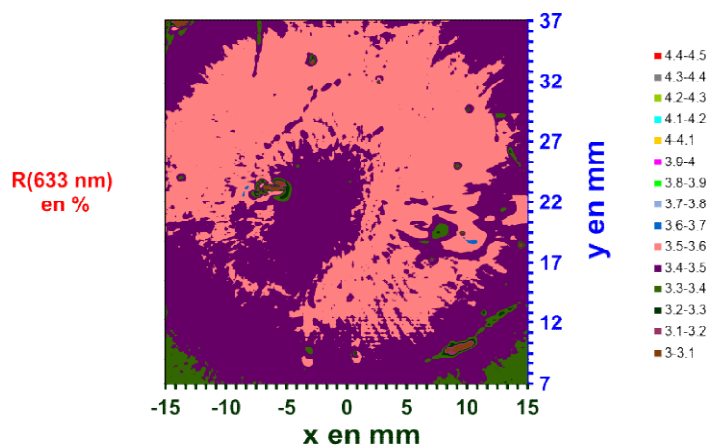
La **Figure 83** indique pour des longueurs d'onde basses comme 450 nm et 490 nm, une légère surépaisseur de la couche induirait une diminution de la réflectivité et une sous-épaisseur donnerait une augmentation de la réflectivité. Par contre à 633 nm, on a l'inverse. Une surépaisseur conduit une augmentation de la réflectivité à 633 nm et une sous-épaisseur une diminution. On visualise la radialité de la couche sol-gel réalisée en spin-coating grâce à des cartographies qui ont été effectuées à plusieurs longueurs d'onde : 450 nm (**Figure 84**), 490 nm (**Figure 85**) et 633 nm (**Figure 86**). Les cartographies à 450 nm et 490 nm données **Figure 84** et **Figure 85** montrent, une réflectivité plus importante au centre qui diminue progressivement quand on s'écarte du centre puis ré-augmente progressivement vers l'extrémité de l'échantillon. Ceci signifie que l'épaisseur de la couche est faible au centre et elle augmente progressivement quand on s'éloigne de l'axe pour diminuer à l'extrémité de la mesure. Pour la cartographie à 633 nm, la réflectivité au centre de la **Figure 86** est plus faible : elle augmente quand l'on s'éloigne du centre pour réduire sur les bords, ce qui correspond au phénomène inverse des cartographies à 450 et 490 nm. On a donc bien une épaisseur du dépôt, plus faible au centre qui augmente puis rediminue sur les bords.



**Figure 84 : Cartographie  
30X30 mm<sup>2</sup> d'une couche de  
silcol déposée par spin-coating  
à 450 nm.**

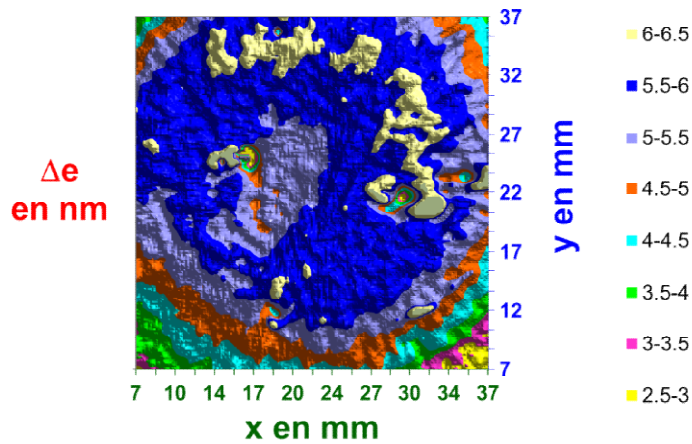


**Figure 85 : Cartographie  
30X30 mm<sup>2</sup> d'une couche de  
silcol déposée par spin-coating  
à 490 nm.**

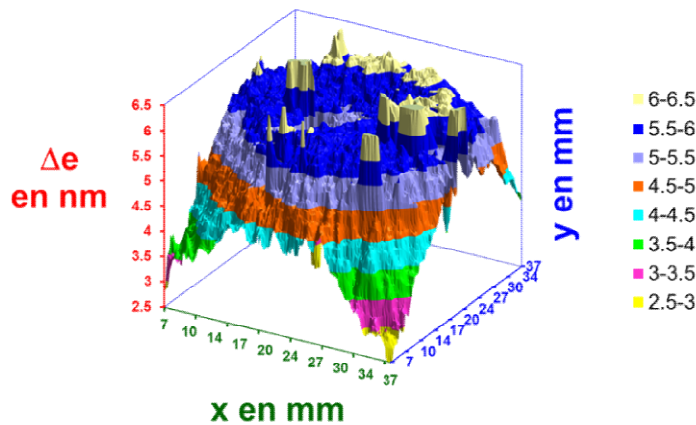


**Figure 86 : Cartographie  
30X30 mm<sup>2</sup> d'une couche de  
silcol déposée par spin-coating  
à 633 nm.**





**Figure 87 : Cartographie 2D en variation d'épaisseur 30X30 mm<sup>2</sup> d'une couche de silcol déposée par spin-coating à 450 nm.**



**Figure 88 : Cartographie 3D en variation d'épaisseur 30X30 mm<sup>2</sup> d'une couche de silcol déposée par spin-coating à 450 nm.**

On a traduit la cartographie de réflectivité, comme nous le verrons par la suite (Cf. chapitre VII), en cartographie d'épaisseur que l'on visualise en 2 dimensions (**Figure 87**) et en 3 dimensions (**Figure 88**). Ces deux cartographies confirment l'analyse précédente faite à partir des cartographies de réflectivité. La **Figure 87** visualise la radialité de la couche en spin-coating avec une épaisseur au centre plus faible, qui augmente avec le rayon pour diminuer après. La **Figure 88** montre la nette diminution de l'épaisseur de la couche sur les bords, qui provient de l'évaporation du solvant qui accentue la diminution d'épaisseur déposée [62].

## **II.8 Conclusion sur les mesures d'échantillons plans.**

Nous avons donné une palette d'applications du réflectomètre sur des échantillons plans. Le réflectomètre réalise l'ensemble des mesures pratiquées classiquement avec un spectroradiomètre avec naturellement une meilleure précision. L'avantage de l'appareil reste la possibilité de faire des cartographies de réflectivité à n'importe quelle longueur d'onde

comprise entre 400 et 700 nm. Celles-ci mettent en évidence des défauts d'hétérogénéité de traitements ou des matériaux plus facilement selon le choix de la longueur d'onde et quantifient l'influence photométrique des défauts locaux présents sur un composant. L'autre avantage est de mesurer qu'une seule face de l'échantillon à cause de la faible profondeur de foyer de l'appareil. Cet avantage a permis de répondre rapidement au problème de mesure posé par l'OSA lors du congrès OIC 2013. Mesurant une seule face, on peut ainsi plus facilement faire des calculs inverses à partir des spectres mesurés pour déterminer les paramètres de la couche mince ( $n$ ,  $k$ ,  $e$ ) et utiliser des substrats moins onéreux que la silice.

Maintenant, nous allons illustrer quelques exemples de mesures pratiquées sur des pièces non planes dites pièces en forme afin de démontrer que notre système permet également de les mesurer.

### **III. EXEMPLES DE MESURES SUR DES PIÈCES NON PLANES**

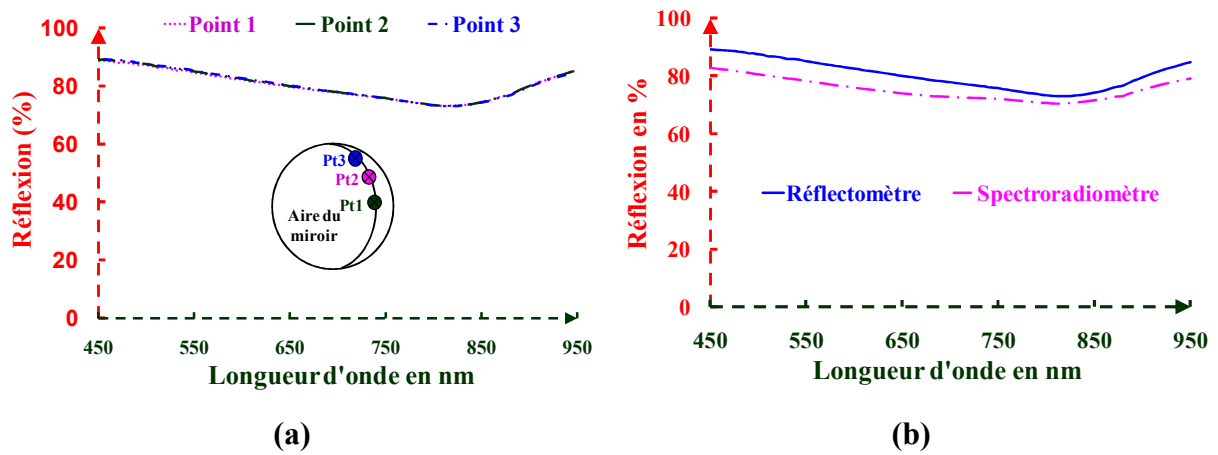
Les contrôles par moyens optiques en laboratoire ou dans l'industrie des revêtements déposés sur les composants optiques sont généralement réalisés avec des témoins plans. Lorsque les composants sont sphériques ou asphériques, comme les lentilles ou les miroirs, la réponse spectrale peut varier en raison de la non-uniformité de l'épaisseur qui est liée au processus de dépôt. Pour un grand rayon de courbure, le contrôle peut être réalisé même avec des spectroradiomètres classiques. Cependant, le contrôle devient de plus en plus imprécis lorsque le rayon de courbure diminue ou lorsque le dispositif optique a une forme complexe.

Le principe de la mesure pour les pièces non planes a été présenté. Pour tenter de valider les mesures de réflexion sur des pièces non planes, nous avons évalué différents échantillons commerciaux ou non, possédant des rayons de courbure de plus en plus petits. Nous allons dans un premier temps comparer les résultats sur les faces courbes avec ceux obtenus ou présentés par les fournisseurs sur des faces planes.

#### **III.1 Miroir sphérique en aluminium protégé ( $R = 150$ mm)**

Nous avons mesuré la réflexion d'un miroir concave de rayon de courbure 150 mm recouvert par une couche d'aluminium protégée par une couche de fluorure de magnésium ( $MgF_2$ ). Cette évaluation a été testée en trois points différents : un au centre du miroir, un autre au bord et un troisième entre ces deux points. Les résultats des trois mesures avec notre appareil sont voisins voire identiques (**Figure 89 a**). Par contre, si l'on mesure ce miroir avec

un spectroradiomètre commercial, la mesure issue de cet appareil est nettement inférieure à la nôtre (Figure 89 b).

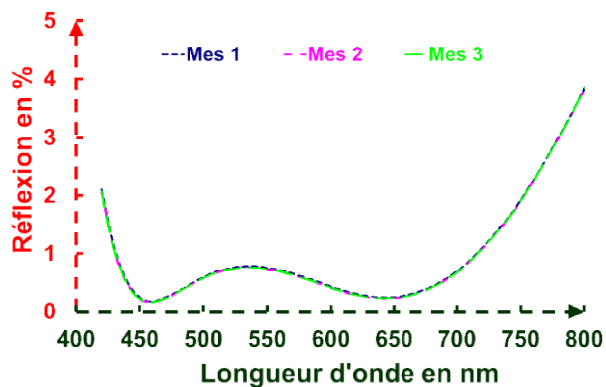


**Figure 89 : (a) Réflexions spectrales d'un miroir métallique concave protégé par une couche de  $MgF_2$  mesuré en 3 sites. (b) Comparaison de notre mesure avec un spectroradiomètre commercial.**

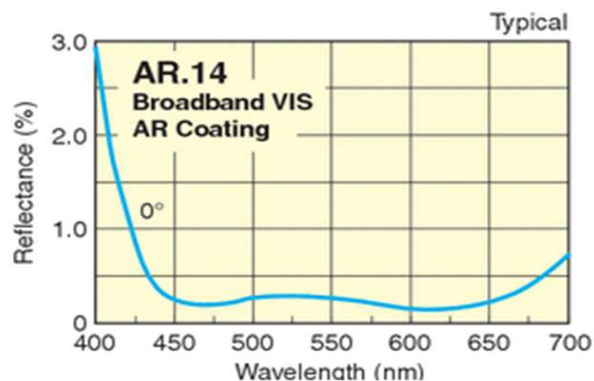
Ce premier exemple montre déjà l'intérêt de notre système sur un spectroradiomètre classique.

### **III.2 Lentille plan convexe $f' = 150$ mm ( $R = 154$ mm)**

Nous avons mesuré l'une des faces d'une lentille biconvexe en BK7 de focale 154 mm et de rayon de courbure 154 mm munie d'un traitement antireflet large bande référencé AR14 chez NEWPORT CORPORATION sur le domaine spectral 450-700 nm.



(a) Mesures.



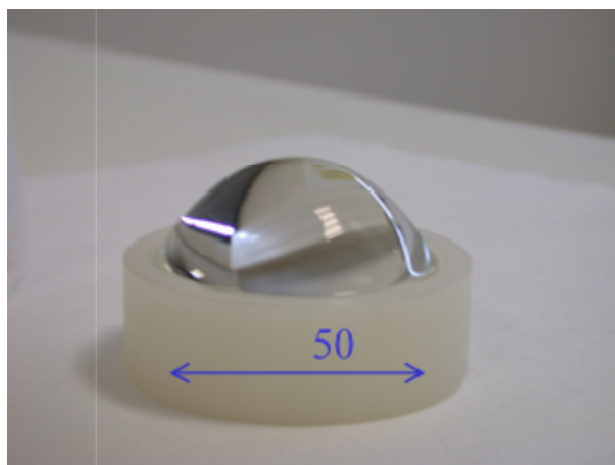
(b) Spécifications du fournisseur.

**Figure 90 : Antireflet commercial AR14 sur une lentille biconvexe de focale  $f' = 150$  mm.**

Nous constatons que notre mesure (**Figure 90 a**) est voisine des spécifications du traitement données par le fournisseur (**Figure 90 b**).

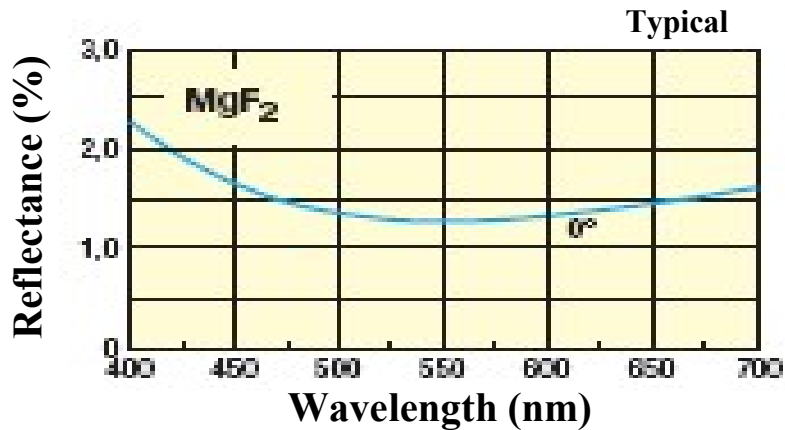
### III.3 Condenseur $f' = 38$ mm

Nous avons évalué la face plane et la face asphérique d'un condenseur de référence 01LAG 125 de diamètre 50 mm vendu par **MELLES GRIOT**. Ce condenseur (**Photo 7**) en B270, de focale 38 mm est traité sur ses deux faces avec un antireflet visible monocouche en fluorure de magnésium ( $MgF_2$ ) centré théoriquement sur 550 nm en incidence normale.



**Photo 7 : Photo du condenseur 01LAG125.**

La réponse spectrale issue du fournisseur est donnée par la **Figure 91**.



**Figure 91** : Courbe spectrale provenant du fournisseur du traitement antireflet déposé sur le condenseur.

Nous avons profité de cette mesure pour nous comparer à l'industriel **Carl ZEISS** qui a développé un moyen spécifique pour accéder à ce type de mesure et nous comparons les résultats obtenus à une simulation théorique. Cette comparaison a fait l'objet d'un papier commun à la conférence **Optical Systems Design (OSD)** à Glasgow en 2008 [37].

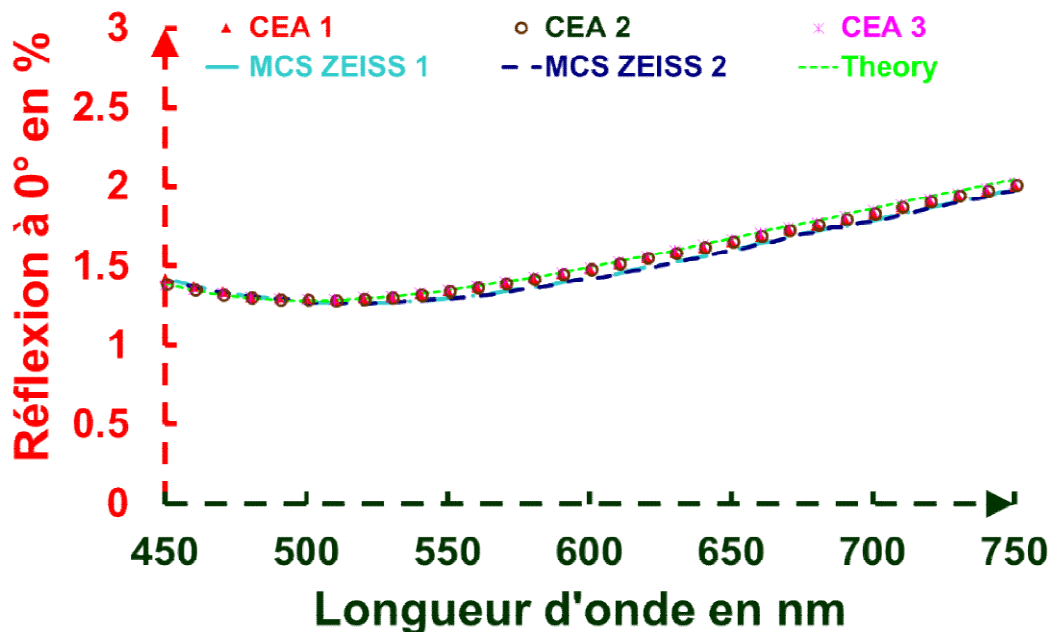
La réflectance spectrale a été évaluée par **ZEISS** avec le spectroradiomètre **ZEISS MPM800** à haute résolution qui est visualisé par la **Photo 8**.



**Photo 8** : Photo du **ZEISS MPM800**.

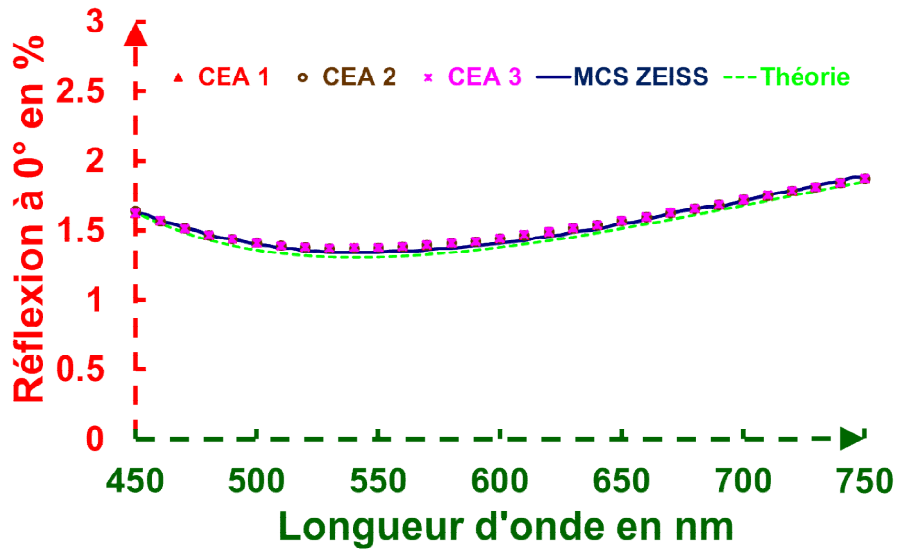
Le spectromètre possède une base de microscope équipé d'optiques hautes performances en quartz permettant des mesures dans la gamme spectrale allant du visible (380 nm) au proche IR (2100 nm). Les détecteurs utilisés sont soit un photomultiplicateur pour les examens dans le visible, soit un détecteur infrarouge (PbS) pour le proche IR. La dispersion spectrale de la source est produite par des réseaux holographiques placés avant les détecteurs pour garantir une résolution optimale et un rendement élevé sur toute la plage spectrale. Pour réduire la lumière parasite pendant la mesure, un diaphragme de champ adapté à la taille du détecteur est imagé sur l'objet en lumière réfléchi ou transmise via l'optique d'éclairage. Un balayage motorisé avec des pas de 0,25  $\mu\text{m}$  assure un positionnement précis de la platine et garantit une reproductibilité élevée. Cet appareil permet de mesurer la réflectance (R), la transmittance (T) et l'absorption optique ( $A = 1 - R - T$ ) d'échantillons ayant diverses géométries optiques avec une résolution spectrale de 1 nm dans le visible, et de 4 nm dans l'IR proche. Le diamètre des champs de mesure est ajustable de 0,5  $\mu\text{m}$  à 8 mm.

Les mesures ont d'abord été effectuées sur la surface plane de l'échantillon sur la plage spectrale visible [450-750 nm] à l'incidence normale. Trois mesures ont été acquises par le CEA sur le même point avec un pas de 10 nm. Pour ZEISS, le balayage de longueur d'onde a été effectué avec un pas de 5 nm. Les résultats sont présentés à la **Figure 92**. Les mesures ZEISS et CEA sont en bon accord et en-deçà de l'incertitude de chaque dispositif. Une faible différence entre les mesures expérimentales et les données théoriques du fournisseur est observée, ce qui peut être attribué à une divergence entre la théorie (couche quart d'onde à 550 nm) et l'épaisseur réelle du film déposé (couche quart d'onde à 510 nm). Les courbes expérimentales sont ajustées à l'aide d'un modèle simple constitué d'une monocouche de  $\text{MgF}_2$  ayant un indice de réfraction de 1,385. Cet ajustement est donné par la ligne pointillée de la **Figure 92**. Les minima de réflectance mesurés pour ce revêtement sur la face plane sont de 1,26 % pour ZEISS et de 1,29 % pour le CEA.



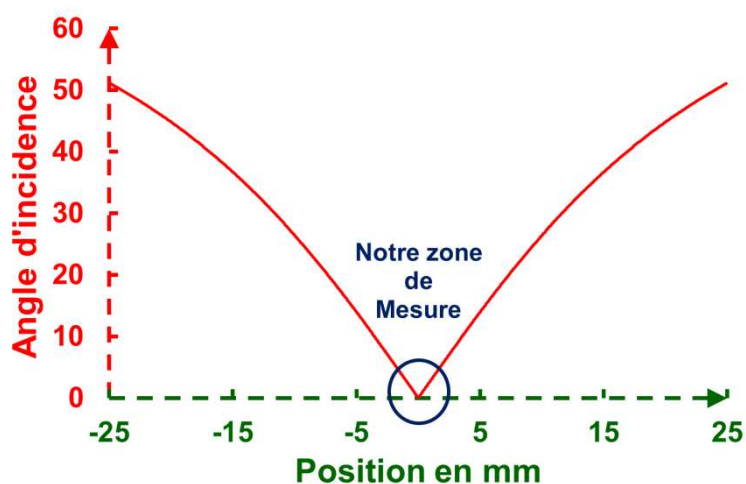
**Figure 92 : Réflexions spectrales de la face plane mesurée en faisceau non polarisé pour une incidence normale par le MPM800 de ZEISS et le réflectomètre du CEA avec l'ajustement théorique.**

Des mesures ont été effectuées sur la surface asphérique de l'échantillon sur la plage spectrale visible à l'incidence normale. Les résultats sont reportés sur la **Figure 93**. On peut observer que les mesures **ZEISS** et **CEA** sont en très bon accord et parfaitement superposées. Les minima de réflectance correspondent à la longueur d'onde de 550 nm. Ils sont de 1,34 % pour **ZEISS** et de 1,37 % pour le **CEA**. De petites différences subsistent entre les mesures sur les surfaces planes et asphériques, qui sont dans la gamme de la reproductibilité de ces appareils. Ce revêtement antireflet de l'asphérique est simulé par une couche quart d'onde à 550 nm de MgF<sub>2</sub> ayant un indice de réfraction de 1,385. Cette simulation est tracée en pointillés sur la **Figure 93**.



**Figure 93 : Réflexions spectrales de la face asphérique mesurée en faisceau non polarisé pour une incidence normale par le MPM800 de ZEISS et le réflectomètre du CEA avec l'ajustement théorique.**

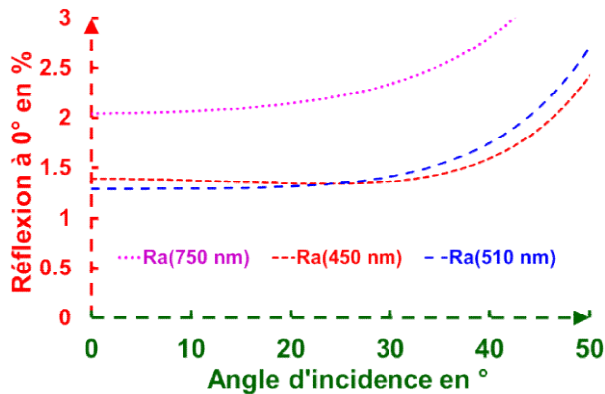
Dans ce cas précis, on peut regarder l'influence du point de mesure sur le résultat car selon sa position l'incidence n'est pas la même. La **Figure 94** montre la variation de l'angle d'incidence par rapport à la position du faisceau incident sur la lentille de ce condenseur. Nous pouvons mesurer sans problème le revêtement si notre spot se trouve dans une zone de 30 mm<sup>2</sup> centrée sur le haut de la lentille. En effet le dispositif CEA permet de mesurer jusqu'à 6° d'incidence [36, 65] avec une erreur inférieure à 0,1 %.



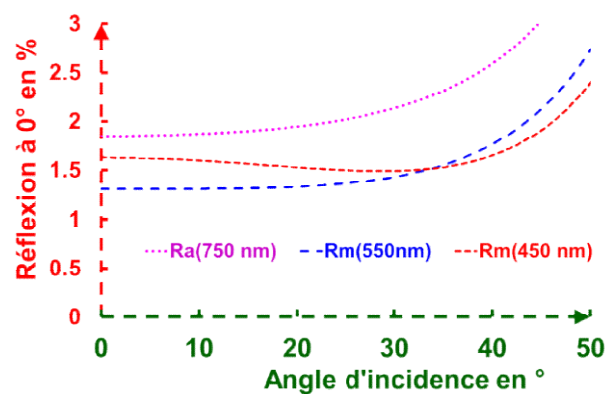
**Figure 94 : Angle d'incidence en fonction de la position du faisceau incident sur la face asphérique.**



Comme les deux appareils fonctionnent en faisceau convergent, nous devons étudier le rôle de la variation d'incidence. Pour cela, nous calculons les réponses théoriques des deux revêtements centrés à  $\lambda_c = 510$  nm pour la surface plane (voir **Figure 95**) et à 550 nm pour la surface asphérique (voir **Figure 96**) en fonction de "i", l'angle d'incidence pour trois longueurs d'onde (450 nm,  $\lambda_c$  et 750 nm).

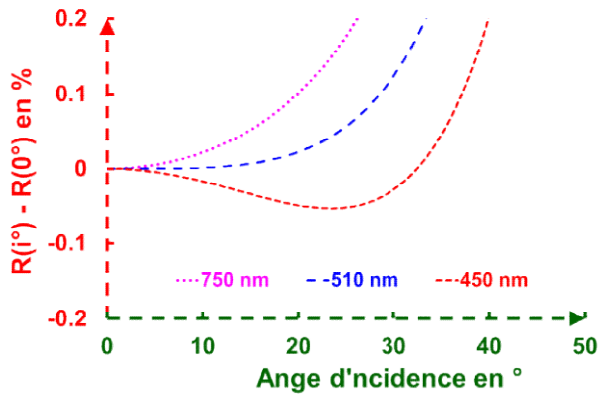


**Figure 95 :** Réflexions en fonction de l'angle d'incidence à 750, 510 et 450 nm pour la surface plane qui a un traitement centré à  $\lambda_c = 510$  nm.

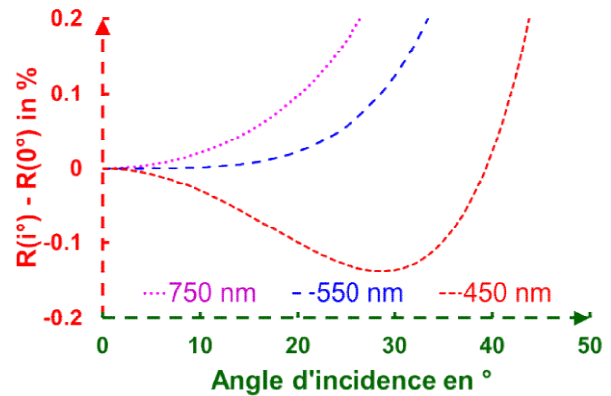


**Figure 96 :** Réflexions en fonction de l'angle d'incidence à 750, 510 et 450 nm pour la surface courbe qui a un traitement centré à  $\lambda_c = 550$  nm.

La **Figure 97** et la **Figure 98** indiquent la différence entre la réflectance pour une incidence "i" et une incidence normale. On peut observer avec ces figures les erreurs provenant de la localisation du faisceau sur la lentille, de la mauvaise orientation de la lentille et de l'ouverture numérique de la lentille de focalisation. Les écarts sont inférieurs à 0,1 % si "i" est inférieur à 20°. Pour les deux dispositifs utilisés, nous pouvons conclure que nous avons une sensibilité faible de la mesure de réflectance à la longueur d'onde centrale avec l'angle d'incidence. L'écart est plus important à 750 nm et 450 nm.



**Figure 97 : Variations de réflexion en fonction de l'angle d'incidence à 750, 510 et 450 nm pour la surface plane qui a un traitement centré à  $\lambda_c = 510$  nm.**

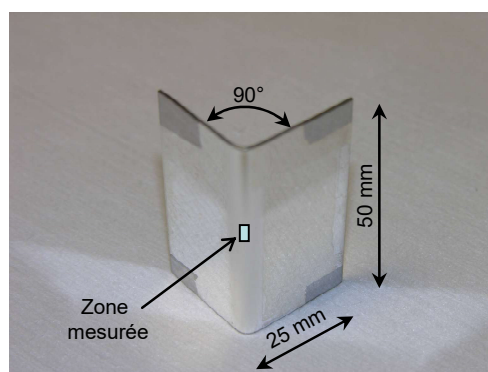


**Figure 98 : Variations de réflexion en fonction de l'angle d'incidence à 750, 510 et 450 nm pour la surface qui a un traitement centré à  $\lambda_c = 550$  nm.**

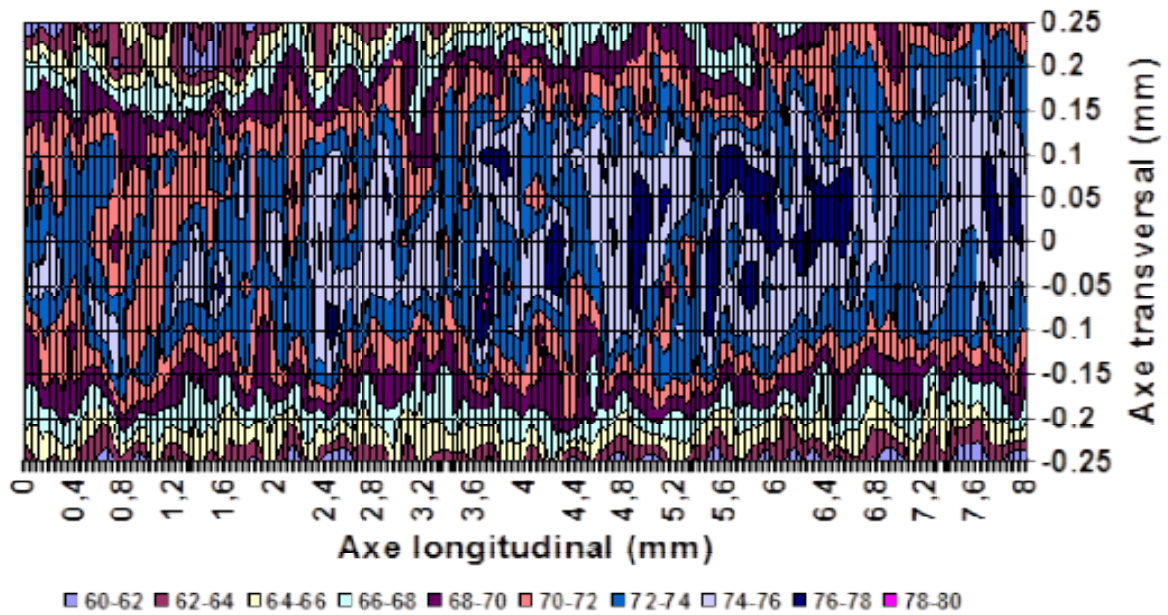
Un bon accord, inférieur à 0,05 %, a été trouvé entre les mesures effectuées au sein de la société **ZEISS** et le **CEA** sur un même échantillon. Une comparaison avec les spécifications théoriques indiquées par le fournisseur établit la fiabilité des mesures effectuées par **ZEISS** et le **CEA** [37]. La réponse spectrale pour le revêtement antireflet ne change pas beaucoup avec l'incidence angulaire lorsque nous travaillons en incidence normale. Cela permet de mesurer une surface quelconque, courbe ou asphérique.

### III.4 Cornière

Comme nous pouvons mesurer des pièces en forme, nous avons effectué une petite cartographie sur l'arête de la cornière figurant sur la **Photo 9** sur une zone de 8 mm par 500  $\mu\text{m}$  [66]. Cette arête a un rayon de courbure inférieur à 5 mm.

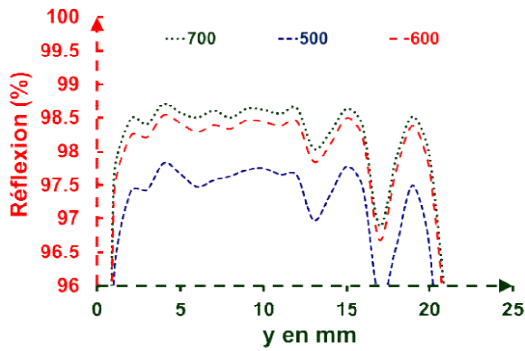


**Photo 9 : Cornière.**

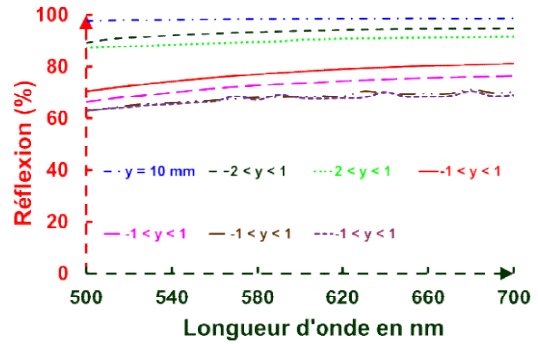


**Figure 99 : Cartographie de réflexion pratiquée sur l'arête de la cornière.**

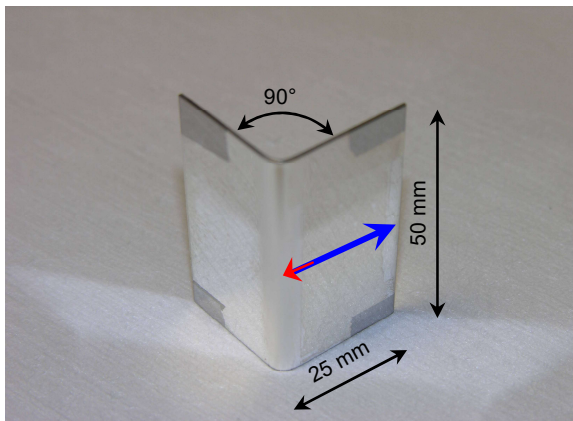
La cartographie de cette arête est donnée sur la **Figure 99**. Elle montre de fortes variations du coefficient de réflexion puisque celui-ci varie de 60 à 80 %. Cette variation est due au mauvais état de surface au voisinage de l'arête après pliure de la tôle pour former cette cornière. Des mesures spectrales sur une ligne (grande flèche dirigée vers la droite **Photo 10**) d'une des faces de la cornière permettent l'évaluation du niveau de réflectivité de celle-ci et de son éventuelle hétérogénéité spatiale. On constate une baisse rapide du coefficient de réflexion près des bords (**Figure 100** et **Figure 101**) et la présence de défauts est révélée par des baisses locales de la réflexion spectrale.



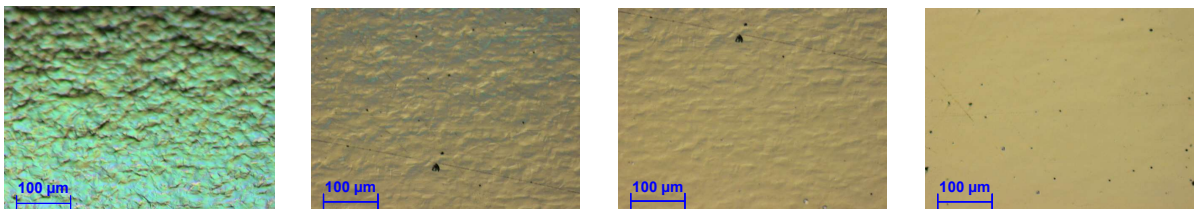
**Figure 100** : Réponses spatiales de la cornière pour 3 longueurs d'onde.



**Figure 101** : Réponses spectrales de la cornière lorsque l'on se rapproche progressivement de la pliure (flèche rouge dirigée vers la gauche de la Photo 10).



**Photo 10** : Cornière et flèches indiquant les lignes le long desquelles les mesures et les photos au microscope ont été prises.



**Photo 11** : Images prises avec un microscope Normaski.

Les **Photo 11** de cette cornière acquises au microscope Normaski montrent une diminution progressive et importante de la rugosité de surface quand l'on s'éloigne progressivement de la pliure (flèche bleue de la **Photo 10**). Ces photos confortent les résultats

de réflectivité obtenus sur la pliure de la cornière. La rugosité augmentant vers la pliure, elle entraîne des pertes par diffusion de plus en plus importantes et donc une diminution de la réflectivité spéculaire.

### **III.5 Conclusion sur les mesures des échantillons en forme.**

Nous venons de voir l'avantage de notre réflectomètre sur les spectroradiomètres classiques concernant les mesures des pièces en forme. On constate que celui-ci donne la même réponse spectrale sur un miroir courbe quel que soit le point de mesure et donc quelle que soit l'incidence sur le composant. L'intercomparaison sur la mesure du condenseur avec Zeiss indique un parfait accord entre nos mesures respectives.

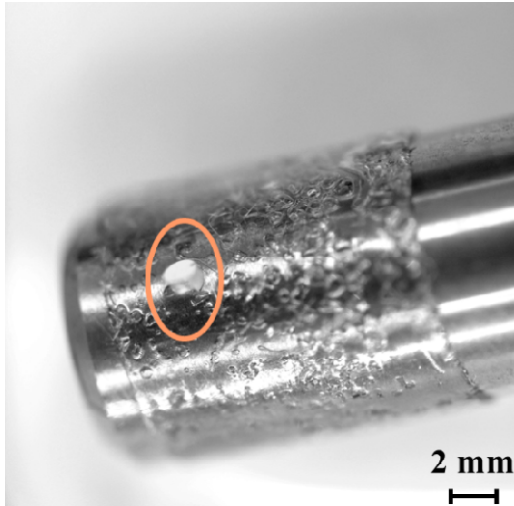
On voit qu'il est possible de mesurer l'arête d'une cornière et que les tendances obtenues par cette mesure semblent bonnes mais on peut se poser la question : jusqu'à quel rayon de courbure peut-on aller ? C'est à cette question à laquelle on va essayer de répondre dans les prochains paragraphes.

## **IV. VERS LA MESURE DES MICROCOMPOSANTS**

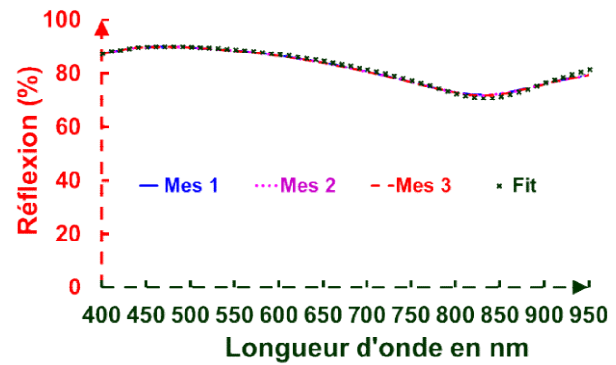
Jusqu'ici nous avons mesuré avec notre réflectomètre de nombreux composants (des substrats, des miroirs, des revêtements antireflets) qui avaient une superficie de quelques cm<sup>2</sup>. Maintenant, nous présentons comment parvenir à effectuer des mesures sur des petits composants optiques, car l'avenir tend vers la miniaturisation des systèmes et des composants. Il est donc important de pouvoir contrôler la réponse spectrale réelle de petits composants qui ne peuvent pas être mesurés par des spectroradiomètres classiques à cause de la dimension de leur faisceau d'analyse.

### **IV.1 Mini-miroir**

Grâce à la taille de notre spot  $\approx 100 \mu\text{m}$ , il nous a été possible de mesurer facilement la réponse spectrale des optiques comme des mini-miroirs, tels que ce miroir métallique protégé qui est visualisé par la **Photo 12** et qui mesure seulement 2 mm de diamètre [36, 65]. Ce miroir a été collé sur une tige métallique fixée à notre support d'échantillons réglables. La surface du miroir a été positionnée au foyer du condenseur en utilisant les étapes motorisées associées au traitement d'images.



**Photo 12** : Photo d'un mini-miroir.



**Figure 102** : Réponse spectrale de ce miroir.

A la forme de sa réponse spectrale, ce miroir a été recouvert d'une aluminure protégée. Les 3 courbes obtenues (**Figure 102**) sont similaires pour ces trois points de mesure différents faits sur celui-ci. Ces courbes ont été ajustées avec un modèle composé par une couche métallique et une couche diélectrique. Le meilleur ajustement correspond à une couche d'aluminium revêtue d'un film de silice (indice 1,45) ayant une épaisseur de 146 nm. Ainsi, nous caractérisons les revêtements sur les petits composants optiques.

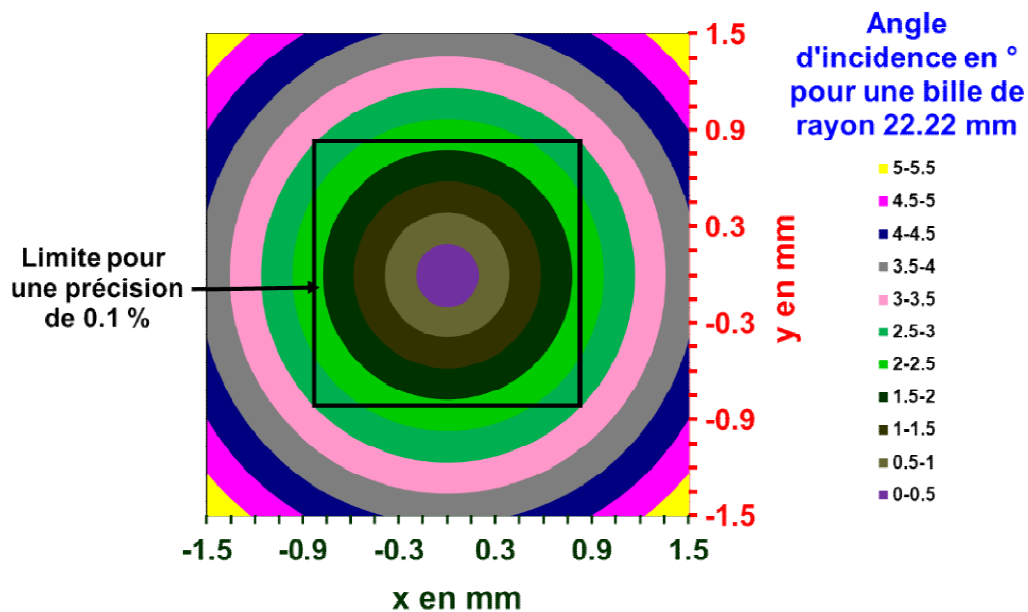
## IV.2 Mesure de billes

Nous avons vu qu'il était possible de caractériser des pièces en forme tel que des lentilles et des miroirs, grâce au surdimensionnement de notre condenseur et de notre petit spot. Nous allons ici vérifier grâce à un jeu de 8 billes de roulement à billes fourni par la société **SKF**, l'insensibilité de notre réflectomètre à des rayons de courbure allant jusqu'à 7 mm [67]. En effet ces billes sont en inox et bien qu'elles ne soient pas polies optiquement, la qualité de leur surface est bonne. Ces 8 billes sont présentées à la **Photo 13** avec une pièce de 1 €. Leurs diamètres respectifs mesurés au pied à coulisse sont 44,44 mm, 28,57 mm, 23,80 mm, 20,63 mm, 20,61 mm, 19,05 mm, 18,25 mm et 14,27 mm.



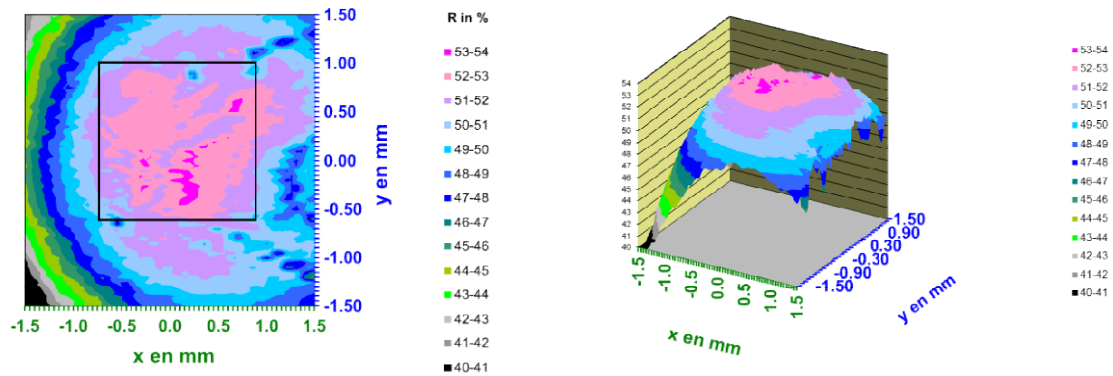
**Photo 13 : Photographie des 8 billes avec une pièce de 1 €.**

Si l'on veut mesurer ces billes avec précision, le faisceau doit avoir une incidence inférieure à  $3^\circ$  (Cf. **Figure 37 du chapitre C**). Nous avons calculé sur un carré de  $3 \times 3 \text{ mm}^2$  les valeurs des différentes incidences du faisceau sur ces billes. La **Figure 103** donne ces valeurs d'incidence pour une bille ayant un rayon de 22,22 mm, si l'on désire une mesure avec une précision de 0,1 %, notre spot lumineux doit se situer à l'intérieur du carré noir soit à 1,6 mm maximum du sommet de la bille.



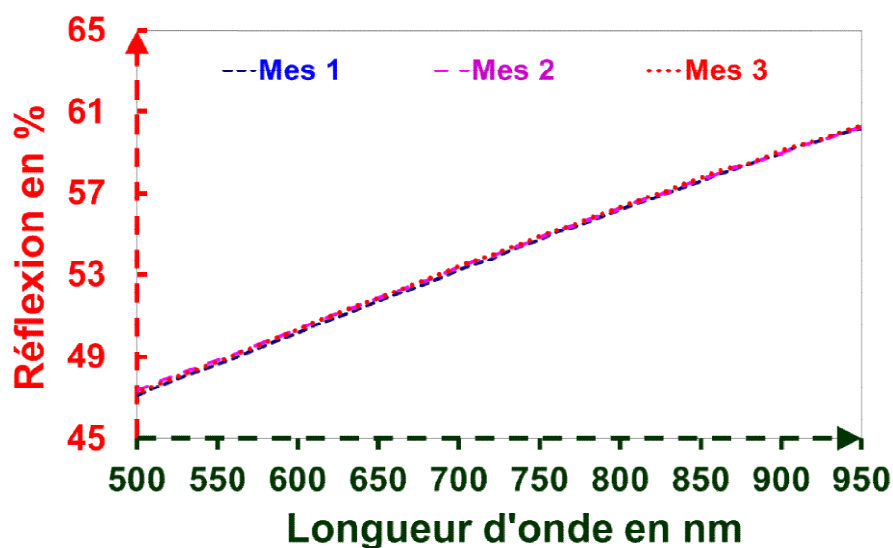
**Figure 103 : Cartographie d'incidence en fonction de la position (x,y) du spot lumineux.**

Pour identifier précisément le sommet des billes, on réalise des cartographies de réflexion (**Figure 104**) autour d'une position que l'on considère comme proche de celui-ci.



**Figure 104 : Cartographies de réflexion 2D et 3D à 633 nm pour la bille de diamètre 44,4mm.**

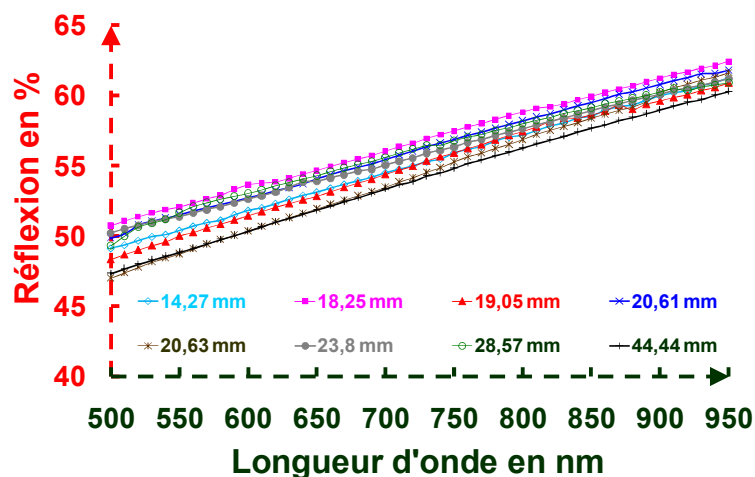
Pour chaque bille, on mesure la réflexion spectrale en un point qui est à l'intérieur d'une zone où le facteur de réflexion apparaît comme constant. Le point de mesure choisi est facilement atteignable grâce à notre support échantillon qui est disposé sur un ensemble de 3 platines motorisées selon x, y et z. Sur la **Figure 105**, nous donnons les résultats de 3 mesures pratiquées sur la bille de 44,44 mm de diamètre sur le domaine spectral [500-950 nm].



**Figure 105 : Mesures pratiquées sur la bille de diamètre 44,44 mm.**

La faible différence entre les mesures indique une fois de plus la bonne répétabilité du réflectomètre. Les mesures des 8 billes sont présentées à la **Figure 106**.





**Figure 106 : Résultats des mesures sur les 8 billes.**

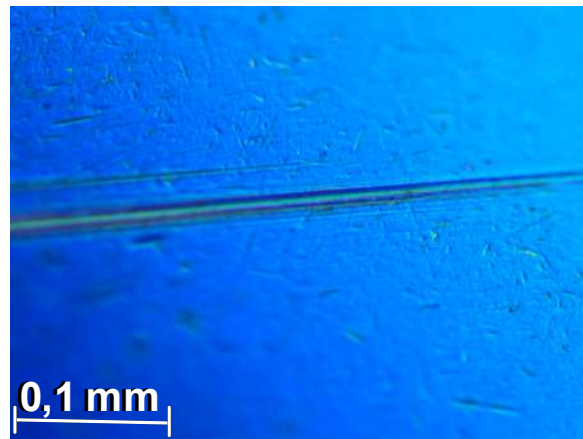
Nous notons que les 8 mesures spectrales sont similaires même pour celles qui n'ont pas le même diamètre (de 14,27 à 44,44 mm), la réflectance moyenne sur l'ensemble du domaine spectral [500-950 nm] est de  $55,4 \pm 1,4$  (%). Les résultats sont inclus à l'intérieur d'un intervalle de 3,7 %, cette différence correspondant aux plus faibles longueurs d'onde s'amenuise à 2,1 % pour les plus fortes longueurs d'onde. Le **Tableau 8** donne la réflectance moyenne sur le domaine spectral de mesure en fonction du diamètre de la bille par ordre de réflectance croissante.

**Tableau 8 : Réflectance moyenne en fonction du diamètre de la bille.**

Classement	Réflectance moyenne en %	Diamètre de la bille en mm
1	54,00	44,44
2	54,38	20,63
3	54,97	19,05
4	55,16	14,27
5	55,75	23,80
6	56,01	28,57
7	56,12	20,61
8	56,68	18,25

La **Figure 106** et le **Tableau 8** indiquent qu'il n'y a pas de lien entre la valeur de la réflectance mesurée et le diamètre de la bille. Les courbes spectrales n'ont pas d'ordre

particulier par rapport au diamètre de la bille. Par exemple, la réponse spectrale de la bille de 19,05 mm est inférieure à la réponse spectrale de la bille de 18,25 mais aussi inférieure à la bille de 23,80 mm. Deux billes ayant un diamètre voisin, comme les billes de diamètre 20,61 et 20,63, montrent des valeurs de réflectance distinctes (56,12 et 53,38). Pour expliquer ces différences, nous avons observé les billes avec un microscope (microscope DMR de **LEICA**) muni d'un dispositif à contraste interférentiel. Avec ce microscope, nous pouvons voir sur les billes mesurées quelques imperfections avec quelques rayures (**Photo 14**).



**Photo 14 : Exemple de l'état de surface d'une bille avec un microscope muni d'un contraste interférentiel.**

Comme **SKF** précise sur leur site web [68] que la rugosité arithmétique  $R_a$  de leur bille est d'environ 10 nm, nous avons calculé la diffusion totale intégrée (TIS : **T**otal **I**ntegrated **S**cattering) pour estimer le niveau de la lumière diffusée par des billes en fonction de leur différente rugosité. Le TIS est défini selon l'**Équation 9** [69] :

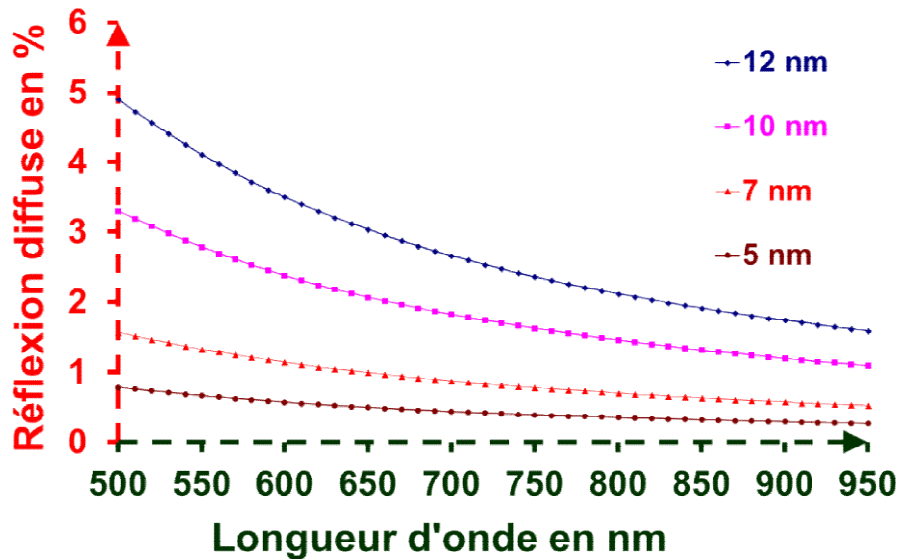
$$TIS = \frac{\text{Réflectance diffuse}}{\text{Réflectance spéculaire} + \text{Réflectance diffuse}} \quad (9)$$

Où la réflectance diffuse est la fraction du faisceau incident qui est réfléchi en-dehors de la direction spéculaire. Il existe une relation entre le TIS et la valeur de la rugosité (**R**oots **M**ean **S**quare : RMS) d'une surface  $\delta = R_q$ . Elle est donnée en incidence normale par l'**Équation 10**.

$$TIS = \left( \frac{4 \cdot \pi \cdot \delta}{\lambda} \right)^2 \approx \frac{\text{Réflectance diffuse}}{\text{Réflectance spéculaire}} \quad (10)$$

Où  $\delta$  est la rugosité RMS de la surface et  $\lambda$  la longueur d'onde d'éclairage. Nous pouvons donc calculer la fraction de lumière diffusée en fonction de la longueur d'onde sur le

domaine spectral [500-950 nm] pour diverses valeurs de rugosité RMS. On a tracé dans la **Figure 107**, la réflexion diffuse pour 5, 7, 10 et 12 nm de rugosité, connaissant la réflectivité spéculaire des billes (Cf. **Figure 106**).



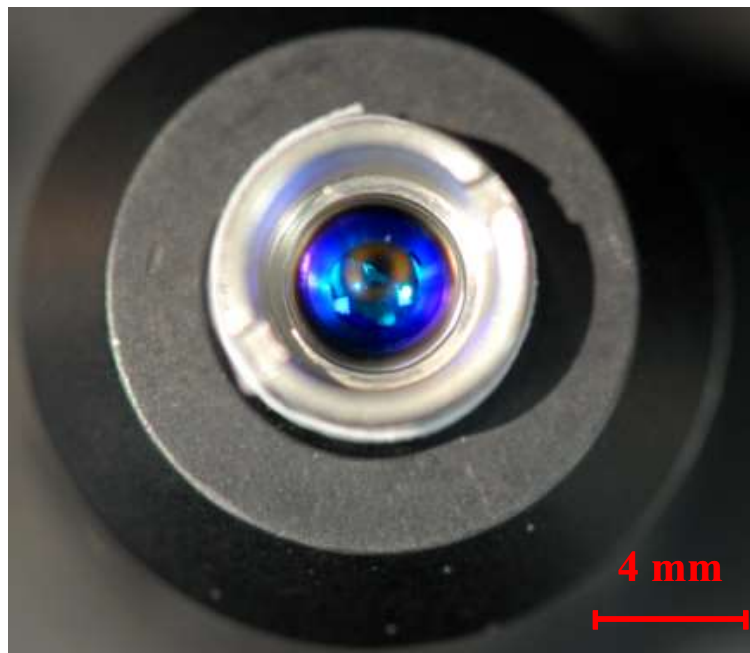
**Figure 107** : Lumière diffusée pour 4 valeurs de rugosité (5, 7, 10 et 12 nm).

La lumière diffuse décroît avec la longueur d'onde et augmente avec la valeur de la rugosité. Une rugosité entre les billes légèrement différente expliquerait en partie les écarts entre les différentes mesures effectuées sur les billes. En effet, suivant la **Figure 106** l'écart entre les résultats est plus élevé à faible longueur d'onde qu'à forte longueur d'onde. La présence de défauts et de variation de composition locale peut aussi jouer dans un second ordre. On peut donc conclure que notre système permet de mesurer des pièces en forme ayant des rayons de courbure supérieurs à 7 mm donnant accès à une nouvelle métrologie pour des composants complexes.

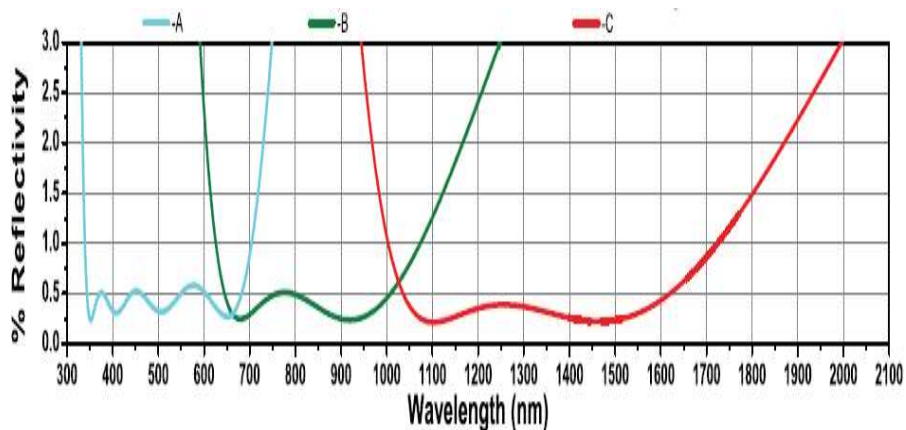
### IV.3 Mini-lentilles

La mini-lentille (**Photo 15**), que nous allons étudier [36], a été fournie par **THORLABS**. Elle correspond à la nomenclature commerciale C440TME-B [70] dont le traitement théorique donné dans le catalogue du fournisseur est représenté sur la **Figure 108**. Cette lentille est en ECO-500 [71], qui est un verre avec des propriétés optiques similaires au C-0550, mais ne contient pas de matières dangereuses. Sa distance focale est de 2,95 mm donc son rayon de courbure est voisin de 2,8 mm, son épaisseur est de 4,06 mm et son diamètre est de 4,70 mm. Ses deux faces sont asphériques. La lentille est moulée. Elle est

traitée antireflet sur une bande spectrale comprise entre 600 nm à 1050 nm selon le fournisseur (voir courbe verte sur la **Figure 108**).

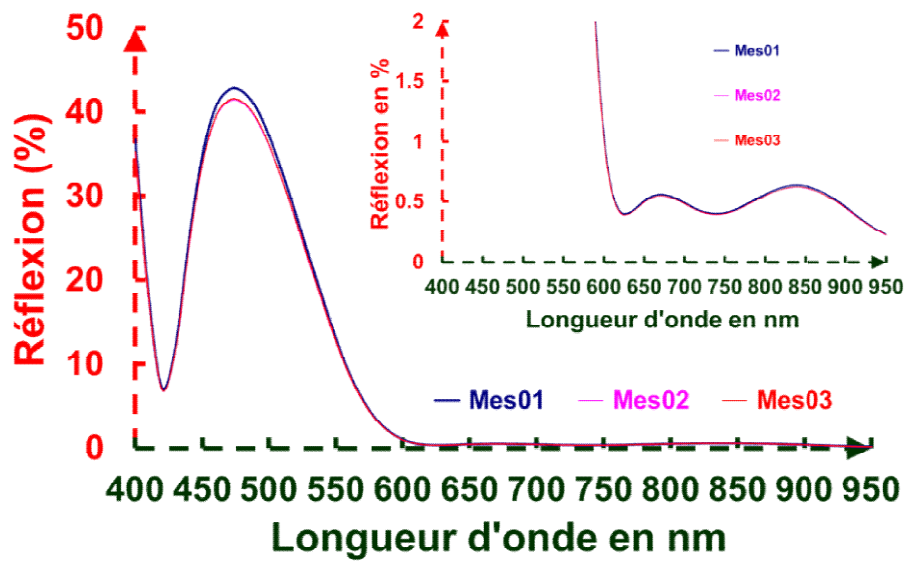


**Photo 15** : Photo de la lentille mesurée dans son support.



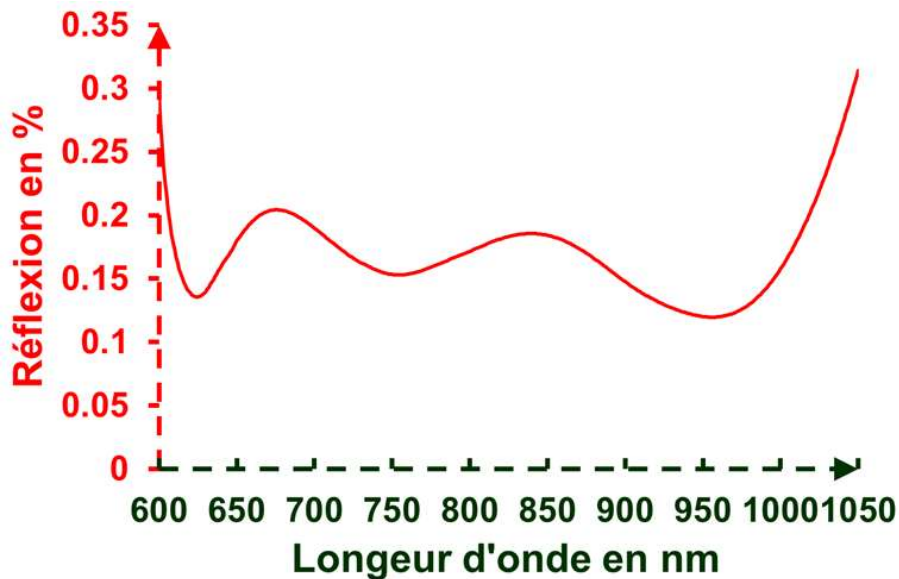
**Figure 108** : Les traitements antireflets large bande typiques des lentilles fournies par THORLABS [70] A: 350-700 nm, B: 650-1050 nm, and C: 1050-1620 nm.

La lentille placée dans un barillet, lui-même monté sur une plaque d'adaptation qui est fixée sur notre support réglable. La face avant est positionnée au foyer du condenseur de notre réflectomètre en utilisant les 3 platines motorisées et notre traitement d'images. Nous mesurons trois fois la réponse du revêtement sur la plage spectrale (400-950 nm) sur le même site. Ces résultats sont présentés à la **Figure 109**.



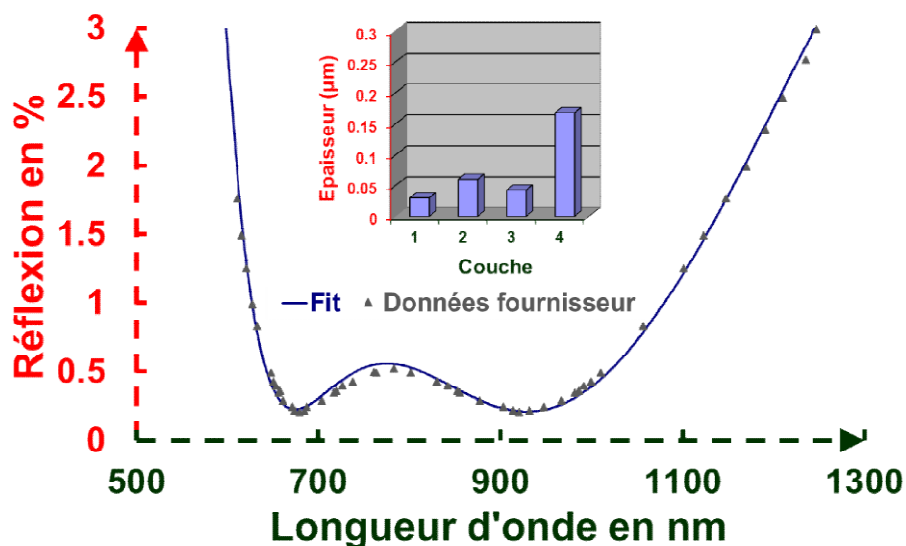
**Figure 109** : Réponses spectrales de la lentille C440TME-B mesurée par notre réflectomètre.

Nos mesures spectrales sont légèrement différentes de la courbe spectrale donnée par le fournisseur (**Figure 108**), mais elles semblent similaires à un autre revêtement antireflet de ce fournisseur qui est présenté à la **Figure 110**.

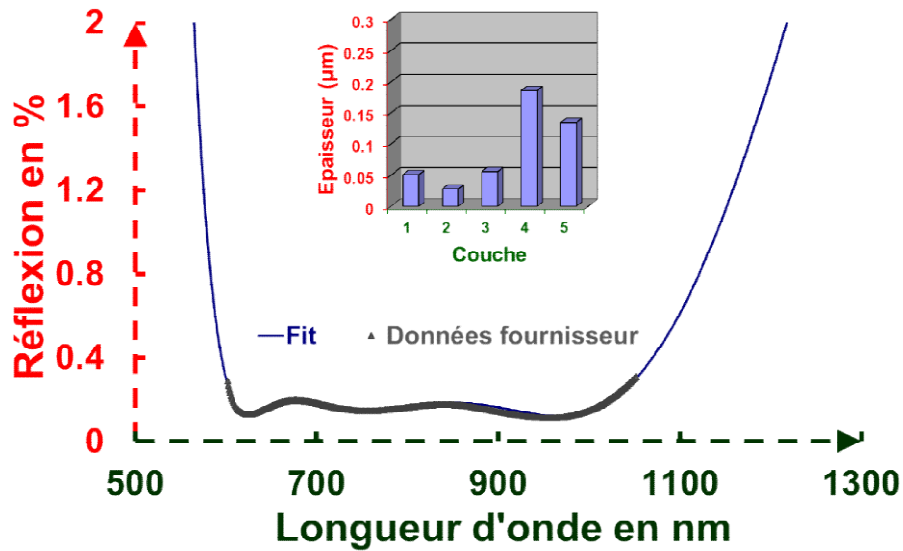


**Figure 110** : AR THORLABS 600-1050 nm [70].

Afin de confronter nos mesures spectrales aux valeurs théoriques issues du fournisseur, nous considérons les deux réponses spectrales qui semblent les plus probables (le spectre tracé en vert sur la **Figure 108** qui sera appelé spectre 1, et le spectre donné nommé spectre 2 par la **Figure 110**) qui sont données dans le catalogue du fournisseur. Comme les stop-bands de ces antireflets et les nombres de minima sont différents, les deux spectres donnés par le fournisseur correspondent à des formules d'empilements différentes. Pour identifier les formules utilisées par le fournisseur, on utilise un programme d'ingénierie inverse afin de déterminer le nombre de couches, l'indice des matériaux et les épaisseurs pour les deux empilements. Ce logiciel de couches minces utilise une procédure d'optimisation globale dérivée des travaux T. Csendes [72]. Ce programme nécessite  $p + 2$  paramètres variables, où  $p$  correspond aux épaisseurs des couches et 2 correspond à deux indices de réfraction différents qui sont supposés être non dispersifs (indices constants). Nous essayons de minimiser le nombre de couches puisque le nombre de solutions augmente avec le nombre de couches. Une solution réaliste correspondant au spectre 1 est représentée sur la **Figure 111**, avec une conception à 4 couches (design 1a) avec 1,45 / 2,25 comme valeurs d'indices de réfraction. En utilisant la même procédure, le design 2a, correspondant au spectre 2, est déterminée (voir **Figure 112**) avec une conception à 5 couches avec également des valeurs d'indices de 1,45 / 2,25. La valeur des indices de réfraction nous indique que l'industriel a utilisé le couple  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  pour réaliser cet antireflet.



**Figure 111** : Spectre 1 (les triangles gris correspondent aux données issues du fournisseur) et l'ajustement correspond à la réponse théorique trouvée par inverse ingénierie. Le design 1a correspondant à l'ajustement est visualisé dans l'encart.

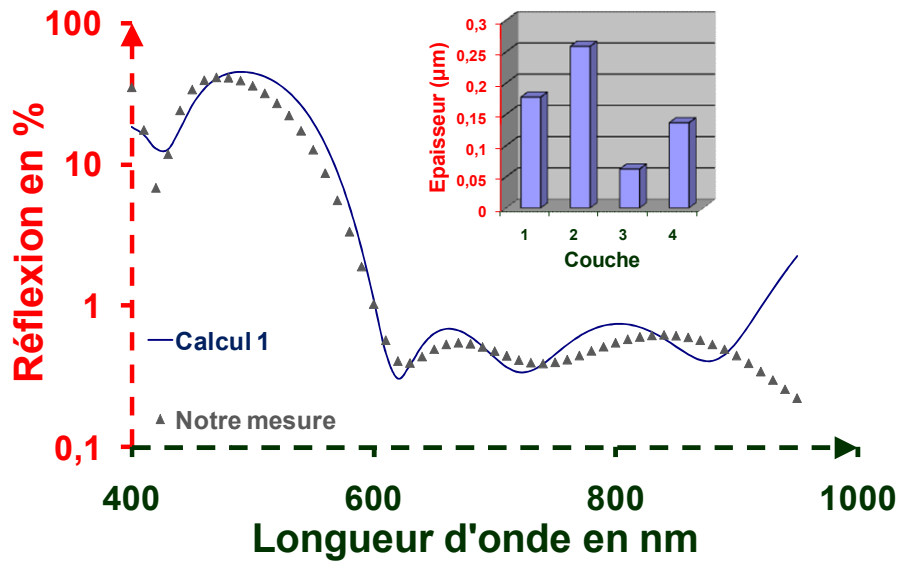


**Figure 112 : Spectre 2 (les triangles gris correspondent aux données issues du fournisseur) et l'ajustement correspond à la réponse théorique trouvée par inverse ingénierie. Le design 2a correspondant à l'ajustement est visualisé dans l'encart.**

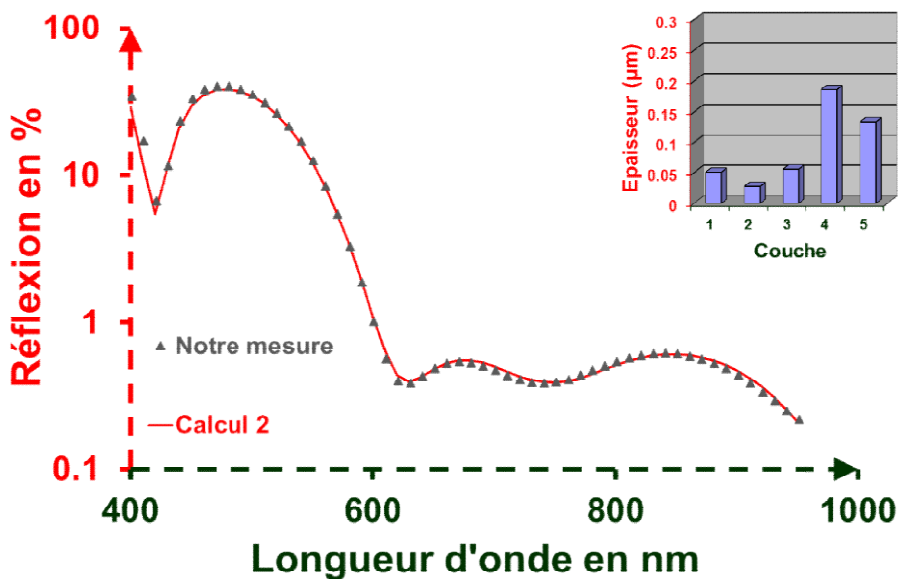
A partir des solutions initiales précédentes (indices constants), on introduit une dépendance spectrale de l'indice de réfraction car il est bien connu que les matériaux haut indice présentent une plus grande dispersion. On utilise alors une loi de dispersion pour le matériau haut indice  $n_H$  type loi de Cauchy (Équation 11).

$$n_H = a_0 + \frac{a_1}{\lambda^2} \quad (11)$$

Le matériau bas indice  $n_B = b_0$  est considéré comme constant dans la gamme spectrale [400, 950 nm]. En utilisant le design 1a et le design 2a comme solutions initiales, nous affinons ensuite les deux designs avec les mesures spectrales comme cible. Les résultats (appelés design 1b et design 2b) sont représentés sur les **Figure 113** et **Figure 114**.



*Figure 113* : Réponse spectrale de la lentille C440TME-B mesurée par notre réflectomètre (les triangles gris) avec l'ajustement (Calcul 1) qui correspond à la nouvelle réponse théorique (design 1b) trouvée par inverse ingénierie en partant du design 1a. Le design 1b correspondant à l'ajustement est visualisé dans l'encart.



*Figure 114* : Réponse spectrale de la lentille C440TME-B mesurée par notre réflectomètre (les triangles gris) avec l'ajustement (Calcul 2) qui correspond à la nouvelle réponse théorique (design 2b) trouvée par inverse ingénierie en partant du design 2a. Le design 2b correspondant à l'ajustement est visualisé dans l'encart.



L'ajustement spectral des mesures de la microlentille est nettement meilleur pour le design 2 que pour le design 1. Nous observons également que les épaisseurs du design 2b sont très proches de celles du design 2a. Classiquement, on peut s'attendre à une tolérance de 3 % sur l'épaisseur et une variation d'indice de 0,02 à partir des valeurs nominales en restant compatible avec notre analyse. La correspondance entre nos données expérimentales et celles du fournisseur (spectre 2) nous permet maintenant d'affirmer que le traitement réalisé sur cette lentille ne correspond pas aux spécifications initiales du fournisseur, mais à un autre traitement de ce fournisseur qui est plus performant.

#### **IV.4 Conclusion sur les mini-composants**

Pour les échantillons plans ayant une petite dimension, il est facile de mesurer ceux-ci avec notre réflectomètre tant que leur dimension est supérieure à quelques centaines de micromètres. Pour les échantillons en forme, on a prouvé avec les mesures effectuées sur les billes que celles-ci étaient insensibles jusqu'à un rayon de courbure de 7 mm. Pour aller plus loin, on a mesuré une mini-lentille traitée avec un antireflet et ayant un rayon de courbure de l'ordre de 2,8 mm. On constate qu'à partir de nos résultats, que l'on retrouve sensiblement la courbe de l'antireflet donnée par le fournisseur de cette lentille. Ceci valide nos mesures sur des pièces en forme et nous permet d'affirmer que nous mesurons correctement des pièces avec un rayon de courbure supérieur à 2,5 mm.

Nous allons étudier maintenant les possibilités du réflectomètre pour la caractérisation des films souples.

### **V. MESURE DE FILMS SOUPLES**

Les couches minces magnétiques sont largement employées pour l'enregistrement magnétique, la réalisation de marqueurs pour la détection sans contact, et la réalisation d'inducteurs hautes fréquences. Pour certaines de ces applications, les couches magnétiques sont déposées sur des substrats souples (film de polyéthylène), et quelques fois traitées thermiquement. Le traitement thermique donne parfois un aspect fripé au film (voir **Photo 16**) qui peut être caractérisé par :

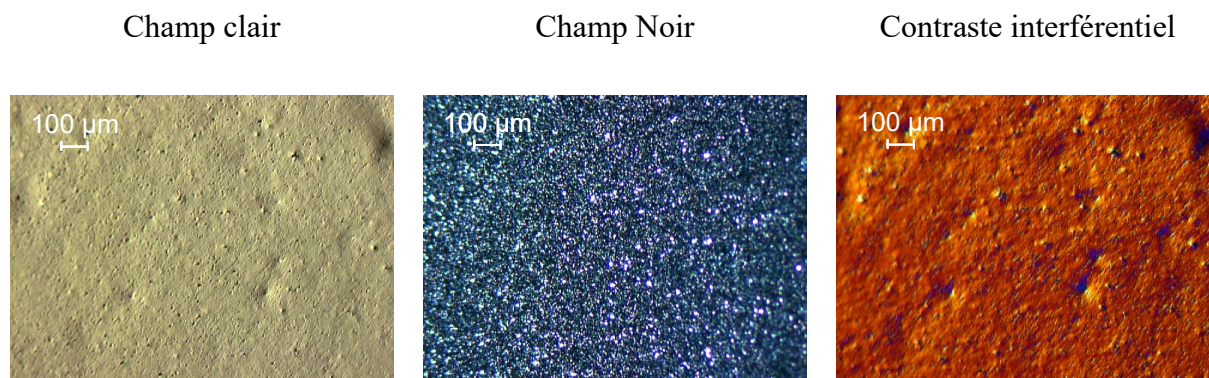
- un microscope,
- une topologie de surface,
- une cartographie de réflexion.



**Photo 16 : Aspect d'un film magnétique sur support souple après traitement thermique.**

### V.1 Observation des films au microscope optique

Les procédés optiques permettent à la fois d'obtenir des informations sur l'aspect du film, la nature magnétique (Microscope à effet Kerr [73]) et la topologie des dépôts magnétiques réalisés sur films souples [74]. La plus simple des caractérisations optiques des films magnétiques consiste à observer l'aspect des films déposés avant et après traitement thermique au microscope optique. Cette observation peut se faire soit en champ clair, soit en champ noir ou en contraste interférentiel. Les photographies prises avec un objectif X5 et présentées **Photo 17** sont des illustrations de films avant traitement thermique.

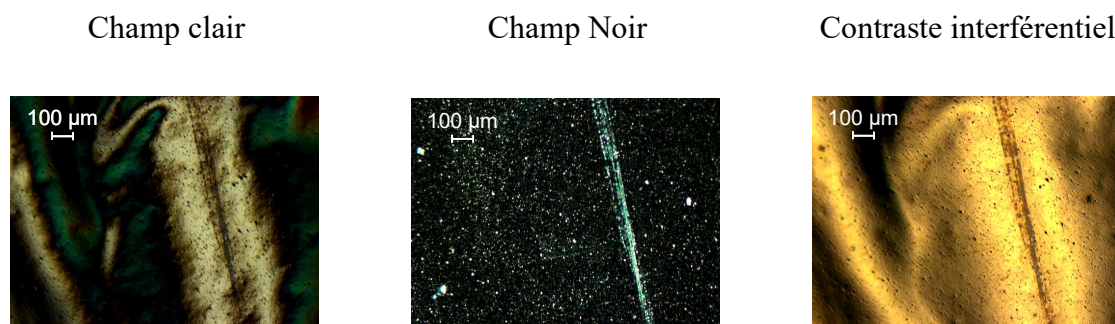


**Photo 17 : Observations prises au microscope optique de 2 sites quelconques sur un dépôt métallique réalisé sur un film polymère.**

On note sur ces dépôts de nombreux défauts, vus particulièrement en champ noir, qui correspondent soit à des piqûres, soit à des grains. Ces défauts de traitements, qui ont des dimensions allant de quelques microns à quelques dizaines de microns, n'ont pas d'influence sur les performances magnétiques du film en général. Si l'on réalise un traitement thermique d'un film magnétique sur un substrat souple, il y a un risque de déformation de ce film qui prend un aspect fripé (voir **Photo 16**). Il est intéressant de quantifier cet aspect visuel du film

car celui-ci a une certaine importance entre autres cosmétique. Cette importance relative est du même ordre qu'un défaut de ton sur la peinture d'une voiture, ce défaut n'a aucune importance fonctionnelle puisque la carrosserie est bien protégée contre la corrosion par la couche de peinture mais cette voiture pourra être rejetée par le futur client à cause de cette "non-conformité visuelle".

Sur un film magnétique ayant subi un traitement thermique, l'aspect observé est fortement différent comme le montrent les photographies prises avec un objectif X5 et présentées en **Photo 18**. Les densités de piqûres et de grains restent dans le même ordre de grandeur que celles observées en **Photo 17**. A ces défauts, il s'ajoute un aspect ondulé dont les périodes sont de quelques millimètres, donc non accessibles par le microscope. On constate a priori une déformation du support de quelques centaines de microns puisque sur le champ observé (zone de 1 X 0,75 mm<sup>2</sup>), une partie de l'image n'apparaît plus au point.

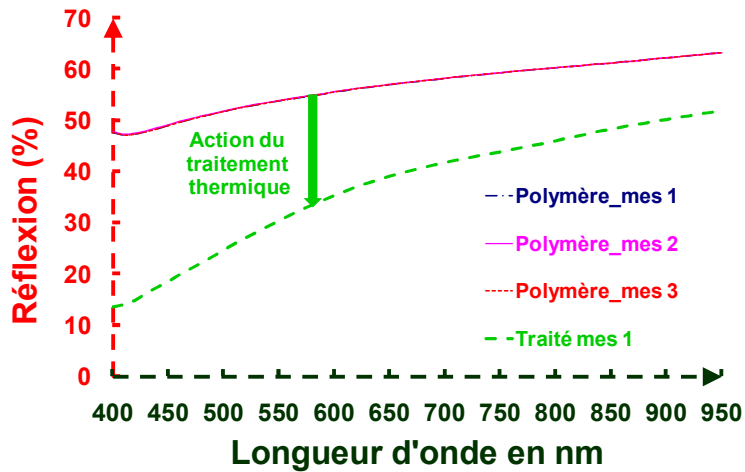


**Photo 18 : Observations prises au microscope optique de 3 sites quelconques sur un dépôt métallique effectué sur un film polymère et ayant subi un traitement thermique.**

## V.2 Mesures avec le réflectomètre

Donc l'aspect fripé de ce film produit des pliures dont les hauteurs sont supérieures à 74 μm, ce qui va donner une augmentation de la diffusion que l'on peut évaluer localement avec notre réflectomètre en l'assimilant à une baisse de la réflectivité.

La **Figure 115** présente la réponse spectrale d'une couche métallique sur un substrat polymère avant traitement thermique et après avoir subi un traitement thermique.

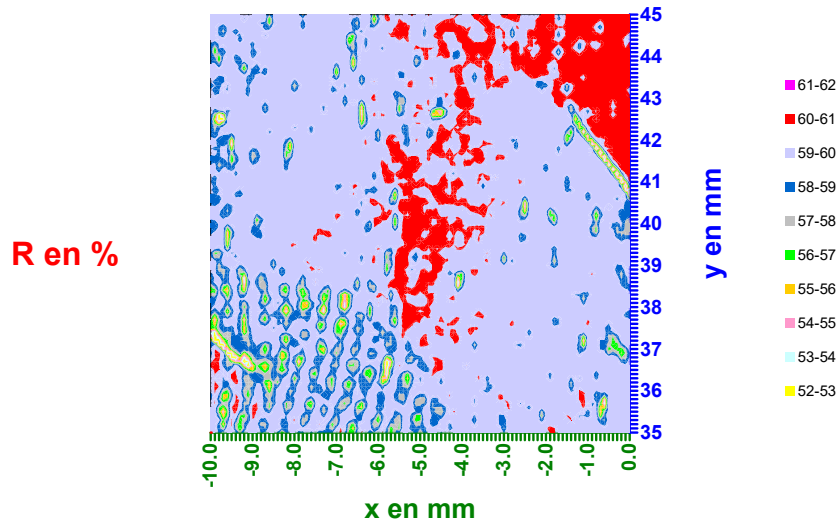


**Figure 115 : Spectres en réflexion d'une couche métallique sur polymère avant traitement thermique et après traitement thermique.**

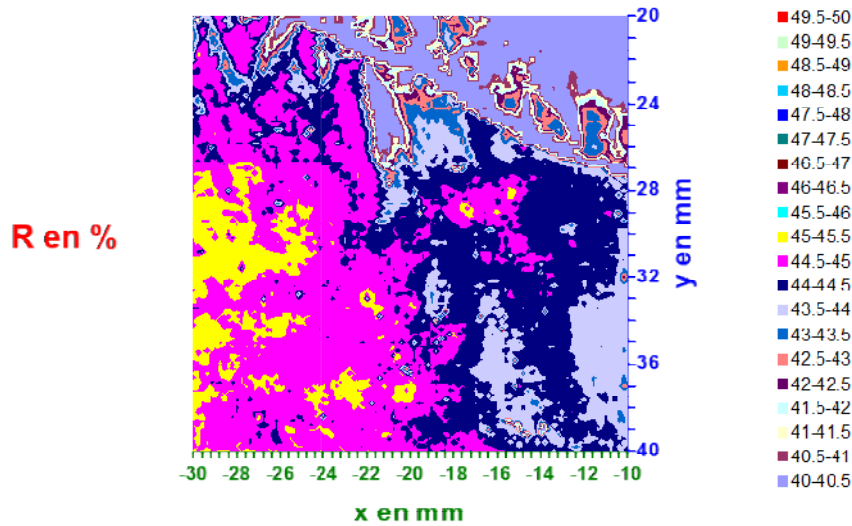
Sur le film non traité thermique, nous avons procédé à trois mesures spectrales faites sur trois points différents de la surface du film qui naturellement se confondent en une seule courbe.

La forte différence constatée (plus de 10 % d'écart) entre ces deux courbes est liée à la "diffusion" générée par l'aspect fripé du film après traitement thermique. La diffusion est plus forte pour les faibles longueurs d'onde (32 %) que pour les grandes longueurs d'onde (12 %). En conséquence, une mesure spectrale est un bon moyen pour quantifier l'état du fripé d'un échantillon traité sur un substrat souple comme un film polymère.

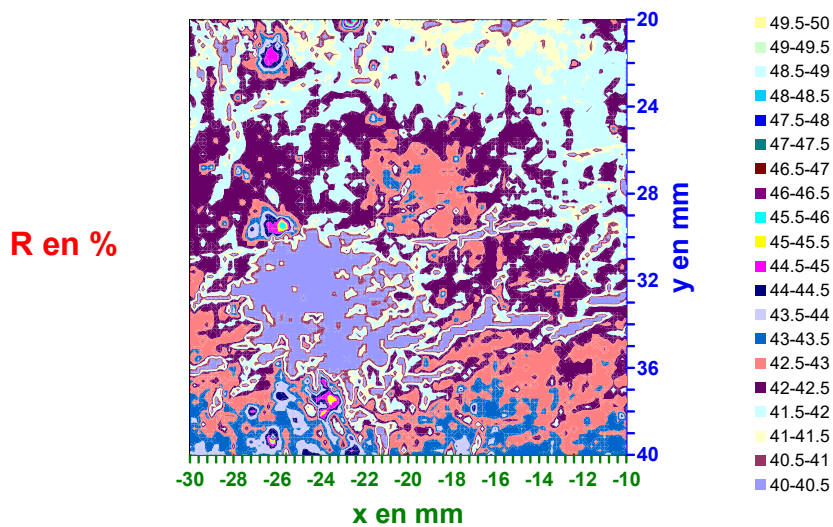
Comme le réflectomètre peut faire des cartographies, nous avons cartographié quelques échantillons référencés n°3, 4 et 5 et ayant subi des traitements thermiques différents. Les résultats des mesures sur ces films seront confrontés à celui issu d'un échantillon non traité. Des exemples de cartographies sont donnés en **Figure 116** pour un film non traité à  $\lambda = 633$  nm et pour un film traité thermiquement à  $\lambda = 700$  nm. Bien que la réflectivité du film augmente avec la longueur d'onde (**Figure 115**), la baisse en réflectivité d'un échantillon après une étape de recuit thermique est confirmée. On observe une fluctuation spatiale plus forte de la réflectivité sur les échantillons recuits thermiquement.



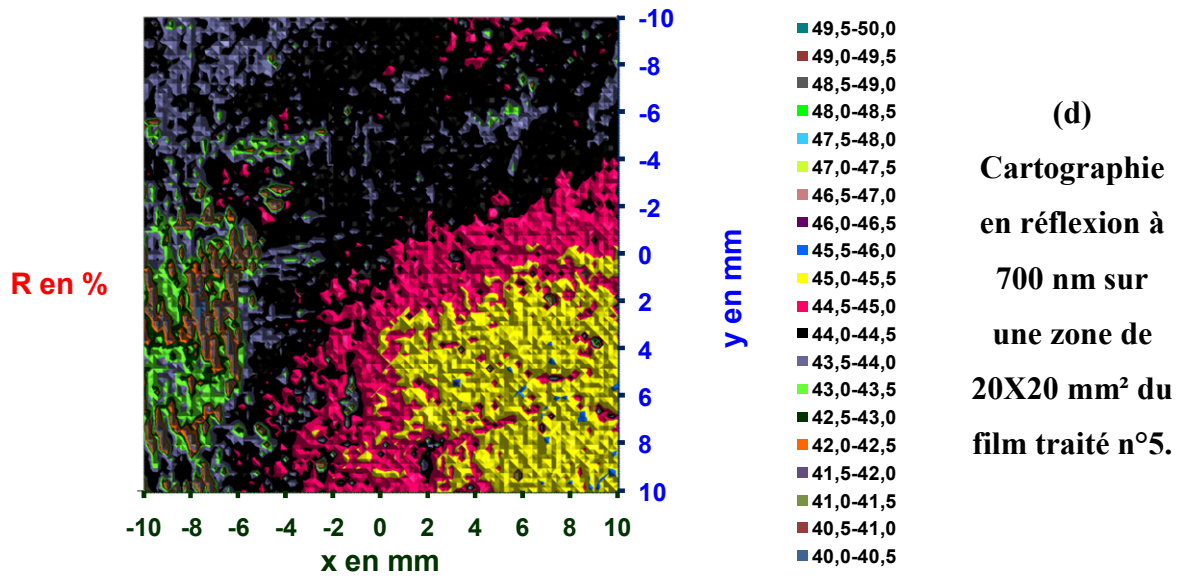
(a)  
**Cartographie en réflexion à 633 nm sur une zone de 10X10 mm<sup>2</sup> d'un film non traité.**



(b)  
**Cartographie en réflexion à 700 nm sur une zone de 20X20 mm<sup>2</sup> du film traité n°3.**



(c)  
**Cartographie en réflexion à 700 nm sur une zone de 20X20 mm<sup>2</sup> du film traité n°4.**



**Figure 116 : Cartographies en réflexion à 633 nm et à 700 nm de dépôts métalliques traités thermiquement ou non sur des substrats souples.**

Le **Tableau 9** donne les résultats des diverses cartographies en termes de réflectivité moyenne, écart type, maximum et minimum.

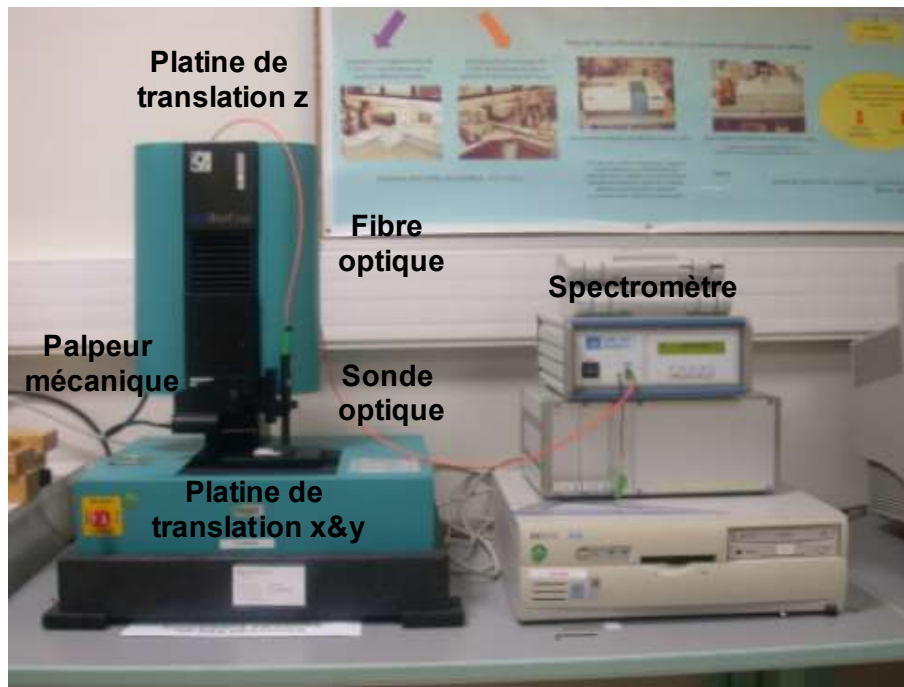
**Tableau 9 : Résultats issus des 4 cartographies en réflexion faites sur l'échantillon non traité et les échantillons n°3, 4 et 5.**

Echantillon	Non traité	Traitement n°3	Traitement n°4	Traitement n°5
$\lambda$ (en nm)	633	700	700	700
$R_{\text{moy}}$ (en %)	59,4	43,1	41,72	44,2
$\sigma$ (en %)	1	3,7	1,55	0,9
$R_{\text{max}}$ (en %)	60,5	45,5	46,5	46,4
$R_{\text{min}}$ (en %)	44,8	2,1	26,6	37,86

A la vue du **Tableau 9**, on peut conclure que le traitement thermique n°5 induit le moins de modification du support polymère.

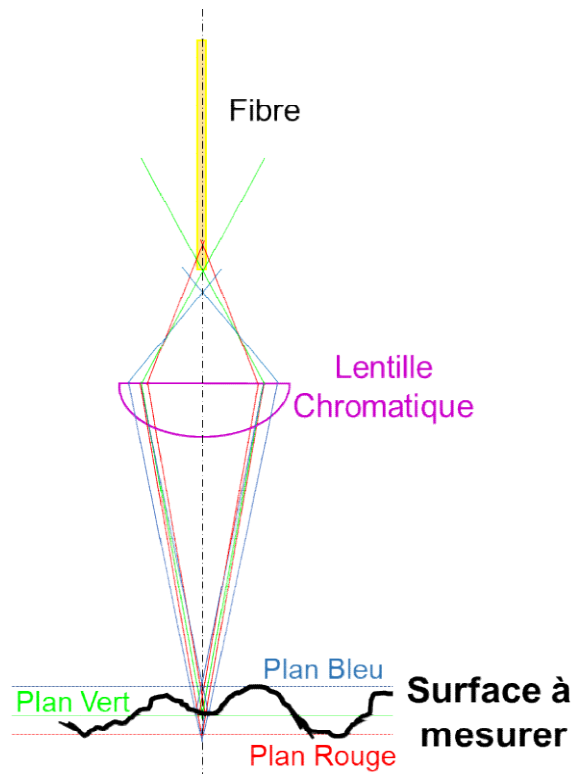
### V.3 Topographie de surface des films polymères traités thermiquement

Les films magnétiques étant déposés sur un substrat polymère, il semble délicat d'effectuer des mesures de rugosité par contact au moyen d'un palpeur mécanique. Il est donc préférable de les évaluer au moyen d'un profilomètre optique avec un rugosimètre Altisurf 500 (Cf. **Photo 19**).



**Photo 19 : Rugosimètre Altisurf 500.**

Ce rugosimètre utilise entre autres une sonde nommée crayon optique produit par la société **STIL**. Lors du déplacement en x et y des platines de translation, les fluctuations de hauteur z de la surface (rugosité) sont codées chromatiquement. Le principe de fonctionnement est décrit par la **Figure 117**.

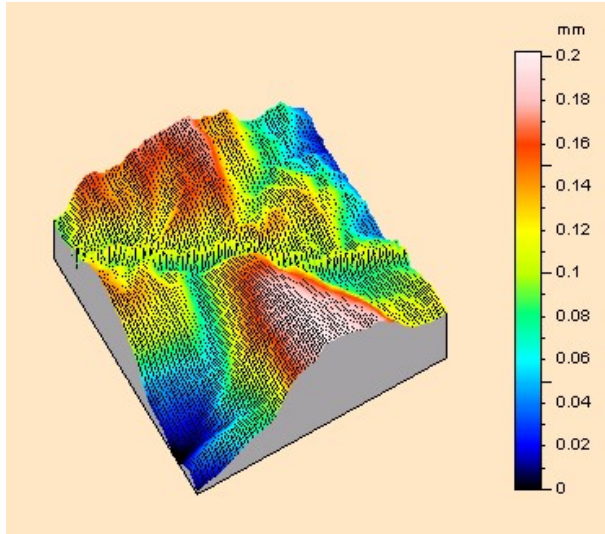


**Figure 117 : Schéma de principe du crayon optique.**

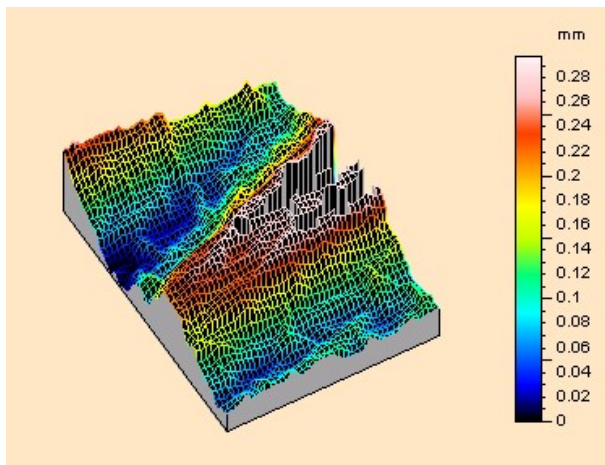
Un faisceau de lumière blanche issue de la fibre optique est envoyé sur l'échantillon à mesurer situé dans le plan image. Tout défaut de hauteur induit une focalisation chromatique préférentielle qui est filtrée spatialement par la fibre optique. Plus la surface est éloignée du capteur, plus le signal véhiculé par la sonde optique sera dans le rouge. Plus la surface est proche de la sonde, plus le signal conduit par la fibre optique est bleu. Le signal de retour est alors envoyé dans un monochromateur pour déterminer cette longueur d'onde. Un étalonnage préalable à l'aide d'un plan étalon relie la longueur d'onde réceptionnée au décalage de hauteur  $z$ . Sur la **Figure 117**, les longueurs d'onde rouge et bleue seront filtrées par la fibre optique, seule passera la radiation verte. Les données issues de ce réflectomètre sont, après acquisition, traitées par le logiciel Mountains Map de **DIGITAL SURF**.

On donnera en **Figure 118** les cartographies en 3D obtenues sur les 3 échantillons traités sur des dimensions légèrement différentes avec un crayon optique possédant une course de  $240\ \mu\text{m}$  ( $\pm 120\ \mu\text{m}$ ) avec l'Altisurf. Les zones où les déformées sont supérieures à  $240\ \mu\text{m}$ , ne sont pas mesurées par l'appareil et sont mises par conséquent à 0.

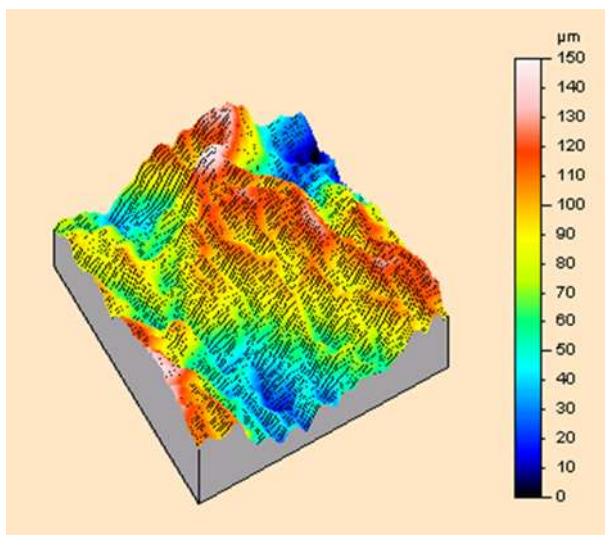




(a)  
Echantillon traité n°3 sur une  
zone de 20X20 mm.



(b)  
Echantillon traité n°4 sur une  
zone de 15X20 mm.



(c)  
Echantillon traité n°5 sur une  
zone de 15X15 mm.

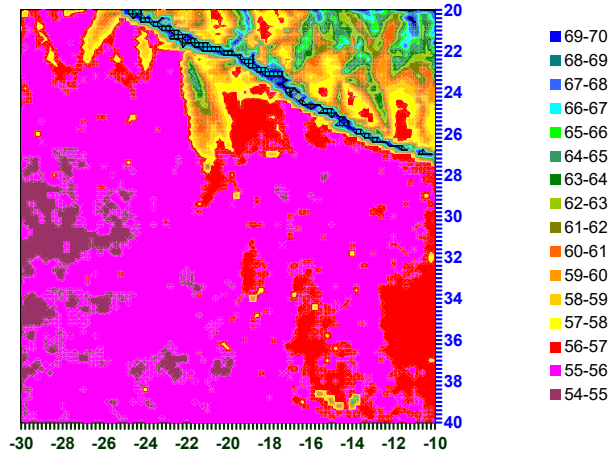
**Figure 118 : Cartographies 3D d'échantillons traités thermiquement avec un dépôt métallique réalisé par PVD.**

D'après la **Figure 118**, l'échantillon n°5 est le moins déformé des trois échantillons traités thermiquement. Ces mesures confirment la conclusion déterminée à l'aide du réflectomètre (**Figure 116** et **Tableau 9**).

Les **Figure 119** et **Figure 120** montrent la similitude des cartographies obtenues à l'aide du rugosimètre (ici donnée en mode photo) et avec notre réflectomètre.



**Figure 119 :**  
Simulation en mode photo d'une cartographie de 20X20 mm<sup>2</sup> en rugosité d'un film magnétique traité n°3.

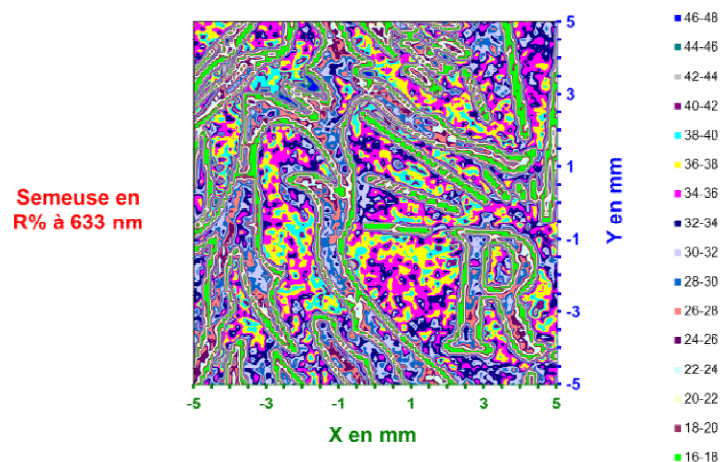


**Figure 120 :**  
Cartographie de 20X20 mm en réflectométrie du même film magnétique ici exprimée en 100 – R.

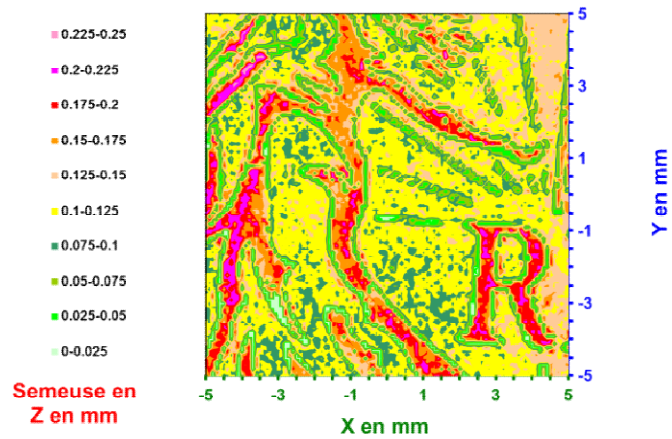
On observe une similitude entre le mode photo d'une cartographie d'un film obtenue avec l'Altisurf 500 avec la cartographie en réflexion issue de notre appareil. Comme nous enregistrons pour chaque point de mesure la position de la platine qui permet la focalisation, nous pouvons utiliser notre réflectomètre comme senseur de position. Il permet donc d'effectuer de la profilométrie de surface, c'est ce que nous allons aborder maintenant.

## VI. TOPOGRAPHIE DE SURFACE

L'utilisation du système de mise au point servant de réglage pour le réflectomètre peut être mise à profit pour la réalisation de cartographie multi-spectrale d'épaisseur puisqu'il nous suffit de choisir la longueur d'onde souhaitée dans le domaine allant de 400 nm à 950 nm. Le système de mise au point utilise pour sa voie grossière une mise au point sur une course de 2 mm et pour sa voie précise une course de 0,2 mm avec une résolution de 4  $\mu\text{m}$  totale. Ainsi nous pouvons déterminer le relief de pièce en forme puisque la position z fait partie des paramètres que l'on enregistre systématiquement lors d'une mesure. Une résolution inférieure à 4  $\mu\text{m}$  est possible en augmentant le nombre de points qui est classiquement de 50 en mode précis ou en réduisant la course totale qui est de 0,2 mm bien que cette possibilité n'ait pas été utilisée durant les diverses études menées. Cette mesure de topographie de surface est une technique sans contact qui permet d'étudier les matériaux fragiles mécaniquement qui ne supportent pas le contact d'une pointe mécanique comme les matériaux fibreux, les mousses ou les films métalliques. Nous allons évaluer cette possibilité en mesurant la semeuse d'une pièce de monnaie en réflectométrie. Pour ce cas, on utilisera une cartographie à longueur d'onde 633 nm avec une focalisation automatique à chaque point de mesure. Comme dans toutes cartographies, les fichiers des réflexions (**Figure 121**) et des positions en z (**Figure 122**) sont enregistrés systématiquement, nous n'avons plus qu'à en donner une représentation 2D.

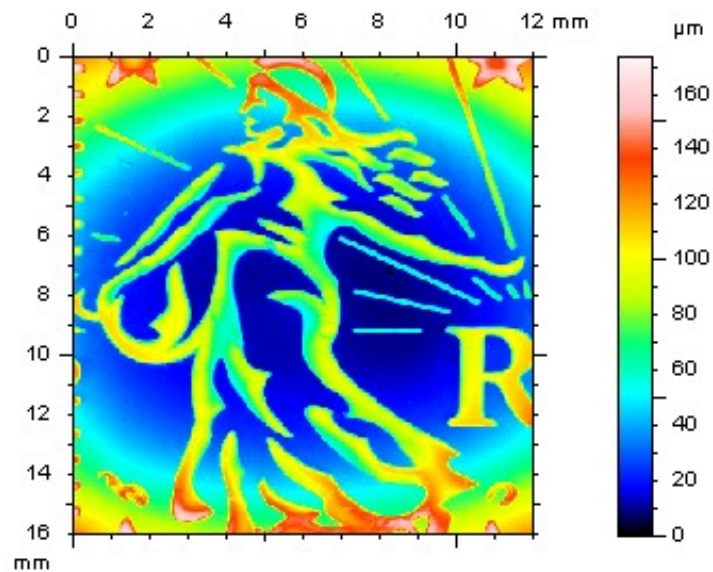


**Figure 121 : Cartographie en réflexion à 633 nm de la semeuse mesurée au réflectomètre.**



**Figure 122 : Cartographie d'épaisseur de la semeuse réalisée au réflectomètre.**

Pour valider la possibilité de mesure de relief avec notre réflectomètre, on compare simplement notre cartographie en z à une profilométrie de cette même pièce provenant de l'Altisurf 500 (**Figure 123**). On constate une bonne similitude entre la mesure réflectomètre et la mesure à l'Altisurf 500 sur la partie commune à un décalage près.



**Figure 123 : Semeuse mesurée avec l'Altisurf 500.**

Pour affirmer la véracité de cette première mesure avec notre réflectomètre, il aurait fallu faire d'autres mesures et rentrer dans un cycle d'étalonnage. Cette possibilité n'a pas été jugée utile à explorer, à cause de la présence du profilomètre/rugosimètre l'Altisurf et à l'absence de besoins exprimés de mesures multi-spectrales sur les matériaux, nous n'avons pas

poussé plus loin ce type de mesures de topographie de surface. Une autre priorité est apparue dans notre programme de recherche que nous allons développer ci-après.

## **VII. ESTIMATION DES VARIATIONS DE PHASE LIEES AU TRAITEMENT D'UN MIROIR DIELECTRIQUE**

CEA/ Le Ripault possède, outre ses compétences en PVD qui a permis de transférer le procédé de protection d'argenture à la société **CILAS** située à Aubagne pour la réalisation des réflecteurs des sections amplificatrices [26,75-78] et des compétences en dépôts sol-gel. Ces dépôts sol-gel sont également employés pour la fabrication de l'ensemble des traitements antireflets du LMJ qui sont réalisés soit en dip-coating (les deux faces sont traitées simultanément avec une épaisseur identique voir **Photo 20**), soit en enduction laminaire (seule une face est traitée à la fois **Photo 21**).



**Photo 20 : Installation de dip-coating dit également trempage retraits avec une cuve de solvant de 400 litres.**



**Photo 21 : Installation d'enduction laminaire dit MELI (Machine d'Enduction Laminaire Industrielle).**

Un autre composant a également été envisagé d'être traité par sol-gel, il s'agit du miroir M1 qui est le miroir adaptatif du LMJ. Il comporte 39 actuateurs (voir **Photo 22**). Ce miroir de 448 X 426 mm<sup>2</sup> est mince (9 mm d'épaisseur) pour être facilement déformable. Il nécessite des dépôts faiblement contraints avec des spécifications en contrainte allant de 10 à 20 MPa.



**Photo 22 : Photo d'un miroir M1 [13].**

Le sol-gel est un procédé de dépôt dit de "chimie douce" qui s'effectue à température ambiante générant peu de contraintes contrairement aux dépôts PVD qui sont souvent réalisés à chaud. L'utilisation de l'enduction laminaire permet d'effectuer le dépôt de plusieurs bicouches nécessaires pour l'obtention de la réflectivité demandée ( $R > 99\%$  à 1053 nm). Malheureusement lors du dépôt, il existe entre autres des mouvements d'air qui conduisent à des légères vaguelettes sur le dépôt qu'il faut minimiser. Ces vaguelettes génèrent des micro-pentes qui font parties des spécifications de ce miroir.

Ces micro-pentes doivent être contrôlées avec un interféromètre à 1053 nm grâce aux logiciels d'analyse Metropro développé par la société **ZYGO (Figure 124)** [79] ou Anaphase (**Figure 125**) utilisé par le **CEA/CESTA**[80].

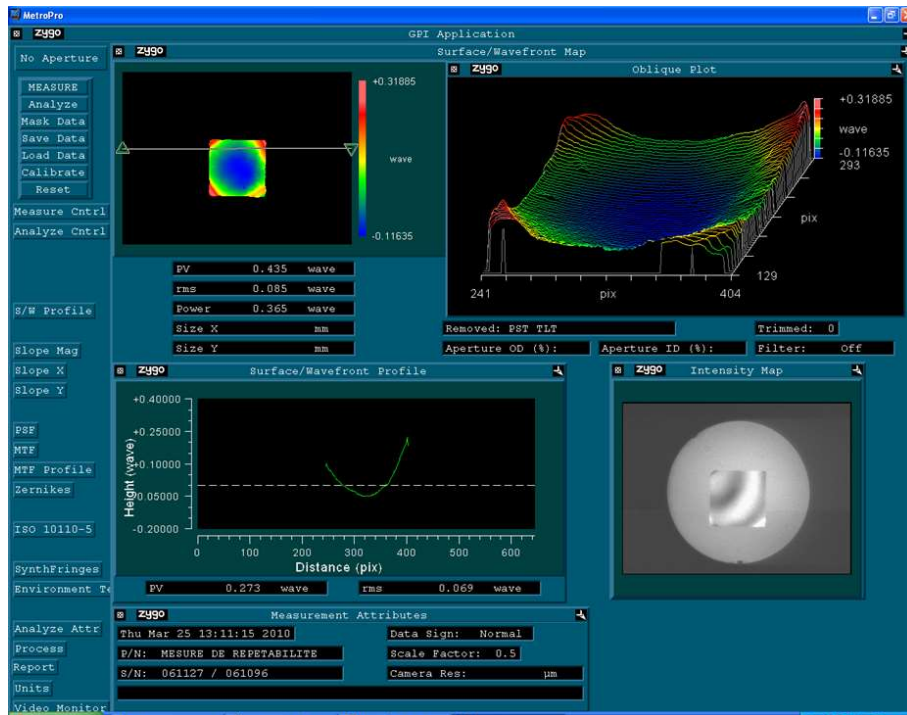


Figure 124 : Panneau de contrôle du logiciel MetroPro.

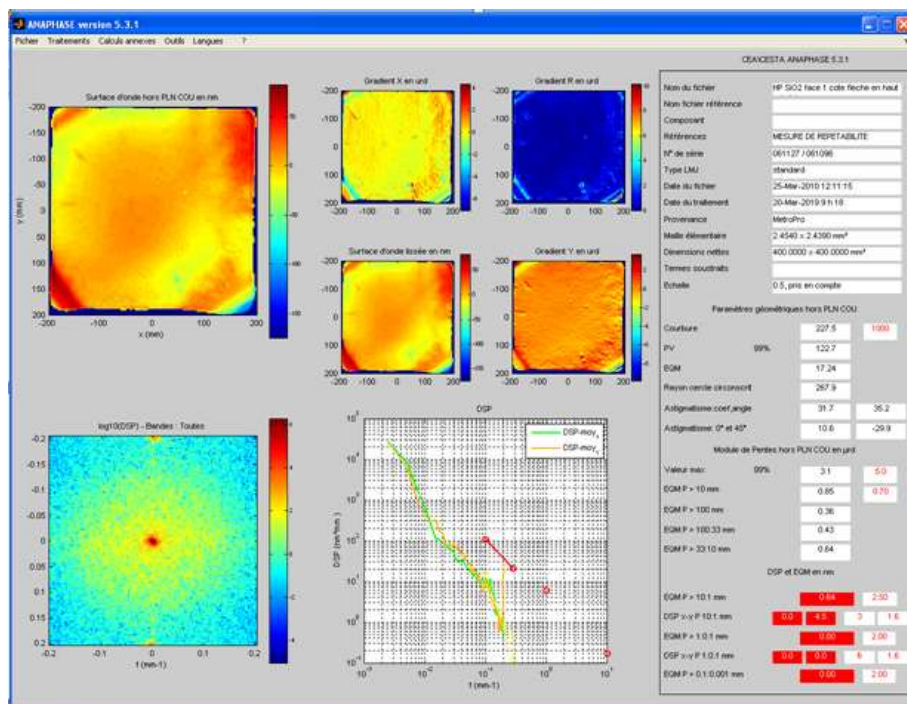


Figure 125 : Panneau de contrôle du logiciel Anaphase utilisé par le CEA/CESTA.

Afin d'améliorer la qualité de nos dépôts optiques dans un vaste domaine de longueur d'onde, nous avons recherché une méthode qui permette de qualifier les écarts issus de la

surface d'onde d'un traitement optique quelconque liés exclusivement au traitement en faisant abstraction de la qualité optique du substrat.

S'agissant d'un composant revêtu de couches diélectriques, la mesure de surface d'onde est la résultante de la déformée du composant liée aux résidus de planéité de polissage, aux tensions superficielles des couches déposées et aux variations de phase et d'épaisseur engendrées par l'hétérogénéité spatiale du traitement. Pour caractériser la spécification du traitement qui peut être de l'ordre de quelques nanomètres RMS, des mesures interférométriques sont possibles, mais il faut que la longueur d'onde de contrôle appartienne à la stop-band du miroir et que la qualité du substrat initial soit excellente.

### **VII.1 Principe de la mesure d'une surface d'onde avec le réflectomètre**

Le CEA/ Le Ripault n'ayant pas d'interféromètre, nous avons développé une méthode [81-83] capable de quantifier les déformations d'épaisseur et de phase qui correspondent à des variations d'épaisseurs optiques de quelques nanomètres à partir du réflectomètre développé [27-37]. D'abord nous exposerons sommairement le principe de la méthode employée que nous utiliserons sur un exemple d'abord théorique puis expérimental. Pour l'exemple théorique, nous simulons un miroir présentant des hétérogénéités spatiales induisant des réponses spectrales  $R(\lambda_i)$  et les  $\Phi_R(\lambda_i)$  fonction du point considéré. A partir de la cartographie théorique obtenue, nous appliquons notre méthode pour déterminer la phase  $\Phi_R(\lambda)$  que nous comparons à la phase initialement simulée grâce à un polynôme. Nous reconstruirons une cartographie d'épaisseur dans le cas d'un miroir réel à partir de différentes mesures expérimentales du facteur de réflexion.

Pour expliquer la méthode, nous nous appuyerons sur la caractérisation d'un miroir  $1 \omega$  réalisé par la technologie sol-gel et de formule  $S(HB)^{11}H$ . La **Figure 126** montre les variations spectrales théoriques de la phase de miroirs  $S(HB)^{11}H$  centrés à 1052 nm et 1022 nm.



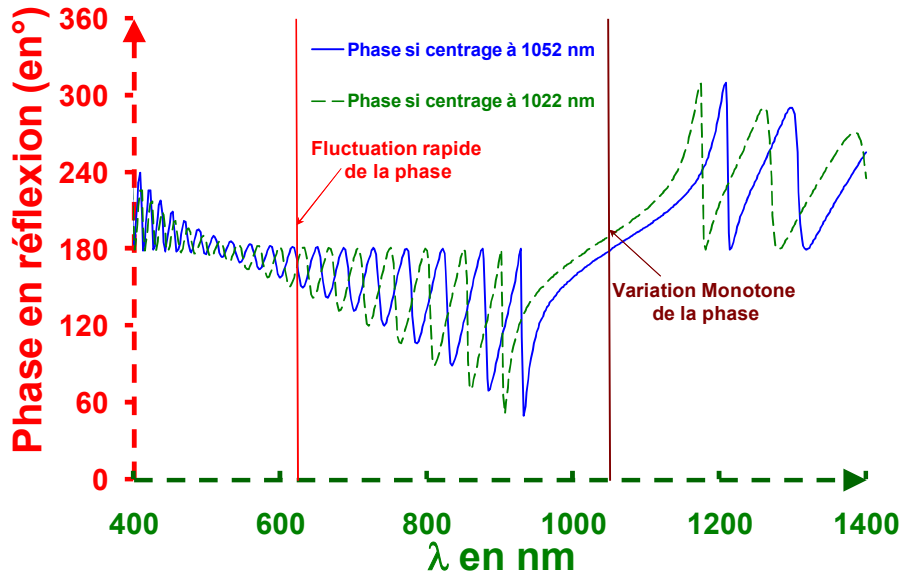


Figure 126 : Déphasages en fonction de la longueur d'onde pour des miroirs S(HB)<sup>11</sup>H centrés à 1052 nm et 1022 nm.

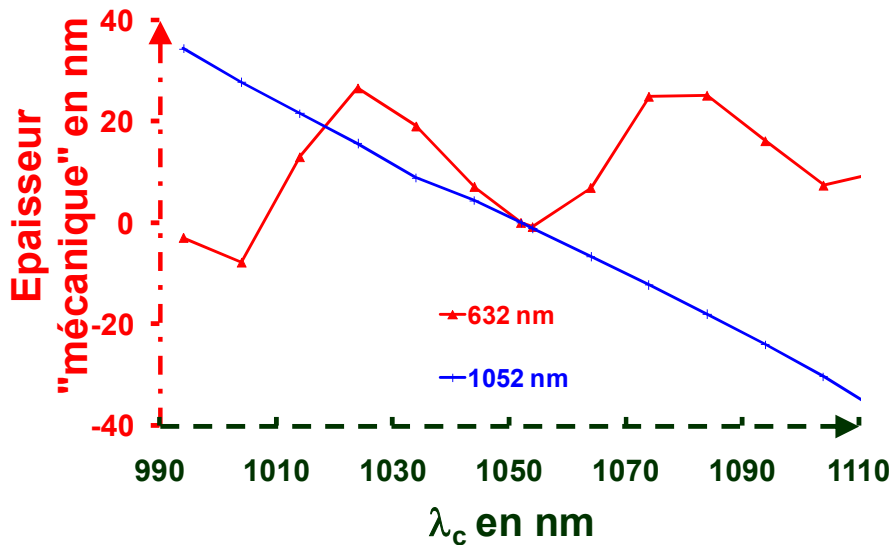


Figure 127 : Variations de "l'épaisseur mécanique équivalente" liées à des non-uniformités caractérisées par des variations de centrage du miroir, si nous mesurons un empilement à 632 nm ou à 1052 nm.

Si nous sommes en présence d'une hétérogénéité spatiale du traitement, la variation de la phase induite sera quasiment linéaire si une mesure interférométrique est faite à 1052 nm. Par contre la phase sera aléatoire, si une mesure interférométrique est faite à 633 nm comme l'indique la **Figure 127**. Nous exprimerons la phase en "épaisseur mécanique  $e_M =$

$\phi \cdot \lambda / 4\pi$  si  $\phi$  est exprimée en radian ou  $e_M = \phi \cdot \lambda / 720$  si  $\phi$  est exprimée en degré". Cette épaisseur mécanique correspond à la différence d'épaisseur d'un substrat qui provoquerait la même variation de phase en réflexion. La **Figure 127** montre l'importance du choix de la longueur d'onde de l'interféromètre employé pour un composant diélectrique. Ceci limite l'utilisation des interféromètres lasers aux composants fabriqués pour leur longueur d'onde, si nous désirons une mesure de bonne qualité.

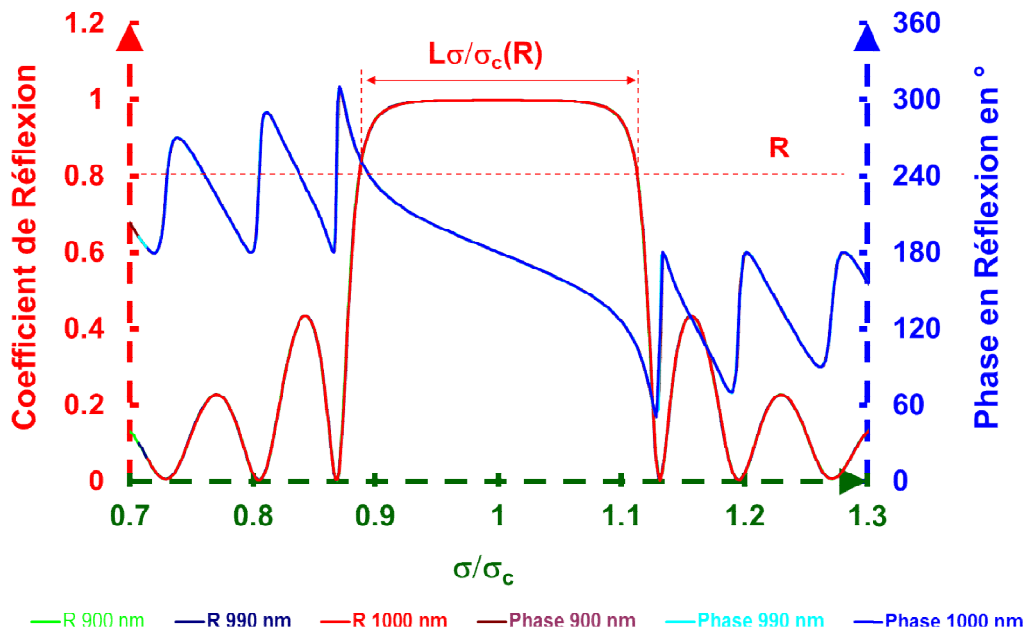
Avec un réflectomètre, il est très facile d'obtenir les centrages locaux d'un miroir avec une précision nanométrique. Nous allons utiliser les relations entre la réflexion R, la transmission T et la phase  $\Phi$  d'un empilement en supposant les indices des couches constants :

$$R(\lambda) \Leftrightarrow T(\lambda) \Leftrightarrow \Phi(\lambda).$$

Toutes hétérogénéités spatiales (non dues à la présence de défauts locaux) se traduisent par des variations d'épaisseur et donc à des variations de la longueur d'onde de centrage  $\lambda_c$  de l'empilement. Celles-ci donneront lieu à des variations locales de phases  $\Delta\Phi_i$  qui pourront être exprimées sous forme de différences de marche  $\delta_i$  (ou d'épaisseur  $e_i$ ,  $\delta_i = 2 \cdot \Delta e_i$ ) par la relation  $\delta_i = \lambda_i \cdot \Delta\Phi_i / 2\pi$ .

$\Phi$ , R et T sont des fonctions de la formule constituant l'empilement et des indices des matériaux utilisés. En mesurant une seule de ces trois réponses, nous pouvons théoriquement par problème inverse déterminer les deux autres réponses.

En se plaçant en nombre d'onde réduit  $\sigma/\sigma_c$ , les réponses spectrales en réflexion R, en transmission T ou en phase  $\Phi$ , sont indépendantes du nombre d'onde de centrage  $\sigma_{ci}$  comme l'indique la **Figure 128** qui présente 3 empilements différents centrés pour  $\lambda_{ci} = 1/\sigma_{ci} = 900$ , 990 et 1000 nm.



**Figure 128 : Réflexions et Phases de 3 empilements différents centrés à  $\lambda_c (=1/\sigma_c)$  900, 990 et 1000 nm en fonction du nombre d'onde réduit  $\sigma/\sigma_c$ .**

Cette **Figure 128** montre que  $L_{\sigma/\sigma_c}(R)$ , la largeur spectrale de la stop-band dans laquelle la réflectivité est supérieure à  $R$ , ne dépend que de la valeur de  $R$ , donc nous avons  $L_{\sigma_c1}(R)/L_{\sigma_c2}(R) = \sigma_{c1}/\sigma_{c2}$  et  $L_{\sigma_c}(R) = \sigma_c \cdot L_{\sigma/\sigma_c}(R)$ .

Pour un miroir centré théoriquement en  $\sigma_c$  et étant hétérogène, si nous mesurons localement ce miroir avec un nombre d'onde  $\sigma_m$  (**Figure 129**), la réflectivité va varier en fonction de l'hétérogénéité locale du traitement pour atteindre une valeur  $R(\sigma_m)$ . Cette valeur serait obtenue à partir d'un empilement nominal (courbe violette) pour un autre nombre d'onde différent de  $\Delta\sigma_m$  de  $\sigma_m$  que nous nommerons  $\sigma_R$ . Cet écart  $\Delta\sigma_m = \sigma_m - \sigma_R$  étant déterminé, nous pouvons calculer  $\Delta\sigma_c$  grâce à l'**Équation 12** et donc le nombre d'onde de centrage local  $\sigma_c = \sigma_{c0} + \Delta\sigma_c$  en ce point.

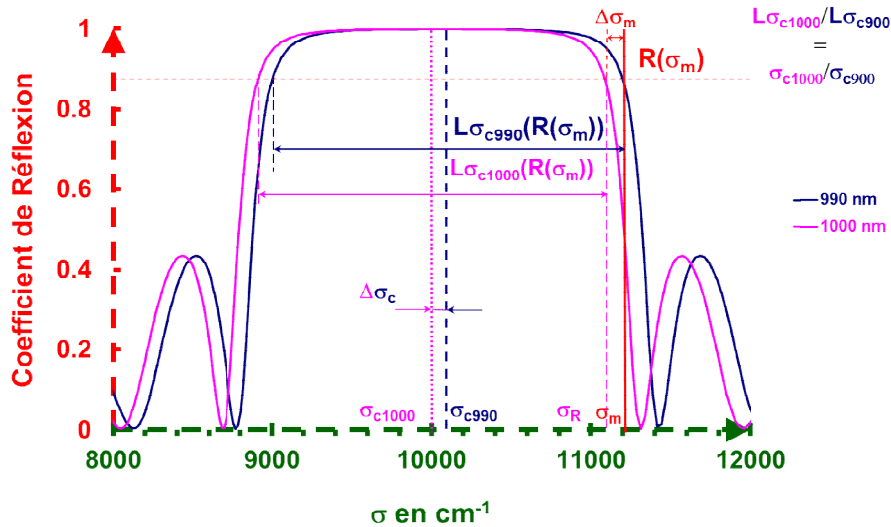
$$\Delta\sigma_c = \frac{\Delta\sigma_m}{1 + \frac{L_{\sigma_{c0}}(R(\sigma_m))}{2 \cdot \sigma_{c0}}} \quad (12)$$

Où :

$\sigma_{c0}$  : est le nombre d'onde moyen de centrage du miroir,

$R(\sigma_m)$  : est la réflectivité mesurée à  $\sigma_m$ ,

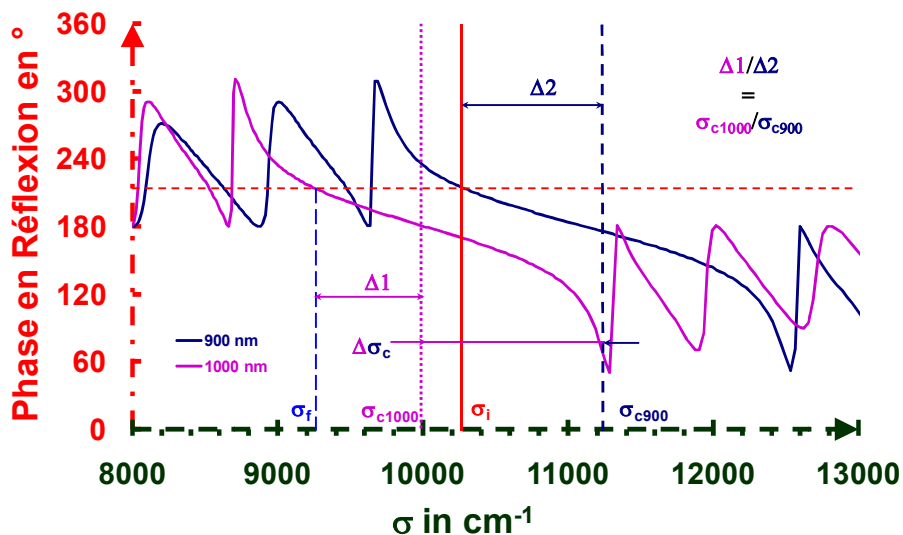
$L_{\sigma_{c0}}(R(\sigma_m))$  : est la zone spectrale de la stop-band où la réflectivité est supérieure à  $R(\sigma_m)$ .



**Figure 129 : Détermination du centrage local d'un miroir (initialement centré à 1000 nm) à partir d'une mesure faite à  $\sigma_m$  donnant un niveau de réflexion  $R(\sigma_m)$ .**

Connaissant le décalage de centrage local  $\Delta\sigma_c$ , nous calculons alors la phase  $\Phi(\sigma_i)$  en ce point pour le nombre d'onde d'utilisation  $\sigma_i$ . Pour cela, nous évaluons  $\sigma_f$  grâce à l'Équation 13 qui nous permet d'atteindre la phase locale  $\Phi(\sigma_i) = \Phi_{\text{théorique}}(\sigma_f)$ , la phase théorique.

$$\sigma_f = \frac{\sigma_i}{1 + \frac{\Delta\sigma_c}{\sigma_{c0}}} \quad (13)$$



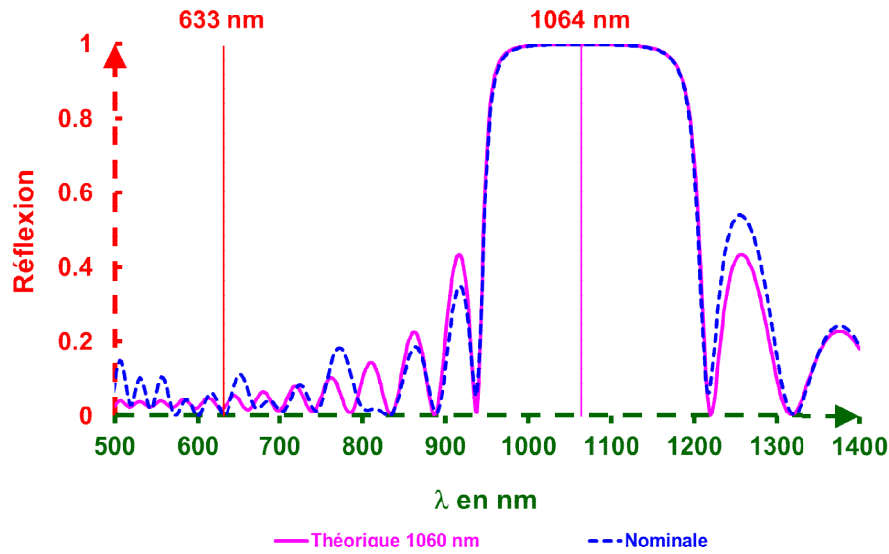
**Figure 130 : Détermination de la phase locale  $\Phi$  à  $\sigma_i$  d'un miroir (initialement centré à 10 000  $\text{cm}^{-1}$ ) et présentant une hétérogénéité induisant un centrage local à 10101  $\text{cm}^{-1}$ .**

Ainsi, une simple mesure de réflexion peut être traduite en mesure de déphasage de l'onde réfléchi. Ceci est d'autant plus vrai que les empilements sont proches de la théorie (empilements peu diffusants et faiblement hétérogènes, épaisseurs optiques des couches voisines de  $\lambda/4$ , absence de gradient d'indice). Par conséquent, une cartographie en réflexion permet la détermination de la cartographie de phase du traitement testé.

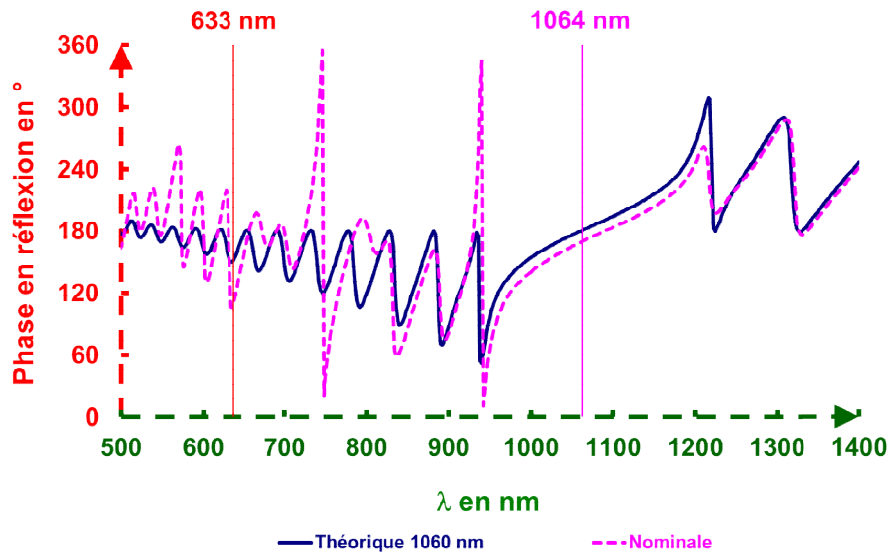
Pour valider théoriquement la méthode, nous modélisons un miroir centré à 1060 nm pour une incidence normale composé de 23 couches alternées de zircone d'indice 1,68 et de silice colloïdale d'indice 1,22. A cet empilement théorique, nous introduisons une fluctuation d'épaisseur aléatoire de chacune des couches d'une amplitude maxi de  $\pm 10\%$  pour obtenir un empilement que nous considérerons comme l'empilement nominal. Dans le **Tableau 10** figure la formule initiale du miroir nominal et les **Figure 131** et **Figure 132** donnent les réponses spectrales en réflexion et en phase d'un miroir parfait (couches à  $\lambda/4$ ) et du miroir nominal simulé entre 400 et 1400 nm.

**Tableau10 : Description de l'empilement théorique et de l'empilement nominal.**

<b>Numéro de la couche Substrat</b>	<b>Nom</b>	<b>Epaisseur (nm) Théorique</b>	<b>Epaisseur du Calcul ici nominale</b>	<b>Fluctuation d'épaisseur (en %)</b>
1	H	157,74	162,23	2,84
2	B	217,21	212,37	-2,23
3	H	157,74	171,71	8,86
4	B	217,21	209,88	-3,38
5	H	157,74	160,10	1,49
6	B	217,21	208,84	-3,85
7	H	157,74	145,57	-7,71
8	B	217,21	218,39	0,54
9	H	157,74	170,25	7,93
10	B	217,21	221,36	1,91
11	H	157,74	143,34	-9,13
12	B	217,21	214,47	-1,26
13	H	157,74	149,75	-5,07
14	B	217,21	220,86	1,68
15	H	157,74	163,87	3,89
16	B	217,21	224,65	3,42
17	H	157,74	154,39	-2,12
18	B	217,21	216,21	-0,46
19	H	157,74	165,20	4,73
20	B	217,21	207,70	-4,38
21	H	157,74	162,30	2,89
22	B	217,21	217,00	-0,10
23	H	157,74	170,92	8,36



**Figure 131 : Réflexions spectrales du miroir nominal et du miroir théorique.**



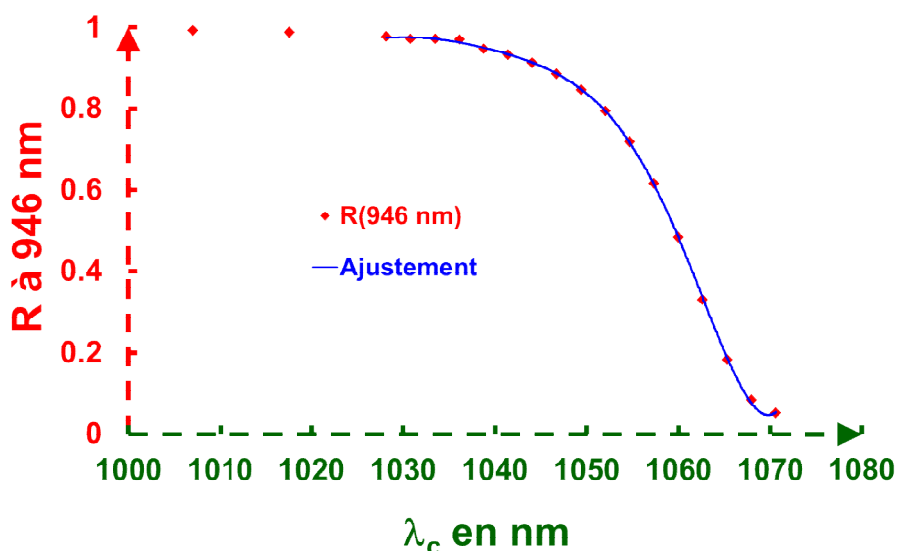
**Figure 132 : Phases spectrales en réflexion du miroir nominal et du miroir théorique.**

Pour ces empilements nominaux et théoriques, le maximum de variations de la réflectivité sur le front montant de la réponse spectrale se trouve à  $\lambda_{\text{mesure}} = 946 \text{ nm}$ . La plage spectrale correspondant à la zone où  $[\delta R / \delta \lambda]_{\lambda_{\text{mesure}}} > 0$  est définie dans le **Tableau 11**.

**Tableau 11 : Limite de la plage spectrale de mesure.**

<b>R</b>	$\lambda_m$ (nm)	$\sigma_m(\text{cm}^{-1})$	$\Delta\sigma_m(\text{cm}^{-1})$	$\sigma_0 + \Delta\sigma_m(\text{cm}^{-1})$	$\lambda_c(\text{nm})$
0,06	938	10661	-90	9343	1070
0,5	946	10571	0	9433	1060
0,975	968	10331	240	9673	1034

Pour juger de l'effet d'une variation d'épaisseur sphérique de l'empilement nominal comme celui produit par un dépôt PVD, nous accomplissons une série de calculs où nous introduisons les mêmes variations relatives d'épaisseur pour l'ensemble des couches de l'empilement nominal. Ce qui revient à modifier progressivement la longueur d'onde de centrage  $\lambda_c$ . Les calculs sont générés pour des variations de  $\lambda_c$  allant de 1000 à 1070 nm. Nous ajustons les différentes valeurs théoriques obtenues par ces calculs  $R_{946 \text{ nm}}(\lambda_c)$  (Cf. **Figure 133**),  $\Phi_R$  à 633 nm ( $\lambda_c$ ) (Cf. **Figure 134**) et  $\Phi_R$  à 1060 nm( $\lambda_c$ ) (Cf. **Figure 135**) par des polynômes afin d'interpoler ces valeurs (R,  $\Phi_R$ ) pour un domaine de longueur d'onde de centrage continu compris entre 1028 et 1070 nm. Le domaine spectral employé pour les calculs des polynômes est plus restreint car à partir de 1028 nm la réflectivité du miroir à 946 nm varie très faiblement.



**Figure 133 : Variations de R à 946 nm en fonction de  $\lambda_c$ .**



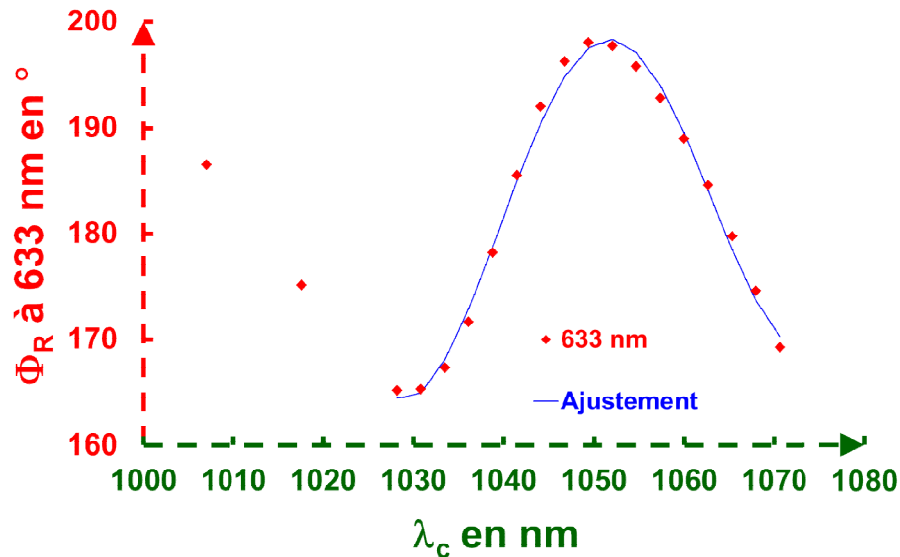


Figure 134 : Variations de la phase  $\Phi_R$  à 633 nm en fonction de  $\lambda_c$ .

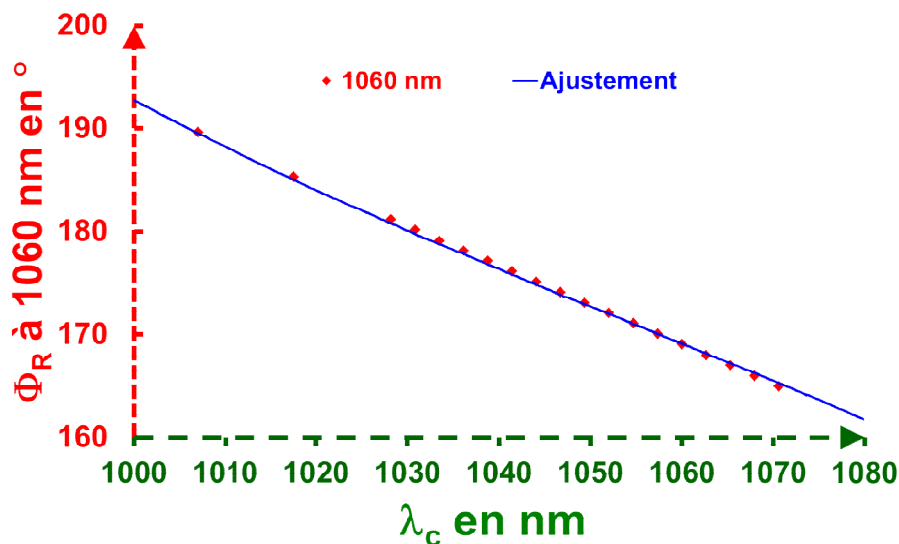
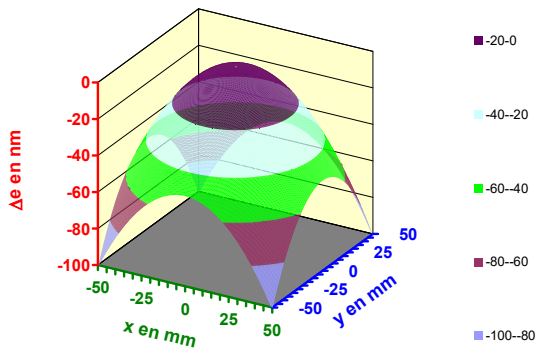


Figure 135 : Variations de la phase  $\Phi_R$  à 1060 nm en fonction de  $\lambda_c$ .

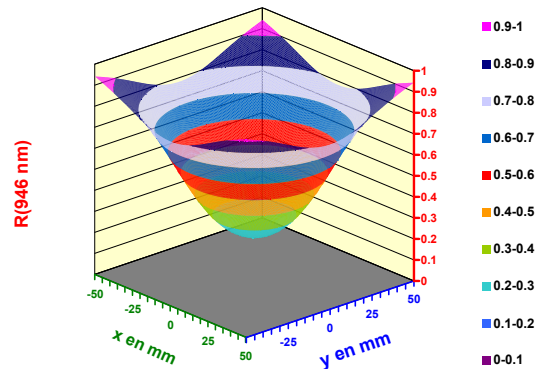
Connaissant ces différents polynômes, nous calculons les réponses en réflexion et en phase d'un empilement type S(HB)<sup>11</sup>H qui présente une variation d'épaisseur parabolique convexe entre le centre et le bord (Cf. **Figure 136**) pour un miroir carré de 100 mm de côté dont les réponses :

- en réflectivité à 946 nm est visualisée en **Figure 137**,
- en phase à 1060 nm, exprimée en épaisseur mécanique ( $\phi. 1\ 060 / 4\pi$  ou  $\phi. 1\ 060 / 720$ ), est donnée, en **Figure 138**,

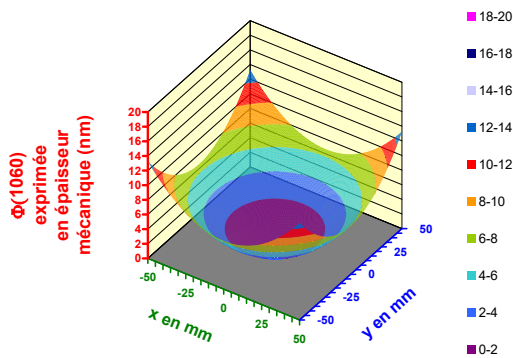
- en phase à 633 nm, exprimée en épaisseur mécanique ( $\phi. 633 / 4\pi$ ), est montrée en **Figure 139**.



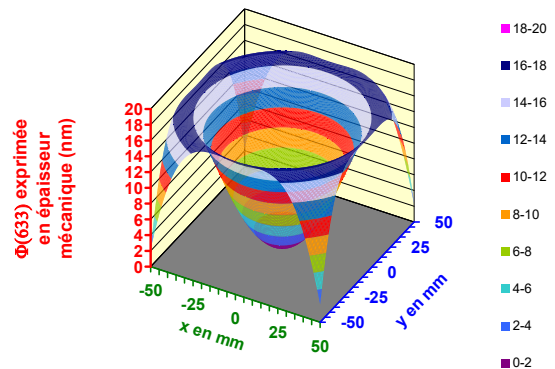
**Figure 136 : Variations d'épaisseur mécanique.**



**Figure 137 : Variations de la réflectivité à 946 nm.**

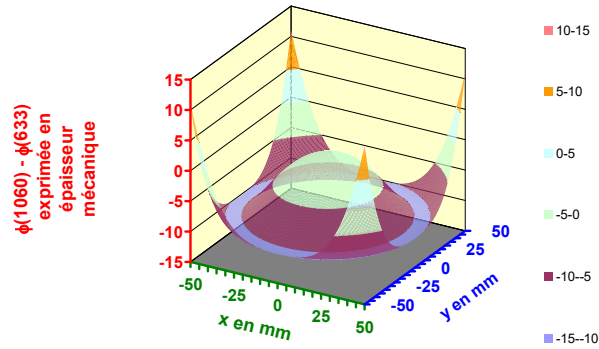


**Figure 138 : Variations de la phase à 1060 exprimée "en épaisseur mécanique (nm)".**



**Figure 139 : Variations de la phase à 633 exprimée "en épaisseur mécanique (nm)".**

La différence entre les phases à 1060 et 633 est donnée par la **Figure 140** en "épaisseurs mécaniques". Cette **Figure 140** met en évidence l'erreur commise dans le cas d'une mesure interférométrique à 633 nm.



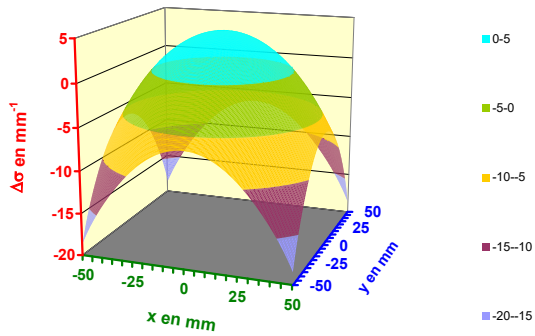
**Figure 140 : Ecarts des phases entre une mesure à 1 060 et à 633 nm exprimés "en épaisseur mécanique (nm)".**

A partir des valeurs  $R_{946\text{ nm}}(x, y)$  issues de la cartographie de réflectivité de la **Figure 137** et de la courbe spectrale théorique  $R(\lambda)$  de la **Figure 131**, nous déterminons par bijection (voir **Figure 129**) une cartographie d'écart du nombre d'onde de mesure  $\Delta\sigma_m$  (**Figure 141**).

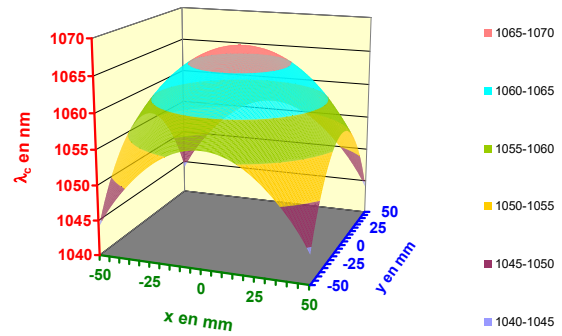
Nous traduisons cette cartographie  $\Delta\sigma_m$  en une cartographie de longueur d'onde de centrage  $\lambda_c (= 1/\sigma_c)$  grâce à l'**Équation 12** suivi d'une translation de  $\sigma_{c0}$  et d'une inversion ( $\lambda_c = 1/\sigma_c$ ), ce qui induit la cartographie présentée à la **Figure 142**. Cette cartographie correspond à un facteur d'homothétie près à la déformée qui serait mesurée par un palpeur mécanique de la surface traitée (nous supposons naturellement les indices constants, les interfaces parfaitement définies, les couches faiblement absorbantes et faiblement diffusantes et le substrat parfaitement plan).

Pour obtenir la cartographie phase à  $\sigma_i$  (ici  $10^7/1060$ ), nous transformons les différentes valeurs de  $\sigma_c$  de la **Figure 142** avec l'**Équation 13**. Nous atteignons ainsi les nombres d'onde  $\sigma_f$ , qui nous permettront en employant la courbe  $\Phi(\lambda)$  de la **Figure 132** d'obtenir la cartographie de phase désirée. Cette dernière cartographie de phase sera transformée en cartographie d'épaisseur (**Figure 143**) au moyen de la relation  $\Delta e = (\Phi - \Phi_0) \cdot \lambda / 720$ .

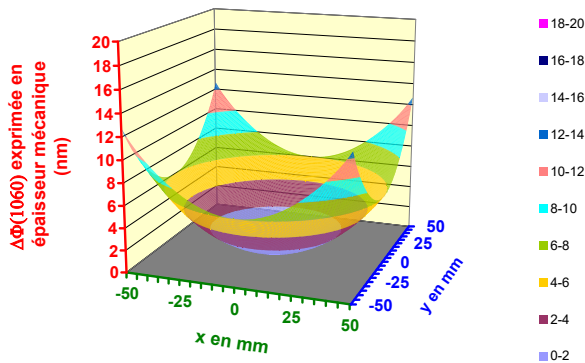
Il nous reste plus qu'à comparer par une soustraction du résultat obtenu (**Figure 143**), suite à l'ensemble de ces transformations successives, à la cartographie de phase initiale **Figure 138**. Cette différence est visualisée par la **Figure 144**.



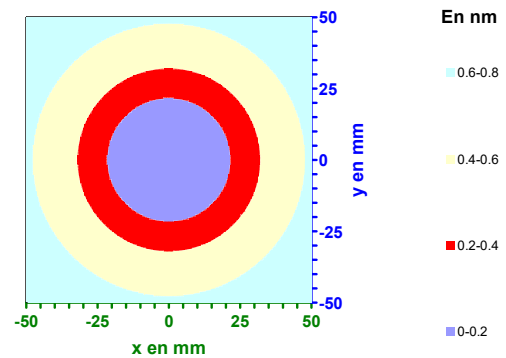
**Figure 141 : Variations du nombre d'onde  $\sigma_m$  issues de la cartographie de réflexion (Figure 137).**



**Figure 142 : Evaluation du centrage du miroir en chacun de ses points à partir d'une cartographie de réflectivité.**



**Figure 143 : Variations de la phase à 1060 exprimée "en épaisseur mécanique (nm)".**



**Figure 144 : Différence de la phase du miroir simulé initial et de la phase reconstruite à partir de la méthode exprimée en épaisseur mécanique.**

Pour cet exemple, nous retrouvons par la méthode la forme de la phase initiale du miroir nominal (Figure 138).

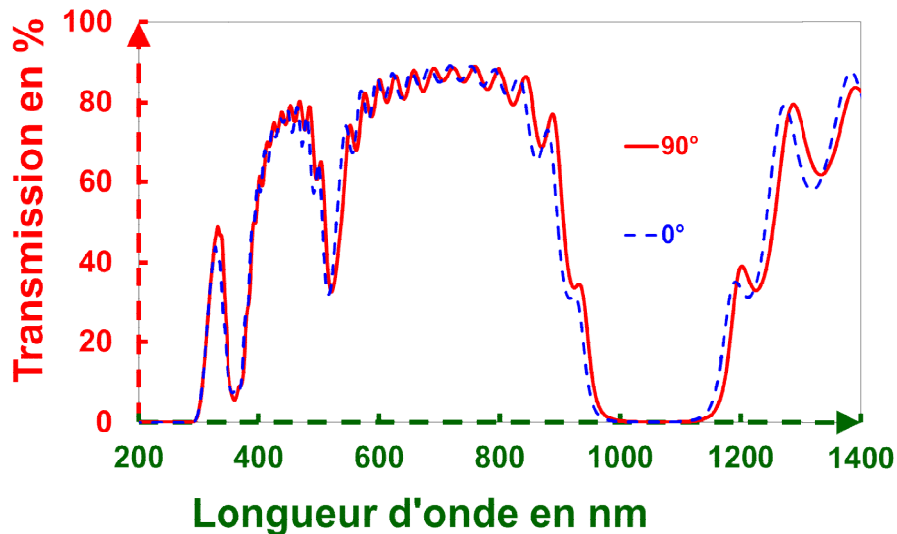
## **VII.2 Estimation de la déformation de surface d'onde liée seulement au dépôt sol-gel sur un échantillon non nominal d'un miroir M1**

Pour illustrer la démarche sur un cas concret, nous avons employé un miroir sol-gel de 200 X200 mm<sup>2</sup> pour lequel le traitement était non optimal. Avec notre réflectomètre actuel, la zone de mesure est limitée à environ 80X30 mm<sup>2</sup>. Sur cet échantillon, nous avons appliqué notre démarche. Nous choisissons de la longueur d'onde correspondant à une forte variation

de R ou de T à l'aide d'une mesure spectrale de R ou de T sur un large domaine avec un spectromètre classique (**Figure 145**). Cette mesure permet en outre d'estimer le nombre de couches p et le rapport d'indice ( $n_H/n_B$ ) des matériaux employés s'il est inconnu. Dans le cas où les indices et le nombre de couches seraient définis, nous employons directement notre réflectomètre. Avec ces données (p et  $n_H/n_B$ ), nous modélisons l'empilement théorique à l'aide d'un tableur. Une mesure en un autre point du miroir montre l'hétérogénéité du miroir comme le signale la **Figure 145**.

Ce miroir est ensuite mesuré sur le réflectomètre du Ripault en un point centré sur la zone de mesure. Pour un même point, nous effectuons 3 mesures, dont les courbes spectrales sont données **Figure 146**, qui démontrent la répétabilité du réflectomètre.

A partir de la **Figure 146**, nous déterminons la plage spectrale où la variation de réflectivité est importante. Nous réalisons trois cartographies à des longueurs d'onde différentes  $\lambda_m = 910, 920$  et  $930$  nm afin d'être sûr que la réflectivité mesurée sur la zone soit comprise entre 20 et 80 % (Cf. **Figure 146**). La **Figure 147** correspond à la plage de réflectivité désirée, c'est donc avec cette cartographie que nous réalisons la transformation d'une mesure de réflectivité en mesure de phase.



**Figure 145 : Réponses spectrales d'un miroir en 2 points distincts (rotation de 90° du miroir) avec un spectromètre commercial.**

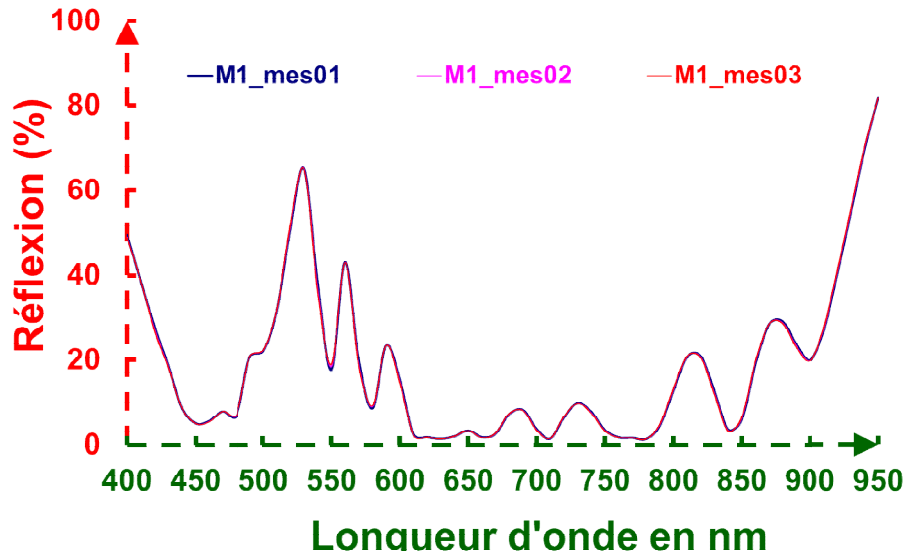


Figure 146 : Mesures spectrales d'un point local du miroir avec notre réflectomètre.

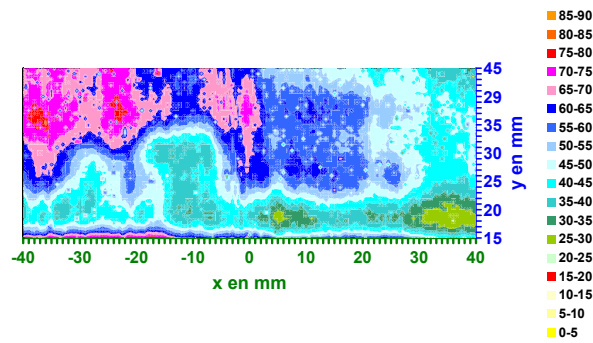


Figure 147 : Cartographie de réflectivité à 910 nm.

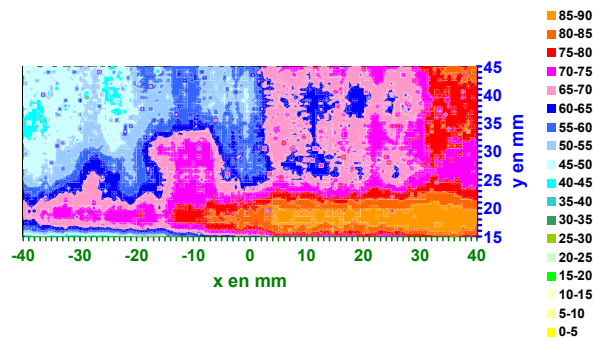


Figure 148 : Cartographie de réflectivité à 920 nm.

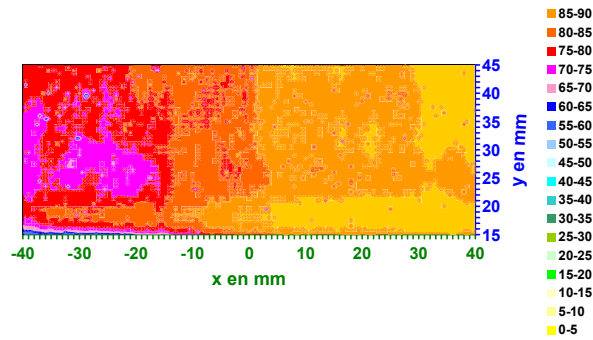


Figure 149 : Cartographie de réflectivité à 930 nm.

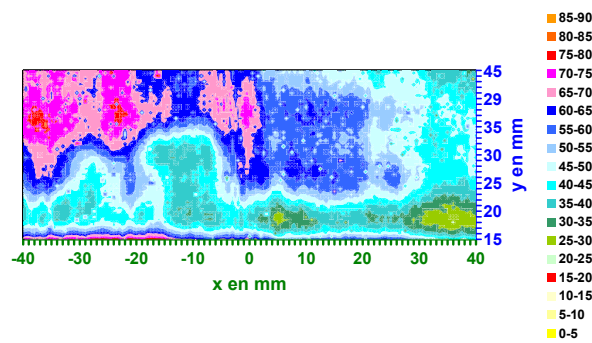


Figure 150 : Cartographie de réflectivité à 910 nm du miroir.

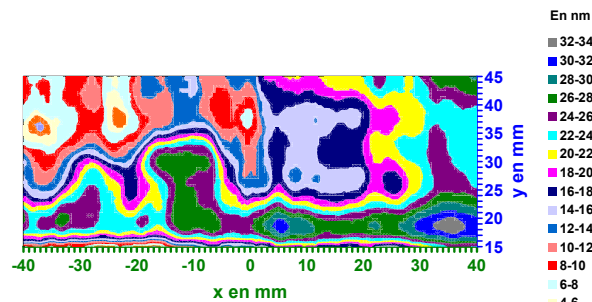


Figure 151 : Cartographie "d'épaisseur mécanique" à 1 060 nm.

Tout écart local à la réflectivité moyenne  $\Delta R(\lambda_m)$  correspond à une variation de la longueur d'onde locale  $\lambda_c$ ,  $\Delta \lambda_c(\lambda_m)$  et donc à une variation de phase à la longueur d'onde d'utilisation  $\lambda_i$ . Une application informatique relie ces différents  $\Delta \lambda_c(\lambda_m)$  et calcule une cartographie d'épaisseur mécanique" du miroir à  $\lambda_i$  (**Figure 151**). Pour cette zone du miroir, nous trouvons une variation d'épaisseur de 33 nm. Malheureusement, ce résultat n'a pas été

validé sur un interféromètre adapté car il existe peu d'interféromètre à 1064 nm et le projet LMJ a décidé de réaliser ce miroir en PVD à l'université de Rochester (USA) car cette université fabrique déjà les miroirs déformables qui équipent le NIF.

## VIII. CONCLUSION

Nous avons illustré quelques exemples d'applications d'un nouveau réflectomètre pour la mesure de pièces planes ou en forme sur substrat opaque. L'excellente répétabilité des mesures obtenues ( $< 0,1 \%$ ) est généralement retrouvée.

1. Sur des substrats plans, on peut contrôler le poli d'une pièce usinée, détecter des hétérogénéités de traitement, déterminer les indices et les épaisseurs d'une couche mince. La mesure d'un antireflet est réalisable sur chaque face, ce qui permet de contrôler le centrage de celui-ci sur chacune des faces.
2. La quantification photométrique des défauts peut être évaluée grâce à la petite dimension du spot du réflectomètre.
3. Pour les pièces non planes, le même type de mesure peut être réalisé. Des comparaisons ont été entreprises avec Zeiss avec des résultats comparables. Pour déterminer l'influence du rayon de courbure sur notre mesure, des billes de différents diamètres ont montrées une certaine insensibilité au rayon de courbure. Nous avons pu ainsi mesurer la réflectivité d'une cornière à l'endroit de sa pliure.
4. La petite taille de notre spot permet de déterminer les caractéristiques spectrales de petits composants et nous donne accès au contrôle de ceux-ci qui sont de plus en plus utilisés dans le monde actuel.
5. Le réflectomètre permet également de caractériser le fripé d'un dépôt métallique réalisé sur un film fin de polymère. Sous l'effet des contraintes du dépôt, nous obtenons un film fripé qui peut être caractérisé par un profilomètre 3 D ou par notre réflectomètre.
6. La précision de focalisation développée peut transformer ce réflectomètre en topographe pour les objets fragiles.
7. Enfin, on a présenté une méthode pour mesurer les variations de phase. Ce principe a été breveté en 2009 [81]. Il reste à être validé par des mesures comparatives avec des mesures interférométriques à 633 nm et à 1064 nm pour être étendu à n'importe quelle longueur d'onde de travail. Le travail de



comparaison, n'a pas été fait pour des raisons d'arrêt de ce projet. Néanmoins, le principe permet de mesurer des surfaces d'onde pour des miroirs à des longueurs d'onde différentes des longueurs d'onde laser classiques et possède un domaine de sensibilité de quelques nanomètres.

Nous allons maintenant détailler une autre application de notre réflectomètre qui a été utilisé pour étudier le vieillissement des réflecteurs afin de déterminer la meilleure solution de traitement pour l'industriel en charge du marché des réflecteurs.

### **REMERCIEMENTS**

Nous remercions Fabrice Lanieste du CEA\CESTA pour son soutien. Frédéric Sabary et Daniel Marteau pour la fourniture des échantillons, Fabien Lemarchand de l'Institut Fresnel pour ses modélisations.

**E - Mesure du  
Vieillessement des  
Réflecteurs du LMJ.**

## I. INTRODUCTION

Le LMJ est un grand instrument de physique qui nécessite tout au long de sa vie une maintenance préalable de ses composants. Dans les spécifications initiales, les réflecteurs (**Photo 23**) ne doivent pas perdre plus de 5 % en réflectivité moyenne par rapport à la réflectivité du composant neuf sur une période correspondant à 10 000 tirs de lampes flashes (300 tirs/an sur 30 ans). On appellera dans la suite, la "durée de vie des réflecteurs", le temps écoulé entre la réalisation d'un réflecteur conforme en réflectivité, et l'instant où il passe en-dessous de cette limite. Les réflecteurs de la section amplificatrice sont placés dans un environnement ISO 4 (côté plaques lasers) à ISO 8 (côté lampes flashes).



**Photo 23 : Image du réflecteur latéral argenté par galvanoplastie, ici, lors d'un dépôt de protection sol-gel.**

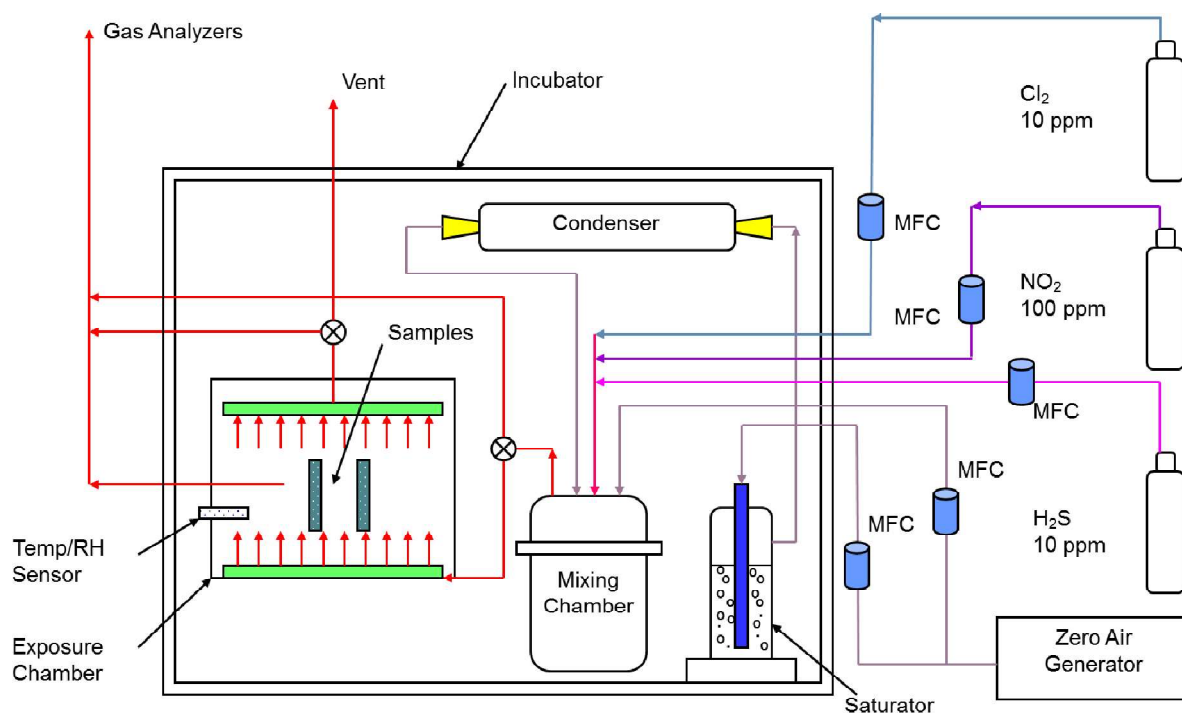
Divers tests accélérés sont utilisés pour évaluer les miroirs en argent protégés, y compris l'exposition à l'humidité, l'exposition aux vapeurs d'acide, l'exposition au brouillard salin et l'exposition aux gaz à écoulement mixte (**Mixed Flowing Gas : MFG**) [84-94]. Bien que l'exposition au brouillard salin et à l'humidité soit un standard pour évaluer la durabilité des argentures protégées, l'exposition au MFG est maintenant considérée comme une évaluation plus réaliste d'un vieillissement à long terme [95-98]. Il y a de nombreux tests MFG standardisés parmi ceux-ci dont ceux définis par **BATTELLE LABS** [95] et **TELCORDIA** [99], dont les conditions sont résumées dans le **Tableau 12**.

**Tableau 12 : Conditions des tests définies par BATTELLE LABS et TELCORDIA [100].**

<i>Condition</i>	<i>Temp</i>	<i>RH (%)</i>	<i>H<sub>2</sub>S (ppb)</i>	<i>Cl<sub>2</sub> (ppb)</i>	<i>NO<sub>2</sub> (ppb)</i>	<i>SO<sub>2</sub></i>
<i>BATTELLE Class II</i>	30±2	70 ± 2	10 + 0/-4	10 +0/-2	200±25	
<i>BATTELLE Class III</i>	30 ± 2	75 ± 2	100 ± 10	20 ± 5	200 ± 25	
<i>BATTELLE Class IV</i>	50 ± 2	75 ± 2	200 ±10	50 ± 5	200 ± 25	
<i>TELCORDIA Indoor</i>	30 ±1	70 ± 2	10 ± 1.5	10 ± 1.5	200 ± 30	100 ± 15
<i>TELCORDIA Outdoor</i>	30 ±1	70 ±2	100±15	20 ±3	200 ±30	200 ±30

Le test **BATTELLE** Class II simule un environnement intérieur qui ne dispose pas de dispositif de filtrage [96, 101], ce qui n'est pas le cas du LMJ et les conditions d'humidité sont plus importantes que l'humidité imposée dans le bâtiment LMJ.

Une illustration du dispositif MFG de **SPACE MATERIALS LABORATORY** [102-103] est donnée par la **Figure 152**. La chambre d'essais est une boîte en acrylique d'une centaine de litres qui est alimentée avec les trois polluants précités par **BATTELLE LABS** (H<sub>2</sub>S, Cl<sub>2</sub> et NO<sub>2</sub>) fournis à partir de bouteilles de gaz certifiées avec un écart de réalisation < 10 % dans le pire des cas par rapport à la concentration en polluant demandée [104]. Les gaz sont ensuite dilués aux concentrations souhaitées dans une chambre de mélange avec un air non contaminé qui passe préalablement à travers un humidificateur pour introduire de l'humidité du futur mélange gazeux au taux désiré. Les concentrations en H<sub>2</sub>S, en NO<sub>2</sub> et en Cl<sub>2</sub> sont mesurées en permanence.

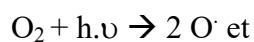


**Figure 152 : Schéma du dispositif MFG de SPACE MATERIALS LABORATORY.**

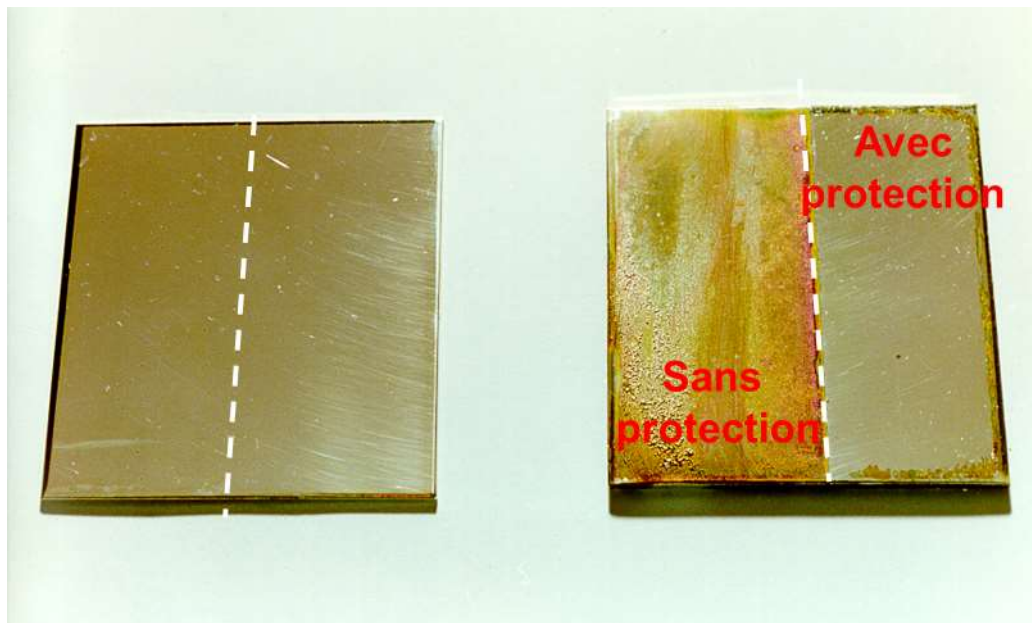
Notre réflectomètre a été utilisé également pour étudier le vieillissement des réflecteurs pour leur deux cas d'utilisations, d'abord en fonctionnement sous le flux des lampes flashes puis sous un vieillissement naturel correspondant au stockage des réflecteurs avant montage ou sur chaîne sans flux. Nous pouvons ainsi suivre les évolutions spectrales et spatiales de la réflectivité dans le temps en fonction des contraintes (flashes, humidité et température) subies par les réflecteurs dans le but de déterminer des durées de vie de ces réflecteurs permettant de définir les meilleurs paramètres de dépôt qui seront ensuite transférés à l'industriel.

## **II. VIEILLISSEMENT AUX LAMPES FLASHS**

Les réflecteurs vont subir outre un vieillissement naturel, un vieillissement lié aux tirs des lampes flashes qui pompent les verres lasers et qui émettent de l'Ultra-Violet (U.V.). Cette émission d'U.V. pyrolyse l'oxygène de l'air en deux atomes d'oxygène qui se recombinent avec deux molécules de dioxygène pour former de l'ozone.



L'ozone est un oxydant puissant fort, son potentiel standard est de 2,076 V. Il oxyde en présence d'humidité la plupart des métaux (sauf l'or, le platine et l'iridium). Si l'on place des réflecteurs argentés protégés ou non dans une enceinte avec une génération d'ozone à l'intérieur, rapidement on observe visuellement (**Photo 24**) ou à partir d'une mesure de réflectivité (**Figure 153**), la dégradation progressive de l'argenture non protégée. Par contre, l'argenture protégée semble intègre.

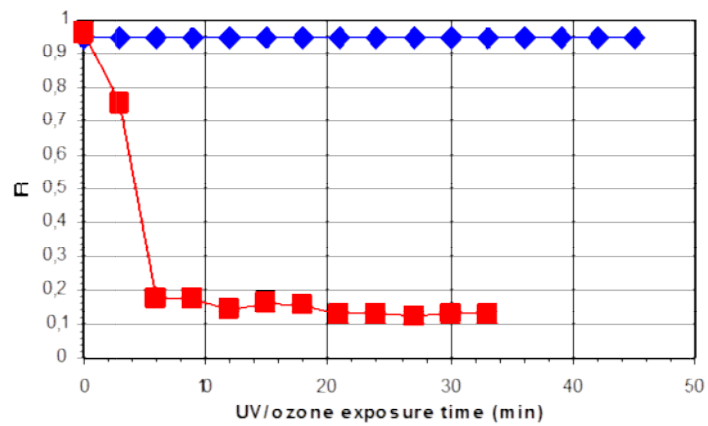


(a) Avant exposition U.V./Ozone.

(b) Après 45 mn d'exposition à l'U.V./Ozone.

**Photo 24 : Réflecteur LMJ comprenant une partie non protégée et une partie protégée avant et après une exposition à U.V. et à l'ozone de 45 mn. La couche d'argent non protégée est fortement corrodée.**

La **Photo 24** montre un réflecteur non protégé et un réflecteur protégé avant et après une exposition à l'ozone de 45 mn. L'efficacité de la couche de protection de l'argent est visible.

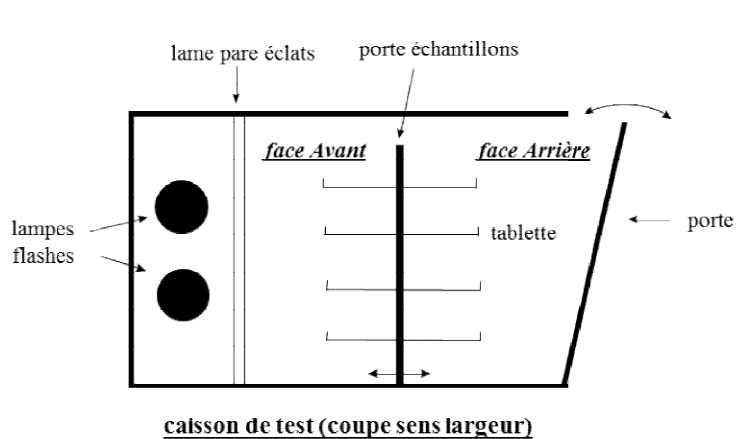


**Figure 153 : Illustration du rôle de la couche de protection de l'argenteure face à l'ozone.**

Les études sur la résistance des réflecteurs aux lampes flashes ont commencé avec le banc 2 MJ du CEA/CESTA (**Photo 25**). Ce banc délivrait des flashes de 10  $\mu$ s avec des éclaircissements voisins de 6 kW/cm<sup>2</sup> en face avant et 0,4 kW/cm<sup>2</sup> en face arrière (**Figure 154**).



**Photo 25 : Banc 2 MJ du CEA/CESTA.**



**Figure 154 : Schéma en coupe du Banc 2 MJ.**

Ce banc a été arrêté vers 2005 pour être remplacé en 2006 par un banc similaire (**Photo 26**) placé dans les locaux de la société **ITHPP** située près de Gramat dans le Lot. Pour éviter les perturbations liées à l'empoussièrément du local gênant les mesures de 2006, ce banc a été disposé sous un flux laminaire pour permettre les opérations de chargement et déchargement des échantillons dans un environnement contrôlé (**Photo 27**). La circulation d'air dans ce caisson se fait avec une ventilation utilisant de l'air filtré ISO 5.



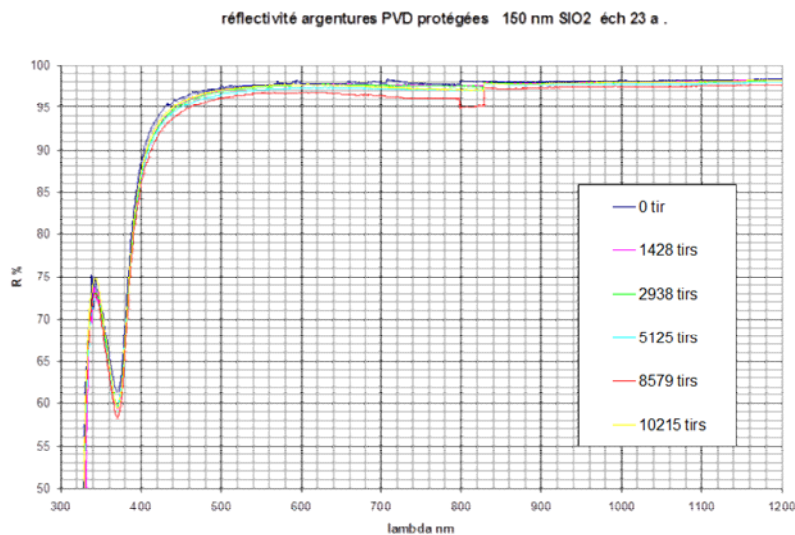
**Photo 26 : Banc de l'ITHPP placé sous un plafond soufflant (ISO 6).**



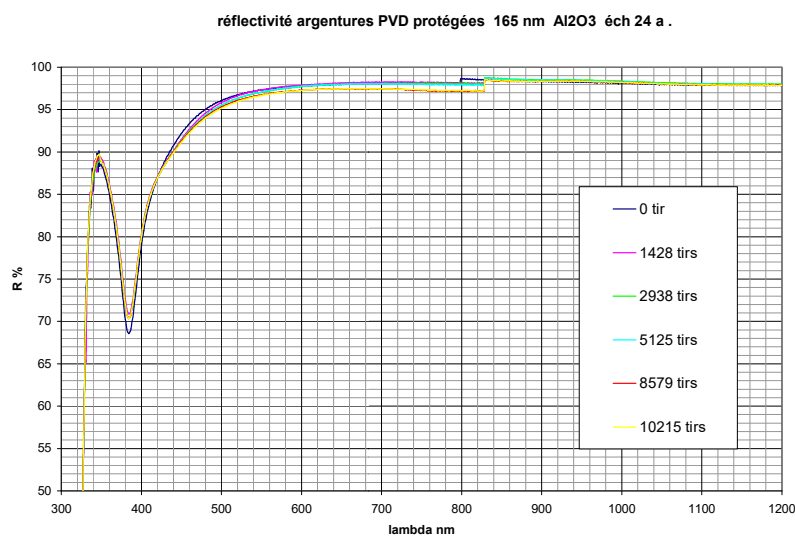
**Photo 27 : Batterie d'échantillons dont des réflecteurs qui vont subir des tests flashes sur le banc ITHPP (éclairage de 1 kW/cm<sup>2</sup>).**



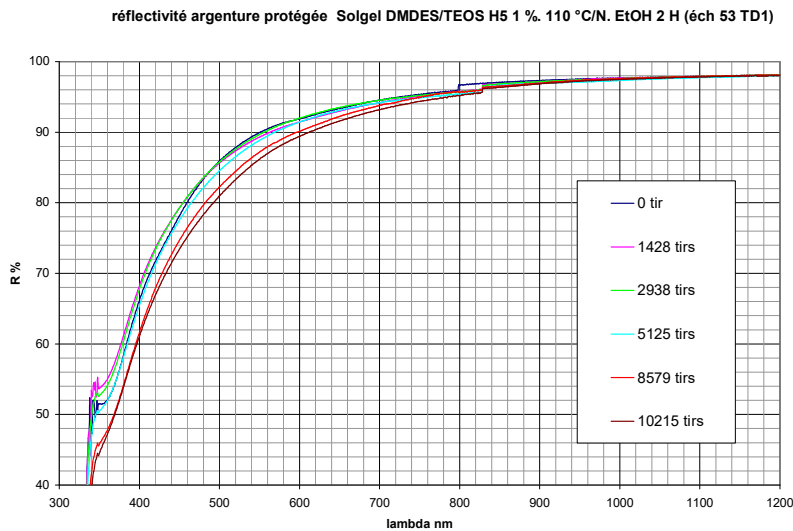
Ce caisson a été mis en place principalement pour tester le comportement des lampes flashes dans le temps. Mais, on profite des campagnes de tests des lampes flashes pour tester aussi nos réflecteurs au flux en les disposant à une distance telle que ceux-ci voient un éclairage de l'ordre du 1 kW/cm<sup>2</sup>. Les premières expériences ont compté quelques milliers de tirs, puis elles ont été ramenées à quelques centaines de tirs à la fin, car les lampes flashes affectaient peu la réflectivité des argentes protégées. La **Figure 155** illustre l'évolution spectrale en fonction du nombre de tirs flashes pour 3 échantillons types correspondant aux diverses solutions de protection envisagées au cours du développement de l'argente. Les deux premières sont des solutions PVD, à base de silice (a) et d'alumine (b). La troisième (c) est une solution à base de sol-gel, le niveau de réflectivité atteinte par cette solution est limité par la réflectivité de l'argente réalisée en galvanoplastie.



**(a) Solution PVD avec couche de protection de 150 nm de silice.**



**(b) Solution PVD avec couche de protection de 186 nm d'alumine.**



**(c) Solution Sol-gel  
avec couche de  
protection de silice de  
100 nm.**

**Figure 155 : Exemples de l'évolution des réponses spectrales de réflecteurs sous lampes flashes en fonction du nombre de tirs.**

Ces résultats indiquent que les 3 types de protections initiales résistent bien aux lampes flashes puisque les baisses de réflectivités constatées au bout de 10 000 tirs étaient bien inférieures aux 5 % exigés par cette spécification. Bien que la solution alumine semble posséder le meilleur comportement aux lampes flashes, cette solution n'a pas été retenue à l'époque du choix d'industrialisation à cause de son manque de maturité au niveau laboratoire et par sa faiblesse au niveau de la réflectivité avant 500 nm.

### **III. PARAMETRES DU VIEILLISSEMENT NATUREL**

Au niveau du vieillissement de ces réflecteurs, il faut aussi le regarder en l'absence de flux lumineux. Ceci correspond à la majorité de son temps de vie que ce soit en mode stockage ou sur les chaînes lasers. Si aucune spécification en termes de pollution et d'humidité relative n'est mise dans les zones de stockage, les composants sont juste placés dans des boîtes de transport sous atmosphère inerte. Par contre pour le LMJ, il y a des spécifications concernant l'atmosphère ambiante qui sont résumées dans le **Tableau 13**.

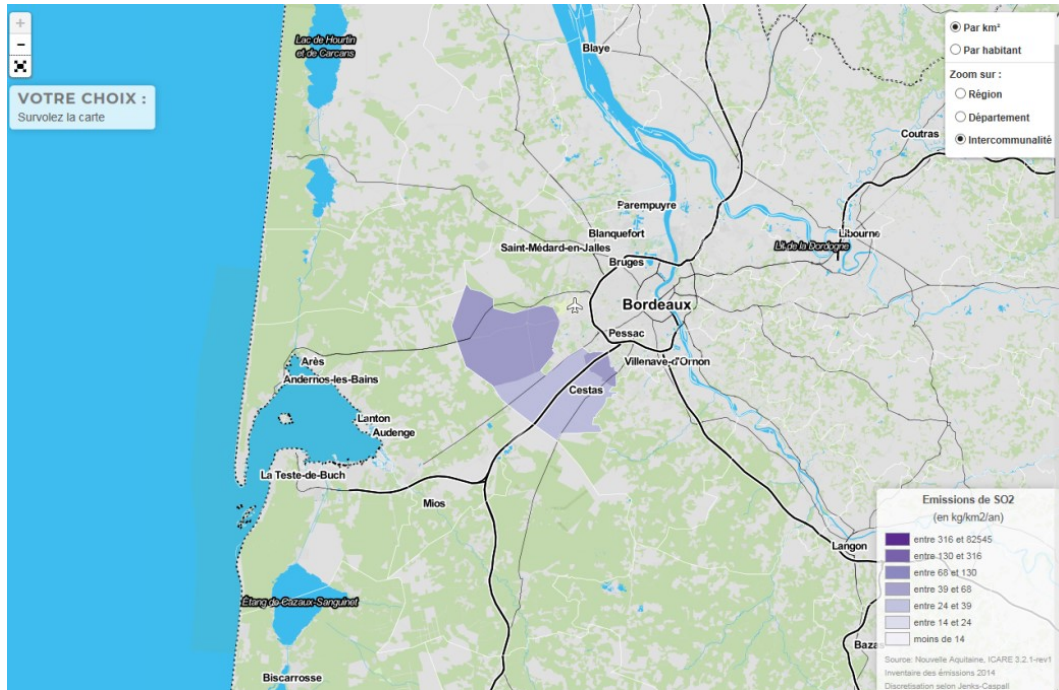
**Tableau 13 : Spécifications de l'environnement LMJ.**

Milieu	H <sub>2</sub> S, COS, SO <sub>2</sub>	Composés azotés (NO <sub>2</sub> )	Composés organiques	T (°C)	HR (%)
<b>LMJ : milieu plaques ampli (ISO 4)</b>	< 1 ppb v*	< 1 ppb v	< 1 ppb v	21	35±5
<b>LMJ : milieu lampes flashes (ISO 8)</b>	Néant	Néant	Néant	21	50±10

Selon le **Tableau 13**, le milieu où se situent les plaques lasers est plus propre et son humidité est moindre pour protéger le verre laser de la lixiviation, il est donc moins corrosif. Par contre, les milieux des lampes flashes ne sont pas protégés par une filtration moléculaire, l'environnement correspondra à celui du **CEA/CESTA** avec des pollutions extérieures. La durée de vie des réflecteurs du milieu plaque sera donc a priori supérieure à celle déterminée expérimentalement pour les réflecteurs du milieu flash.

Or, les données sur les polluants que l'on peut trouver sur internet [105] sont celles qui ont un caractère nocif pour la santé (H<sub>2</sub>S, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, CO, NO<sub>x</sub>, O<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>OH, As, Cd, Ni, Pb, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> et benzo[a]pyrène). La **Figure 156** est un exemple de cartographie de la pollution en oxyde de soufre donnée par **ATMO NOUVELLE AQUITAINE** pour l'année 2014.

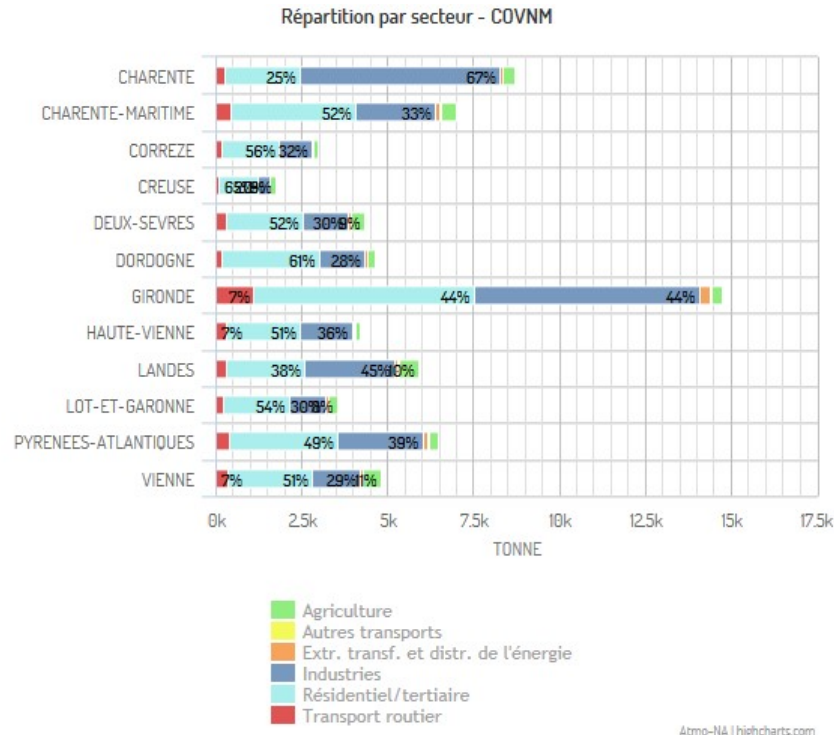
\* 1 ppb v : 1 partie par milliard en volume



**Figure 156 : Cartographie de la pollution en SO<sub>2</sub> en tonne/km<sup>2</sup>/an en 2014 pour la région (soit 232 km<sup>2</sup>) où est implanté le CEA/CESTA.**

Si l'on ramène cette pollution en quantité de polluant par m<sup>2</sup> et par seconde, on trouve un flux de quantité de 50 pg en moyenne donc nettement inférieure aux quantités mises en jeu par des dispositifs MFG. Les résultats, que l'on pourrait obtenir avec de tels dispositifs, risqueraient de conduire à des résultats non représentatifs de la vie réelle d'un réflecteur au CEA/CESTA.

La **Figure 157** montre que la concentration d'un polluant est variable en fonction de son environnement direct (zone urbaine, industrie, forêts, mer, ...). Le niveau des polluants dépend également des saisons (pollens, vacances, ...) et des conditions climatiques (température, humidité, ...). En conséquence, l'atmosphère des laboratoires du **CEA/ Le Ripault** a toutes les chances de présenter dans le temps une composition fortement différente de l'atmosphère interne à l'amplificateur du LMJ principalement pour la pollution moléculaire dans le milieu des lampes flashes.



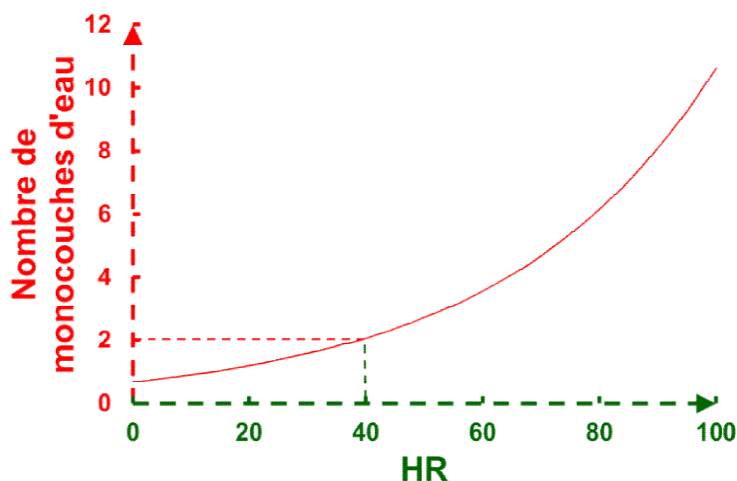
**Figure 157 : Variation de la pollution en SO<sub>2</sub> en fonction des régions avoisinantes.**

L'argent a un potentiel d'oxydo-réduction  $E_0$  dit potentiel redox élevé (0,8 V par rapport à l'électrode à hydrogène), ce qui rend dans des conditions de pH normal le processus d'oxydation thermodynamiquement difficile, donc il ne subit pas en général la corrosion galvanique et sa corrosion est souvent passive. En effet, l'oxyde argenteux ( $Ag_2O$ ) ou le chlorure d'argent ( $AgCl$ ) sont des passivants car ils ont l'avantage d'être imperméables à l'oxygène et ils rendent ainsi la corrosion de l'argent passive.

L'argent est un métal qui s'oxyde facilement à l'air avec un processus complexe qui a lieu uniquement en présence d'eau [106]. Avec l'humidité relative il y a un nombre de monocouche d'eau équivalente (mee) adsorbée en surface de l'argenture (mais également sur d'autres métaux) qui se forment. A  $T = 25^\circ C$ , il suit la loi expérimentale [107-108] :

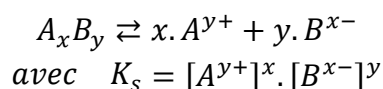
$$\text{Log}[mee] = 2,73 \frac{P_{eau}}{P_{sat\ eau}} - 0,366$$

Cette loi est tracée (**Figure 158**). A 40 % HR, il y a 2 mee sur les surfaces. Avec l'augmentation de HR, le nombre de mee augmente et permet d'absorber plus facilement les gaz atmosphériques présents (polluants) qui participent au processus de corrosion de l'argent.



**Figure 158 : Nombre de monocouches d'eau équivalente adsorbées en surface en fonction de HR (1 mee a une épaisseur de 0,17 nm).**

De nombreux agents chimiques présents dans l'air participent au processus d'oxydation ( $O_2$ ,  $O_3$ ,  $H_2O_2$ ,  $H_2S$ , COS (le sulfure de carbone est le composé sulfuré prédominant dans notre atmosphère),  $SO_2$ ,  $HCl$ ,  $Cl_2$ ,  $NH_3$ ,  $NO_2$ ,  $HNO_3$ ,  $CO_2$ ,  $H_2CO$ ,  $HCOOH$ ,  $CH_3COOH$ , ...). [106]. La présence de ces polluants est modulée par le produit de solubilité  $K_s$  de la réaction :

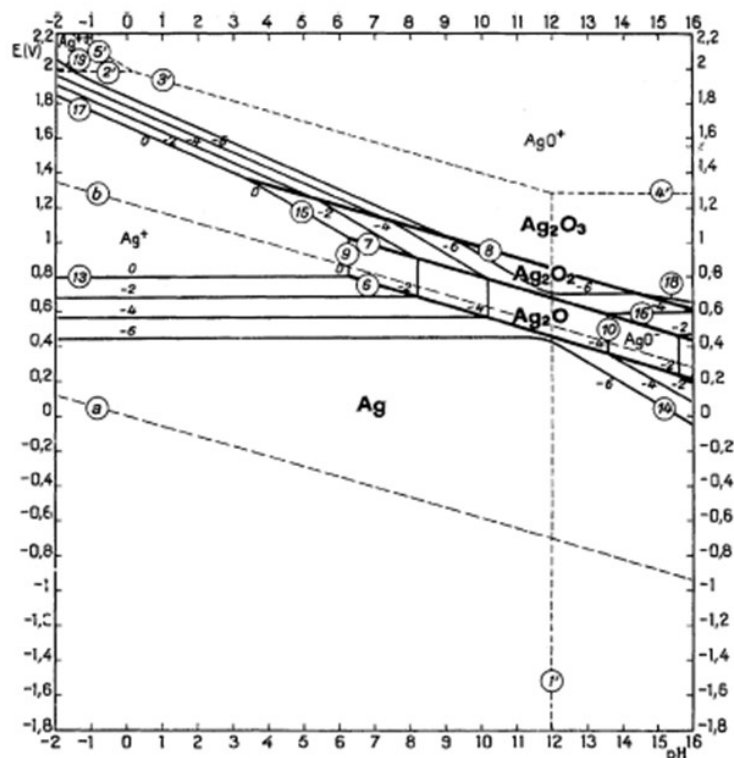


Ce produit de solubilité augmente avec la température et plus le  $K_s$  sera grand, plus il y aura d'ions en solution pour corroder l'argent. Comme en général, les pKs des sels d'argent sont grands (Cf. **Tableau 14**), il faut donc peu d'ions basiques pour précipiter un sel.

**Tableau 14 : Ordre de solubilité et pKs de quelques polluants [109].**

<b>Solubilité</b>	$Ag_2S$	$<$	$Ag_2SO_3$	$<$	$Ag_2CO_3$	$<$	$Ag_2C_2O_4$	$<$	$AgCl$	$<$	$Ag_2O$	$<$	$Ag_2SO_4$	$<$	$AgCO_2CH_3$
<b>pK<sub>s</sub></b>	50	$>$	13,70	$>$	11,10	$>$	10,96	$>$	9,75	$>$	7,70	$>$	4,92	$>$	2,64

L'argent étant un métal noble il n'est pas corrodé à sec par le dioxygène car son coefficient d'affinité pour l'oxygène est de 4 [110], ce qui est faible. Mais en présence d'humidité il peut se présenter, selon le pH de la solution, sous plusieurs formes d'oxydes qui sont données par le diagramme de Pourbaix  $Ag/H_2O$  [111]. La construction de ce diagramme est détaillée en annexe, elle montre la complexité du problème de l'oxydation de l'argent en général.

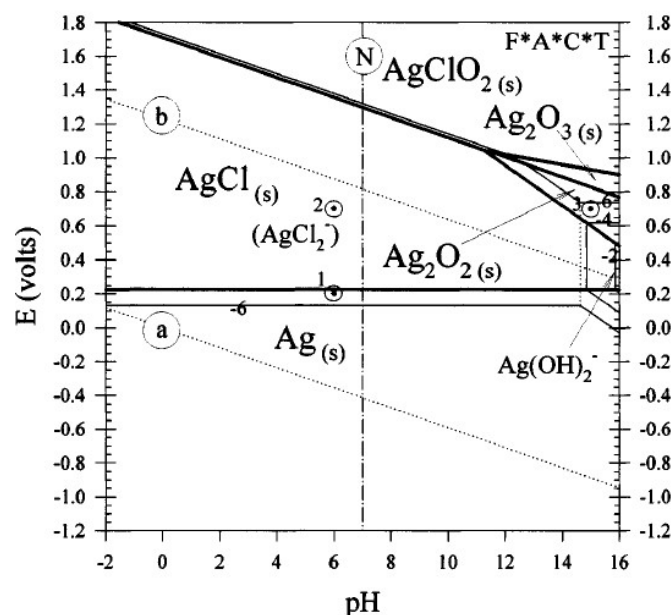


**Figure 159 : Diagramme de Pourbaix de Ag/H<sub>2</sub>O.**

Le dioxyde de carbone (toujours présent dans l'atmosphère) produira avec l'eau un acide faible H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> qui formera du carbonate d'argent Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

La position géographique du **CEA/CESTA** fait que :

- La teneur en chlorure, liée à la proximité de l'océan, est évidemment bien plus forte au **CEA/CESTA** qu'au **CEA/ Le Ripault**. Bien que les ions chlorures soient faibles dans l'atmosphère [112], les ions chlorures ( $E_0_{Cl_2/Cl^-} = 1,36 \text{ V}$ ) sont des oxydants pour l'argent ( $E_0_{Ag/Ag^+} = 0,7997 \text{ V}$ ) [113-115]. Par ailleurs AgCl (comme Ag<sub>2</sub>S) a été, suite à une analyse de surface, retrouvés sur des réflecteurs vieillis. Le diagramme de Pourbaix du système Ag/Cl est donné par la **Figure 160**.

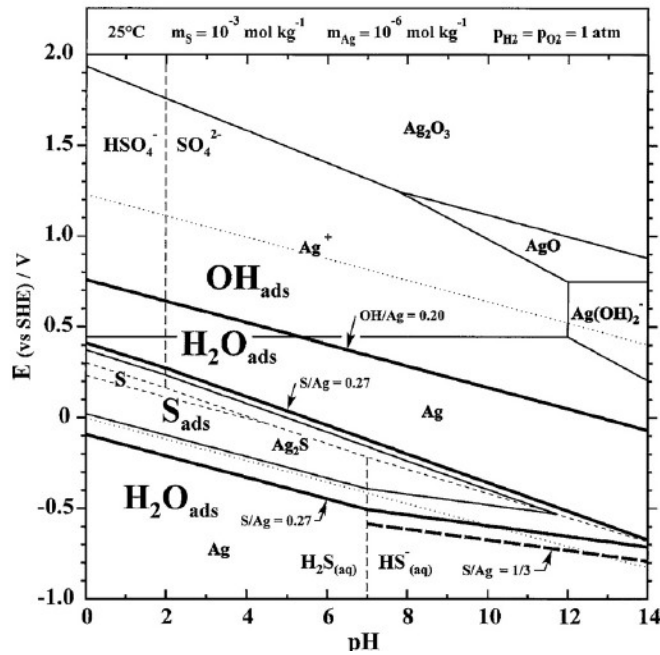


**Figure 160 : Diagramme de Pourbaix de l'argent à 298 K dans une solution molaire d'ions chlorure [116]. La concentration des espèces contenant Ag,  $\text{AgCl}_2^-$  et  $\text{Ag}(\text{OH})_2^-$ , est indiquée à  $10^{-6}$ ,  $10^{-4}$  et  $10^{-2}$  M (F\*A\*C\*T = Facility for the Analysis of Chemical Thermodynamics [117]).**

- La forte circulation sur l'autoroute A10 durant la saison estivale et les dépôts d'engrais dans les champs aux intersaisons augmentent la concentration en composés azotés ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{NO}_3$ , ...) et donc la proportion d'acide nitrique  $\text{HNO}_3$  dissous. L'acide nitrique oxydéra l'argent pour former du nitrate d'argent  $\text{AgNO}_3$ . Les couples redox des composés d'oxydes d'azote allant de 0,49 à 1,59 V [118], dont certains sont supérieurs au 0,7997 V du couple  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ .

- L'usine de cellulose de Factice/Biganos, proche du CEA/CESTA, émet du  $\text{H}_2\text{S}$  qui s'ajoute à celui émis par dégradation des végétaux. La région du Bordelais étant une région viticole, elle utilise pour combattre le mildiou la bouillie bordelaise qui comporte en majorité du sulfate de cuivre ( $\text{CuSO}_4$ ). La stabilisation de vin, face à son oxydation, est réalisée avec des sulfites  $\text{SO}_2$ . L'ensemble de ces composés à base de soufre réagit avec l'argent en particulier pour former l'acanthite  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Le diagramme E/pH pour l'hydroxyle et le soufre adsorbés sur l'argent est donné par la **Figure 161** [119].





**Figure 161 : Diagramme E/pH pour OH<sup>-</sup> et S adsorbés sur Ag à 298 K.**

- Le fort ensoleillement en été de la région aquitaine accroît la concentration en ozone et augmente les risques d'oxydation des argentures (voir vieillissement par les lampes flashes).

Donc, si l'on souhaite s'approcher du niveau de pollution moléculaire que verront les réflecteurs au cours de leur vie, le plus simple est d'installer les caissons de vieillissement directement au CEA/CESTA, dans un environnement ISO 8. Naturellement comme nous le verrons, il est préférable de contrôler le taux d'hygrométrie, vu son influence sur les processus de vieillissement. Les enceintes climatiques devront être ventilées pour s'assurer d'un renouvellement des polluants. Un extracteur évacue l'air chaud, émis par les enceintes, à l'extérieur du bâtiment pour conserver une température moyenne évitant de perturber les autres expériences réalisées dans ce local.

Pour déterminer la durée de vie des réflecteurs, on suppose que le vieillissement suit un processus type Arrhenius qui correspond à la variation d'une propriété  $f$  au cours du temps  $t$  en fonction de la température  $T$ .

$$\frac{\partial f}{\partial t} = A \cdot \exp\left[-\frac{E_a}{\mathcal{R} \cdot T}\right]$$

Où :

$A$  est un pré-facteur qui peut dépendre (dans ce cas-là  $A = A_0 \cdot T^n$ ) ou non de la température,

$E_a$  est l'énergie d'activation en  $\text{J} \cdot \text{mole}^{-1}$ ,

$\mathcal{R}$  est la constante des gaz parfaits :  $8,314 \text{ J} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ,

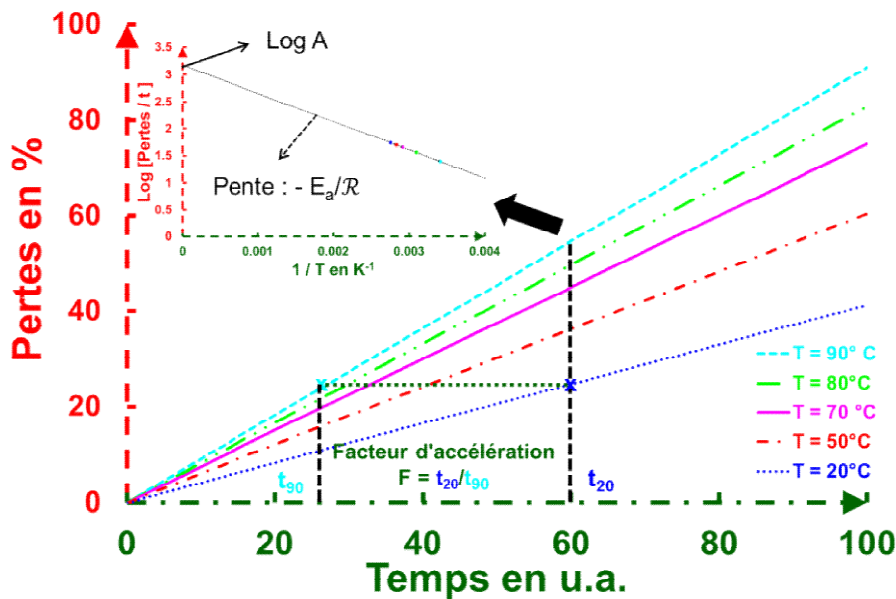
T est la température en K.

Ici f est la variation de la réflectivité R ou la perte en réflectivité P. Ce qui donne :

$$\frac{\Delta P}{\Delta t} = \frac{\Delta R}{\Delta t} = A \cdot \exp \left[ -\frac{E_a}{R \cdot T} \right] \Rightarrow \text{Log} \left[ \frac{\Delta R}{\Delta t} \right] = \text{Log} [A] - \frac{E_a}{R \cdot T}$$

Avec  $\Delta R = \Delta P$  : la perte de réflectivité.

Pour connaître les autres paramètres (A et  $E_a$ ), nous avons besoin de suivre la réflectivité en fonction de plusieurs températures (**Figure 162**). Deux températures pourraient suffire, mais il est préférable de suivre le vieillissement avec plusieurs températures pour savoir si A est constant ou suit une loi en  $T^n$ .



**Figure 162 : Loi d'Arrhenius et facteur d'accélération F.**

Le facteur d'accélération  $F(T)$  est le gain en temps gagné grâce à l'élévation de température pour atteindre l'objectif fixé, des pertes admissibles. Dans le cas de la **Figure 162**, le facteur d'accélération est de 2,2. En conséquence à 90 °C, on mettra 2,2 fois moins de temps pour obtenir le résultat qu'à 20 °C.

#### **IV. CAMPAGNES DE VIEILLISSEMENT DES REFLECTEURS**

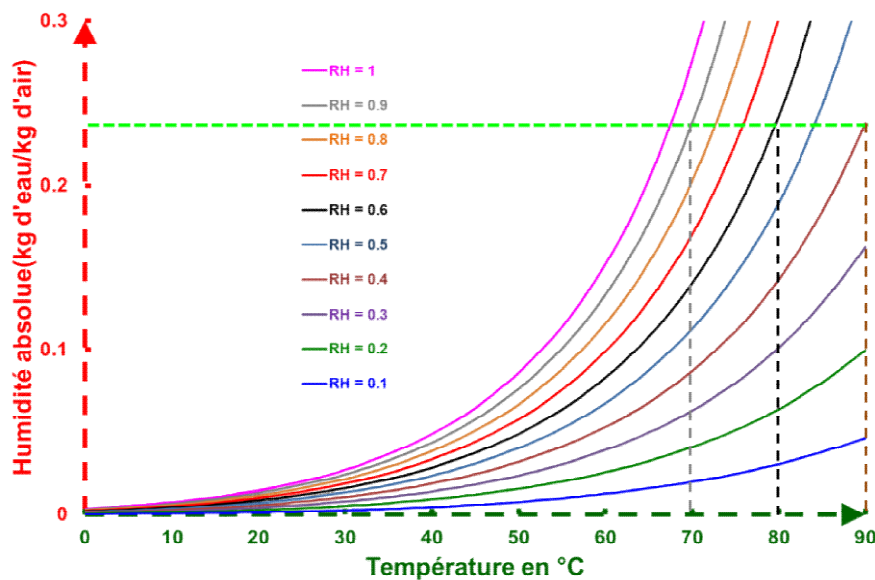
Nous avons vu les paramètres qui influençaient le vieillissement des argentes protégées maintenant nous définir les protocoles utilisés, les échantillons pour réaliser les études de vieillissement et nous donnerons les raisons de notre choix des paramètres de mesure que nous avons pris et les conséquences.

#### IV.1 1<sup>ère</sup> Campagne de vieillissement

Le CEA/CESTA disposant de seulement 4 enceintes climatiques disponibles et compatibles (enceintes placées sous des plafonds soufflants) pour cette problématique, on choisit donc pour la 1<sup>ère</sup> campagne de vieillissement de réaliser 100 argentures protégées que l'on soumettra à un couple (**H**umidité **R**elative (HR) et à une température). L'humidité relative dépend de la température et elle est reliée à la pression de saturation de l'eau donnée par :

$$\text{Log}[P_{\text{eau}}^{\text{sat}}(T)] = 23,1964 - \frac{3816,44}{T - 46,13} \quad \text{HR} = \frac{P_{\text{eau}}}{P_{\text{eau}}^{\text{sat}}}$$

La **Figure 163** donne des faisceaux de courbes correspondant à HR en fonction de la température. On constate que plus la température augmente et plus l'atmosphère se charge en quantité d'eau. Si l'on fixe une humidité relative de 40 % à 90 °C dont un rapport masse en eau sur masse en air comme constant est égal à 0,237, on peut déterminer les deux autres couples (Température, HR). Ces deux couples sont (80 °C, 60 % de HR) et (70 à 90 % de HR) d'après la **Figure 163**.



**Figure 163 : Humidité relative en fonction de la température.**

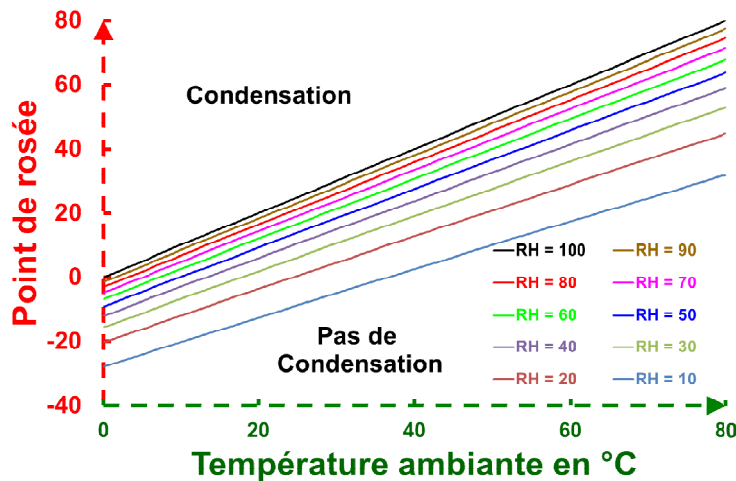
L'ensemble des 100 échantillons a été réparti selon le **Tableau 15**.

**Tableau 15 : Répartition des échantillons en fonction du couple (T, HR) dans les enceintes climatiques.**

Température	HR	Prélèvement	Nombre d'échantillons
20 °C		2 échantillons tous les 4 mois	12
70 °C	90 %	2 échantillons tous les 3 mois	16
80 °C	60 %	2 échantillons tous les 2 mois	24
90 °C	40 %	1 échantillon tous les mois	48

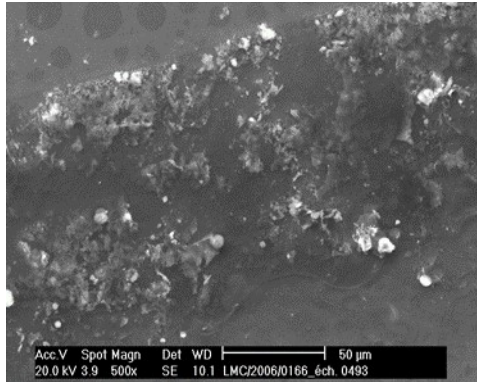
Quand on prélève un échantillon d'une enceinte du CEA/CESTA, on le mesure au CEA/ Le Ripault et on ne le remet pas.

Les expériences ont duré 9 mois et ont été arrêtées suite à des problèmes sur les enceintes à 70 °C et 80 °C qui ont amené un excès de condensation. En effet, un défaut d'étanchéité de l'enceinte climatique entraîne une baisse de température de l'enceinte initialement à l'équilibre thermodynamique. Cette baisse de température implique l'apparition d'eau en phase liquide (**Figure 164**) sur la surface du réflecteur permettant ainsi à l'air ambiant de retrouver une nouvelle pression de vapeur saturante qui est naturellement inférieure. En effet quand la température baisse, l'air se décharge de la quantité d'eau qu'il avait emmagasinée, et on retrouve cette eau sous forme de condensation sur les surfaces.



**Figure 164 : Point de rosée en fonction de la température et de HR.**

Cette condensation a entraîné des traces blanches (**Photo 28**) sur les échantillons qui se sont révélées être du calcaire après une analyse MEB (**M**icroscope **E**lectronique à **B**alayage).



**Photo 28 : Mise en évidence d'un dépôt de calcaire sur les échantillons par MEB.**

Néanmoins, nous n'avons pas observé de baisse de réflectivité sur les échantillons placés dans l'enceinte climatique portée à 90 °C avec 40 % HR. Par compte, le mécanisme de corrosion a provoqué de nombreuses piqûres sur les échantillons exposés à 70 et 80 °C avec une HR de 90 % et 60 % respectivement. La variation des deux paramètres pour conserver la masse d'eau sur la masse d'air constant ne semble pas être la bonne solution pour l'étude de vieillissement, vu l'influence de HR.

#### **IV.2 2<sup>ème</sup> Campagne de vieillissement**

La première campagne de vieillissement a montré que travailler avec une mee constante nécessitait les variations à la fois de l'humidité relative et de la température, mais que l'humidité relative était prépondérante. Pour la deuxième campagne, on a choisi de fixer HR à celle du milieu flash des amplificateurs soit 50 % et d'étudier le vieillissement avec les températures suivantes 60 °C, 70 °C et 80 °C. Cette fois, les échantillons sont retirés des étuves à intervalle de temps régulier (tous les 2 mois), afin d'être envoyés au **CEA/ Le Ripault** pour les caractérisations optiques et les observations, puis renvoyés au **CEA/CESTA** pour être replacés dans les enceintes. Par rapport à la première campagne, cette procédure a l'avantage de mener l'étude de vieillissement avec un nombre restreint d'échantillons, et de suivre le vieillissement des mêmes échantillons. Elle a par contre l'inconvénient de générer un nombre important d'allers-retours et de manipulations des échantillons avec les risques, de pollution et des frottements lorsque l'on sort ou remet les échantillons dans leur boîte de transport, que cela implique.

#### ***IV.2.1 Les échantillons de la 2<sup>ème</sup> Campagne***

Pour améliorer l'adhérence de la couche d'argent, on rajoute de l'oxygène dans le plasma d'argon pendant le dépôt de la couche d'accroche de Nickel Chrome (NiCr composé généralement de 80 % en poids de Ni pour 20 % de Cr) entre le substrat et la couche d'argent pour réaliser cette série. Une nouvelle série d'échantillons de 2 échantillons protégés SiO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> et 2 échantillons protégés SiO<sub>x</sub>, pour chacune des 4 températures (soit 16 échantillons) a donc été fabriquée. Les échantillons et leur répartition dans les enceintes climatiques sont donnés par le **Tableau 16**.

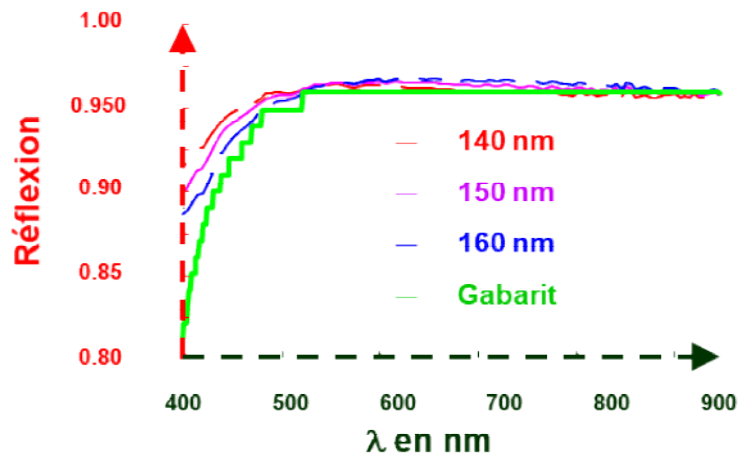
**Tableau 16 : Liste des échantillons et condition de vieillissements.**

<b>T (°C)</b>	<b>HR en %</b>	<b>Nombre d'échantillons</b>	<b>Nom des échantillons</b>
21	50	2 SiO <sub>x</sub> RF	LMJ 319-6, 320-6
		2 SiO <sub>2</sub> RF	LMJ 326-3, 327-3
60	50	2 SiO <sub>x</sub> RF	LMJ 319-4, 320-5
		2 SiO <sub>2</sub> RF	LMJ 329-1, 326-1
70	50	2 SiO <sub>x</sub> RF	LMJ 320-4, 321-3
		2 SiO <sub>2</sub> RF	LMJ 326-6, 327-6
80	50	2 SiO <sub>x</sub> RF	LMJ 321-6, 324-2
		2 SiO <sub>2</sub> RF	LMJ 328-6, 329-6

#### ***IV.2.2 Choix des paramètres de mesure***

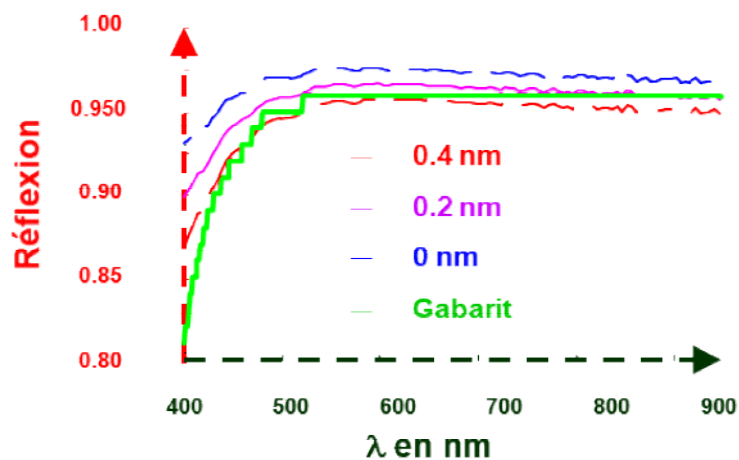
Les mesures sur les échantillons de cette série ont été effectuées sur le réflectomètre que nous avons développé au **CEA/ Le Ripault**. On sait que la réponse spectrale du traitement n'est pas constante selon l'endroit où la mesure est effectuée. Elle peut être très proche du gabarit imposé par le LMJ, ce qui justifie pleinement l'utilisation du réflectomètre du Ripault avec sa grande précision pour contrôler la future fabrication des réflecteurs LMJ. Vers les courtes longueurs d'onde, la variation de la réponse spectrale est très sensible à l'épaisseur de la couche de silice. Couramment les couches déposées présentent spatialement une hétérogénéité d'épaisseur. Celle-ci est liée à la distance, qui varie, entre la cible et le point considéré du réflecteur. Cette hétérogénéité d'épaisseur se traduit par un déplacement du

maximum de la réflectivité du traitement vers le rouge quand l'épaisseur de silice augmente (le point considéré est plus proche de la cible magnétron) comme le montre la **Figure 165**.



**Figure 165 : Rôle de l'épaisseur de silice dans la réponse spectrale de l'argenture.**

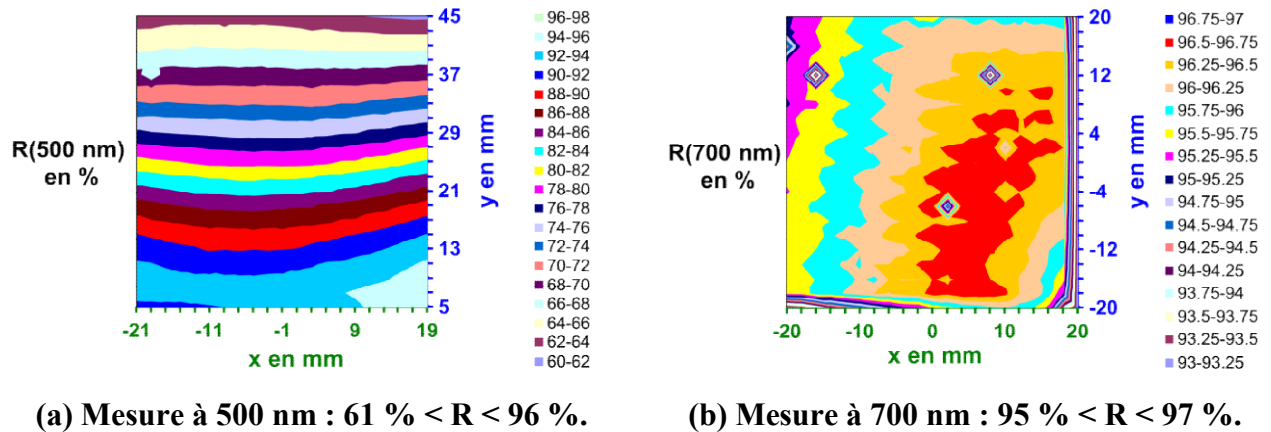
De même pour la couche de NiCr déposée entre l'argent et la couche de silice, si l'épaisseur de cette couche augmente la réflectivité de l'empilement diminue (**Figure 166**).



**Figure 166 : Influence de l'épaisseur de la couche de NiCr.**

En conséquence, la variation du front de montée du traitement sera très sensible à l'hétérogénéité d'épaisseur. Cela ne nous permettra pas de suivre finement le vieillissement qui devrait produire de faibles variations de la réflectivité globale. Il est préférable de se situer sur un optimum de la réponse spectrale soit dans le domaine 600-750 nm. Nous avons choisi de réaliser des mesures à 700 nm. La **Figure 167** montre deux cartographies de l'échantillon

LMJ 320 n°6 faites à 500 nm et à 700 nm. La cartographie à 500 nm met plus en évidence la variation d'épaisseur que les défauts liés au vieillissement qui eux sont mis plus en valeur à 700 nm. En effet, sur la cartographie à 500 nm, on observe une variation de la réflectivité selon l'axe y qui diminue de bas en haut et qui indique que l'épaisseur de la couche de silice est plus faible en banc et plus importante en haut (Cf. **Figure 165**).



**Figure 167 : Influence du choix de la longueur d'onde de mesure pour le vieillissement.**

Le spot d'analyse du réflectomètre est petit (200  $\mu\text{m}$ ), ce qui fait son intérêt pour mesurer les pièces en forme. Mais si l'on veut déterminer une dégradation moyenne de la surface à cause du vieillissement, il faut multiplier les points de mesure. Les échantillons mesurés faisant 50X50 mm<sup>2</sup>, nous effectuons nos mesures sur une zone de 40X40 mm<sup>2</sup> afin d'éliminer les zones proches des bords (listels, zones sensibles aux décollements donc aux vieillissements,...). Si l'on souhaite que la mesure d'un composant reste raisonnable en temps, sachant qu'un point de mesure dans nos conditions actuelles (moyenne sur 50 acquisitions) prend environ 10 s, nous limitons le nombre de points à 441 points soit 21 X21 points. Avec cette discrétisation, la mesure en général prend un peu plus d'une heure. Naturellement la mesure étant en temps masqué, le soir ou le weekend nous pouvons effectuer des mesures avec un plus grand nombre de points (41X41 ou 81X81 points voire 201X201 points). Même avec 201X201 points de mesure, la surface mesurée reste faible (moins de 20 % ici) par rapport à la surface totale du composant. Les étudiables observées ne seront donc ni les maximums ni les minimums, qui nécessitent l'ensemble de la surface, mais des moyennes et des écart-types. Ces mesures nous permettent grâce à une macro Excel d'estimer les erreurs commises sur la réflectivité globale réelle par ce sous-échantillonnage. Pour cela, on utilise 3 échantillons qui ont été mesurés avec plus de 441 points qui sont le LMJ 319 n°6 (25921



points de mesure), le LMJ 320 n°4 (40401 points de mesure) et 327 n°6 (6561 points de mesure). Le **Tableau 17** donne les résultats suivant l'extraction des points faits.

**Tableau 17 : Influence du nombre de points de mesure pour les cartographies de vieillissement.**

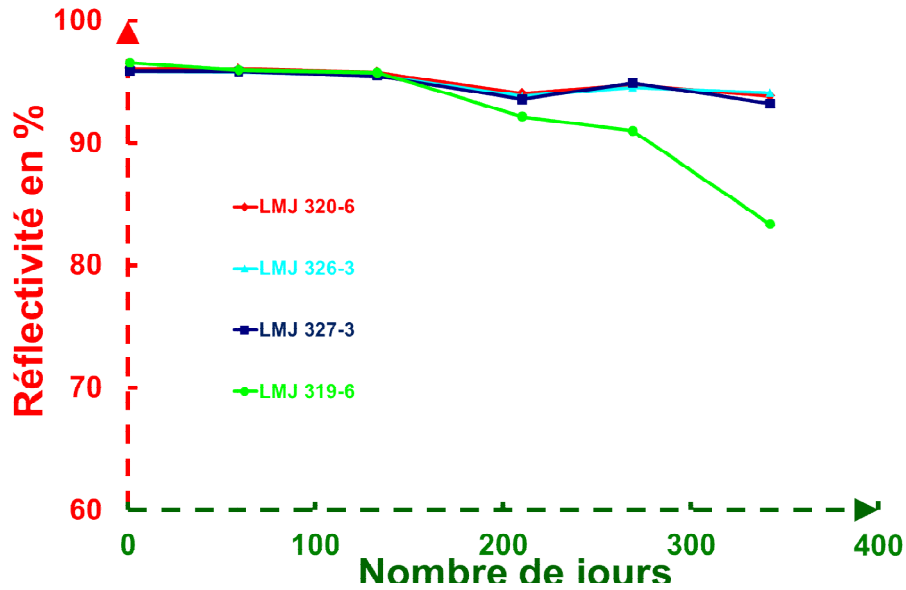
Echantillon	Pas (mm)	Nb de pts	Moyenne en %	$\sigma$ en %	Maxi En %	Mini en %	$\Delta$ Moyenne en %	$\Delta\sigma$ en %
LMJ 319 n°6	0,25	25921	83,47	10,04	97,42	11,96	0	0
	0,5	6561	83,50	9,92	97,37	15,91	0,04	1,24
	1	1089	83,44	10,27	97,18	23,08	0,04	2,24
	2,5	289	83,81	10,00	97,17	42,32	0,41	0,51
LMJ 320-4	0,2	40401	89,79	7,62	97,76	31,24	0	0
	0,4	10201	88,11	7,39	97,24	31,23	0,37	2,92
	1	1681	87,45	7,77	97,09	45,44	0,38	2,06
	2	441	87,12	8,27	96,84	45,44	0,76	8,57
LMJ 327-6	0,5	6561	94,50	2,12	97,33	65,33	0	0
	1	1681	94,45	2,19	97,27	65,33	0,05	3,31
	2,5	289	94,30	2,10	97,27	83,77	0,20	0,61
	5	81	94,01	2,20	96,84	87,67	0,51	4,11

Le **Tableau 17** montre que la moyenne et l'écart-type réalisés avec 441 points restent souvent proches des valeurs obtenues avec un plus grand nombre de points. Ce qui valide le choix fait des 21X21 points de mesure employés. On peut également noter parfois des variations de la réflectivité mesurée en chaque point, par exemple elle est de 10 % pour l'échantillon LMJ 319-6 contre 2 % pour l'échantillon LMJ 327-6. On verra que ceci a un impact sur le vieillissement de ces échantillons qui est sensible aux défauts présents sur la surface.

#### **IV.2.3 Résultats de la 2<sup>ème</sup> Campagne de vieillissement pour 21°C**

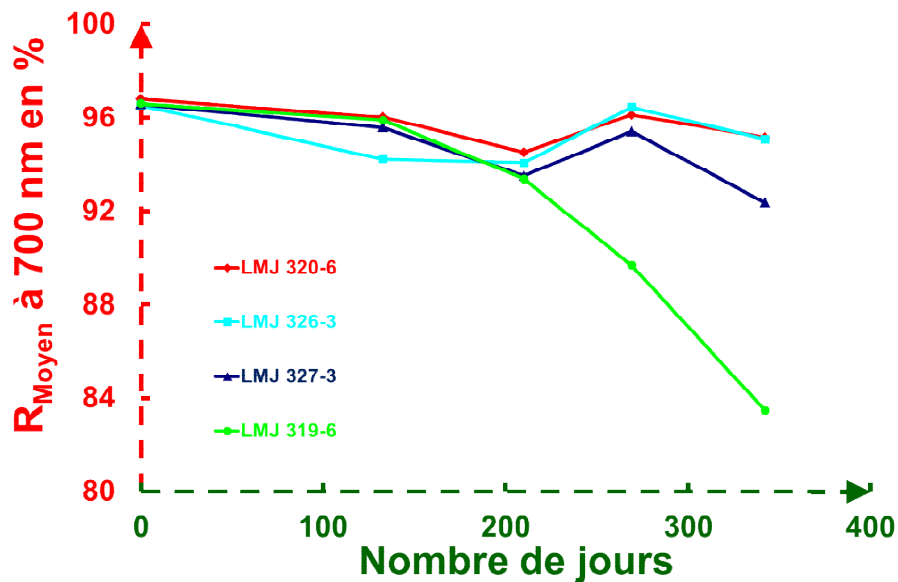
A chaque retour des échantillons du CEA/CESTA, deux types de mesure ont été effectués :

- des mesures spectrales entre 400 et 950 nm sur trois sites différents (on calcule alors la réflectivité moyenne sur le domaine spectral sur chaque site puis on moyenne les trois valeurs obtenues (**Figure 168**)),



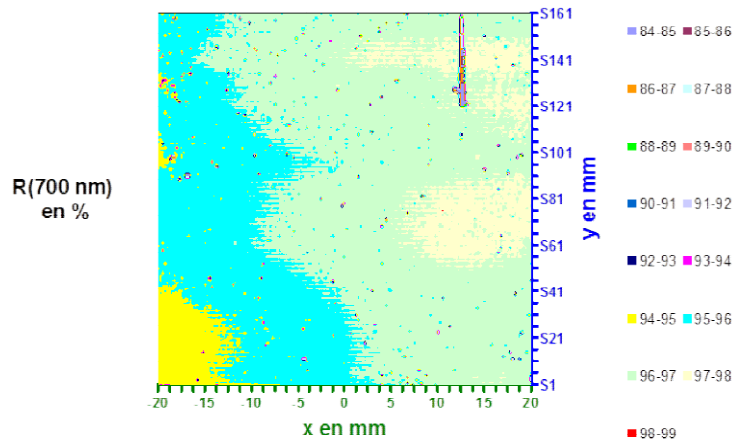
**Figure 168 :** Evolution de la réflectivité des échantillons protégés  $\text{SiO}_2$  (LMJ 326-3 et 327-3) et  $\text{SiO}_x$  (LMJ 320-6 et 319-6) vieilliss à 21 °C (Moyennes spectrales).

- des cartographies à longueur d'onde fixe (700 nm) (on calcule alors la moyenne spatiale de la réflectivité sur une zone de 40X40 mm<sup>2</sup> (**Figure 169**)).

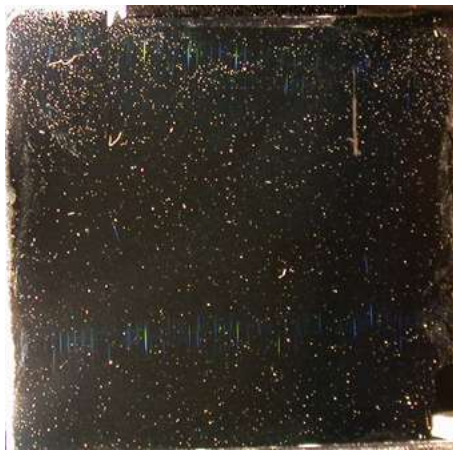


**Figure 169 :** Evolution de la réflectivité des échantillons protégés  $\text{SiO}_2$  (LMJ 326-3 et 327-3) et  $\text{SiO}_x$  (LMJ 320-6 et 319-6) vieilliss à 21 °C (Moyennes spatiales).

- La **Figure 170** montre l'état final d'un des composants soumis à un vieillissement à 21 °C. Elle comporte une cartographie faite avec le réflectomètre, une photo faite en éclairage rasant et une photo faite avec un appareil photo positionné en face.



**Cartographie en réflectivité.**



**Image en éclairage rasant.**

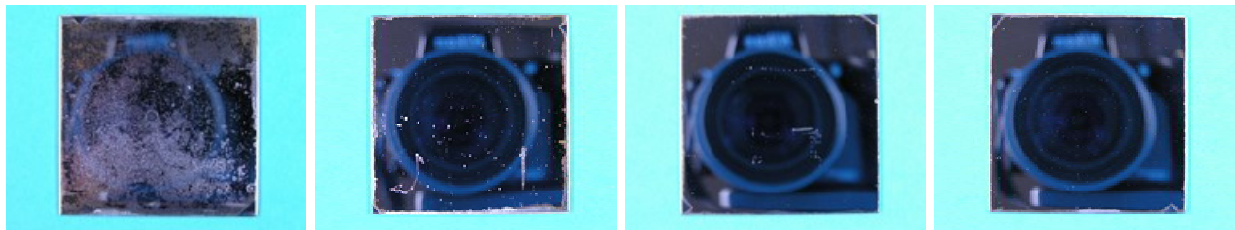


**Photo du LMJ 320-6 vue de face.**

**Figure 170 : Caractérisation de l'échantillon LMJ 320-6 après un vieillissement à 21°C sous 50 % de HR.**

La **Figure 170** montre bien la corrélation entre une mesure au réflectomètre et une photographie en éclairage rasant ou en vue de face.

La **Photo 29** montre l'état final de l'ensemble des composants soumis aux tests de vieillissement à 21 °C.



**LMJ 319-6**

**342 jours**

**LMJ 320-6**

**269 jours**

**LMJ 326-3**

**342 jours**

**LMJ 327-3**

**342 jours**

**Photo 29 : Vues de face des 4 échantillons après un vieillissement à 21 °C sous 50 % HR de 269 et 342 jours.**

La **Photo 29** montre l'aspect dissuasif des photos. Par exemple l'échantillon LMJ 319-6 n'apparaît plus comme un réflecteur pourtant il n'a perdu que 13 % en réflectivité moyenne. C'est d'ailleurs à la vue des photographies que l'on arrêtera les mesures de vieillissement.

#### **IV.2.4 Résultats de la 2<sup>ème</sup> Campagne de vieillissement pour 60, 70 et 80°C**

On effectue la même procédure que précédemment pour les échantillons qui ont subi un vieillissement à 60, 70 et 80°C. Deux types de mesure ont été effectués :

- des mesures spectrales entre 400 et 950 nm : **Figure 171** (60 °C), **Figure 174** (70 °C) et **Figure 177** (80 °C),
- des cartographies à 700 nm sur une zone de 40X40 mm<sup>2</sup> : **Figure 172** (60 °C), **Figure 175** (70 °C) et **Figure 178** (80 °C).

Les **Figure 173** (60 °C) et **Figure 176** (70 °C) montrent l'état final d'un des composants soumis à un vieillissement à 60 °C et 70 °C.

Les **Photo 30**, **Photo 31** et **Photo 32** montrent l'état final de l'ensemble des composants soumis aux tests de vieillissement à 60 °C, 70 °C et 80 °C. Naturellement, l'aspect des réflecteurs se détériore rapidement dans le temps avec la température puisqu'à 80°C le vieillissement de certains réflecteurs a été arrêté après seulement 59 jours (LMJ 316-6 et 324-2).

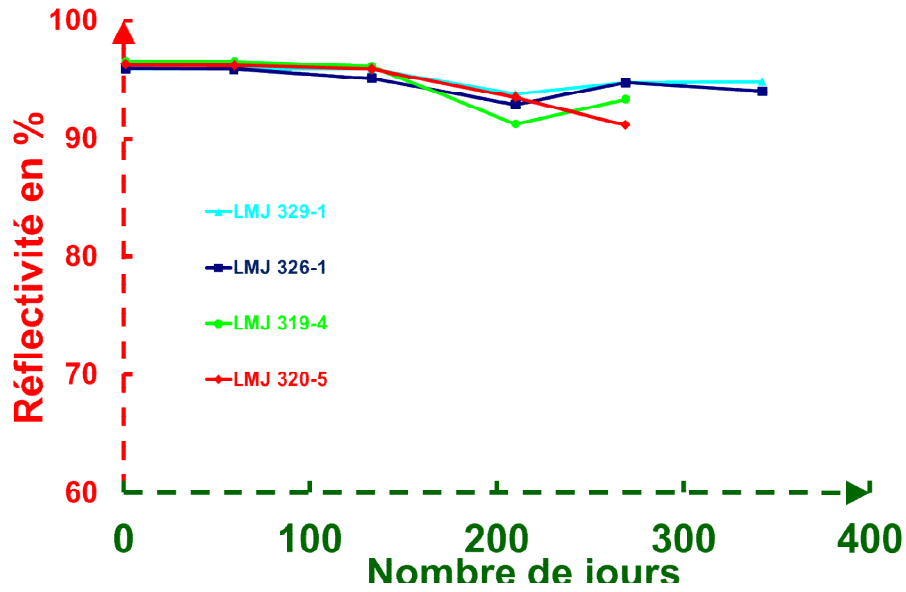


Figure 171 : Evolution de la réflectivité des échantillons protégés SiO<sub>2</sub> (LMJ 329-1 et 326-1) et SiO<sub>x</sub> (LMJ 320-5 et 319-4) vieilliss à 60 °C (Moyennes spectrales).

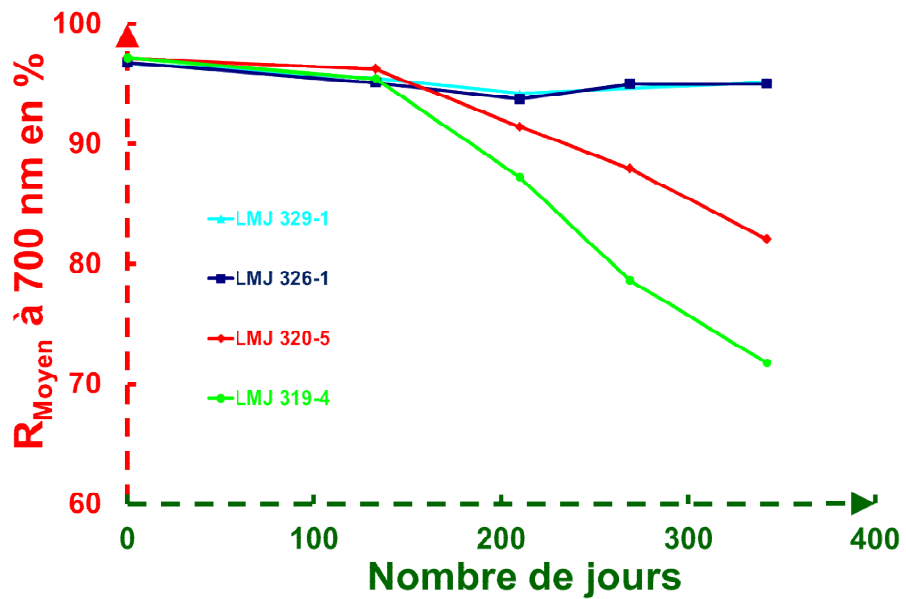
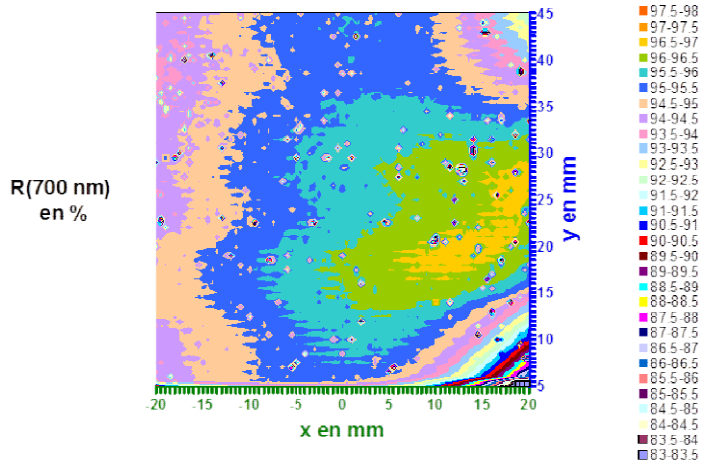
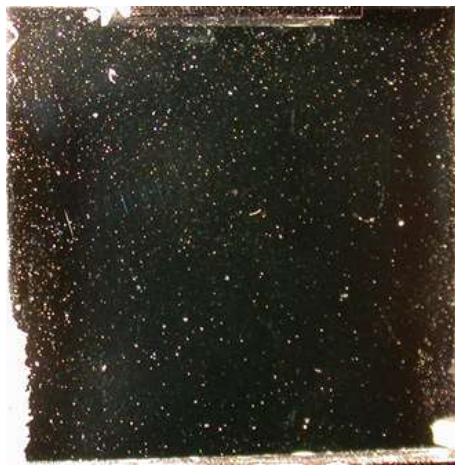


Figure 172 : Evolution de la réflectivité des échantillons protégés SiO<sub>2</sub> (LMJ 329-1 et 326-1) et SiO<sub>x</sub> (LMJ 320-5 et 319-4) vieilliss à 60 °C (Moyennes spatiales).



**Cartographie en  
réflectivité.**

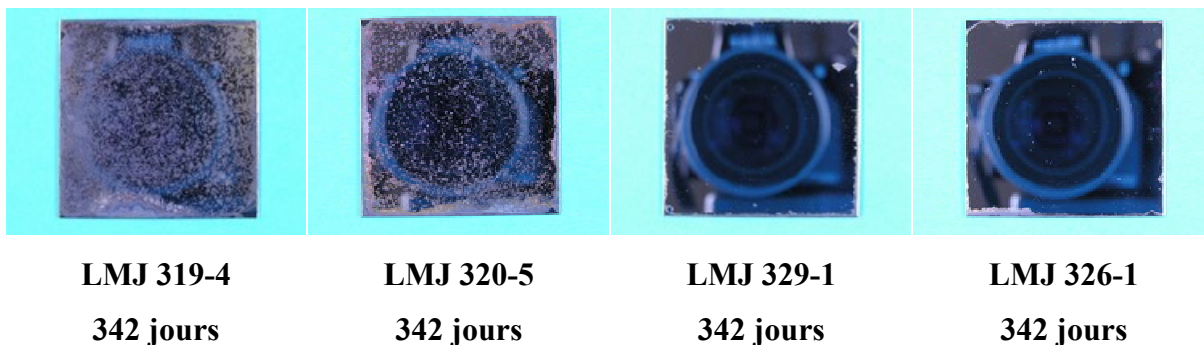


**Image en éclairage  
rasant.**

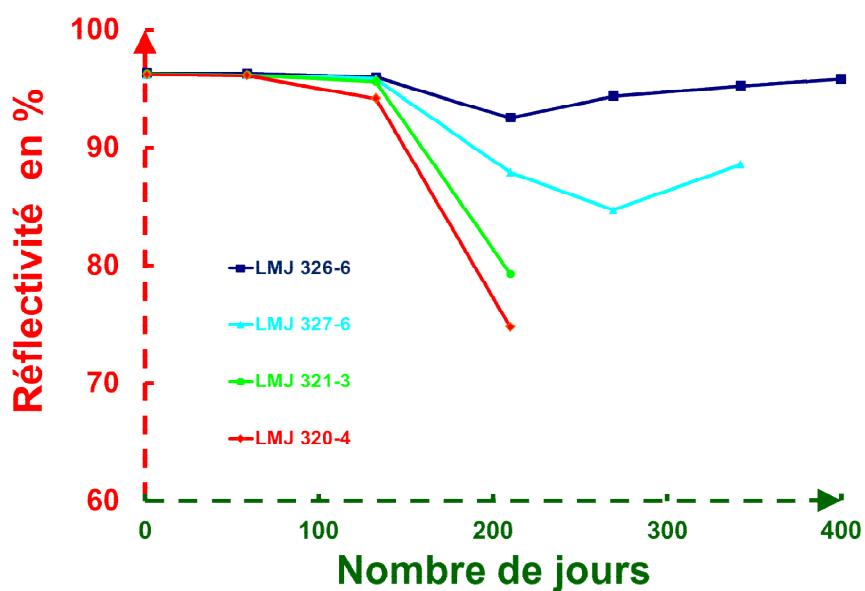


**Photo du LMJ 326-1  
vue de face.**

**Figure 173 : Caractérisation de l'échantillon LMJ 326-1 après un vieillissement à 60°C sous 50 % de HR.**



*Photo 30* : Vues de face des 4 échantillons après un vieillissement à 60 °C sous 50 % HR après 342 jours.



*Figure 174* : Evolution de la réflectivité des échantillons protégés  $\text{SiO}_2$  (LMJ 326-6 et 327-6) et  $\text{SiO}_x$  (LMJ 321-3 et 320-4) vieillis à 70 °C (Moyennes spectrales).

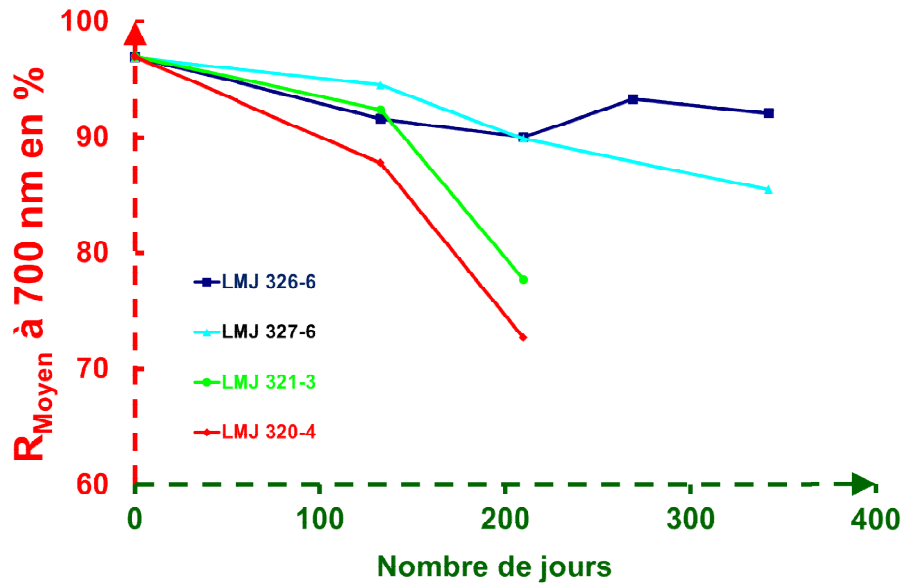
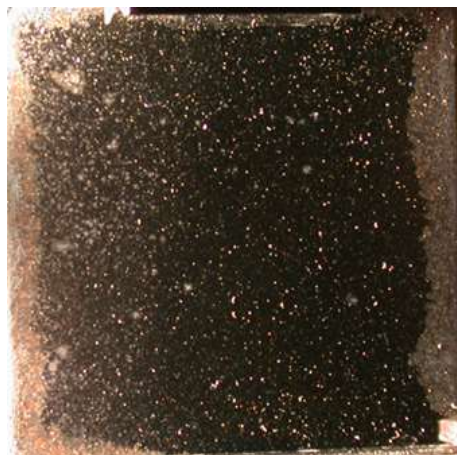
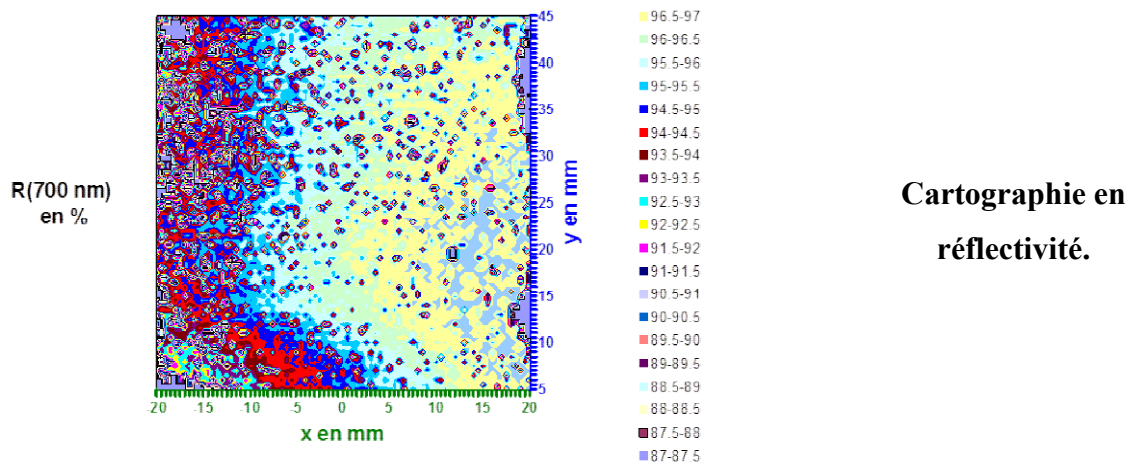
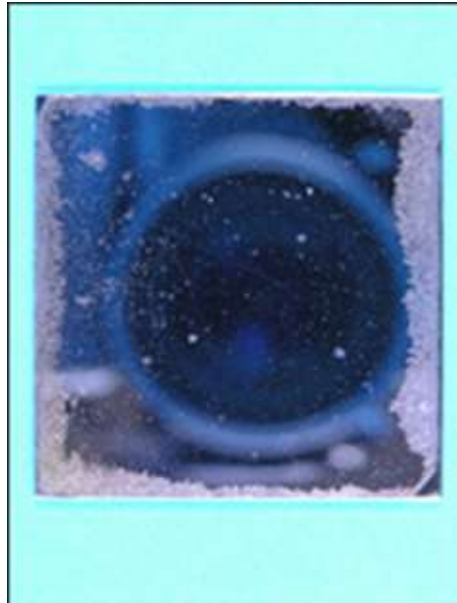


Figure 175 : Evolution de la réflectivité des échantillons protégés SiO<sub>2</sub> (LMJ 326-6 et 327-6) et SiO<sub>x</sub> (LMJ 321-3 et 320-4) vieillies à 70 °C (Moyennes spatiales).

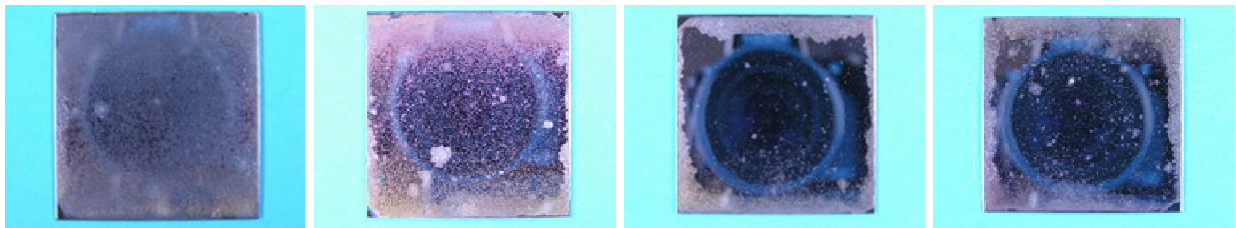






**Photo du LMJ 326-6  
vue de face.**

**Figure 176 : Caractérisation de l'échantillon LMJ 326-6 après un vieillissement à 70°C  
sous 50 % de HR de 269 jours.**



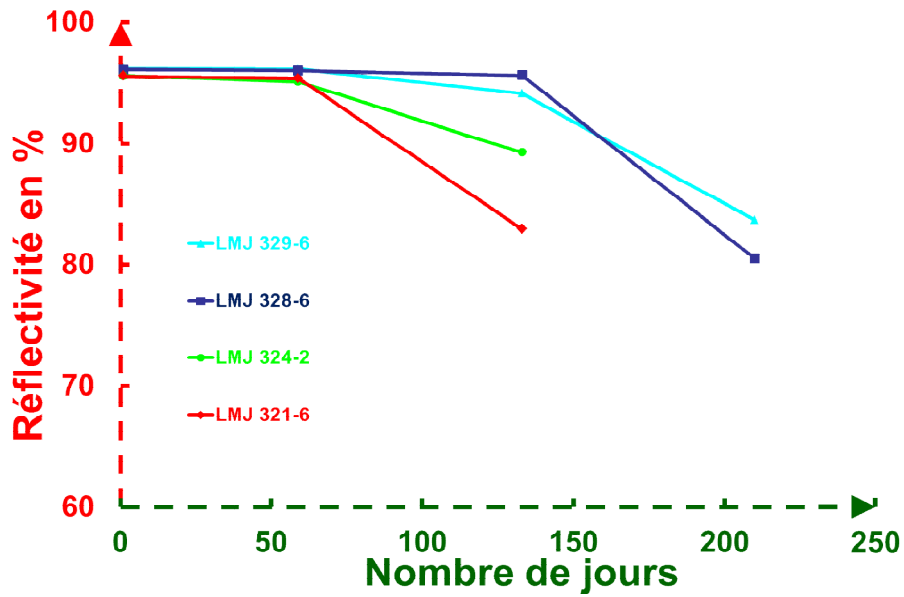
**LMJ 320-4  
210 jours**

**LMJ 321-3  
210 jours**

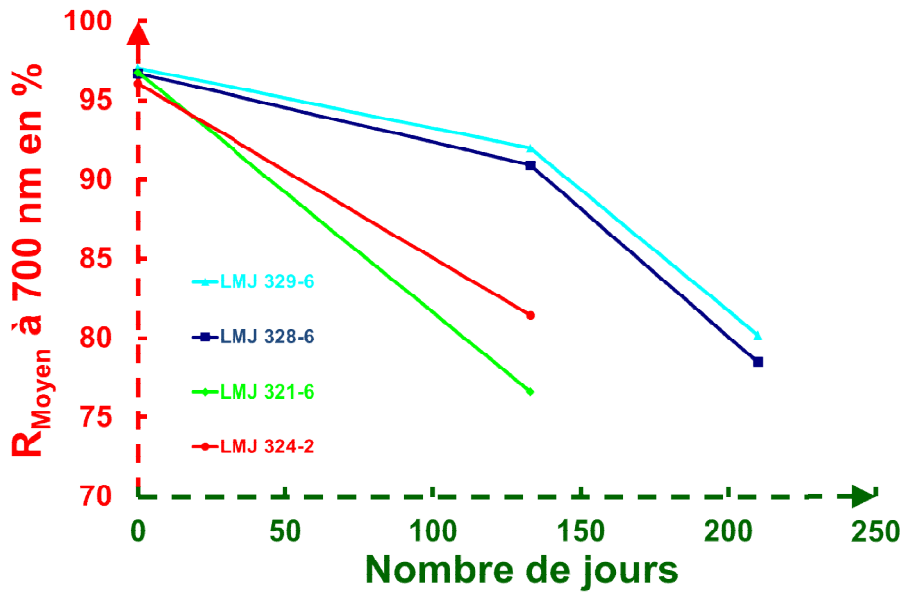
**LMJ 326-6  
342 jours**

**LMJ 327-6  
342 jours**

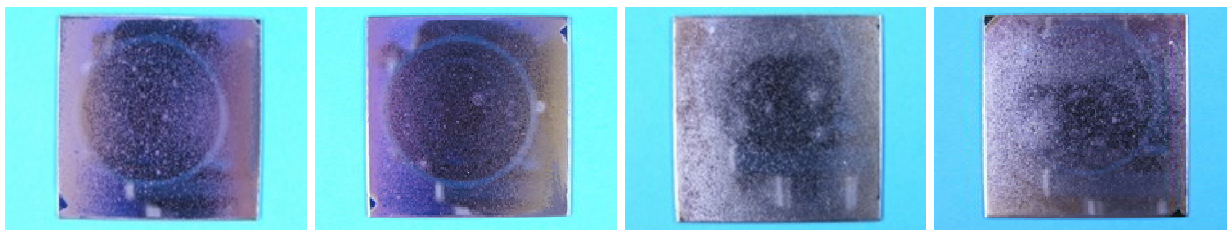
**Photo 31 : Vues de face des 4 échantillons après un vieillissement à 70 °C sous 50 % HR  
après 210 et 342 jours.**



**Figure 177 :** Evolution de la réflectivité des échantillons protégés SiO<sub>2</sub> (LMJ 329-6 et 328-6) et SiO<sub>x</sub> (LMJ 321-6 et 324-2) vieillis à 80 °C (Moyennes spectrales).



**Figure 178 :** Evolution de la réflectivité des échantillons protégés SiO<sub>2</sub> (LMJ 329-6 et 328-6) et SiO<sub>x</sub> (LMJ 321-6 et 324-2) vieillis à 80 °C (Moyennes spatiales).



LMJ 321-6

59 jours

LMJ 324-2

59 jours

LMJ 328-6

210 jours

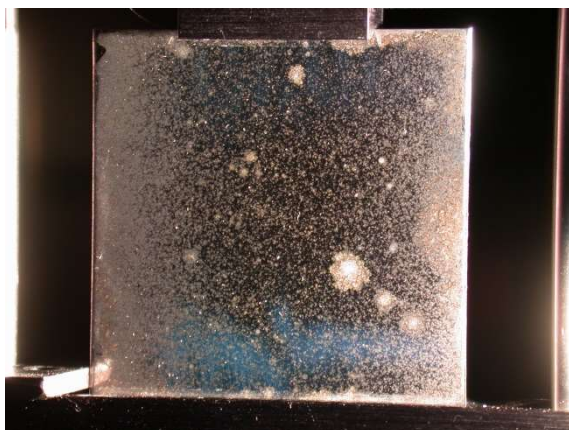
LMJ 329-6

210 jours

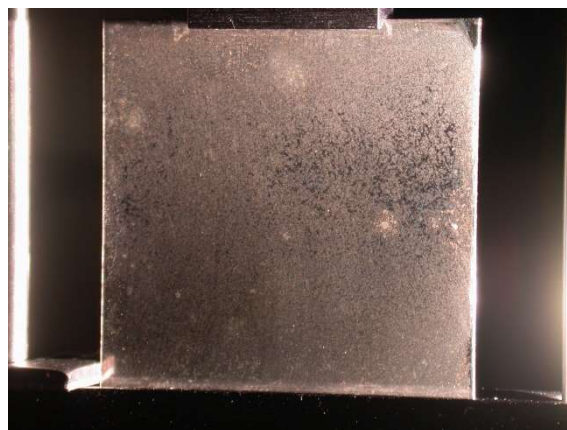
**Photo 32 : Vues de face des 4 échantillons après un vieillissement à 80 °C sous 50 % HR après 59 et 210 jours.**

#### **IV.2.5 Conclusion sur la 2<sup>ème</sup> Campagne de vieillissement**

A la vue de ces résultats, on peut constater qu'en présence d'humidité la température accélère bien le vieillissement. Les échantillons notés SiO<sub>2</sub> sont moins corrodés que les échantillons notés SiO<sub>x</sub>. L'aspect photographique apparaît plus catastrophique, bien plus que les résultats des mesures l'indiquent. C'est d'ailleurs sur le critère photographique (Cf. **Figure 179**) que nous avons arrêté les mesures de vieillissement de ces échantillons en ne les remettant plus dans les enceintes climatiques.



LMJ 321-3

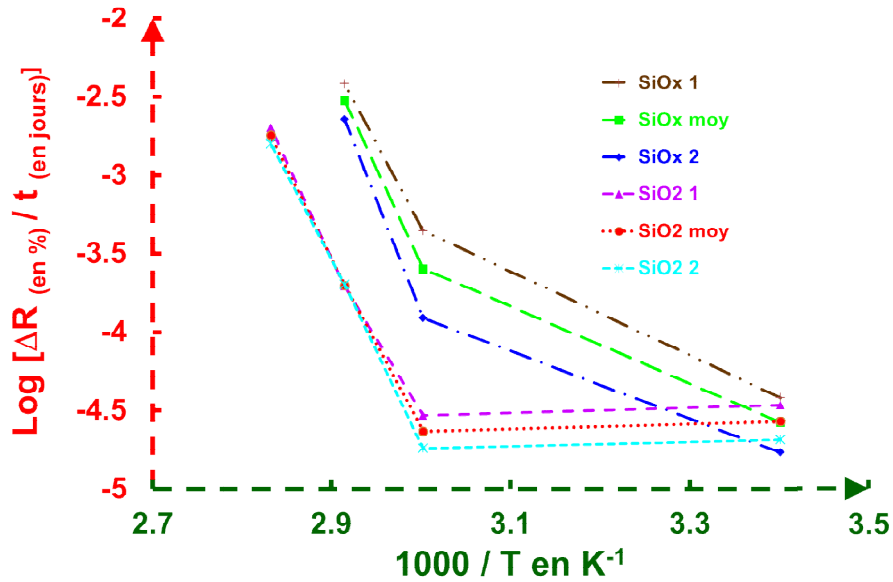


LMJ 320-4

**Figure 179 : Vue des réflecteurs LMJ 321-3 et LMJ 320-4 en éclairage rasant après 210 jours de vieillissement à 70 °C ( $R_{\text{spatial}}(700 \text{ nm}) = 77.7 \% \text{ et } 72.6 \%$ ).**

L'oxydation des réflecteurs commence généralement sur les bords des réflecteurs et sur les défauts présents pour progresser avec le temps.

On trace en **Figure 180** la loi d'Arrhenius pour l'ensemble des échantillons mesurés après 269 jours de vieillissement en enceinte climatique.



**Figure 180 : Loi d'Arrhenius pour échantillons protégés SiO<sub>2</sub> et SiO<sub>x</sub> (Moyennes spatiales).**

Pour les échantillons SiO<sub>2</sub>, la réflectivité des échantillons est peu affectée dans le temps tant que la température est inférieure à 60 °C. Après 60 °C, un processus d'oxydation commence à se produire avec une énergie d'activation (92 kJ.mole<sup>-1</sup>) voisine des échantillons de SiO<sub>x</sub>. Par contre les échantillons SiO<sub>x</sub>, s'oxydent en-dessous de 60 °C.

Le **Tableau 18** indique les valeurs des énergies d'activation et des pré-facteurs calculés à partir de la **Figure 180**.

**Tableau 18 : Energies d'activation  $E_a$  en kJ. Mole<sup>-1</sup> et pré-facteur A des couches de protection SiO<sub>2</sub> et SiO<sub>x</sub> et durée de vie à 21 °C.**

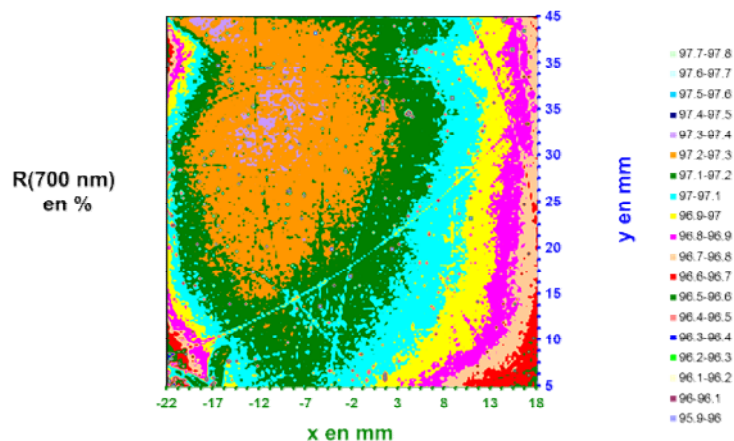
Température		SiO <sub>x</sub> 1	SiO <sub>x</sub> 2	SiO <sub>x</sub> Moy	SiO <sub>2</sub>
T < 60°C	$E_{a\ T < 60^\circ C}$	22,1	17,9	20,5	
	$A_{\ T < 60^\circ C}$	105	13	45	
	$\Delta t$ (an)	1,1	1,6	1,3	
T > 60°C	$E_{a\ T > 60^\circ C}$			101,5	92
	$A_{\ T > 60^\circ C}$			$2,3 \cdot 10^{14}$	$2,6 \cdot 10^{12}$
	$\Delta t$ (an)			64	117

La durée de vie des argentures protégées par une couche de SiO<sub>2</sub> pour un fonctionnement à 21 °C est très supérieure aux 30 ans exigés par le projet LMJ. Pour les composants protégés par une couche de SiO<sub>x</sub>, les défauts dus à l'usinage réduisent fortement la durée de vie à moins de 2 ans. En effet, le vieillissement des réflecteurs est également dépendant de l'hétérogénéité de la surface des argentures protégés caractérisée par l'écart-type  $\sigma$  de la mesure. En effet, les échantillons SiO<sub>x</sub> 1 se dégradent plus rapidement que les échantillons SiO<sub>x</sub> 2 de même dans une moindre mesure les échantillons SiO<sub>2</sub> 1 sont plus abîmés que les échantillons SiO<sub>2</sub> 2. Cette dégradation est corrélée à  $\sigma$  des premières mesures réalisées, plus  $\sigma$  est important, plus forte est la dégradation ( $\Delta R$ ) comme l'indique le **Tableau 19**.

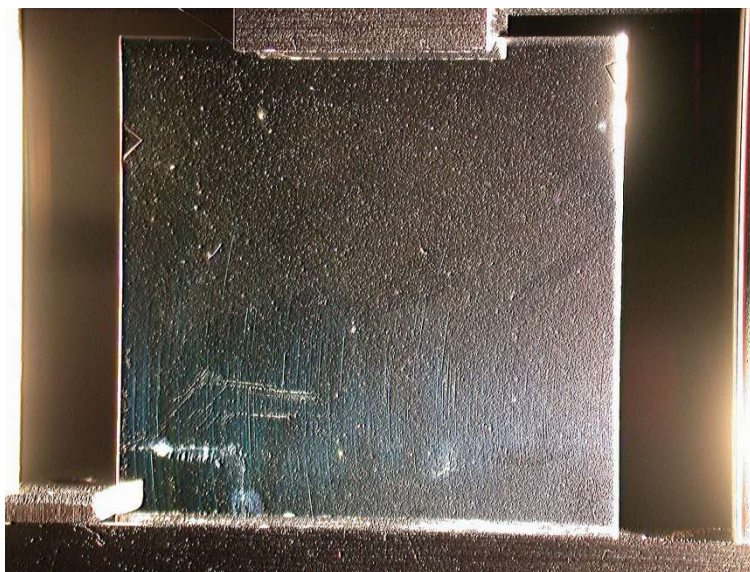
**Tableau 19 : Lien entre hétérogénéité spatiale  $\sigma$  et la perte en réflexion après 133 jours de vieillissement.**

	T en °C	20	60	70	80
<b>SiO<sub>x</sub></b>	<b>SiO<sub>x</sub> 1</b>	<i>LMJ 319-6</i>	<i>LMJ 319-4</i>	<i>LMJ 320-4</i>	<i>LMJ 321-6</i>
	<b><math>\sigma</math> en %</b>	0.88	2.137	7.62	16.90
	<b><math>\Delta</math>Ren %</b>	0.73	1.169	8.83	20.00
	<b>SiO<sub>x</sub> 2</b>	<i>LMJ 320-6</i>	<i>LMJ 320-5</i>	<i>LMJ 321-3</i>	<i>LMJ 324-2</i>
	<b><math>\sigma</math> en %</b>	0.58	1.45	5.66	9.66
	<b><math>\Delta</math>Ren %</b>	0.77	0.55	4.40	15.38
<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>SiO<sub>2</sub> 1</b>	<i>LMJ 327-3</i>	<i>LMJ 326-1</i>	<i>LMJ 326-6</i>	<i>LMJ 328-6</i>
	<b><math>\sigma</math> en %</b>	1.60	0.84	1.79	9.95
	<b><math>\Delta</math>R en %</b>	0.77	1.50	4.96	5.66
	<b>SiO<sub>2</sub> 2</b>	<i>LMJ 326-3</i>	<i>LMJ 329-1</i>	<i>LMJ 327-6</i>	<i>LMJ 329-6</i>
	<b><math>\sigma</math> en %</b>	1.75	1.38	2.12	4.91
	<b><math>\Delta</math>Ren %</b>	2.31	1.07	2.04	4.56

On peut vérifier l'influence des défauts présents sur une argenture protégée comme celle qui est visualisée par la **Figure 181** ou ceux mis en évidence par la **Photo 33**.

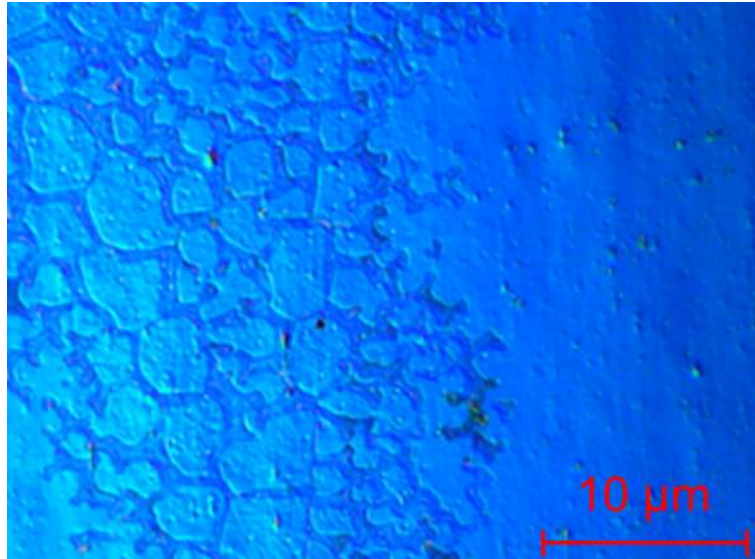


**Figure 181 : Cartographie en réflexion à 700 nm d'une argenture protégée montrant des rayures, des piqûres et des hétérogénéités d'épaisseur.**



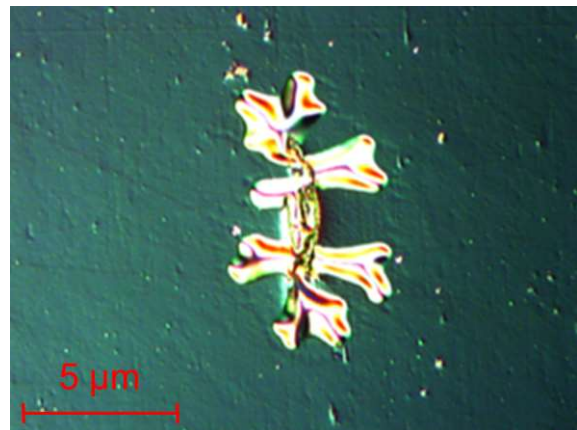
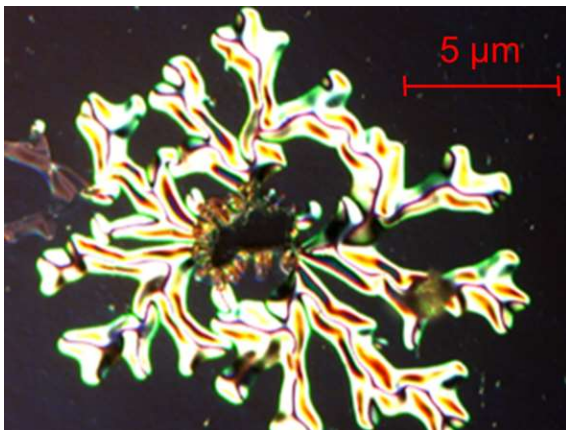
**Photo 33 : Photo d'une argenture indiquant de nombreuses rayures et piqûres liées principalement à l'usinage du substrat en inox.**

L'argent possède une oxydation passive, une couche d'oxyde d'argent étanche à l'oxygène se crée et protège ainsi l'argent. Elle se produit principalement sur les bords de l'échantillon (listel) où la couche de protection est craquelée (**Figure 182**) et sur les défauts locaux (rayures, piqûres).



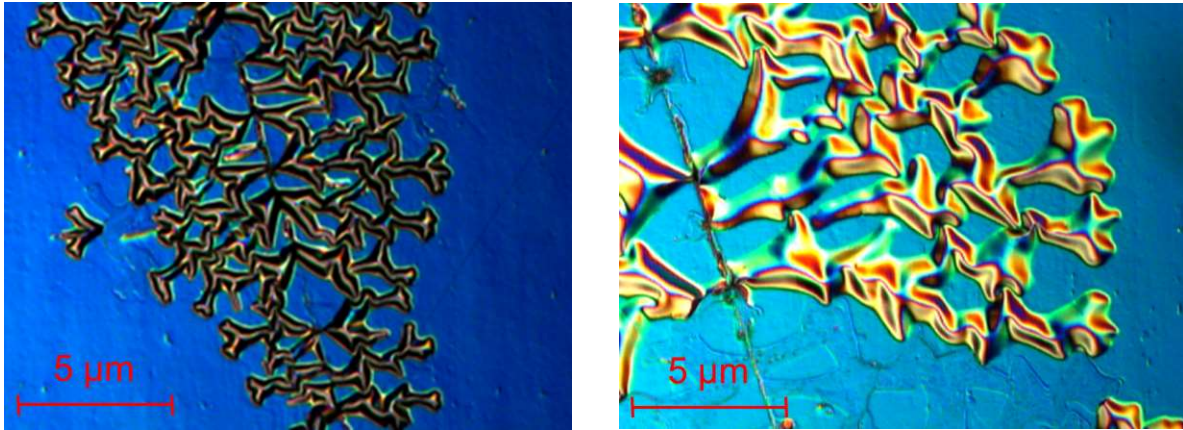
**Figure 182 : Vue d'un listel (bord de traitement) d'une argenture vue avec un microscope à contraste interférentiel (X20).**

La **Figure 183** est un exemple d'oxydation sur des piqûres et la **Figure 184** est un exemple d'oxydation sur des rayures. L'oxydation se développe en dendrite autour d'un défaut (**Figure 183**) ou le long de la rayure (**Figure 184**).



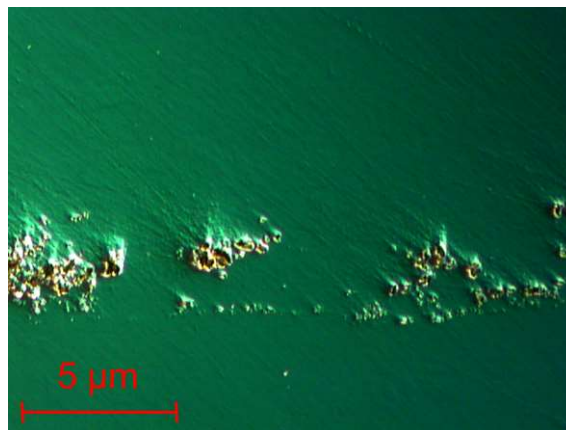
**Figure 183 : Oxydation autour d'une piqûre vue avec un microscope à contraste interférentiel (X20).**





**Figure 184 : Oxydation autour d'une rayure vue avec un microscope à contraste interférentiel (X20).**

L'oxydation entraîne alors un soulèvement de la couche qui permet à l'oxygène de s'introduire sous celle-ci et d'oxyder une partie saine du traitement rendant celui-ci de plus en plus diffusant.



**Figure 185 : Début d'oxydation vue avec un microscope en champ clair (X20).**

## **V. CONCLUSION**

On a vu que malgré la complexité des phénomènes de vieillissement, nous avons été capable avec le réflectomètre développé de faire une étude de vieillissements sur des réflecteurs et de donner des durées de vie de ces composants. L'oxydation des argentures se fait principalement en présence d'humidité par l'intermédiaire des microdéfauts du traitement des pores. Nous sommes en présence d'une corrosion bimétallique bien connue qui se crée au niveau des pores microscopiques, des trous et des défauts de l'argent et de sa couche de

protection. Le substrat en inox moins noble que l'argent s'oxyde alors poussant les produits de corrosion vers l'argent, les diffusant ainsi en surface.

### **REMERCIEMENTS**

Je tiens à remercier Bénédicte Montigny de l'**Université François Rabelais de Tours** et Corinne Marcel du **CEA** pour leurs conseils en chimie.

# **F - Conclusion**

Nous avons décrit un nouveau moyen de mesure de la réflectivité qui permet d'obtenir une excellente reproductibilité ( $< 0,1 \%$ ) et de mesurer des échantillons et des composants optiques ayant des formes sur un domaine spectral s'étendant de 400 nm à 950 nm. L'excellente répétabilité des mesures obtenues ( $< 0,1 \%$ ) avec ce système permet une réduction des incertitudes ( $< 0,3 \%$ ), induisant une réduction des taux de rebut au niveau de la production de composants optiques spécifiques tel que celle des réflecteurs de la section amplificatrice du LMJ (environ 30 000 pièces).

La précision a été estimée avec le LNE à 0,16 % avec un facteur d'élargissement  $k = 2$ . Cette incertitude est du même ordre de grandeur que celle donnée par le National Institute of Standards and Technology (NIST) avec son instrument STARR [120]. Des comparaisons avec le NPL et le Palik indiquent des résultats de mesures voisins avec notre système et plus proches que ceux obtenus en utilisant des spectrophotomètres ou des ellipsomètres du commerce.

Grâce à l'installation de platines motorisées au niveau du support d'échantillon, ce dispositif permet de faire des cartographies de réflexion sur des composants. Ces cartographies mettent en évidence les hétérogénéités de traitement et les défauts locaux qui peuvent être quantifiés en nombre et en pertes optiques.

Dans le cas des antireflets, notre système permet également de les contrôler montrant ainsi qu'il dispose d'une dynamique comparable à l'instrument STARR. Il permet une mesure de chacune des deux faces de cet antireflet, ce que ne fait pas un spectrophotomètre qui mesure l'ensemble des deux faces. Avec des couches minces sur des échantillons plans, on peut obtenir à partir du spectre mesuré les valeurs des indices et des épaisseurs des couches déposées. Les performances de l'appareil ont été mises en valeur lors du concours organisé par OIC en 2013, où notre mesure se retrouve dans la moyenne des résultats obtenus par les autres concurrents.

La possibilité de réaliser des cartographies et la petite taille du spot de mesure donnent accès à l'étude des inhomogénéités de traitement et à la détermination de l'influence photométrique des défauts locaux qui sont classiquement non mesurables avec un spectrophotomètre. Ces cartographies sont d'un grand intérêt car elle permet de comprendre la différence entre deux mesures comme cela a été démontré avec l'échantillon de référence du LNE qui était mesuré par le NPL. Nous avons utilisé des cartographies pour valider un traitement thermique d'une couche magnétique sur un film de polyéthylène. Ce traitement thermique provoquait un fripé du film traité induit par les contraintes. Ce fripé a été

caractérisé par notre réflectomètre et comparé à des mesures de rugosité qui indiquent les mêmes tendances. Néanmoins, les variations de réflectivités, liées à l'aspect fripé, sont nettes.

Des mesures, faites sur des billes en inox de diamètre différent, donnent des résultats qui ne dépendent pas du rayon de courbure de la bille mais de son aspect de surface. Ces mesures démontrent qu'il est possible de mesurer des rayons de courbure inférieurs à 7 mm, si on se positionne bien au sommet de la "conique". Une intercomparaison a été menée avec **ZEISS** sur un condenseur asphérique avec également des mesures proches ce qui valide ce type de mesures. Ce réflectomètre distingue bien les différences de traitement des deux faces traitées. Cet appareil a permis de mesurer la pliure d'un réflecteur en V. Bien qu'il soit difficile d'affirmer que nous obtenons les bonnes valeurs, les mesures faites en proximité de cette pliure indique une baisse de la réflectivité vers celle-ci et une augmentation de la rugosité.

La petite taille de notre spot autorise le contrôle des microcomposants optiques que nous trouvons de plus en plus dans les applications modernes. Ainsi, il est aisé de contrôler un mini-miroir ou une mini-lentille. Nous avons même vérifié un traitement antireflet commercial. Sur un composant, on a montré que le fournisseur ne nous avez pas fourni la référence commandée en comparant nos mesures et nos calculs avec les réponses spectrales des traitements proposés par ce fournisseur.

Comme notre système réalise une mise au point automatique à chaque mesure et le stockage de chaque position, nous avons ainsi accès à une topographie de surface. Un exemple a été donné avec une pièce de monnaie dont les résultats sont similaires à un profilomètre commercial.

Une autre application originale du dispositif de mesure est l'estimation des défauts de phase induit par un traitement multicouche à partir d'une mesure de réflexion.

Enfin, nous avons présenté la problématique des mesures de vieillissements des argentures protégées qui doivent tenir 30 ans avec une baisse maximum de 5 % dans l'environnement du Barp. Ce problème demeure complexe car le taux d'humidité est de 50 % et que les sources et quantités de polluants agressifs pour l'argent dépendent des saisons et de l'environnement local. Des études de vieillissement menées au **CEA/CESTA** à partir de notre moyen de mesure a permis d'estimer des premières durées de vie de ces réflecteurs et de valider la solution d'argenteure qui a été fournie à un industriel pour effectuer la production des argentures du LMJ.

Ce réflectomètre a fait l'objet d'un dépôt de brevet. La méthode de mesure de la phase a également été déposée comme brevet d'accompagnement au réflectomètre. L'industrialisation

de ce moyen de mesure a été envisagée par un industriel mais la demande n'a pas été au rendez-vous. En effet, les industriels ont l'habitude de travailler avec des spectrophotomètres commerciaux et des témoins plans mesurés en transmission pour fournir la réflectivité de leur traitement en appliquant la relation  $R = 1 - T$ . Ceci durera tant que les donneurs d'ordre se contenteront de ce type de mesure avec leur imprécision.

La mise au point de ce réflectomètre avec les différents résultats qui ont été détaillés dans cette thèse a donné lieu à :

- 2 brevets internationaux
  - o Device and process for measuring the characterization by reflectometry, U.S. patent 7,773,208 (6 December 2007).
  - o Procédé de mesure et procédé de visualisation d'une surface d'onde par spectrophotométrie, Brevet n°0950613 du 30 janvier 2009.
- 7 papiers dans des journaux internationaux à comité de lecture (**Applied Optics**, **Optical Review** et **Journal of the European Optical Society**) et 7 proceedings.
- A 12 conférences internationales dont **SPIE** en 2006 et 2008, **OIC** en 2007, 2010 et 2013 et Newrad avec le **LNE** qui est la conférence internationale sur les nouveaux développements dans la radiométrie optique en 2008.
- 7 conférences nationales principalement le Colloque **Mesure Optique pour l'Industrie (CMOI)** en 2006, 2007, 2008, 2009, 2010 et 2013 et le Colloque **Interdisciplinaire en Instrumentation (C2I)** en 2010.
- Un papier dans la revue de la SFO Photoniques en 2008 et dans la revue CEA technologie n°83.

# **G - Références**

- [1] "Le laser MégaJoule" <http://www-lmj.cea.fr/fr/lmj/index.htm>.
- [2] G. H. Miller, E. I. Moses and C. R. Wuest "The National Ignition Facility: enabling fusion ignition for the 21st century," Nuclear Fusion, Volume **44**, Number 12 (2004).
- [3] O. A. Hurricane, and ICF Program, "Overview of Progress and Future Prospects in Indirect Drive Implosions on the National Ignition Facility," J. Phys. Conf. Ser.**717**, 012005 (2016).
- [4] J. Lindl "Development of the indirect-drive approach to inertial confinement fusion and the target physics basis for ignition and gain," American Institute of Physics, **2**, 3933 (1995).
- [5] S. H. Glenzer, B. J. MacGowan, P. Michel, N. B. Meezan, L. J. Suter, S. N. Dixit, J. L. Kline, G. A. Kyrala and D. K. Bradley, "Symmetric Inertial Confinement Fusion Implosions at Ultra-High Laser Energies," Sciences, **327**, (590), 1228-1231 (2010).
- [6] C. Cavailler, N. Fleurot, T. Lonjaret and J. M. Di-Nicola "Prospects and progress at LIL and Megajoule," Plasma Physics and Controlled Fusion, Volume **46**, Number 12B (2004).
- [7] G. M. Crawley "The World Scientific Handbook of Energy," Technology & Engineering (2013).
- [8] M. L. André, "The french Laser Megajoule project (LMJ)," Fusion Eng. Des. **44**, 43–49 (1999).
- [9] J. L. Miquel, C. Lion, P. Vivini "The Laser Mega-Joule : LMJ&Petal status and Program Overview ," Journal of Physique, **688**, 012067 (2016).
- [10] "Les 20 ans du programme simulation : histoire d'un succès"
- [11] [http://www-lmj.cea.fr/docs/2016/LMJ\\_PETAL\\_Users\\_guide\\_v1.2.pdf](http://www-lmj.cea.fr/docs/2016/LMJ_PETAL_Users_guide_v1.2.pdf).
- [12] J.L. Miquel, E. Volant "Overview of the Laser Megajoule First Experiments," Proc. IAEA IFE1/1, (2016).
- [13] C. Grosset-Grange, J. N. Barnier, C. Chappuis, H. Cortey "Design principle and first results obtained on the LMJ deformable mirror prototype," Proc. SPIE **6584**, 658403-1-658403-14 (2007).
- [14] B. Le Garrec "LIL et LMJ vers la Fusion par Confinement Inertiel," Séminaire DAPNIA (2007).



- [15] J. Gardelle and E. Pasini "A simple operation of a plasma-electrode pockel's cell for the laser megajoules," *Journal of Applied Physics*, **91**, 2631 (2002).
- [16] Z. Xiaojun, G. Wenqiong, Z. Xiongjun, S. Zhan and W. Dengsheng "One-dimensional model of a plasma-electrode optical switch driven by one-pulse process," *Optics Express*, **14**, (7), 2880-2887(2006).
- [17] A. Fournier, C. Cordillot, D. Bernardino, O. Lam, A. Roussel, B. Pinot, B. Geenen, H. Leplan and W. Alexandre, "Characterization of HR coatings for the megajoule laser transport mirrors," *Proc. SPIE* **2966**, Laser-Induced Damage in Optical Materials (1996).
- [18] B. Pinot, H. Leplan, F. Houbre, E. Lavastre, J.C. Poncetta and G. Chabassier "Laser megajoule 1.06  $\mu\text{m}$  mirror production with very high laser damage threshold," *Proc. SPIE*, **4679**, Laser-Induced Damage in Optical Materials (2001).
- [19] Zaitseva "Rapid Growth of KDP-type Crystals," *Progress in crystal growth and characterization of materials*, **43**, 1-118(2001).
- [20] C. Sauteret "La conversion de fréquence " Rapport CEA-R-5383.
- [22] L. Zhu et al "Refractive index in the whole transmission range of partially deuterated KDP crystals," *AIP Advances*, **3**, 112-114 (2013).
- [23] V. Lozhkarev, G. Freidman, V. Ginzburg, E. Khazanov, O. Palashov, A. Sergeev, I. Yakovlev "Study of broadband optical parametric chirped pulse amplification in a DKDP crystal pumped by the second harmonic of a Nd: YLF laser," *Laser physics Lawrence*, **15**, 1319 (2005).
- [21] P. E. MacKay "Requirements for High Laser Damage Threshold Optics," *Optic Strategic Conference* (2010).
- [24] P. Prené, J.J. Priotton, L. Beaurain, P. Belleville "Preparation of a Sol-Gel Broadband Antireflective and Scratch-Resistant Coating for Amplifier Blastshields of the French Laser LIL," *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **19**, (1), 533-537 (2000).
- [25] P. Belleville, C. Bonnin, J-J. Priotton "Room-Temperature Mirror Preparation Using Sol-Gel Chemistry and Laminar-Flow Coating Technique," *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **19**, (1), 223-226 (2000).

- [26] F. Sabary, D. Marteau, P. Hamel, H. Piombini "High reflectivity protected silver coatings on stainless steel and aluminium substrates," Society of Vacuum Coaters, 47th Annual Technical Conference Dallas, (2004).
- [27] H. Piombini, Ph. Voarino "Device and process for measuring the characterization by reflectometry," U.S. patent 7,773,208 (6 December 2007).
- [28] M. S. Bouhachour "Nouveau concept de mesure de réflectivité," Rapport de Stage CEA pour l'ISTASE (2005).
- [29] S. Petitrenaud "Optimisation d'un banc de mesure de réflexion," Rapport de Stage CEA pour l'ESE option SPC (2006).
- [30] P. Voarino, H. Piombini "High-Precision measurements of reflectance," IO DC (2006).
- [31] S. Petitrenaud, P. Voarino, H. Piombini, F. Sabary, D. Marteau "High-precision measurements of the LMJ's reflectors," OSA Annual Meeting, Optical Fabrication & Testing, Rochester (2006).
- [32] H. Piombini, P. Voarino "An apparatus designed for accurate measurement of the optical reflection," *Appl. Opt.* **46**, (36) 8609-8618 (2007).
- [33] J. Dubard, J. Hameury, J.-R. Filtz, D. Soler, P. Voarino, and H. Piombini "Normal reflectance measurement based on high reflectivity dielectric mirrors reference standard," presented at Newrad, Daejeon, South Korea, 13–15 Oct. (2008).
- [34] H. Piombini, P. Voarino, F. Sabary, D. Marteau, J. Dubard, J. Hameury, J. R. Filtz "High-precision measurements of the specular reflectivity," OIC 2007, Tucson 3-8 June (2007).
- [35] P. Voarino, H. Piombini, F. Sabary, D. Marteau, J. Dubard, J. Hameury and J.R. Filtz, "High-accuracy measurements of the normal specular reflectance," *Appl. Opt.*, **47**, C303–C309 (2008).
- [36] H. Piombini, P. Voarino, F. Lemarchand "Is it possible to check microcomponent coatings?," *App. Opt.*, **50**, (9), C424-C432 (2011).
- [37] H. Piombini, S. Bruynooghe and P. Voarino "Spectral measurement in reflection on steeply aspheric surfaces," *Proc. SPIE* **7102**, 71021C (2008).
- [38] A. Duparré and D. Ristau "Optical interference coatings measurement problem 2013," *App. Opt.* **53**, (4), A281-286 (2014).

- [39] Jobin and Yvon "Improvements in Apparatus for Photometric, Polarimetric and Spectrometric Determinations," GB 204 693 dated of 07/08/1924.
- [40] H.H. Cary "Double folded-Z-configuration monochromator," US 3098408 dated of 23/07/1963
- [41] J. Strong "Procedures in Experimental Physics," p 376 (Prentice Hall, Inc, Englewood Cliffs, New Jersey, (1938).
- [42] H. E. Bennet, W. F. Koehler "Precision Measurement of Absolute Specular Reflectance with Minimized Systematic Errors," JOSA, **50**, 1-6 (1960).
- [43] K. D. Mielenz, K. L. Eckerle, R. P. Madden, and J. Reader "New Reference Spectrophotometer," App. Opt., **12**, (7), 1630-1641 (1973).
- [44] J. C. Zwinkels and D. S. Gignac "Design and testing of a new high-accuracy ultraviolet-visible-near-infrared spectrophotometer," App. Opt., **31**, (10), 1557-1567 (1992).
- [45] C. Castellini, G. Emiliani, E. Masetti, P. Poggi, Pietro Polato "Characterization and calibration of a variable-angle absolute reflectometer," App. Opt., **29**, (4), 538-543 (1990).
- [46] A. Bittar, J. D. Hamlin " High-accuracy true normal-incidence absolute Reflectometer," Appl. Opt., **23**, (22), 4054-4057 (1984).
- [47] V. R. Weidner, J. J. Hsia " NBS specular reflectometer-spectrophotometer," App. Opt., **19**, (8), 1268-1273 (1980).
- [48] R. Francis "Measuring photometric accuracy using the double aperture method," (Varian UV-2 November, (1993).
- [49] P. Y. Barnes, E. A. Early, A. C. Parr "Nist Measurement services: Spectral Reflectance," Optical Technology Division, National Institute of Standard and Technology Publication 250-48, (1998).
- [50] E. D. Palik "Handbook of optical constants," Academic Press, Inc. ISBN 0-12-544420-6 (1985).
- [51] P. Voarino, S. Petitrenaud, H. Piombini, F. Sabary, D. Marteau "Réflexion spectrale de précision dans le visible et le proche infrarouge des réflecteurs de la section amplificatrice du LMJ," Colloque CMOI (2006).
- [52] F. Abelès Ann. Phys. **5** 596-706 (1950).

- [53] "Plateforme scientifique et technologique Sol-Gel du CEA/ Le Ripault" [www.solgel.fr](http://www.solgel.fr)
- [54] J. Avice et al "Controlling the Nanocontact Nature and the Mechanical Properties of a Silica Nanoparticle Assembly," *J. Phys. Chem C*, **121** (42) 23769-23776 (2017).
- [55] J. Mouchart, G. Lagier, B. Pointu "Détermination des Constantes Optiques n et k de Matériaux Faiblement Absorbants," *Appl. Opt.*, **24**, 1808-1814 (1985).
- [56] C. Gallou, P. Isnard, H. Piombini, B. Schmitt "Low losses optical coatings for high power laser systems," *Proc SPIE* **1782** 141 (1992).
- [57] J. M. Herbelin, J. A. McKay, M. A. Kwok, R. H. Ueunten, D. S. Urevig, D. J. Spencer, and D. J. Benard, "Sensitive measurement of photon lifetime and true reflectances in an optical cavity by a phase-shift method," *App Opt.*, **19**, (1), 144-147(1980).
- [58] A. O'Keefe and D. A. G. Deacon "Cavity ring-down optical spectrometer for absorption measurements using pulsed laser sources," *Rev. Sci. Instrum.*, **59**, 2544–2551 (1988).
- [59] Norme ISO 10110-7 "Optique et photonique- Indication sur les dessins pour éléments et systèmes optiques - Partie 7: Tolérance d'imperfection de surfaces" (2017).
- [60] "MIL-PRF-13830B, Performance specification, optical components for fire control instruments; general specification governing the manufacture assemble" (2013).
- [61] C. J. Brinker, A. J. Hurd, G.C Frye, P. R. Shunkand and C.S. Ashley, *J. Ceram. Soc. Japan* **99**, 862 (1991).
- [62] [www.certech.be/documents/cahier-technologique-sol-gel-certech.pdf](http://www.certech.be/documents/cahier-technologique-sol-gel-certech.pdf)
- [63] D. Meyerhofer "Characteristic of resist films produced by spinning," *J. of Appl. Phys.*, **49**, 3993 (1978).
- [64] F. Compoint "Développement de revêtements optiques hybrides organiques-inorganiques pour limiter l'endommagement laser," Thèse Université François Rabelais (2015).
- [65] H. Piombini, P. Voarino, D. Breider, F. Lemarchand "Toward the reflectance measurement of micro component," *JEOS*, **5**, 100345 (2010).
- [66] H. Piombini, D. Soler, P. Voarino "New device to measure the reflectivity on steeply curved surface," *Proc SPIE* **7018**, 70181B (2008).
- [67] H. Piombini and L. Caillon "Reflectance measurement of spherical samples," *Opt. Rev.*, **16**, 571–574 (2009).

- [68] <http://www.skf.com/skf/support/html/dictionary/dictionary.jsp?lang=en&site=CH>. 15.
- [69] J. M. Elson, J. P. Rahn and J. M. Bennett "Relationship of the total integrated scattering from multilayer-coated optics to angle of incidence, polarization, correlation length and roughness cross-correlation properties," *Appl. Opt.*, **22**, 3207–3219 (1983).
- [70] Thorlabs catalog, Vol. **20**, pp. 626, 630, 764 (2009).
- [71] <https://www.amstechnologies-webshop.com/media/pdf/ECO-550.pdf>
- [72] T. Csendes "Nonlinear parameter estimation by global optimization—Efficiency and reliability," *ActaCybernetica*, **8**, 361–370 (1988).
- [73] H. Piombini "Microscope optique à effet Kerr pour la caractérisation de films magnétiques," Colloque CMOI (2010).
- [74] H. Piombini, M. Ledieu, F. Malaplate, O. Acher "Moyens optiques pour la caractérisation de films magnétiques souples," Colloque CMOI (2008).
- [75] H. Piombini, P. Voarino "Applications du réflectomètre du CEA/ Le Ripault," 5e colloque interdisciplinaire en instrumentation C2I 2010 Hermès Science - Editions Lavoisier p 208 (2010)
- [76] H. Piombini, F. Sabary, D. Marteau, P. Voarino, G. Chauveau, H. Krol, N. Valette, C. Grèzes-Besset "Evaluation of enhanced mirror for LMJ reflector industrial production," *App. Opt.*, **53**,(4) A305-313(2014).
- [77] H. Piombini, P. Voarino " Diverses applications du banc de mesure de réflectivité du CEA/ Le Ripault," Colloque CMOI (2007).
- [78] H. Piombini, F. Sabary, D. Marteau, P. Voarino, G. Chauveau, H. Krol, N. Valette et C. Grèzes-Besset "Evaluation d'échantillons rehaussés pour une production industrielle des réflecteurs du LMJ," Colloque CMOI (2013).
- [79] MetroPro®ReferenceGuide<https://www.zygo.com/?sup=/resource/manuals.cgi?type=software>
- [80] M. Bray, A. Liard, G. Chabassier, "Laser MégaJoule optics (I): New methods of optical specification," *Proc. SPIE* **3739**, 449-460 (May 1999).
- [81] H. Piombini "Procédé de mesure et procédé de visualisation d'une surface d'onde par spectrophotométrie," Brevet n°0950613 du 30 janvier 2009.

- [82] H. Piombini "Estimation of phase shifts linked only to the coating for a dielectric mirror," *Appl. Opt.*, **50**, (9), C441-C448 (2011).
- [83] H. Piombini "Estimation des variations de phase seulement liées au traitement sur un miroir diélectrique," *Colloque CMOI* (2009).
- [84] N. Thomas and J. Wolfe "UV-shifted durable silver coating for astronomical mirrors," *Proc. SPIE* **4003**, Optical Design, Materials, Fabrication, and Maintenance, 312-323 (2000).
- [85] D. Y. Song, R. W. Sprague, H. A. Macleod and M. R. Jacobson "Progress in the development of a durable silver-based high-reflectance coating for astronomical telescopes," *Appl. Opt.*, **24**, (8), 1164-1170, (1985).
- [86] D. A. Sheikh, S. J. Connell and R. S. Dummer "Durable silver coating for Kepler Space Telescope primary mirror," *Proc. SPIE* **7010**, Space Telescopes and Instrumentation, 70104E (2008).
- [87] J. D. Barrie, P. D. Fuqua, K. A. Folgner and C.-T. Chu "Control of stress in protected silver mirrors prepared by plasma beam sputtering," *Appl. Opt.*, **50**, (9), C135-C140, (2011).
- [88] C. T. Chu, P. D. Fuqua and J. D. Barrie "Corrosion characterization of durable silver coatings by electrochemical impedance spectroscopy and accelerated environmental testing," *Appl. Opt.* **45**(7), 1583-1593, (2006).
- [89] J. D. Wolfe, R. E. Laird, C. K. Carniglia and J. P. Lehan, "Durable silver-based antireflection coatings and enhanced mirrors," in *Optical Interference Coatings*, vol. 17, Technical Digest Series, Optical Society of America, 115-117, (1995).
- [90] D. A. Sheikh, "Improved silver mirror coating for ground and space-based astronomy," in *Proc. SPIE* **9912**, Advances in Optical and Mechanical Technologies for Telescopes and Instrumentation II, 991239, (2016).
- [91] P. D. Fuqua and J. D. Barrie "Optical properties and corrosion resistance of durable silver coatings," in *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **555**, 85-90, (1999).
- [92] S. Schwinde, M. Schurmann, P. J. Jobst, N. Kaiser and A. Tunnermann "Description of particle induced damage on protected silver coatings," *Appl. Opt.*, **54**, (16), 4966-4971 (2015).
- [93] ASTM B117-16 "Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus," West Conshohocken, PA: ASTM International, (2016)
- [94] ASTM B827-05 "Standard Practice for Conducting Mixed Flowing Gas (MFG) Environmental Tests," West Conshohocken, PA: ASTM International, (2014).

- [95] C.-T. Chu, P. D. Chaffee, C. J. Panetta and J. D. Barrie "Mixed flowing gas testing of silver mirror coatings," in *Optical Interference Coatings*, OSA Technical Digest (Optical Society of America), paper TuEPDP5, (2007).
- [96] ASTM B827-05 "Standard Practice for Conducting Mixed Flowing Gas (MFG) Environmental Tests," West Conshohocken, PA: ASTM International, (2014).
- [97] C.-T. Chu, D. R. Alaan and D. P. Taylor "Accelerated atmospheric corrosion testing of electroplated gold mirror coatings," *Proc. SPIE 7786*, Current Developments in Lens Design and Optical Engineering XI and Advances in Thin Film Coatings VI, 77860J, (2010).
- [98] C.-T. Chu, C. J. Panetta and D. R. Alaan, "Mixed-flowing-gas testing of gold mirror coatings," *Optical Interference Coatings*, OSA Technical Digest (Optical Society of America), (2010).
- [99] Telcordia, Information Management Services Generic Requirements for Separable Electrical Connector Used in Telecommunication Hardware. (Bellcore TR-NWT-001217, Issue. 1, 1992).
- [100] Jun Dai, Michael M. Ohadi, Diganta Das, Michael G Pecht "Reliability Risks Under Free Air Cooling: Optimum Cooling of Data Centers," pp 71-93 Springer, New York, N
- [101] W. H. Abbott, "The development and performance characteristics of mixed flowing gas test environment," *IEEE Trans. Compon., Hybrids, Manuf. Technol.***11**, no. 1, 22-35 (1988)
- [102] Kelsey A. Folgner, Chung-Tse Chu, Scott D. Sitzman, Sean C. Stuart, James D. Barrie "Investigations of Corrosion Feature Development on Protected Silver Mirrors during Accelerated Environmental Exposure," OIC 2019 MB3 San Ana Pueblo.
- [103] Chung-Tse Chu, Diana R. Alaan, James D. Barrie, and Peter D. Fuqua "Correlation of long-duration and accelerated testing of protected silver mirrors," OIC 2019 MB5 San Ana Pueblo.
- [104] [https://www.airliquide.com/sites/airliquide.com/files/2017/02/27/brochure\\_al\\_gpm\\_2017\\_0.pdf](https://www.airliquide.com/sites/airliquide.com/files/2017/02/27/brochure_al_gpm_2017_0.pdf)
- [105] <https://www.atmo-nouvelleaquitaine.org/donnees/acces-par-station>.
- [106] T. E. Graedel "Corrosion mechanisms for silver exposed to the atmosphere," *J. Electrochem.Soc.*, **139**, 1963-1970 (1992).
- [107] Y. N. Mikhailovskii and P. V. Strekalov, *Prot. Met.*, **8**, 146 (1972).
- [108] Y. N. Mikhailovskii, P. V. Strekalov, and T. S. Balandina, *ibid.*, **12**, 451 (1976).
- [109] De Allen J. Bard, Roger Parsons, Joseph Jordan "Standard Potentials in Aqueous Solution," NewYork, Marcel Dekker (1985).

- [110] De Christian Manasterski "La pulverization cathodique industrielle"
- [111] M. Pourbaix "Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions," Houston, Texas et Cebelcor, Bruxelles, NACE International (1966).
- [112] Christofer Leygraf, Inger Odnevall Wallinder, Johan Tidblad and Thomas Graedel "The atmospheric corrosion chemistry of silver," Atmospheric Corrosion, John Wiley & Sons (2016).
- [113] Petr Vanýsek "Electrochemical series," <https://fr.scribd.com/document/341915174/electrochemical-series-pdf>
- [114] [https://fr.wikipedia.org/wiki/Liste\\_de\\_potentiels\\_standard](https://fr.wikipedia.org/wiki/Liste_de_potentiels_standard)
- [115] [www.smauro.it/chimica\\_fisica/.../Electrochemical%20Series.pdf](http://www.smauro.it/chimica_fisica/.../Electrochemical%20Series.pdf)
- [116] W. T. Thompson, M. H. Kaye, C. W. Bale and A. D. Pelton "Pourbaix Diagrams for Multielement Systems," Uhlig's Corrosion Handbook, Second Edition, Edited by R. Winston Revie. (2000).
- [117] C. W. Bale, A. D. Pelton, and W. T. Thompson, "Facility for the Analysis of Chemical Thermodynamics," User Manual 2.1," EcolePolytechnique de Montreal/McGill University, (1996).
- [118] <https://www.lelementarium.fr/product/acide-nitrique/>
- [119] E. Protopopoff, P. Marcus, "Potential–pH diagram for sulfur and hydroxyl adsorbed on silver in water containing sulfides," *Electrochimica Acta*, **63**, 22– 27 (2012).
- [120] <https://www.nist.gov/laboratories/tools-instruments/spectral-tri-function-automated-reference-reflectometer-starr>.



**Annexe :**

**Diagramme de Pourbaix de**

**l'Argent en Solution**

**Aqueuse.**

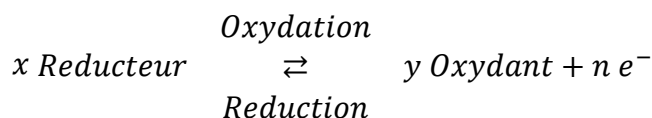
L'argent Ag a plusieurs degrés d'oxydation selon sa forme qu'il soit solide ou dissous dans l'eau. Ces formes sont données dans le **Tableau 20**.

**Tableau 20 : Forme de l'argent, degré d'oxydation et énergie libre à 298 K.**

Forme	Degré d'oxydation	Formule	Nom	$\Delta G$ kJ.mole <sup>-1</sup> [109]	Couleur	
	0	Ag	Argent	0	Gris	
Solide	+1	Ag <sub>2</sub> O	Oxyde argenteux	-11,22	Brun-noir	
	+1	AgOH	Hydroxyde d'argent	-80,21	Blanc	
	+2	AgO	ou Oxyde argentique	14,65	Gris-noir	
		Ag <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		27,63		
	+3	Ag <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		121,39		
Dissous	+1	Ag <sup>+</sup>	Ion argenteux	77,16		
	+1	AgO <sup>-</sup>	Ion argentite	-22,98		
	+2	Ag <sup>++</sup>		Ion argentique	269,16	
	+3	AgO <sup>+</sup>	Ion argentile	225,63		

Tous ces éléments en présence d'eau peuvent s'oxyder ou se réduire selon leur potentiel standard respectif, leur pH et leur produit de solubilité. L'existence de l'ensemble de ces réactions dépend du potentiel et du pH qui détermine des domaines de prédominance d'espèces chimiques et donne lieu à un diagramme E/pH dit diagramme de Pourbaix [111].

En chimie une réduction est un gain d'électron, une oxydation est une perte d'électron, selon la réaction suivante dite équation d'oxydoréduction ou réaction redox :



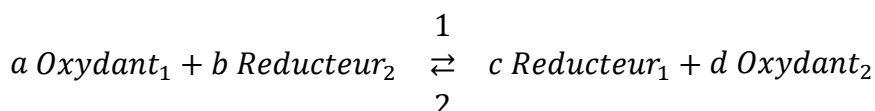
Cette réaction est caractérisée par la relation de Nernst qui donne la tension d'équilibre de l'électrode par rapport à l'électrode standard (électrode à hydrogène).

$$E = E_0 + \frac{RT}{n \cdot \mathcal{N} \cdot e \cdot \text{Log}[10]} \cdot \log \left[ \frac{(\text{Oxydant})^y}{(\text{Reducteur})^x} \right] = E_0 + \frac{0,059}{n} \cdot \log \left[ \frac{(\text{Oxydant})^y}{(\text{Reducteur})^x} \right]$$

Où  $E_0$  est le potentiel redox du couple (Oxydant/Réducteur) à 25°C, n est le nombre

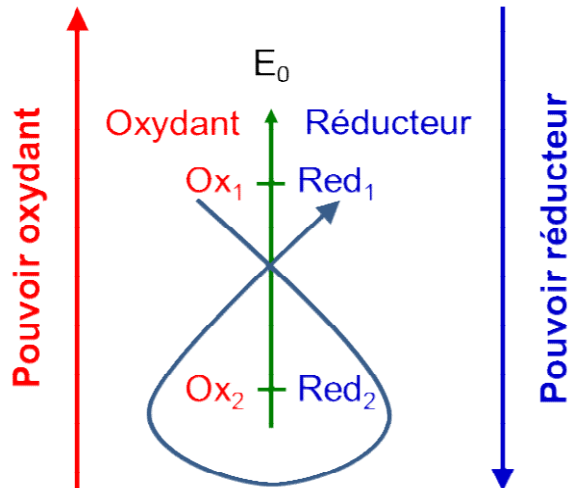
d'électrons nécessaires,  $\mathcal{N} = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mole}^{-1}$  est le nombre d'Avogadro,  $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$  est la charge de l'électron,  $R = 8,31 \text{ J.mole}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  est la constante des gaz parfaits et  $T$  est la température exprimée en Kelvin. Les couples des potentiels standards se trouvent dans la littérature, ici nous utiliserons ceux issus de la référence [111] et nous prendrons dans la suite 0,06 V au lieu de 0,059 V.

En présence de deux couples (Oxydant/Réducteur) de potentiel  $E_{01}$  et  $E_{02}$  avec  $E_{01} > E_{02}$ , on a la réaction suivante, le couple ayant le plus grand potentiel redox oxydera le couple ayant le potentiel redox inférieur.



$$\text{Avec } \Delta E = E_{01} - E_{02} + \frac{0,059}{n} \cdot \log \left[ \frac{(\text{Oxydant}_1)^a \cdot (\text{Reducteur}_2)^b}{(\text{Reducteur}_1)^c \cdot (\text{Oxydant}_2)^d} \right]$$

On peut également représenter cette réaction en la classant selon l'échelle des potentiels standards et utiliser la règle du  $\gamma$  qui dit que l'oxydant du couple le plus fort oxydera le réducteur du couple le plus fort. Selon les espèces en présence, le  $\gamma$  sera décrit dans le sens direct (sens 1, cas de la **Figure 186**) ou dans le cas indirect (sens 2).



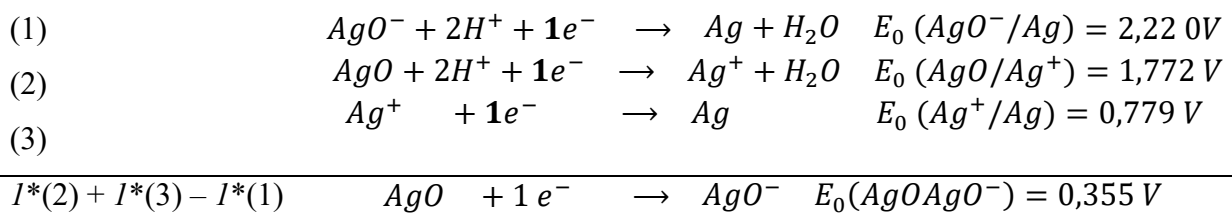
**Figure 186 : Principe de la règle du gamma parcouru dans le sens direct.**

La réaction sera totale si le  $\Delta E$  est positif et est supérieur à 0,30 V ( $K$  la constante d'équilibre est au moins égale à 1 000), sinon nous aurons une réaction partielle. Le potentiel standard d'une réaction est donné par la variation de l'énergie libre  $\Delta G$  exprimée en  $\text{J.mole}^{-1}$ , on a en effet :

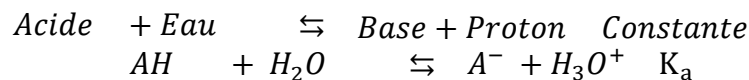
$$\Delta G = -n \cdot F \cdot \Delta E$$

Où  $n$  est le nombre d'électrons échangés dans la demi-réaction redox et  $F$  est le nombre de Faraday ( $F = 96485 \text{ C.mole}^{-1}$ ,  $F = e \cdot N_A$  avec  $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$  la charge de l'électron et  $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mole}^{-1}$  le nombre d'Avogadro).

La relation de Gibbs permet de déterminer un potentiel standard  $E_0$  inconnu à partir de couples dont les  $E_0$  sont connus, par exemple le  $E_0$  du couple  $\text{AgO}/\text{AgO}^-$  n'est ni dans la référence [109] ni dans la référence [113]. Mais il peut être déterminé à partir de 3 potentiels redox (ici  $n = 1$  dans les 3 cas et il n'y a pas de multiplication par  $m$  d'une  $\frac{1}{2}$  équation redox pour donner l'équation finale ( $m=1$ ) :



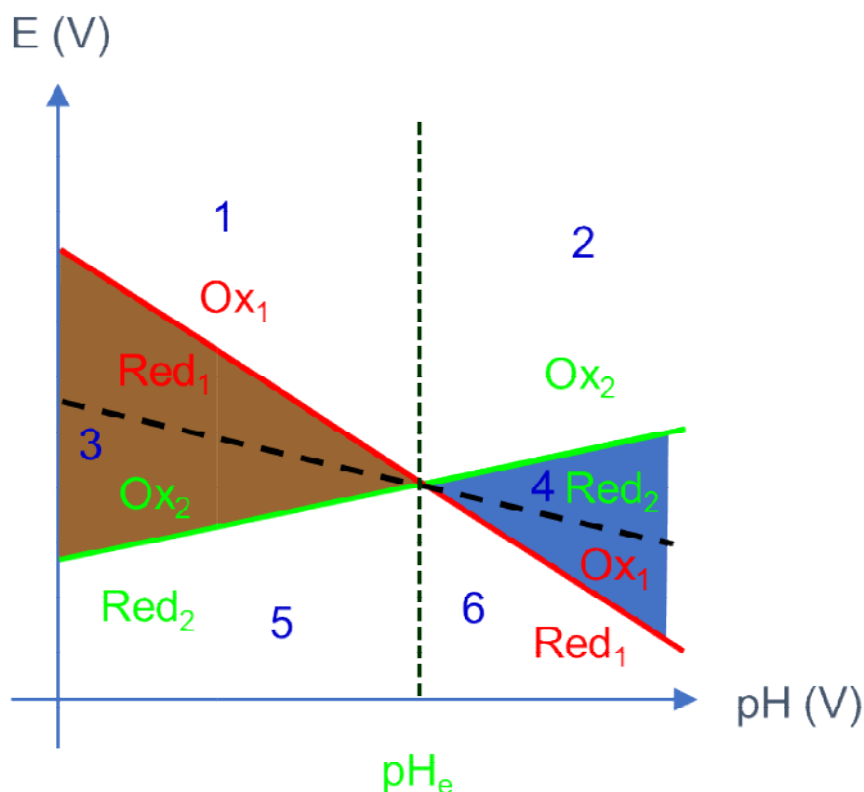
L'acidité ou la basicité du milieu est caractérisée par le pH, défini par le cologarithme décimal de la concentration en  $[\text{H}^+]$  ou  $[\text{H}_3\text{O}^+]$ . Le pH a tendance à faire évoluer le potentiel des couples redox présents et à la limite inverser les réactions possibles. L'acidité d'une solution AH est donnée par l'équation, gouvernée par la constante d'acidité  $K_a$  :



D'où

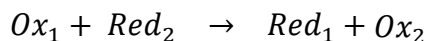
$$\text{pH} = \text{pKa} + \text{Log}_{10} \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$$

La variation d'énergie libre lors de cette réaction est  $\Delta G = 2,3 \text{ RT pK}_a$ . Ce changement de réactivité est illustré par la **Figure 187**.

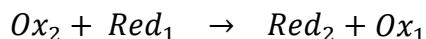


**Figure 187 : Domaine d'existence des espèces en fonction des zones E/pH.**

Suivant que le pH de la solution est inférieur à  $pH_e$ , on aura :



Sinon pour  $pH > pH_e$ , on aura :



La variation d'énergie libre de cette équation est :  $\Delta G = 2,3.R.T.pK_a$ . Pour la formation d'un sel, on aurait  $\Delta G = 2,3.R.T.pK_s$ .

Le milieu acide ou basique est défini par rapport au pH de l'eau pure qui est :

$$pH = -\log[H^+] = 0,5.\log K_e = 7$$

Si  $pH < 7$  le milieu est dit acide, les ions  $H^+$  ou  $H_3O^+$  sont majoritaires, si  $pH > 7$  le milieu est basique et les ions  $OH^-$  sont majoritaires. En milieu basique, des hydroxydes d'argent  $AgOH$  précipitent quand le pH est supérieur à  $pK_e - pK_s - \log[Ag^+]$ , ou  $pK_e = 14$  et  $pK_{s,AgOH} = 7,7$ .

Il faut donc étudier l'ensemble des relations possibles selon l'échelle des potentiels en fonction du pH de la solution pour établir le diagramme de Pourbaix. Avec les espèces précitées dans le **Tableau 20**, on définit dans le **Tableau 21** l'ensemble des équations mises en jeu [111].

Tableau 21 : Équations mises en jeu dans diagramme E/pH de l'argent.

Équation	Réaction	Équation potentiel ou pH
1	$AgO^- + 2 H^+ \rightleftharpoons Ag^+ + H_2O$	$\log \frac{[AgO^-]}{[Ag^+]} = -24 + 2.pH$
2	$Ag^{++} + 1 e^- \rightleftharpoons Ag^+$	$E_{0,2} = 1,980 + 0,06. \log \frac{[Ag^{++}]}{[Ag^+]}$ $E_{0,3} = 1,998 - 0,06.pH$
3	$AgO^+ + 2 H^+ + 2 e^- \rightleftharpoons Ag^+ + H_2O$	$+ 0,03 \log \frac{[AgO^+]}{[AgO^-]}$
4	$AgO^+ + 2 e^- \rightleftharpoons AgO^-$	$E_{0,4} = 1,288 + 0,03. \log \frac{[AgO^+]}{[AgO^-]}$ $E_{0,5} = 2,016 - 0,12.pH$
5	$AgO^+ + 2 H^+ + 1 e^- \rightleftharpoons Ag^{++} + H_2O$	$+ 0,06. \log \frac{[AgO^+]}{[Ag^{++}]}$
6	$Ag_2O + 2 H^+ + 2 e^- \rightleftharpoons 2 Ag + H_2O$	$E_{0,6} = 1,173 - 0,06.pH$
6'	$AgOH + H^+ + 1 e^- \rightleftharpoons Ag + H_2O$	$E_{0,6'} = 1,505 - 0,06.pH$
7	$2 AgO + 2 H^+ + 2 e^- \rightleftharpoons Ag_2O + H_2O$	$E_{0,7} = 1,398 - 0,06.pH$
7'	$AgO + H^+ + 1 e^- \rightleftharpoons AgOH$	$E_{0,7'} = 1,066 - 0,06.pH$
8	$Ag_2O_3 + 2 H^+ + 2 e^- \rightleftharpoons 2 AgO + H_2O$	$E_{0,8} = 1,569 - 0,06.pH$
9	$Ag_2O + 2 H^+ \rightleftharpoons 2 Ag^+ + H_2O$	$\log [Ag^+] = 6,33 - pH$
9'	$AgOH + H^+ \rightleftharpoons Ag^+ + H_2O$	$\log [Ag^+] = 11,95 - pH$
10	$2 AgO^- + 2 H^+ \rightleftharpoons Ag_2O + H_2O$	$\log [AgO^-] = -17,72 + pH$
10'	$AgO^- + H^+ \rightleftharpoons AgOH$	$\log [AgO^-] = -12,10 + pH$
11	$AgO + 2 H^+ \rightleftharpoons Ag^{++} + H_2O$	$\log [Ag^+] = -3,53 - 2.pH$
12	$Ag_2O_3 + 2 H^+ \rightleftharpoons 2 AgO^+ + H_2O$	$\log [AgO^+] = -11,10 - pH$
13	$Ag^+ + 1 e^- \rightleftharpoons Ag$	$E_{0,13} = 0,7996$
14	$AgO^- + 2 H^+ + 1 e^- \rightleftharpoons Ag + H_2O$	$E_{0,14} = 2,220 - 0,12.pH$ $E_{0,15} = 1,772 - 0,12.pH$
15	$AgO + 2 H^+ + 1 e^- \rightleftharpoons Ag^+ + H_2O$	$- 0,06 \log [Ag^+]$
16	$AgO + 1 e^- \rightleftharpoons AgO^-$	$E_{0,16} = 0,351 - 0,06 \log [AgO^-]$
17	$Ag_2O_3 + 6 H^+ + 4 e^- \rightleftharpoons 2 Ag^+ + 3 H_2O$	$E_{0,17} = 1,670 - 0,09.pH$ $- 0,03 \log [Ag^+]$



L'Équation 9 est influencée par la concentration initiale en  $Ag^+$  et l'Équation 10 par la concentration initiale en  $AgO^-$ . La droite 1' fixe le pH pour lequel ces deux concentrations sont égales, à bas pH, il y a plus de probabilité d'avoir des ions  $Ag^+$ , par contre à pH élevé nous trouverons plus d'ions  $AgO^-$ .

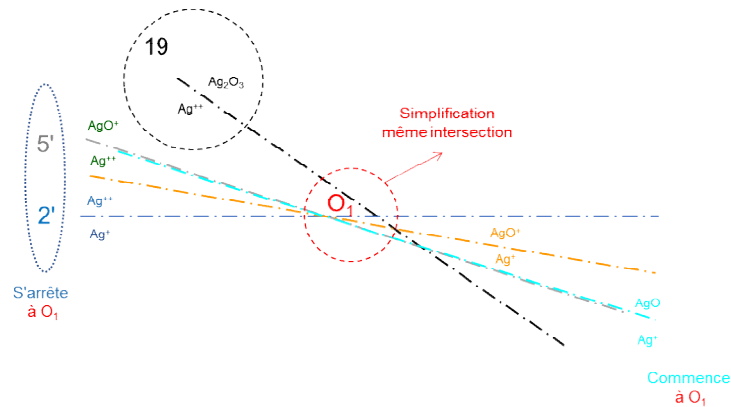


Figure 189 : Zone de la dismutation de  $Ag^{++}$ .

Pour des questions de simplification, on suppose que les courbes se coupent au point  $O_1$ . La courbe 19 ne peut exister qu'avant le point  $O_1$  car après celui-ci il n'y a plus  $Ag^{++}$ , c'est  $AgO^+$  qui est majoritaire dans cette région. Cette courbe issue de l'Équation 19 fait appel à la constante  $K_{Ag^+}$  de la réaction de dismutation de  $Ag^+$  selon :



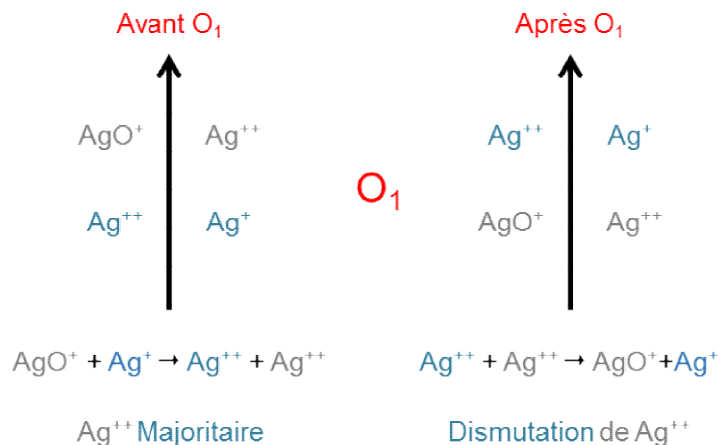
Avec :

$$K_{Ag^+} = \frac{[Ag^{++}]}{[Ag]^2} = 10^{-2}$$

La valeur de cette constante  $K_{Ag^+}$  indique que  $Ag^{++}$  est complètement inexistant en solution.

Si l'on regarde les potentiels des courbes 2' et 5', on a :

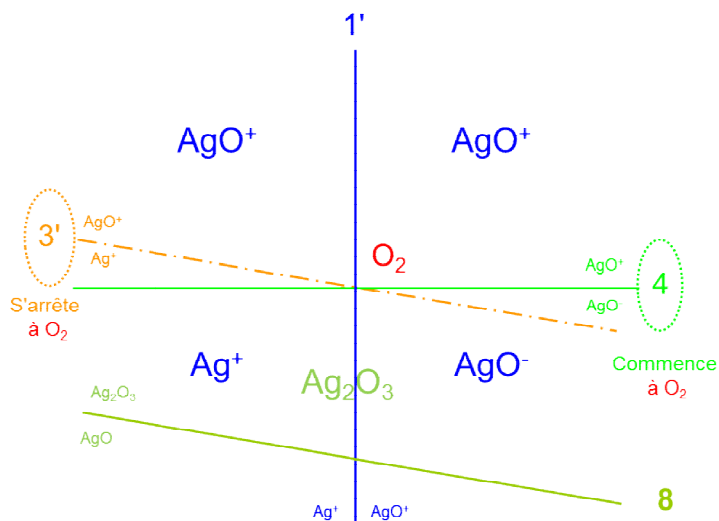




**Figure 190 : Règle du  $\gamma$  avant et après  $O_1$  donnant les espèces en présence dans les différents domaines de la Figure 189.**

Dans l'aire formée par les **courbes 2' et 5** et le point  $O_1$ ,  $\text{Ag}^{++}$  est majoritaire, au-dessus des **courbes 5' et 3'** c'est  $\text{AgO}^+$  qui est présent, en-dessus de **2'** et **15**, on a majoritairement  $\text{Ag}^+$ . Au point  $O_1$ , nous avons un phénomène de dismutation de  $\text{Ag}^{++}$  (degré d'oxydation 2) qui disparaît pour donner les ions  $\text{AgO}^+$  (degré d'oxydation 3) et  $\text{Ag}^+$  (degré d'oxydation 1). La dismutation est une réaction chimique pour laquelle un composé réagit sur lui-même pour donner deux produits ayant deux degrés d'oxydation différents du degré d'oxydation initiale. La réaction inverse est la médiamutation ou l'amphorisation redox.

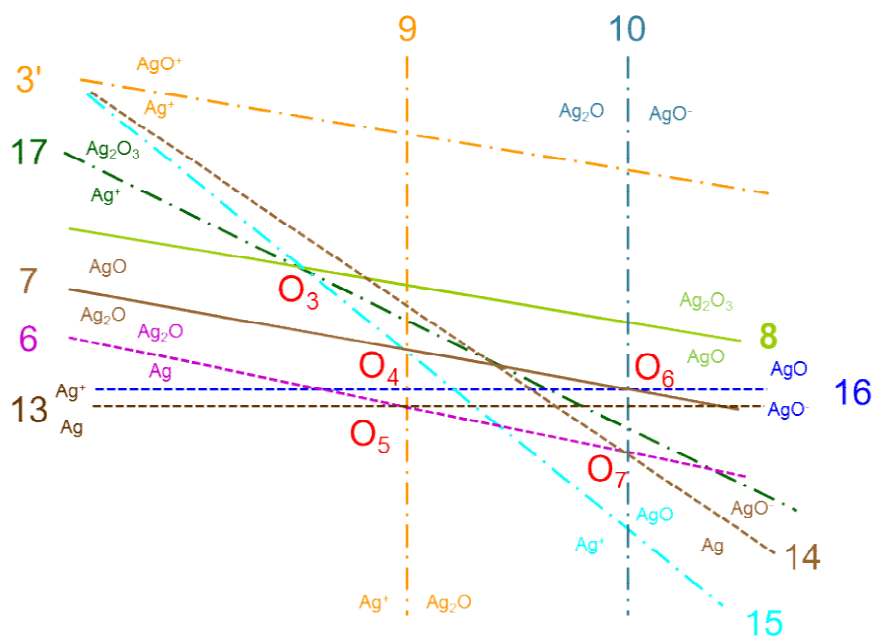
Si l'on prolonge la **droite 3'** (Cf. **Figure 191**) en fonction du pH, on rencontre la **droite 1'** au point  $O_2$  de la **Figure 191** qui correspond à la valeur de pH pour laquelle la concentration en ions  $\text{Ag}^+$  correspond à la concentration en ions  $\text{AgO}^+$ . A pH plus acide, on a plus d'ions  $\text{Ag}^+$ , après  $O_2$  ce sont les ions  $\text{AgO}^+$  qui prédominent. De plus la **droite 4** passe le point  $O_2$ , elle sépare la zone où les ions  $\text{AgO}^+$  sont principalement présents avec la zone où les ions  $\text{AgO}^-$  sont majoritaires. La **courbe 3'** s'arrête en ce point  $O_2$ , car il n'y a plus ni  $\text{Ag}^+$  ni  $\text{AgO}^+$  pour cette gamme E/pH. La **courbe 4** démarre au point  $O_2$  car avant il n'y a pas d'ions  $\text{AgO}^-$ .



**Figure 191 : Influence du couple  $\text{AgO}^+/\text{Ag}^+$**

En-dessous des **courbes 3 et 4**, nous sommes en présence également de  $\text{Ag}_2\text{O}_3$ .

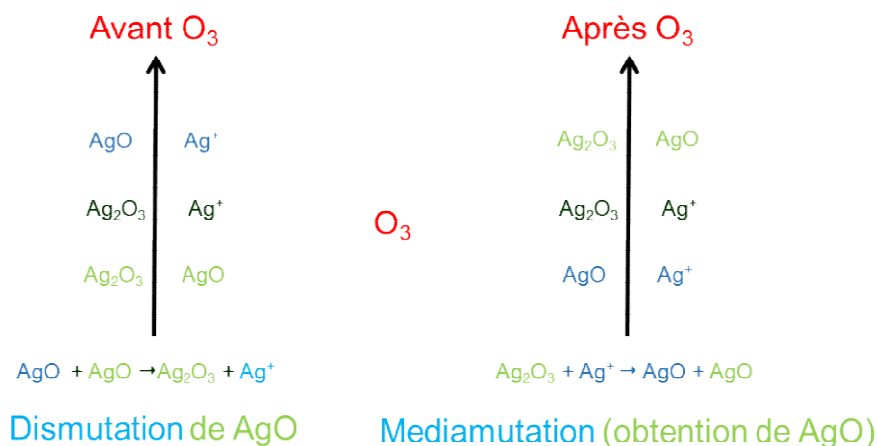
Revenons vers les bas pH en-dessous de la **courbe 3'** (voir **Figure 192**), on trouve la **droite 17** qui croise la **droite 15** et la **droite 8** au point  $\text{O}_3$  (les **droites 5 et 14** sont ignorées car nous n'avons pas de  $\text{Ag}^{++}$  et pas encore de Ag dans ce domaine E/pH). Avant  $\text{O}_3$ , les **droites 8 et 15** ne peuvent exister car il n'y a pas encore de AgO.



**Figure 192 : Zoom sur la zone centrale de la Figure 188 avec la dismutation de AgO et le rôle des concentrations en  $\text{Ag}^+$  et  $\text{AgO}^-$ .**

Avec les augmentations de la concentration en  $\text{Ag}^+$  la **courbe 9** se déplace vers les bas pH et avec  $\text{AgO}^-$ , la **courbe 10** se translate horizontalement vers les pH élevés.

Au niveau du point  $\text{O}_3$ , nous avons les potentiels suivants donnés par la **Figure 193** :



**Figure 193 : Disparition de  $\text{Ag}_2\text{O}_3$  après le point  $\text{O}_3$  de la Figure 192 par médiamutation avec  $\text{Ag}^+$ .**

Nous avons donc une dismutation de  $\text{AgO}$  avant le point  $\text{O}_3$  et une médiamutation avec obtention de  $\text{AgO}$  après  $\text{O}_3$ . Au-dessus de la **droite 8**,  $\text{Ag}_2\text{O}_3$  est la principale espèce, en-dessous de la **droite 15** c'est  $\text{Ag}^+$ , et entre ces deux droites nous trouvons  $\text{AgO}$ . La **droite 17** disparaît après le point  $\text{O}_3$ .

Entre les deux points  $\text{O}_4$  et  $\text{O}_5$  passe une **droite 9** qui coïncide au pH pour lequel l'hydroxyde d'argent ( $\text{AgOH}$  dans sa forme basique ou  $\text{Ag}_2\text{O}$  dans sa forme acide) précipite. A partir de ce pH, on considère qu'il n'existe plus d'ions  $\text{Ag}^+$  en solution et la **courbe 15** s'achève en ce point  $\text{O}_4$  faute d'ions  $\text{Ag}^+$ . Cette **droite 9** est limitée à un segment qui part de la **droite 13** correspondant au couple  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  jusqu'à la **courbe 15** qui s'achève ici car il n'y a plus d'ions  $\text{Ag}^+$  en solution.

Comme à partir du point  $\text{O}_4$ , il y a  $\text{Ag}_2\text{O}$ , la **droite 7** devient une limite entre les espèces  $\text{AgO}$  situées au-dessus de cette droite et les espèces  $\text{Ag}_2\text{O}$ . Celles-ci permettent d'activer la relation d'oxydo-réduction définie par la **droite 6** à partir de  $\text{O}_5$  puisque ce point correspond aussi potentiel rédox du couple  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  (**droite 13**).

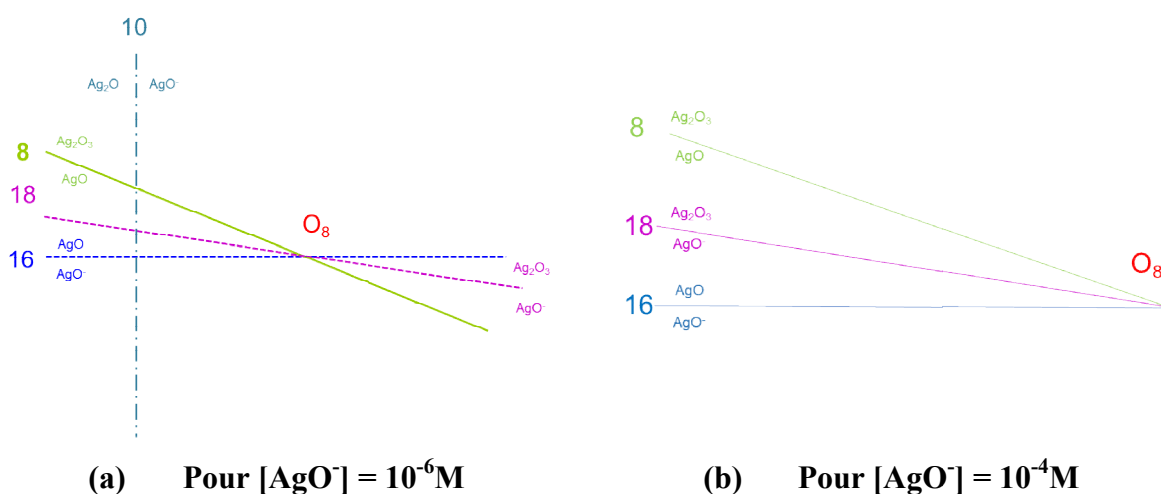
Le point  $\text{O}_6$  correspond à une limite d'existence de l'espèce  $\text{Ag}_2\text{O}$  qui disparaît au profit de l'espèce  $\text{AgO}^-$ , donc on peut supprimer la **droite 7** à partir de ce point. Dans cette zone, c'est l'espèce  $\text{AgO}^-$  qui prédomine jusqu'à la **ligne 16** qui sépare  $\text{AgO}^-$  de  $\text{AgO}$ .

Le point  $\text{O}_7$  correspond à la limite de pH pour laquelle l'espèce  $\text{Ag}_2\text{O}$  disparaît au profit de l'espèce  $\text{AgO}^-$ , la **courbe 6** s'arrête donc en ce point. Le segment  $\text{O}_6\text{O}_7$  sépare les espèces

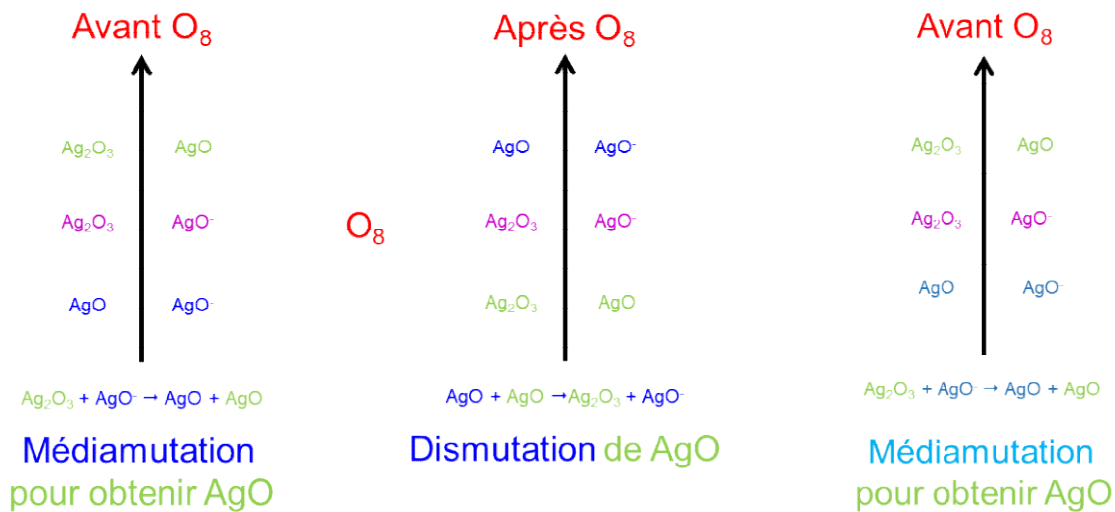
Ag<sub>2</sub>O des espèces AgO<sup>-</sup> favorisées par les forts pH (à droite de la **courbe 10**). Ayant des espèces AgO<sup>-</sup>, leurs présences sont gérées par l'**Équation 14** entre le couple AgO<sup>-</sup>/Ag. Donc en-dessous de la **droite 14**, Ag est présent. Au-dessus de cette droite, nous trouvons du AgO<sup>-</sup>.

L'**Équation 11** rend l'espèce Ag<sup>++</sup> extrêmement rare en solution aqueuse.

Il ne reste plus qu'à préciser le domaine d'existence du couple Ag<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AgO<sup>-</sup> satisfaisant l'**Équation 18** (voir **Figure 194**). Son potentiel diminue avec le pH mais augmente avec la diminution de la concentration en AgO<sup>-</sup>. Pour de faible concentration, E<sub>0 19</sub> peut parfois dépasser le potentiel standard du couple Ag<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AgO représenté par la **courbe 8**.



**Figure 194 : Etats des E/pH dans une zone située après la Figure 192 en fonction de 2 concentrations en AgO<sup>-</sup>.**



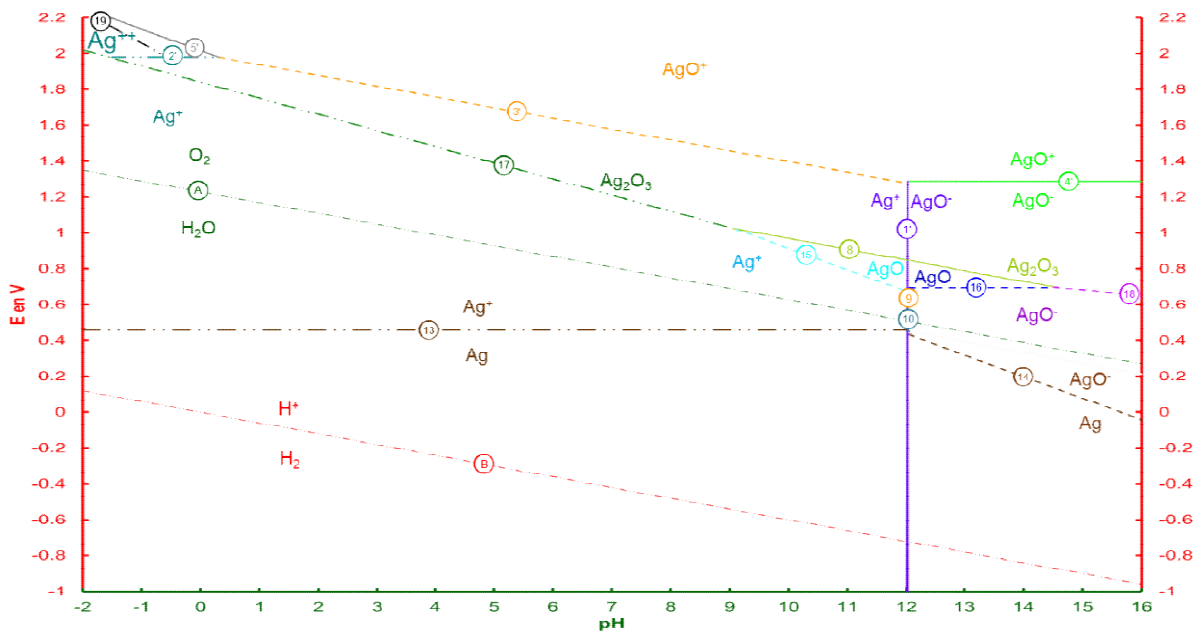
**Figure 195 :** Médiamutation pour obtenir AgO avant  $O_8$  et dismutation de AgO après le point  $O_8$  de la Figure 194.a.

**Figure 196 :** Médiamutation pour obtenir AgO avant le point  $O_8$  de la Figure 194.b.

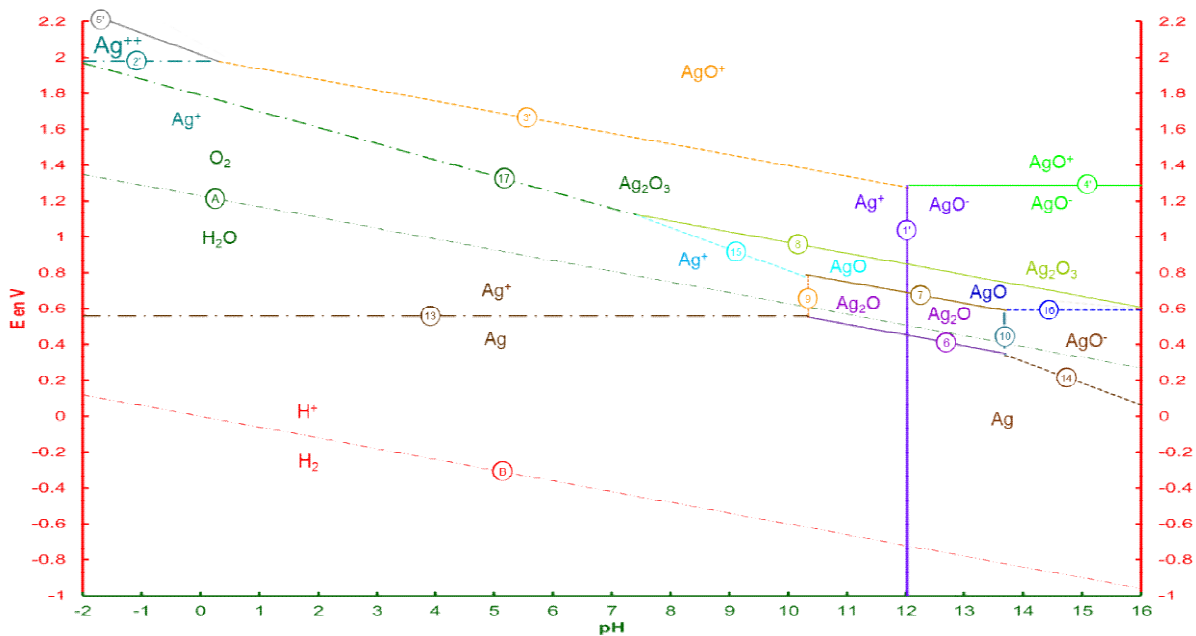
La **Figure 195** montre la disparition de  $Ag_2O_3$  par médiamutation avant le point  $O_8$ , par conséquent la **droite 18** ne peut commencer qu'à partir de  $O_8$ . Il y a principalement AgO (ou  $Ag_2O_2$ ) avant le point  $O_8$ , entre les **courbes 8** et **16**. La **droite 16** s'arrête au point  $O_8$ , car il n'y a pas de AgO présent en solution, idem pour la **droite 8**.

Dans le cas d'une concentration  $[AgO^-] = [Ag^+] = 10^{-6}$  M, les **Équations 1', 9** et **10** donnent le même  $pH = 12,02$ . Pour un  $pH$  légèrement inférieur, il n'y a que des ions  $Ag^+$  et plus de  $Ag_2O$  provenant de l'**Équation 7**, pour un  $pH$  légèrement supérieur il n'y a que des ions  $AgO^-$  et pas  $Ag_2O$  venant de l'**Équation 6**. Ces deux équations n'apparaissent pas dans le diagramme E/pH pour ces valeurs de  $Ag^+$  et de  $AgO^-$ .

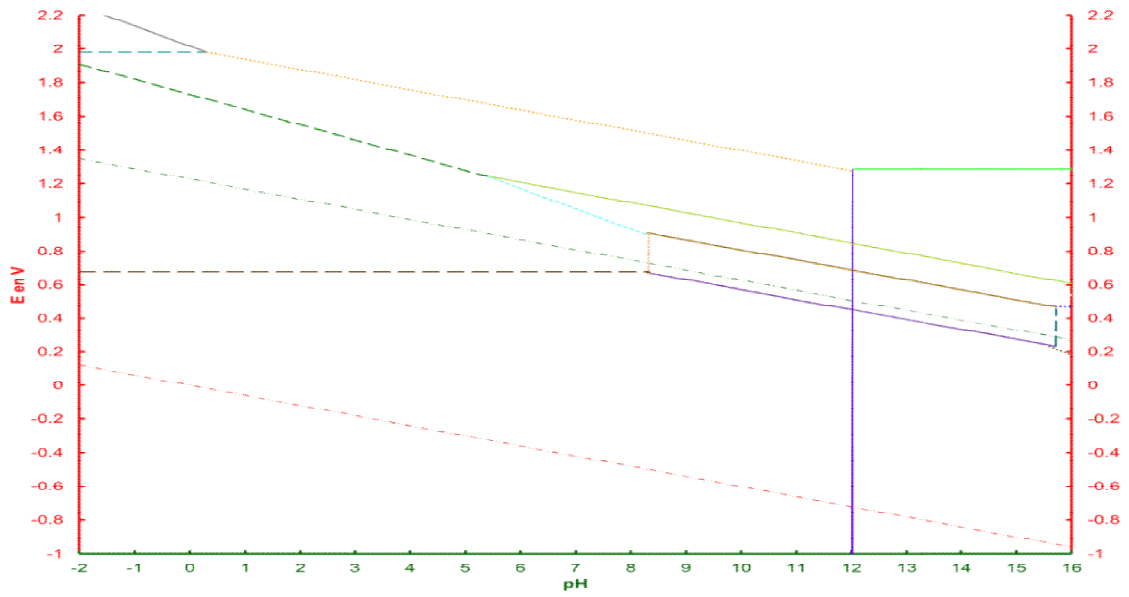
Ci-dessous sont tracés quatre différents diagrammes de Pourbaix du système Ag/ $H_2O$  pour 4 concentrations d'ions  $Ag^+$  et  $AgO^-$  qui en les superposant permettent de retrouver le diagramme d'équilibre classique que nous avons présenté page E-174 de cette thèse. On retrouve dans ces diagrammes la répartition ou le domaine d'existence des espèces en fonction du couple (E,pH).



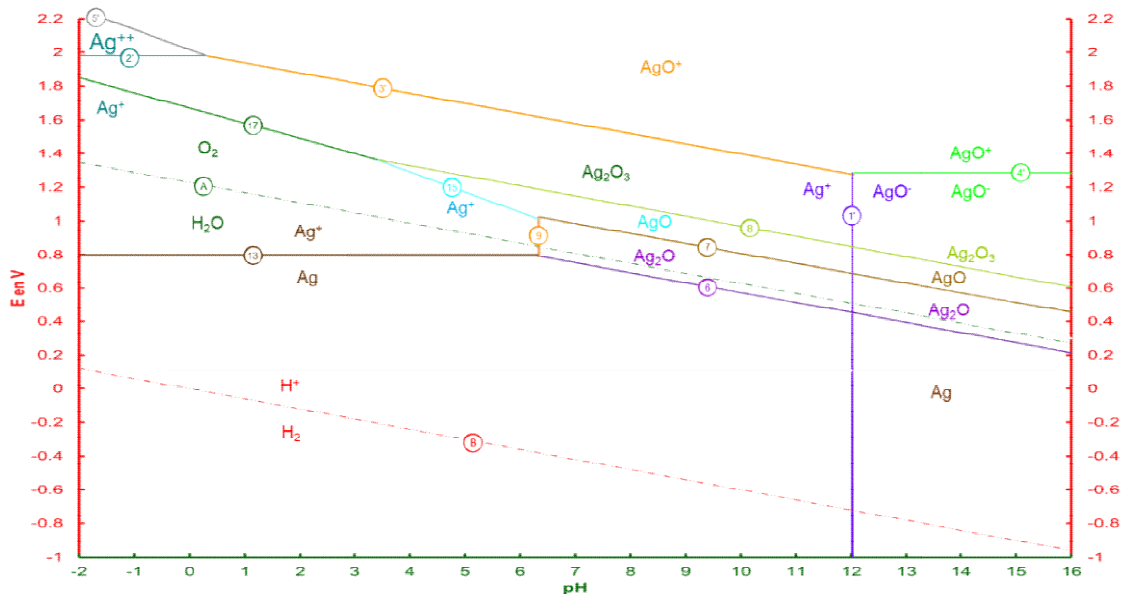
**Figure 197 : Diagramme E/pH pour le système Ag/H<sub>2</sub>O avec [Ag<sup>+</sup>] = 10<sup>-6</sup> M et [AgO<sup>-</sup>] = 10<sup>-6</sup> M.**



**Figure 198 : Diagramme E/pH pour le système Ag/H<sub>2</sub>O avec [Ag<sup>+</sup>] = 10<sup>-4</sup> M et [AgO<sup>-</sup>] = 10<sup>-4</sup> M.**



**Figure 199 : Diagramme E/pH pour le système Ag/H<sub>2</sub>O avec [Ag<sup>+</sup>] = 10<sup>-2</sup> M et [AgO<sup>-</sup>] = 10<sup>-2</sup> M.**



**Figure 200 : Diagramme E/pH pour le système Ag/H<sub>2</sub>O avec [Ag<sup>+</sup>] = 1 M et [AgO<sup>-</sup>] = 1 M.**

## **REMERCIEMENTS**

Je tiens à remercier Bénédicte Montigny de l'**Université François Rabelais de Tours** et Corinne Marcel du **CEA** pour leurs conseils en chimie.