



Développement par voie Sol-Gel de méthodes d'assemblage de cristaux à optique non linéaire pour applications laser

Guillaume Sraïki

► To cite this version:

Guillaume Sraïki. Développement par voie Sol-Gel de méthodes d'assemblage de cristaux à optique non linéaire pour applications laser. Matière Condensée [cond-mat]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2015. Français. NNT : 2015PA066001 . tel-01127649

HAL Id: tel-01127649

<https://theses.hal.science/tel-01127649>

Submitted on 7 Mar 2015

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.

Thèse

Pour l'obtention du grade de

Docteur à l'Université Pierre et Marie Curie (Paris VI)

Spécialité Physique et Chimie des Matériaux

Ecole Doctorale : ED397

Présentée par **Guillaume Sraïki**

Développement par voie Sol-Gel de méthodes d'assemblage de cristaux à optique non linéaire pour applications laser

Directeur de thèse : Cédric Boissière

Soutenance prévue le 23 Janvier 2015 devant le jury composé de :

M. Stéphane Parola	Professeur, ENS Lyon	Rapporteur
M. Philippe Belleville	Directeur de Recherche, CEA	Rapporteur
M. Bruno Viana	Directeur de Recherche, ENSCP	Examineur
M. David Grosso	Professeur, UPMC	Examineur
M. Dominique Lupinski	PDG de la société Cristal Laser	Examineur
M. Cédric Boissière	Chargé de Recherche, UPMC	Directeur de thèse

Contenu

Abréviations	6
Introduction	7
Chapitre 1 : Etude Bibliographique	12
A. Phénomènes Optiques	12
i. Principe d'un Laser	12
ii. Optique non Linéaire	17
B. Sol-Gel et Silicates	23
i. Sol-Gel	23
ii. Les silicates.....	31
C. Geopolymères	39
D. Systèmes d'assemblage de composants optiques	41
i. Contactage optique.....	41
ii. Colles sol-gel.....	45
Chapitre 2 : Etude de différentes solutions d'assemblage/collage.....	50
Premiers Tests.....	50
A. Activation de Surface	51
B. Films de KTP	53
C. Colle à base de solution d'acide silicique	58
D. Colle Basique	62
i. Autres cations alcalins.....	63
ii. Optimisation.....	64
iii. Diagrammes de composition.....	65
iv. Le rôle du Bore	69
E. Conclusion de Chapitre :	74
Chapitre 3 : Réalisation d'assemblages.....	78
A. Définition de la problématique du collage optique et mise en place des procédés d'encollage	78
i. Dépôt de films de colle.....	78
ii. Collage Simple	79
iii. Dépôt et collage horizontaux	80
iv. Collage vertical	81
v. Effet de la force de pression du robot sur l'épaisseur	85
vi. Mesures d'épaisseur attaquée	86

vii. Traitements de la solution.....	87
B. Résultats des collages	88
i. Collages SiO ₂ /SiO ₂ :.....	88
ii. Collages KTP/KTP :.....	89
iii. Collages YAG/YAG :	90
iv. Collages Quartz/Quartz :.....	90
v. Collages « Quartz-SiO ₂ /SiO ₂ -Quartz » :.....	91
vi. Collages SiO ₂ /Autres matériaux :	92
vii. Collages YAG/Quartz :	94
viii. Collages Supplémentaires Cristal Laser :	95
ix. Conclusion sur les Collages/Assemblages.....	95
C. Traitements thermiques.....	97
i. Collages SiO ₂ /SiO ₂ :.....	97
ii. Collages KTP/KTP :.....	99
iii. Collages YAG/YAG :	101
iv. Collages Quartz/Quartz :.....	101
v. Collages « Quartz-SiO ₂ /SiO ₂ -Quartz » :.....	102
vi. Collages SiO ₂ /Autres matériaux :	103
vii. Collages YAG/Quartz :	108
viii. Collages supplémentaires Cristal Laser	109
ix. Résultats supplémentaires Oxxius	111
x. Conclusion sur les Traitements thermiques.....	112
D. Etude de la résistance mécanique des assemblages.....	113
i. Résistance à la Découpe	114
ii. Résistance au Polissage	115
iii. Résistance mécanique à la force de fracture	117
E. Caractérisation supplémentaires	123
i. Mesure de transmittance de la colle.....	123
ii. Tests d'amplification paramétrique ONERA	124
iii. Tests DGA sur prototypes de cavités laser	125
F. Conclusion du chapitre	126
Chapitre 4 : Etude de Stabilisation.....	130
A. Mesure de la perte d'eau sur échantillons massifs	130
B. Réalisation de films de colle.....	132

C. Etude dynamique et cinétique par TEA (Thermal Ellipsometric Analysis).....	133
D. Mécanisme de la formation et de la prise de la colle.....	146
E. Etude du coefficient de dilatation	149
F. Conclusion du Chapitre :.....	154
Conclusion Générale et Perspectives.....	156
Bibliographie :	160

Abréviations

RTP : RbTiOPO_4

KTP : KTiOPO_4

LBO : LiB_3O_5

BBO : BaB_2O_4

YAG : $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$

OPO : Oscillateur Paramétrique Optique

SHG : Génération de Seconde Harmonique

RMN : Résonnance Magnétique Nucléaire

CTE : Coefficient d'expansion thermique

SPH : Solution de Silice Pré-Hydrolysée

DRX : Diffraction de Rayons X

MEB : Microscopie Electronique à Balayage

EDX : Energy Dispersive X-Ray spectrometry

SEM-FEG : Field-Emission Gun Scanning Electron Microscope

CIFRE : Conventions Industrielles de Formation par la REcherche

ANRT : Association Nationale de Recherche et Technologie

DGA : Direction Générale pour l'Armement

ONERA : Office National d'Etudes et de Recherches Aérospatiales

LIDAR : LIght Detection And Ranging

NIR : Near Infrared

Introduction

La société Cristal Laser est une entreprise de synthèse de cristaux pour l'optique non linéaire. Créée en 1990 par une équipe issue de l'Université de Nancy, cette entreprise a su proposer des produits de très bonne qualité ce qui fait d'elle un leader sur le marché mondial. Ses clients sont principalement regroupés dans trois grands domaines. Tout d'abord, il y a de nombreuses applications dans le médical notamment en chirurgie laser avec par exemple l'ophtalmologie, l'urologie ou la dermatologie. On retrouve aussi le laser en chirurgie esthétique avec le retrait de tatouages ou l'épilation.

Il y a également des applications dans le spatial et le militaire. On peut citer le projet Curiosity (ou MSL : Mars Science Laboratory) comme preuve de la fiabilité des produits de Cristal Laser. En effet le robot en charge de cette mission de reconnaissance sur Mars utilise un laser pour faire différentes coupes/attaques pour ses analyses de composition et dans lequel on trouve entre autre deux cristaux de RTP de Cristal Laser. L'importance de cette mission gérée par la NASA et les conditions extrêmes d'utilisation impliquent nécessairement une qualité et une stabilité à toute épreuve. Au niveau militaire plus particulièrement on a principalement des applications dans le marquage de cibles, des aides à la visée, des contremesures défensives ou des moyens d'aveugler/assommer temporairement des ennemis.

Enfin il y a des applications dans la recherche et l'industrie. Dans la recherche on trouve des lasers dans les spectromètres, en astronomie, pour le refroidissement laser *etc.* On a également le LIDAR (light detection and ranging) qui est utilisé pour détecter la distance d'un objet, sa vitesse, pour analyser la pollution atmosphérique *etc.* Pour ce qui concerne l'industrie on utilise les lasers pour la découpe, le marquage, les hologrammes, les systèmes de guidage. On retrouve aussi le laser dans les objets du quotidien : lecture de codes-barres, pointeurs lasers, graveurs cd, outils de calcul des distances *etc.*

Parmi les différents produits de la société Cristal Laser il y a principalement les cristaux suivants : Le KTP (KTiOPO_4) et le KTP.fr pour « fully resistant » pour contrer l'effet de « grey-track » qui diminue la puissance d'utilisation du KTP, ces cristaux servent pour le doublage de fréquence et pour les OPO (oscillateur paramétrique optique). Il y a également le RTP (RbTiOPO_4) utilisé dans l'électro-optique, le KTA (KTiOAsO_4) pour les OPOs, le LBO (LiB_3O_5) utilisé dans les lasers à forte puissance et plus récemment développé, le BBO (BaB_2O_4) pour des applications dans l'ultraviolet.

La synthèse de cristaux est un procédé complexe pouvant être réalisé de différentes façons. On connaît principalement deux grandes méthodes regroupant plusieurs techniques, les deux utilisant une solution concentrée saturée dont la température se trouve au dessus du point de fusion et qui cristallise autour d'un germe. L'une d'elles, dite méthode en flux, consiste à baisser la température du système et donc de se rapprocher lentement de manière contrôlée de la température de solidification/cristallisation et de diminuer la solubilité des espèces en solution. On cristallise ainsi par épitaxie, c'est-à-dire que la croissance cristalline se fait dans la même orientation que le cristal introduit faisant office de germe. La seconde consiste à évaporer le solvant et donc concentrer les espèces dissoutes pour qu'elles finissent par cristalliser sur le germe.

L'entreprise Cristal Laser utilise plutôt cette première méthode parmi les différentes techniques possibles, on peut noter la méthode Czochralski ou les méthodes de croissance par fusion (congruente ou non congruente) qui existent également. Ces procédés impliquent l'utilisation de fours de dimension limitée pour pouvoir parfaitement contrôler toutes les conditions durant la cristallisation. Une plus grande dimension impliquerait également de nouveaux problèmes de défauts dans les cristaux. Cependant certaines applications comme les lasers à forte puissance ont besoin de cristaux de tailles importantes. Pour le moment Cristal Laser arrive à produire des cristaux de KTP de l'ordre d'1 à 1,5 kilogrammes. Dans ce cristal il reste des défauts et il faut découper ce cristal dans une orientation précise pour avoir les propriétés recherchées. A la fin de tout le procédé de découpe et de polissage on obtient au mieux des pièces de l'ordre de plusieurs centimètres. Trouver un moyen de passer au-delà de ces dimensions restreintes par le procédé de fabrication apporterait un avantage important pour toutes les applications nécessitant des puissances plus élevées ou des pièces de taille importantes selon des orientations particulières.

C'est pourquoi Cristal Laser, qui investit chaque année 30% de ses bénéfices dans la R&D, a décidé de financer cette thèse qui propose d'opter pour une stratégie d'assemblage/collage des cristaux par procédé sol-gel. Les résultats et les réflexions de ces 3 années de recherche seront présentés dans la suite de ce manuscrit en différents chapitres. Dans le premier chapitre nous présenterons l'état de l'art dans les différents domaines impliqués dans cette recherche. Dans le deuxième chapitre nous verrons les différentes pistes que nous avons testées et l'optimisation d'une colle sol-gel pour l'assemblage de cristaux. Dans le troisième chapitre nous présenterons les résultats des collages et traitements effectués ainsi que les caractérisations de ces assemblages. Enfin, dans le quatrième et dernier chapitre nous étudierons la stabilité de cette colle et des assemblages.

Chapitre 1 : Etude Bibliographique

Chapitre 1 : Etude Bibliographique

A. Phénomènes Optiques

Dans le cadre de cette thèse il a été important pour nous de définir le cadre des applications possibles de la colle que nous avons développé. Cela afin de pouvoir définir le cahier des charges le plus complet possible qui correspondra aux attentes à terme des clients de la société Cristal Laser. Pour cela il est primordial de comprendre le fonctionnement d'un laser et de l'optique non linéaire avec les différentes utilisations des cristaux concernés par les méthodes d'assemblage collage.

i. Principe d'un Laser

Le mot "Laser" est l'acronyme de Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation. Les principes fondamentaux sur lesquels s'appuie le laser ont été décrits par Albert Einstein^[1] en 1917 dans son ouvrage « Quantum theory of radiation » qui lui valut plus tard le Prix Nobel de Physique en 1921. Einstein s'appuie notamment sur les nombreux travaux de Planck, Bohr et Boltzmann sur la lumière pour tenter d'expliquer l'émission du corps noir. Il y explique donc les différents phénomènes qui peuvent avoir lieu, celui d'absorption stimulée qui consiste en l'absorption d'un photon pour envoyer un électron dans un niveau d'énergie excité. Il présente aussi l'émission spontanée qui est le retour au niveau d'énergie le plus stable par désexcitation non radiative. Ce qui nous intéresse surtout c'est le fait qu'il introduit le principe d'émission stimulée (**figure 1.1**) qui est utilisée dans l'effet laser. Ce principe est simple, un photon incident sert d'onde électromagnétique permettant la désexcitation de l'atome et donc l'émission d'un second photon qui sera dans la même direction, fréquence et phase que le premier photon.

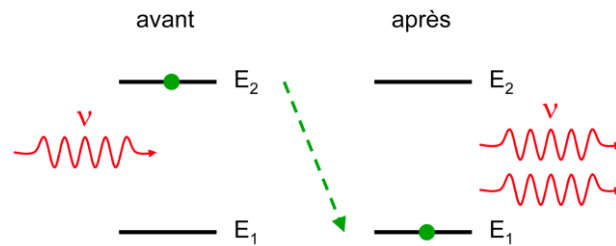


Figure 1.1 : Schéma de l'émission stimulée

La cavité d'un laser est donc basée sur le fait d'amplifier ce phénomène. Pour ce faire il faut que le plus d'atomes possible soient dans un état excité car ils peuvent donner une émission spontanée ou stimulée car un atome non excité ne peut qu'absorber les photons de la cavité laser. Pour cela on utilise un système dit « de pompage » qui va maintenir ou faire revenir la majorité des atomes à l'état excité. On appelle cela une inversion de population, puisqu'en règle générale la population d'atomes est à l'état fondamental. Cette source de pompage est une source d'énergie qui peut être de différentes natures. On parle de pompage optique lorsque cette source est une irradiation lumineuse polarisée. Ce pompage optique est proposé en 1950 par Alfred Kastler^[2] (Prix Nobel de Physique en 1966) qui le développe avec Winter et Brossel^[3] pour le mettre au point en 1952.

Suite à ces travaux, en 1953, le premier maser (Microwave Amplification by Stimulated Emission of Radiation) est réalisé par Charles Townes, James Gordon et Herbert Zeiger^[4]. Ancêtre du laser, le maser permettra de nombreuses avancées dans le domaine jusqu'en Novembre 1957 où Gordon Gould invente le principe du laser en s'inspirant de l'interféromètre de Fabry-Pérot. Enfin en 1960, Théodore Maiman^[5] réalise la première émission laser à l'aide d'un cristal de rubis (**figure 1.3**) qui conduira au laser tel qu'on le connaît aujourd'hui.

Une cavité laser repose sur un matériau lasant, généralement un grenat d'yttrium et d'aluminium de formule $Y_3Al_5O_{12}$ dopé néodyme (noté Nd : YAG). C'est ce matériau qui émettra le rayonnement laser. Le néodyme est l'élément qui donne une émission laser de longueur d'onde 1064 nm. En effet lorsque l'on regarde le schéma des niveaux d'énergie du néodyme (**figure 1.2**) on a un système à 4 niveaux. On peut tout d'abord observer le pompage optique généralement réalisé à l'aide d'une lampe flash produisant des photons de longueur d'onde autour de 800 nm. Ces photons à plus forte énergie permettent aux atomes de passer du niveau fondamental (E_1) aux niveaux de plus haute énergie et de se trouver dans des états excités (groupe d'énergie E_4). Une fois excité, pour revenir à la stabilité un atome peut soit donner lieu à des désexcitations non radiatives (dégagements d'énergie thermique) soit à des désexcitations radiatives (émission de photon). La probabilité de ces événements dépend de

l'écart énergétique entre les niveaux. Lorsque cet écart est faible (par exemple entre E_3 et E_4 et entre les niveaux E_4) les transitions non radiatives l'emportent. En revanche quand les niveaux ont un grand écart en énergie (ici entre E_3 et E_2) alors la désexcitation radiative est prépondérante et on a émission de photons. Ces photons émis correspondent en énergie à l'écart des niveaux, c'est de cette façon qu'on obtient un faisceau laser de photons à 1064 nm. Pour finir on a aussi une désexcitation non radiative pour revenir à E_1 depuis E_2 . Ces informations nous amènent ici à un point important, celui de l'énergie thermique. Le YAG sert aussi de radiateur permettant à cette énergie thermique de diffuser au sein de matériaux pour être évacuée. On voit ici que l'échauffement local sera à prendre en compte pour la stabilité de la colle que l'on devra utiliser.

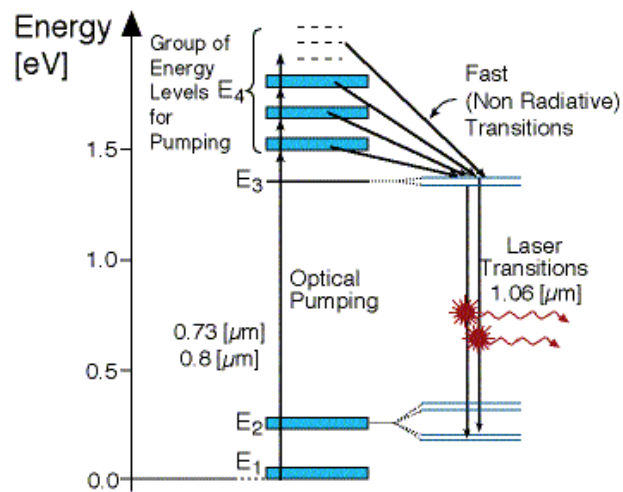


Figure 1.2 : Diagramme des niveaux d'énergie du Néodyme

Le système de pompage qui entrainera cette inversion de population est souvent une lampe flash comme on l'a cité précédemment. On peut également utiliser des diodes laser, c'est-à-dire qu'on utilise un laser pour alimenter un autre laser plus puissant. Enfin le matériau lasant doit être entouré de miroirs, un premier miroir 100% réfléchissant pour maintenir la lumière dans la cavité et un second miroir semi-réfléchissant. Ce dernier miroir réfléchit par exemple 95% et laisse passer 5% de la lumière. C'est ce 5% qui sort de la cavité qui donne le faisceau laser.

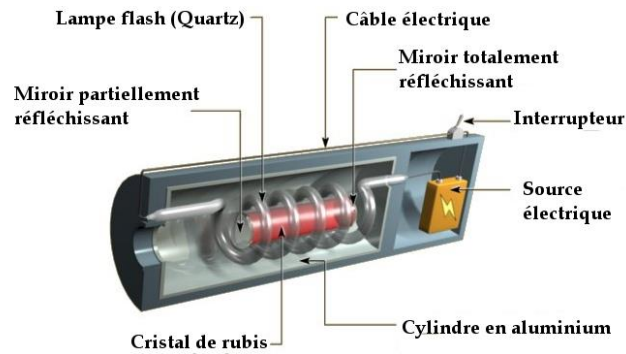


Figure 1.3 : Coupe d'un Laser Rubis

Comme ce schéma le montre, la cavité est fermée. Cela signifie que si l'on veut par exemple assembler deux cristaux YAG pour augmenter la puissance d'un laser, alors il faudra que la colle utilisée soit la plus transparente possible pour éviter les pertes par absorption. Ces pertes peuvent être catastrophiques et diminuer de façon importante la puissance en plus de risquer de créer des échauffements locaux importants, dus à cette absorption, qui peuvent conduire à la casse de la cavité laser.

Les nombreuses applications actuelles des lasers ont déjà été décrites dans la présentation des différents clients de Cristal Laser de l'introduction. Cependant ces applications présentent des limitations. Par exemple depuis la signature des accords de Genève d'autres conventions s'y sont ajoutées et notamment la convention sur certaines armes classiques (CCAC/CCW). Dans cette convention, le protocole IV relatif aux armes laser aveuglantes signé en 1995 et prenant effet en 1998 précise qu'elles ne doivent pas causer de cécité irréversible. Ceci implique l'emploi de puissances limitées ou de longueurs d'ondes sans risques pour l'homme (Citation : Convention sur Certaines Armes Classiques^[6]).

Cependant toutes les longueurs d'ondes ne sont pas disponibles car elles dépendent des matériaux utilisés. Le laser Nd : YAG donne par exemple un laser à 1064 nm donc dans l'infrarouge. Certaines entreprises de laseristes comme Oxxius proposent justement des sources lasers à d'autres longueurs d'onde en essayant de proposer la gamme la plus large possible pour couvrir le spectre de l'UV à l'Infrarouge. Pour ce faire il y a deux solutions, la première consistant à développer une source puissante à ces longueurs d'ondes ce qui n'est pas toujours aisé puisqu'il faut trouver un atome dont les niveaux d'énergie correspondent à cette longueur d'onde. La seconde consistant à utiliser l'optique non linéaire que nous présenterons plus loin.

Enfin la limitation la plus importante dans ce domaine est celle qui correspond au sujet de cette thèse puisqu'il s'agit de résoudre un problème de dimensions. Dans un premier temps de la taille même des cristaux. Puisque comme cela a été décrit plus tôt la méthode de

synthèse limite elle-même la taille des cristaux. Or, des cristaux d'une taille plus importante impliquent nécessairement (de par le mécanisme du laser explicité précédemment) une meilleure puissance voir un meilleur rendement.

Deux types de collage peuvent être intéressants (**figure 1.4**), le collage en mosaïque pour augmenter la face optique d'entrée dans le cas où la croissance cristalline ne permet pas d'obtenir de grandes ouvertures. Obtenir de plus grandes ouvertures de cristaux permet de réaliser certains montages ou d'augmenter la puissance après refocalisations du faisceau. Il peut y avoir aussi le collage longitudinal qui permet notamment la compensation du « walk-off » rencontré dans les applications SHG (génération de seconde harmonique) et OPO (oscillateur paramétrique optique). Le walk-off est une légère divergence, de direction entre la distribution de l'intensité et le vecteur onde, due à la biréfringence du système optique non linéaire et qui implique une perte d'efficacité.

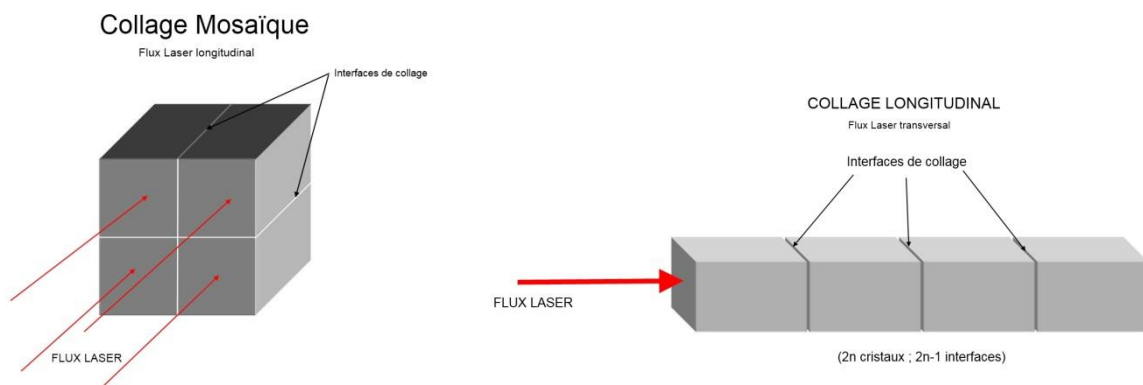


Figure 1.4 : Deux différents types de collage

Enfin la dernière limitation est la taille importante des lasers, par exemple la taille d'un boîtier de laser de laboratoire varie mais peut atteindre un à deux mètres de long. En effet il faut pouvoir « re-régler » à chaque fois la position et l'orientation des composants du laser. La société Oxxius propose une alternative en contactant toutes les pièces (**figure 1.5**) pour miniaturiser le boîtier et gagner en stabilité puisque toutes les pièces sont déjà fixées dans la bonne orientation et position.



Figure 1.5 : *A gauche une table optique avec un boîtier laser et à droite un assemblage d'une cavité laser*

ii. Optique non Linéaire

Le phénomène d'optique non linéaire est basé sur l'interaction entre champs électromagnétique et matière. Cette interaction a pour effet de permettre de modifier la fréquence de l'onde passant par un cristal (donc sa longueur d'onde). Cela dépend de la susceptibilité électrique du matériau, au premier ordre on a l'équation d'optique linéaire suivante :

$$\vec{P}^{(1)}(\omega) = \epsilon_0 \chi^{(1)}(\omega) \vec{E}(\omega)$$

Où P représente la polarisation ici au premier ordre, ϵ_0 la permittivité du vide, χ le tenseur de susceptibilité électrique, ω la fréquence des ondes engendrées, E l'amplitude de ces ondes. On peut voir ici que l'onde d'origine de fréquence ω donne une onde de même fréquence.

Au deuxième ordre on obtient la relation suivante :

$$\vec{P}^{(2)}(\omega_1 + \omega_2) = \epsilon_0 \chi^{(2)}(\omega_1, \omega_2) \vec{E}(\omega_1) \vec{E}(\omega_2)$$

Dans ce second cas, la polarisation d'une onde de fréquence $\omega = \omega_1 + \omega_2$ produit deux ondes de fréquences différentes ω_1 et ω_2 . C'est cette fonction qui est utilisée dans les OPO (oscillateur paramétrique optique) décrits plus loin. Mais l'optique non linéaire est réversible ainsi on peut également produire une onde dont la fréquence est la somme de celles de départ. On parle d'« up conversion » ici puisque la nouvelle onde est plus forte en énergie. Cette relation dans le cas particulier où $\omega_1 = \omega_2$ nous donne un doublage de fréquence. On voit par

exemple sur la **figure 1.6** que deux photons incidents absorbés (en rouge sur la figure) de longueur d'onde 1064 nm par exemple donnent lieu à une émission verte (en violet sur la figure) deux fois plus énergétique donc de longueur d'onde deux fois plus faible : 532 nm. On parle de génération de seconde harmonique (**figure 1.7**).

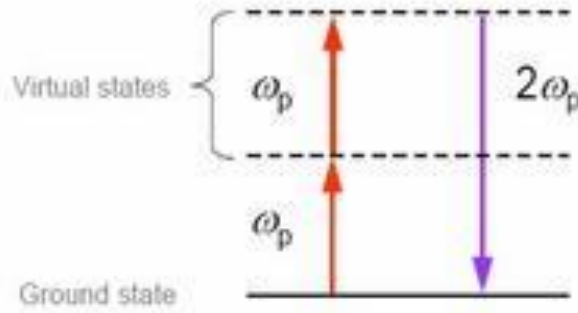


Figure 1.6 : Diagramme d'énergie représentant le doublage de fréquence

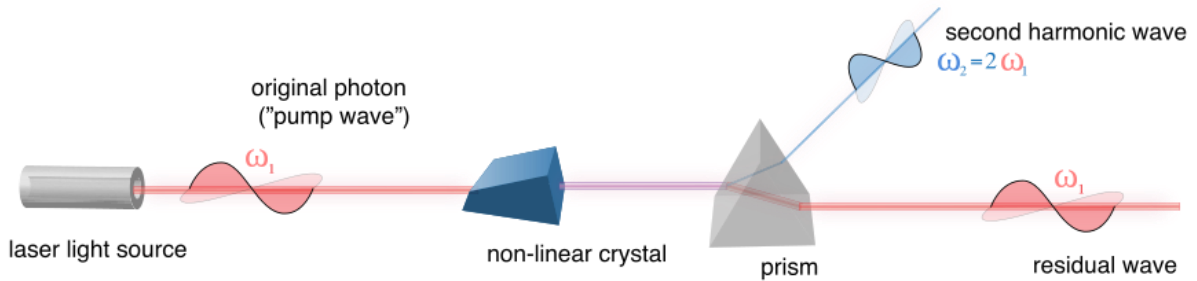


Figure 1.7 : Montage classique de génération de seconde harmonique avec un prisme permettant de séparer ensuite les deux signaux.

Enfin au troisième ordre on a cette relation :

$$\vec{P}^{(3)}(\omega_1 + \omega_2 + \omega_3) = \varepsilon_0 \chi^{(3)}(\omega_1, \omega_2, \omega_3) \vec{E}(\omega_1) \vec{E}(\omega_2) \vec{E}(\omega_3)$$

Là encore pour $\omega_1 = \omega_2 = \omega_3$ nous avons le cas de figure d'un matériau tripleur de fréquence. Ces propriétés ont d'abord été prédites théoriquement dès la fin des années 1920 par Paul Dirac^[7,8] et Maria Goeppert-Mayer, puis vérifiées dans les années 1950 dans le

domaine centimétrique. Mais c'est après l'invention du laser en 1960 que l'essentiel des expériences autour de l'optique non linéaire furent développées.

L'optique non linéaire permet donc d'obtenir les longueurs d'onde que l'on recherche pour avoir des lasers émettant des photons de la couleur et de l'énergie souhaitée (**figure 1.8**).



Figure 1.8 : *Trois lasers à différentes longueurs d'ondes*

Ces expériences qui nous intéressent dans le cadre de cette thèse sont les doublages ou triplages de fréquences. Ces expériences permettent de passer d'un faisceau de longueur d'onde de 1064 nm à 532 nm (doublage), 355 nm (triplage) et 266 nm (doublage de 532nm). C'est pour cette raison que le cahier des charges de la colle que nous souhaitons développer (détaillé plus loin) est si étendu sur la gamme de transparence en longueurs d'onde. Il faut que la colle assemblant les cristaux puisse être totalement transparente à toutes ces longueurs d'onde dont l'UV.

Les principaux matériaux possédant ces propriétés et étudiés dans le cadre de cette thèse sont au nombre de trois. Le KTP (**figure 1.9**), cristal de formule KTiOPO_4 qui cristallise dans un système orthorhombique de groupe d'espace $\text{Pna}2_1$. Ce cristal est un doubleur de fréquence souvent utilisé dans les pointeurs lasers verts avec une source laser YAG : Nd 1064 nm pour donner du 532 nm avec un rendement maximal de 60% selon les lasers.



Figure 1.9 : *Cristal de KTP de Cristal Laser*

Nous avons également étudié le LBO (**figure 1.10**), cristal de formule LiB_3O_5 qui cristallise dans le même système et groupe d'espace que KTP (orthorhombique, $\text{Pna}2_1$). LBO permet le triplage ou doublage (355 et 532 nm) de fréquence selon les sources laser et l'orientation de coupe du cristal.



Figure 1.10 : *Cristal de LBO de Cristal Laser*

Enfin le dernier cristal étudié est le BBO (**figure 1.11**), de formule BaB_2O_4 qui cristallise dans un système rhomboédrique du groupe d'espace $\text{R}\bar{3}\text{c}$, également un matériau doubleur de fréquence avec une transparence intéressante dans l'UV profond. Tous ces matériaux n'ont pas les mêmes fonctions et réponses par rapport à différentes sources laser mais aussi d'un point de vue physique (températures de fusion, coefficients de dilatations, hygroscopies différentes etc.).



Figure 1.11 : Cristal de BBO de Cristal Laser

En parallèle du doublage de fréquence (et up conversion), l'optique non linéaire est également à la base de l'OPO permettant d'avoir une lumière cohérente et monochromatique. Cette fois c'est l'inverse (down conversion **figure 1.12**) puisque l'optique non-linéaire est réversible. On utilise donc dans le cas des OPO une seule onde (pompe ω_p souvent dans l'UV) qui donnera par la suite deux ondes de fréquences inférieures. En effet dans le cas général $\omega_1 \neq \omega_2$ la première onde est nommée arbitrairement signal ω_s (généralement celle de plus courte longueur d'onde mais cela varie) généralement dans le visible. La seconde onde est nommée la complémentaire ω_c ou « idler » dans l'infrarouge pouvant monter jusqu'à 10 μm mais le plus souvent 4 μm après quoi il commence à y avoir une absorption qui fait décroître l'efficacité. En effet si elle est trop forte, la perte est supérieure au gain dans l'oscillateur.

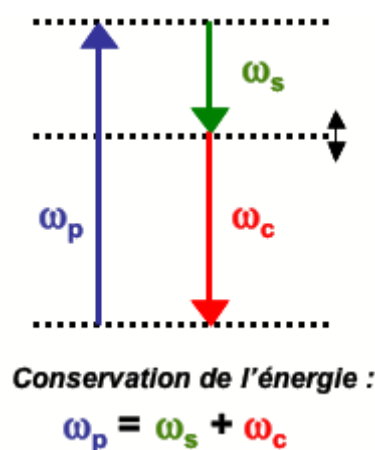


Figure 1.12 : Diagramme d'énergie de la down conversion dans les OPO

L'un des gros avantages de l'OPO est qu'il permet d'ajuster en continu les longueurs d'onde souhaitées grâce à son montage (**figure 1.13**) en tournant le cristal non-linéaire autour d'un axe.

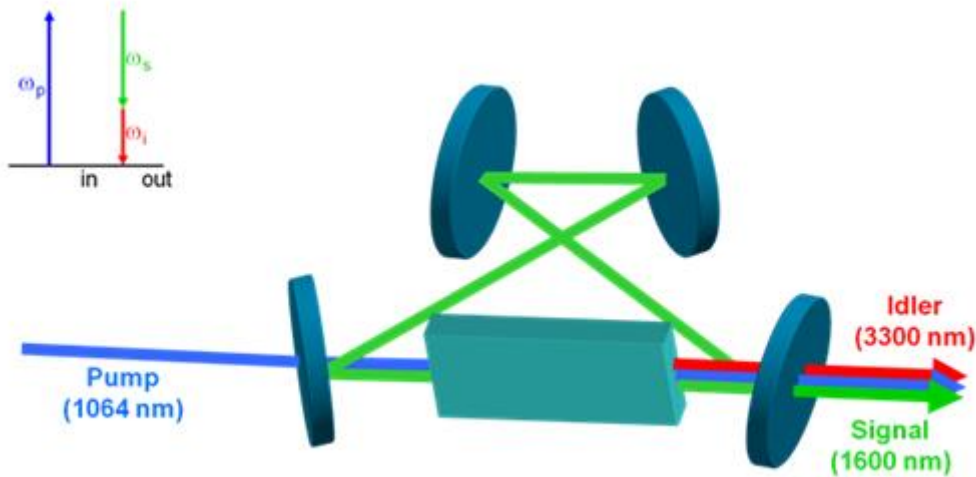


Figure 1.13 : Schéma du montage d'un OPO composé de 4 miroirs et d'un cristal non linéaire.

Du coup en faisant pivoter ce cristal non linéaire on peut avoir toutes les longueurs d'onde voulues dans une très large gamme. Ce point aussi va dans le sens de la nécessité d'avoir la transparence la plus importante allant idéalement de l'UV à l'infrarouge lointain puisqu'encore une fois le cristal se trouve dans la cavité résonnante.

Il faudra une colle la plus transparente possible à une très large gamme de longueurs d'onde pour l'ensemble des applications recherchées. Que ce soit dans les lasers ou les OPO la colle peut se trouver dans la cavité résonnante. S'il y a absorption cela peut représenter un risque de décroissance importante de l'efficacité de la cavité en plus d'échauffements locaux importants non souhaités.

B. Sol-Gel et Silicates

i. Sol-Gel

Le procédé sol-gel est la spécialité historique du LCMCP (Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris), il s'agit d'une technique qui permet de réaliser des réseaux de silice (ou autres oxydes métalliques) par polycondensation à partir de précurseurs moléculaires ou de sels en solution.

C'est le chimiste français Ebelmen^[9] (ancien élève de l'école polytechnique et de l'école des mines) qui observa en premier en 1845 la formation d'un gel transparent suite à l'hydrolyse d'esters dans l'acide silicique ($\text{Si}(\text{OH})_4$ également connu comme étant le tétrahydroxysilane). Le procédé fut ensuite développé principalement par Geffcken et Berger^[10] de la société Schott à la fin des années 1930 notamment avec le dip-coating (méthode de dépôt explicité plus loin). Après l'élaboration et l'étude d'oxydes simples comme SiO_2 ou TiO_2 notamment par H. Schroeder^[11,12] jusque dans les années 60, suit le développement des oxydes à multi-composants notamment grâce à Dislich^[13,14] comme les aluminosilicates ou borosilicates par exemple. Cette méthode sol-gel permet une mise en forme facilitée^[15,27] et variée (monolithe, films, fibres etc.). Le sol-gel est donc particulièrement intéressant pour produire des matériaux sous forme de fibres, dépôts, particules et sous forme bulk à basse température. De par le changement d'état liquide à solide et qui explique déjà en lui-même l'utilisation intéressante en tant que solution d'assemblage/colle pour nos systèmes.

Parmi les nombreuses applications possibles du sol-gel on peut classer les matériaux du sol-gel dans différentes catégories. Il existe des matériaux optiques par exemple des fibres optiques, les matériaux pour l'énergie solaire, les guides d'ondes. Evidemment ce domaine est celui qui est le plus concerné dans l'élaboration de colles pour cristaux lasers de cette thèse. Il existe aussi le domaine de l'électronique avec des applications dans les électrolytes solides ou les transducteurs acoustiques piézoélectriques. Le domaine thermique est également cité avec des applications dans les aérogels ou dans les céramiques à faible expansion et indice de réfraction. On trouve aussi des applications dans le domaine chimique à proprement dit dans la synthèse de catalyseurs, de membranes et de couches de protection à la corrosion. Enfin le dernier domaine, mais non le moindre, est celui du biomédical avec la réalisation d'implants ou d'encapsulation et de vectorisation de médicaments ou d'enzymes.

Comme cela a été dit plus tôt, le sol-gel présente la particularité de permettre de réaliser des oxydes mais à basse température. Prenons l'exemple du verre de formule SiO_2 . Pour

réaliser du verre de façon classique il faut de la silice, de la soude, de la chaux et des additifs, on monte ensuite ce mélange autour de 1500°C (une des plus hautes températures de l'industrie). Cette température, en plus de coûter énormément d'énergie, empêche également d'utiliser des molécules organiques qui seraient brûlées. Par exemple de nombreux colorants et pigments sont organiques et ne peuvent être utilisés. Dans la synthèse classique, on leur préfère des oxydes métalliques donnant une teinte au verre. Le sol-gel permet non seulement de réaliser des verres colorés avec des colorants organiques mais aussi de réaliser toute une gamme de matériaux hybrides organiques-inorganiques, les molécules organiques étant piégées dans la matrice inorganique ici de la silice. En dépit d'un coût plus élevé des précurseurs, leur introduction au sein de matrices inorganiques a permis de produire des matériaux intégrant de nombreuses fonctionnalités qui sont en plein cœur de la chimie des matériaux modernes^[15-30].

Comme expliqué par un fondateur du sol-gel, J. Livage^[24], le but du sol-gel est de partir de précurseurs moléculaires en solution pour former un réseau d'oxydes. Ces précurseurs sont généralement des sels métalliques ou des alcoxydes métalliques qui présentent une grande réactivité vis-à-vis des agents nucléophiles comme l'eau.

La polycondensation de ces espèces est une polymérisation inorganique en deux étapes qui peuvent être contrôlées par le choix du solvant, du pH, du catalyseur, de la force ionique *etc.* La première étape est une hydrolyse ou hydroxylation classique catalysée en milieu acide ou basique de mécanisme S_N^2 . La seconde étape est une étape de condensation.

Pour la première étape d'hydroxylation on peut utiliser le diagramme de charge-pH (**figure 1.14**) avec en abscisse le pH et en ordonné le degré d'oxydation z du métal (M) relié à la charge. On peut voir 3 principaux domaines. Le domaine aquo dans lequel on retrouve notre métal sous la forme complexée : $[M(OH_2)_N]^{z+}$ avec N nombre de coordination. Le domaine oxo dans lequel on retrouve notre métal sous la forme complexée : $[MO_N]^{(2N-z)-}$. Enfin le domaine hydroxo où l'on trouve à la fois des complexes oxo hydroxo $[MO_x(OH)_{N-x}]^{(N+x-z)-}$, des complexes hydroxo aquo $[M(OH_2)_{N-h}(OH)_h]^{(z-h)+}$ ou des hydroxo $[M(OH)_N]^{(z-N)+}$.

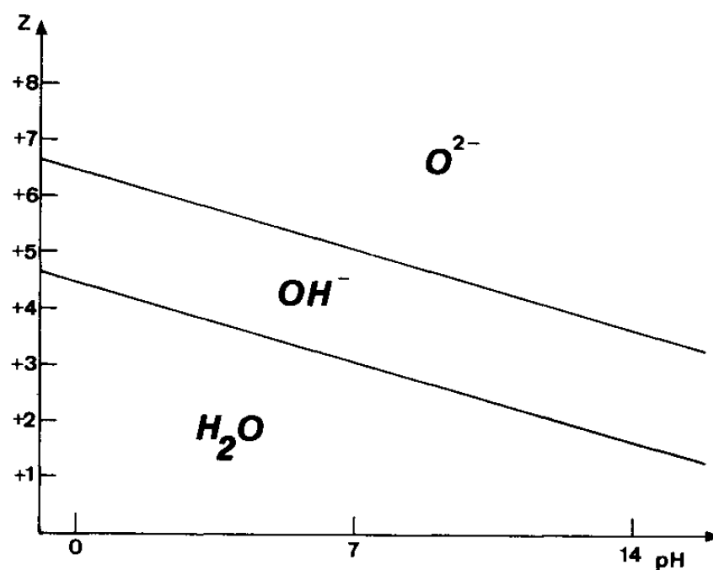


Figure 1.14 : Diagramme charge-pH^[24]

On obtient donc différents résultats à l'étape d'hydrolyse en solution en fonction du pH et du cation métallique (**tableau 1.1**). Ce sont ces espèces qui seront impliquées dans l'étape de condensation et la chimie des ligands est donc importante.

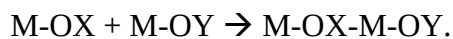
M	Z	N	χ_M°	Couple
Ru	+8	4	1,78	$[\text{RuO}_4]^\circ$
Mn	+7	4	1,63	$[\text{MnO}_4]^- / [\text{MnO}_3(\text{OH})]^\circ$
Cr	+6	4	1,59	$[\text{CrO}_2(\text{OH})_2]^\circ / [\text{CrO}(\text{OH})_3]^+$
V	+5	6	1,56	$[\text{VO}_2(\text{OH}_2)_4]^+ / [\text{VO}(\text{OH})(\text{OH}_2)_4]^{2+}$
Ti	+4	6	1,32	$[\text{TiO}(\text{OH}_2)_5]^{2+} / [\text{Ti}(\text{OH})(\text{OH}_2)_5]^{3+}$
Zr	+4	8	1,29	$[\text{Zr}(\text{OH})(\text{OH}_2)_7]^{3+} / [\text{Zr}(\text{OH}_2)_8]^{4+}$
Fe	+3	6	1,72	$[\text{Fe}(\text{OH})(\text{OH}_2)_5]^{2+} / [\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$
Mn	+2	6	1,63	$[\text{Mn}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$
Ag	+1	2	1,68	$[\text{Ag}(\text{OH}_2)_2]^+$

Tableau 1.1 : Précurseurs dans leur forme la plus acide^[24], avec M le métal, Z le degré d'oxydation du métal, N la coordination et χ l'électronégativité.

Dans la majorité des cas les précurseurs sont stables donc présentent le bon nombre de coordination par rapport au métal (saturation). Dans ce cas on a la réaction de substitution nucléophile suivante (avec OX bon nucléophile et OY bon groupe partant) :



Il se peut que le nombre de coordination préférentiel du métal ne soit pas atteint dans quel cas on aura plutôt la réaction d'addition suivante :



La réaction est aussi influencée par les ligands autour du métal. S'il s'agit d'un ligand oxo (O^{2-}), la charge partielle sur le centre métallique est alors faible et ces ligands sont de bons nucléophiles mais sont de mauvais groupes partant, on aura donc uniquement réaction par addition si le nombre de coordination le permet. S'il s'agit d'un ligand aquo (H_2O), la charge partielle sur le centre métallique est alors forte et ces ligands ne sont pas nucléophiles et ne servent que de groupe partant. On ne peut pas avoir réaction de condensation sans une attaque nucléophile. S'il s'agit d'un ligand hydroxy il sert à la fois de bon nucléophile et de groupe partant ce qui permet une bonne condensation.

Classiquement, dans le cas de la synthèse d'un verre de silice de grande pureté, le précurseur utilisé est un alcoxyde de silicium comme le TEOS ($Si-(OEt)_4$) (tétraéthyleorthosilicate). Ces synthèses s'effectuent généralement en milieu aqueux ou hydro alcoolique et à température ambiante ou en conditions hydrothermales.

Prenons l'exemple de $Si(OR)_4$ en milieu acide (**figure 1.15**). On a d'abord protonation rapide d'un groupement $Si-O-R$ pour donner $Si-OH^+-R$ puis on a attaque d'une molécule d'eau nucléophile sur le silicium électrophile. On obtient une espèce penta-coordinée instable qui est l'intermédiaire réactionnel avec un silicium chargé positivement. Notre groupement protoné devient bon groupe partant et, via une inversion de Walden, est remplacé par la molécule d'eau qui redonnera ensuite un proton pour régénérer le catalyseur et donnera un groupement $Si-O-H$. L'hydrolyse des groupements éthoxy suivants est de plus en plus difficile puisqu'on remplace un groupement inductif donneur $-OR$ par un autre moins donneur $-OH$ ce qui diminue la stabilisation de la charge du silicium de l'intermédiaire réactionnel. L'hydrolyse étant donc souvent non totale on obtient favorablement des réseaux en deux dimensions, peu réticulés avec présence d'oligomères. La réticulation se fait plus lentement pour obtenir à la fin un gel.



Figure 1.15 : Schéma acide : réaction puis oligomères

En conditions basiques on a directement l'attaque d'un groupement OH^- nucléophile sur le silicium électrophile pour former encore une fois un intermédiaire réactionnel mais cette fois chargé négativement. Une fois le premier groupement $-\text{OR}$ hydrolysé (**figure 1.16**) et remplacé par $-\text{OH}$, la vitesse de réaction augmente grâce à un effet coopératif. En effet chaque groupement $-\text{OH}$ rend le silicium central de plus en plus électrophile puisqu'ils sont moins donneurs que les groupements $-\text{OR}$. On a donc souvent hydrolyse totale de tous les groupements. On obtient donc souvent une forte ramification qui entraîne la formation de réseaux en trois dimensions fortement réticulé qui donne lieu à la formation favorable de particules qui peuvent s'agréger et former ensuite un gel. A très fort pH on obtient des solutions colloïdales. Le mécanisme de ces réactions est décrit ci-dessous :

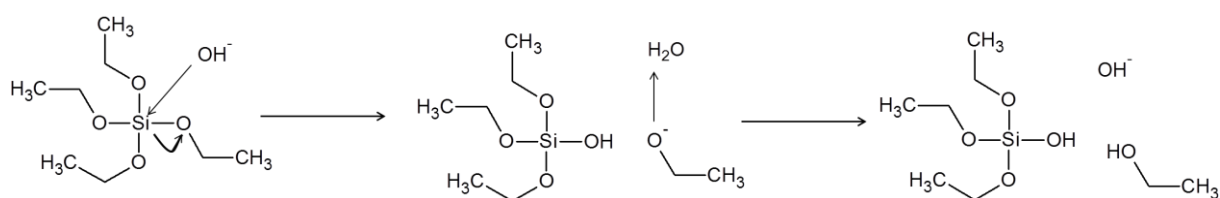


Figure 1.16 : Réaction d'hydrolyse en milieu basique

L'hydrolyse est donc catalysée en milieu acide et basique comme le montre l'influence du pH sur la vitesse d'hydrolyse (**figure 1.17**).

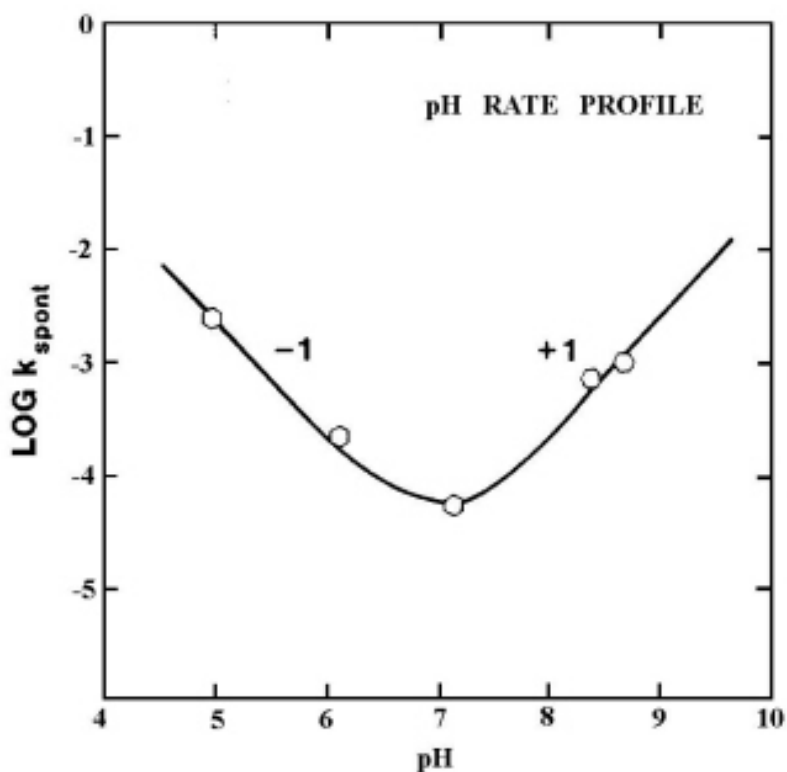


Figure 1.17 : Influence du pH sur l'hydrolyse

Ensuite on a l'étape de condensation (**figure 1.18**) entre tétraèdres d'acide silicique par exemple ici pour des groupements totalement hydrolysés en milieu basique pour donner à terme des particules :

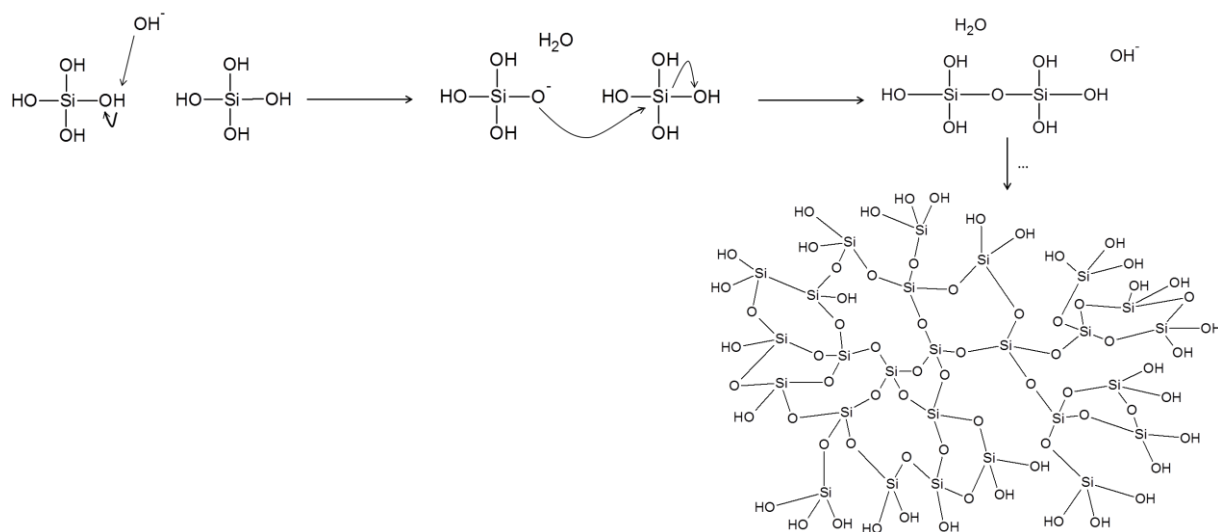


Figure 1.18 : Réaction de condensation en milieu basique

Particules qui à leur tour vont s'agréger pour former un gel (**figure 1.19**).

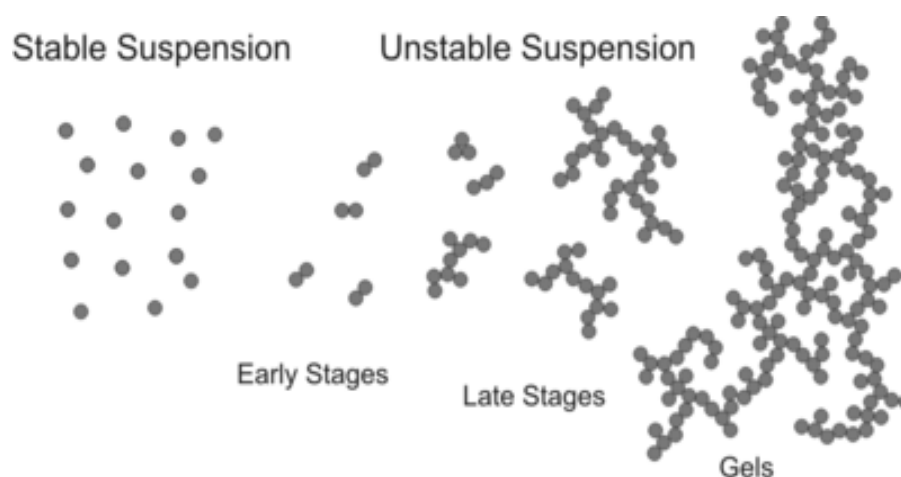


Figure 1.19 : Formation du gel à partir des particules

La condensation dépend donc des groupements de surface des siliciums. Pour avoir une condensation rapide il faut de nombreux groupements —OH voir des groupements —O^- . On peut voir **figure 1.20** la vitesse relative de prise du gel en fonction du pH. La réaction de gélification est très rapide pour des pH autour de 7 à 8. En pH acide les groupements ne sont pas assez nucléophiles pour favoriser la gélification. En pH basique, non seulement les groupements ne sont pas assez bon groupes partants mais en plus la solubilité du silicium augmente comment on peut le voir. Ce phénomène entre en concurrence avec la gélification et la ralentit.

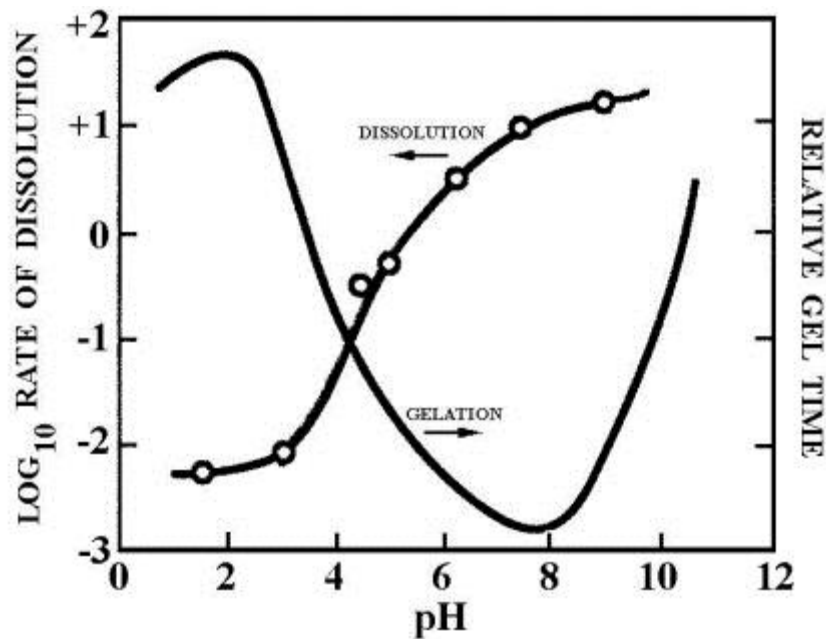


Figure 1.20 : Influence du pH sur la vitesse de gélification

Ce type de synthèse, connue sous le nom de «chimie douce», est peu coûteux et est compatible avec une très large palette de procédés industriels de mise en forme. Il est particulièrement utilisé dans l'industrie pour la fonctionnalisation de surfaces et l'élaboration de matériaux aux propriétés nouvelles.

Pour l'assemblage de cristaux laser, il faudra remplir certains critères fondamentaux :

- la couche de sol gel doit fournir une grande force d'adhésion entre les différents matériaux à assembler,
- la couche d'interface doit être transparente aux longueurs d'onde utilisées (gamme allant idéalement de 200 à 1100 nm),
- son épaisseur doit être inférieure à 1000 nm pour se prémunir des phénomènes de diffraction (si possible inférieure à 200 nm pour éviter les interférences avec le faisceau),
- la couche doit si possible assurer la conduction thermique entre les matériaux,
- la couche doit supporter les différences de dilatation thermique des matériaux,
- La couche doit être stable dans le temps et en température.

Par ailleurs dans l'industrie il existe un véritable problème concernant le temps de réaction. En effet ce temps ne doit pas être trop lent pour permettre une rapidité de réponses vis-à-vis des clients. Un bon ordre de grandeur est au plus une semaine maximum. D'un autre

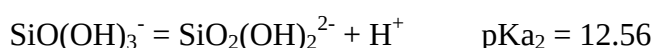
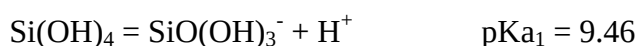
côté si la prise de la colle est trop rapide elle ne permet pas de mettre en place convenablement les deux substrats en contact et dans la bonne orientation ce qui dans le cas des lasers peut représenter un vrai problème. Dans cette idée la réaction ne doit pas être trop rapide et de l'ordre de la minute/dizaine de minutes.

Suivant ces critères, et suite à des travaux préliminaires réalisés au LCMCP et protégés par un brevet, il a été choisi de procéder aux assemblages en utilisant différentes solutions sol-gels. Nous avons étudiés plusieurs colles afin de générer des interfaces de collage de composition à base de silice, bien maîtrisée au LCMCP, jusqu'à des compositions proches des différents cristaux à coller. Viser des compositions de colles proches de celles des cristaux envisagés constitue en soi un travail innovant qui nécessite le développement d'une chimie sol-gel peu décrite dans la littérature.

ii. Les silicates

Les silicates sont des espèces chimiques dérivées de la silice (SiO_2). Ce sont des espèces chimiques servant d'unité de base dans la polymérisation inorganique de la chimie sol-gel, les ciments et de nombreux matériaux hybrides^[15-31]. Les silicates ont été le sujet de nombreuses recherches pour comprendre leur fonctionnement notamment depuis les années 50. Leur stabilité et leur thermodynamique en milieu basique est très complexe et mal connue encore aujourd'hui. En effet, en milieu basique on a coexistence de nombreuses espèces de silicates, on parle de polysilicates pour les oligomères formés. La nature de ces polysilicates ainsi que leur taille dépendent de nombreux facteurs comme le pH, la température, les cations présents en solution, la concentration *etc.* Globalement en milieu basique on peut voir les espèces suivantes^[32,33] : monomère (différents degrés d'hydroxylation valables pour toutes les autres espèces), dimère, trimère (linéaire, cyclique, cyclique avec substituant), tétramère (linéaire, cyclique, cyclique pontant, cyclique avec substituants), *etc.*

Voici les principaux équilibres des espèces avec leurs pK_a ^[34] :



Comme cela a été expliqué dans la partie sol-gel ces espèces présentent évidemment une bonne réactivité puisqu'elles sont généralement entourées de groupements hydroxy qui font de bons groupes partants, sont nucléophiles, et qu'ils stabilisent bien la charge sur le

silicium central. On trouve également de nombreux groupements oxo qui font de très bons nucléophiles et stabilisent bien la charge du silicium mais sont de mauvais groupes partants. Cette mixture de plusieurs espèces différentes permet la condensation d'un réseau de silice en trois dimensions qui donnera lieu à des particules.

Ces espèces peuvent former donc des particules qui s'agrègent pour former des ensembles à plus gros volume et former à terme un gel. Cette agrégation des particules dépend de différents facteurs. En effet, selon le pH, la charge et la chimie de surface des espèces (et donc à terme des agrégats) évoluent.

A pH neutre, la surface des particules est chargée et composée principalement de groupements $-OH$ et $-O^-$ de surface.

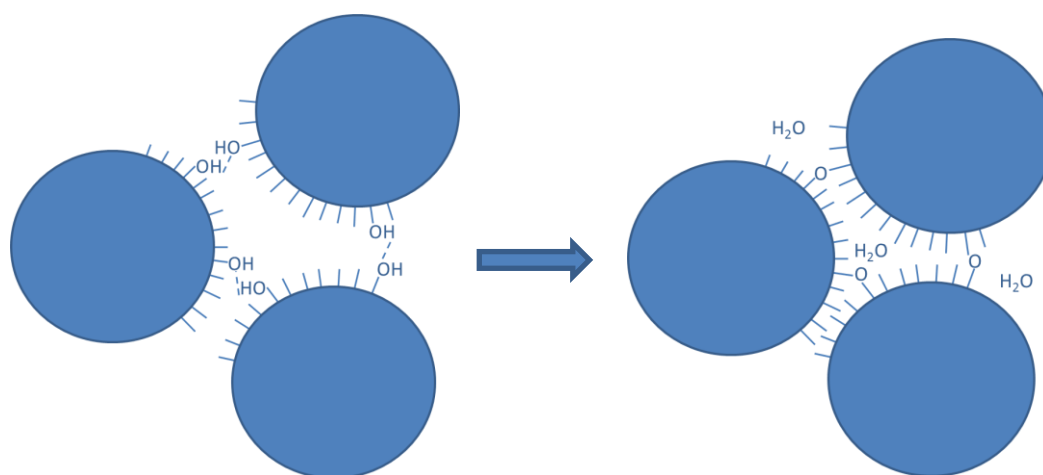


Figure 1.21 : Hydratation et déshydratation successives de particules

Aux pH élevés les particules ont une charge de surface négative et donc se repoussent^[35] (**figure 1.22**). En modifiant le pH^[36,37], par exemple en l'abaissant, la charge des surfaces diminue, on peut aussi avoir formation de liaisons hydrogènes qui vont permettre l'agrégation (**figure 1.21**). La présence de cations comme Li^+ , Na^+ ou K^+ permet aussi d'écranter les charges des particules^[35,37,38,94], et de promouvoir des liens, on parle de « cross-link » électrostatique.

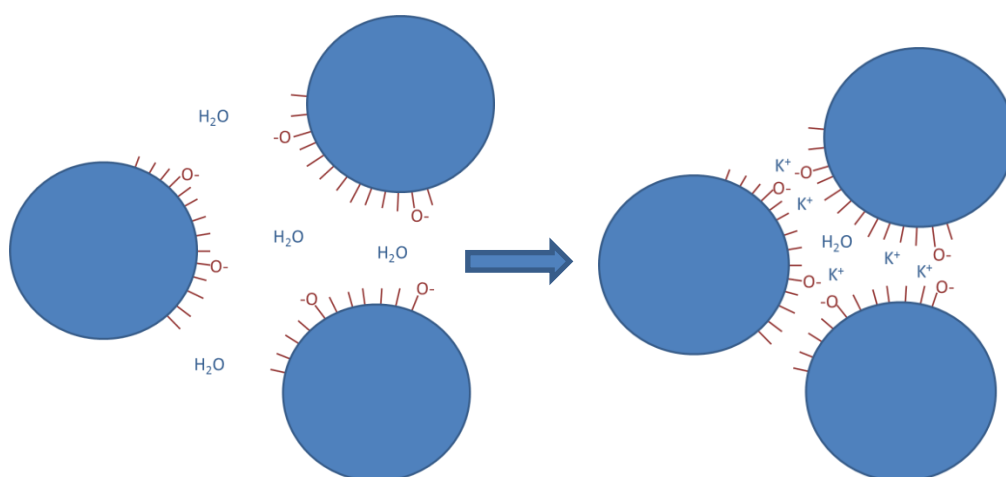


Figure 1.22 : Cross-link à partir de particules chargées négativement.

La concentration des espèces joue bien évidemment un rôle dans la vitesse de réaction en augmentant la probabilité de rencontre des espèces. Dans le cas d'une dilution, on diminue aussi l'écrantage^[35] et par ce biais la vitesse de réaction. La température augmente également la probabilité de rencontre des espèces en solution et donc la réaction.

Ces systèmes complexes de silicates ont été étudiés par RMN, durant les années 80. R. K. Harris et C. T. G. Knight sont particulièrement connus pour leurs travaux sur la RMN sur les silicates. Ils ont tout d'abord détecté 12 espèces en 1983^[33] dans des solutions de silicate de sodium de concentration $C = 3\text{M}$ et de ratio molaire Si : Na de 0,5. A ces pH élevés (autour de 14) on favorise la création de petits oligomères voir de monomères. Il y a donc de nombreuses espèces mais en 1988 Knight découvre jusqu'à 22 espèces^[39] dans une solution de silicate de potassium de concentration $C = 1,5\text{ M}$ et de ratio molaire Si : K de 1. Parmi ces 22 espèces, 6 présentent un site unique, c'est-à-dire que tous les siliciums sont équivalents^[40]. Ces 6 espèces sont le monomère, le dimère, le trimère cyclique, le tétramère cyclique, l'hexamère prisme et le tétramère tétraédrique. Les autres espèces présentent plusieurs sites de silicium dont les déplacements chimiques sont reportés dans cette table ci-dessous :

Table. The chemical shift values of the silicate anions tentatively identified in a 1.5 mol dm⁻³, 1:1 potassium silicate solution, at 22 °C, referenced to the monomer, which lies at $\delta = -72.417$ p.p.m. from the ²⁹Si n.m.r. signal of tetramethylsilane in a 50:50 (v/v) solution of (CD₃)₂CO

Species	Site	$\Delta\delta$ /p.p.m.	Species	Site	$\Delta\delta$ /p.p.m.
Monomer	Q ⁰	0.000	(9) Tricyclic hexamer	Q ² (A)	-16.0 ^b
Dimer	Q ¹	-8.59 ₃		Q ³ (R)	-16.6 ^{b,c}
Cyclic trimer	Q ²	-10.17 ₆		Q ³ (M)	-17.46 ₀
Cyclic tetramer	Q ³	-16.09 ₁		Q ³ (X)	-24.72 ₃
Prismatic hexamer	Q ⁴	-17.22 ₁	(10) Pentacyclic heptamer	Q ² (X)	-16.92 ₉
Tetrahedral tetramer ^a	Q ⁴	-25.69 ₄		Q ³ (M)	-17.89 ₉
(1) Linear trimer	Q ¹ (A)	-8.15 ₆		Q ³ (A)	-18.88 ₈
	Q ² (X)	-16.7 ^b	(11) Hexacyclic octamer	Q ³ (X)	-17.8 ^b
(2) Linear tetramer	Q ¹ (A)	-8.3 ^b		Q ³ (A)	-20.42 ₄
	Q ² (X)	-16.4 ^b		Q ³ (M)	-26.72 ₄
(3) Substituted cyclic trimer	Q ¹ (A)	-8.06 ₄	(12) Substituted cyclic tetramer	Q ¹ (X)	-7.9 ^b
	Q ² (X)	-9.86 ₅ ^c		Q ² (B)	-15.84 ₄
	Q ³ (M)	-18.22 ₀		Q ² (A)	^d
(4) Bicyclic pentamer	Q ² (X)	-9.86 ₅ ^c		Q ³ (R)	-24.2 ^b
	Q ² (A)	-16.3 ^b	(13) Pentacyclic nonamer	Q ² (A)	-15.7 ^b
	Q ³ (M)	-17.16 ₁		Q ² (R)	-16.6 ^{b,c}
(5) Tricyclic hexamer (cisoid)	Q ² (A)	-10.36 ₇		Q ³ (M)	-18.10 ₆
	Q ³ (X)	-16.6 ^{b,c}		Q ³ (X)	-24.9 ^b
(6) Tricyclic hexamer (transoid)	Q ² (A)	10.60 ₃	(14) Bicyclic hexamer	Q ² (A)	-16.2 ^b
	Q ³ (X)	-17.8 ^b		Q ³ (X)	-24.1 ^b
(7) Bridged cyclic tetramer	Q ² (A)	-14.22 ₃	(15) Tricyclic octamer	Q ² (A)	-15.5 ^b
	Q ³ (X)	-21.94 ₁		Q ³ (X)	-24.5 ^b
(8) Doubly bridged cyclic tetramer	Q ² (A)	-14.52 ₂	(16) Tricyclic octamer	Q ² (A)	-15.6 ^b
	Q ³ (X)	-21.43 ₁		Q ³ (X)	-25.2 ^b

^a Assignment according to ref. 9. ^b Chemical shift value taken from the COSY experiment alone, the centre of the multiplet being difficult or impossible to locate in the conventional spectrum. The value is therefore less accurate. ^c Signal arising from coincident multiplets. ^d Unidentified.

Tableau 1.2 : Table RMN des valeurs de déplacement chimique des siliciums des différentes espèces^[39] identifiées dans une solution de concentration $C = 1,5M$ et de ratio molaire $K : Si = 1$ à 22°C référencés à partir du monomère dont le déplacement chimique est de -72,417 p.p.m.

Sachant que la notation en RMN Q représente le type de site, Q_X où l'indice X représente le nombre de siliciums équivalents et Q^Y où l'exposant Y symbolise le nombre de siliciums voisins de ces siliciums équivalents reliés par des ponts siloxanes.

Voici les correspondances des espèces (**figure 1.23**) du **tableau 1.2** :

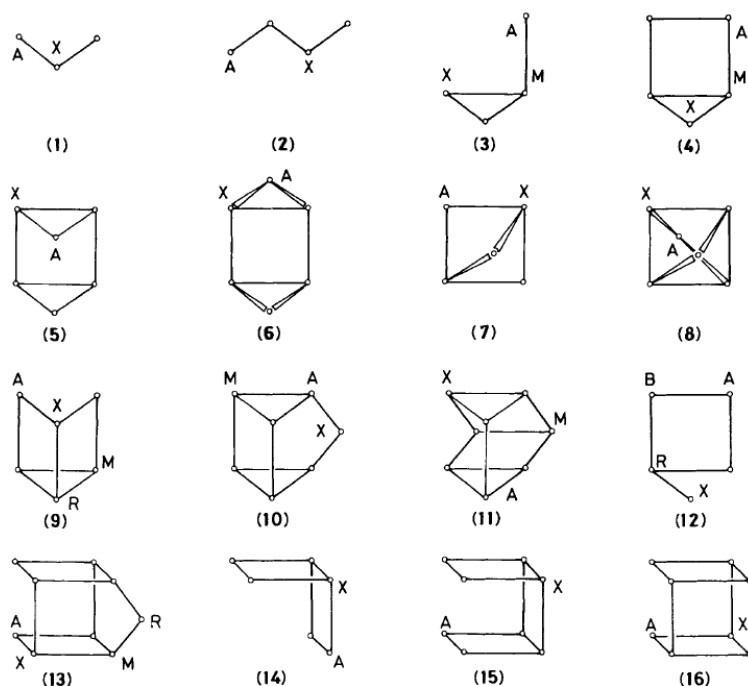


Figure 1.23 : Représentation des 16 structures^[39] des espèces anioniques de silicates dans une solution de silicate de potassium de concentration $C=1.5M$ et de ratio $K : Si = 1 : 1$. Les cercles vides représentent les atomes de silicium et les lignes représentent des liaisons Si-O-Si. A, X, M, R et B sont des notations de spin.

Cette multitude d'espèces rend extrêmement difficile l'analyse de notre milieu réactionnel. Ces analyses sont d'autant plus complexes que ces espèces silicates forment un milieu dynamique très sensible à différents facteurs^[41,42] comme la température, le pH, la concentration des espèces, *etc.* Or notre système sur son principe de fonctionnement évolue continuellement avec le temps, la température, l'évaporation/séchage ou les attaques de substrat.

Nous l'avons vu précédemment, le cation joue un rôle notamment dans le « cross-link » réalisé entre les particules mais sa présence et sa nature a aussi d'autres effets et intérêts. Nous allons donc comparer différents cations alcalins (Li^+ , Na^+ et K^+) sur différentes propriétés. K. B. Langille et al. ont mené différentes recherches très intéressantes^[34,43] sur l'effet du cation et du ratio molaire sur les propriétés des silicates.

Tout d'abord certains cations peuvent avoir un effet sur la structure des espèces en solution, par exemple le sodium va altérer la structure d'un tétramère linéaire pour le rapprocher de la structure d'un tétramère cyclique^[32] (cf. **figure 1.24**).

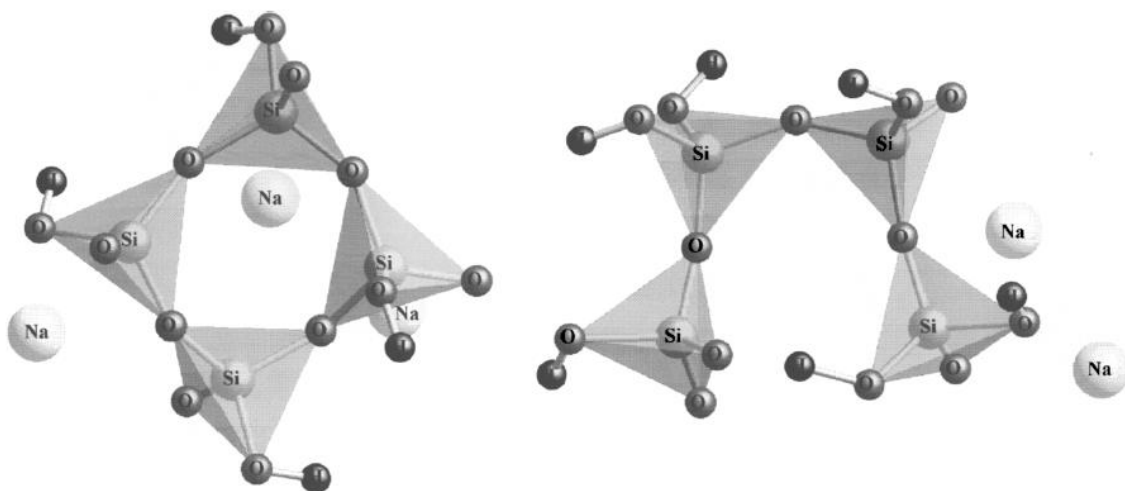


Figure 1.24 : Effet du sodium sur des Tétramères cycliques et linéaires de silicium^[32]

Par ailleurs le cation joue également un rôle dans le « **cross-link** » de par son électronégativité. Le lithium est plus enclin à attirer vers lui des particules chargées négativement, en plus d'être un cation plus petit. Il forme donc des structures plus compactes que le sodium qui lui-même est meilleur que le potassium. Ces structures sèches sont donc plus rigides et en solution conduisent à la formation de gels physiques très visqueux.

Les silicates présentent une hygroscopie parfois importante avec une faible résistance/stabilité vis-à-vis de l'eau. Donc les silicates sous forme de gels solides sont utilisés dans les protections anti-feu^[34] de par leur gonflement, ces propriétés de résistance thermique et de gonflement peuvent présenter un intérêt non négligeable dans le cadre de cette thèse puisque les températures d'utilisation peuvent aller jusqu'à 200°C. Et les déformations des substrats pourraient être suivies par le gonflement de la colle.

Ce **gonflement** est également connu sous le nom intumescence et il est relié à la taille des cations. Plus les cations seront gros plus ils laisseront du vide entre les particules. Ce vide peut permettre une certaine flexibilité ou une adsorption d'eau plus importante. Au contraire, un réseau très compact et solide comme dans le cas du lithium ne permettra pas une grande flexibilité. Plus le cation est gros plus le gonflement sera important. Le potassium permet donc plus de gonflement que le sodium et que le lithium. A noter qu'un mélange

potassium/silicium permet un gonflement encore plus important que le potassium seul^[43], cela est peut-être justement dû à la différence de taille de cations qui entraîne un réseau encore plus libre.

Les silicates de potassiums sont également connus pour leur utilisation dans l'industrie des télévisions, notamment les solutions de silicate de potassium ne présentent pas de **turbidité**^[37,44] comme leurs homologues à base de sodium. Ils semblent donc plus appropriés pour des applications optiques de colle transparente.

Pour la caractérisation **RMN**^[33] il faut savoir que les silicates de potassium permettent d'obtenir des pics bien plus fins que les silicates de sodium. C'est pourquoi ils sont plus utilisés dans ce domaine.

Le cation influence également la **vitesse de réaction** de polymérisation de manière différente selon sa nature. Le sodium est plus rapide que le potassium^[37,44]. Il faut également savoir que cette réaction de polymérisation peut également être réversible dans certains cas. On peut par exemple abaisser le pH d'une solution basique ce qui va entraîner la polymérisation puis remonter ce même pH ce qui entraînera la réaction inverse par dissolution de la silice à pH élevé. Dans ce cas, pour augmenter la réversibilité il est conseillé de prendre plutôt un cation qui entraînera une réaction légèrement plus lente comme le potassium.

De plus le potassium étant plus gros il crée un réseau de silice plus flexible qui lui permet de reprendre de l'eau selon l'humidité et de se dissoudre également plus facilement^[43]. Le silicate de potassium est donc plus soluble que les silicates de sodium et de lithium. Ceci permet aussi une certaine **réversibilité** que nous pourrions utiliser pour les collages. Globalement le réseau de silice est plus flexible avec le potassium qu'avec les autres cations.

Au niveau de la **viscosité** de la solution, non seulement être en milieu alcalin influence beaucoup la viscosité mais le type de cation a aussi un effet. Lorsque l'on compare la variation de pH sur la viscosité^[45] en milieu acide pour une variation de pH = 2 à pH = 3,2 on obtient une variation de viscosité allant de 1,239 à 1,250 c'est-à-dire une faible variation (~1%). Dans les solutions en voie basique en présence d'alcalins on passe d'un pH = 8 à un pH = 9 en obtenant une variation de viscosité de 1,478 à 1,580 c'est-à-dire une plus forte variation (~7%). Dans la littérature on constate que le potassium entraîne une plus grande viscosité que le sodium. Il faut noter que dans la mesure du possible pour notre application une faible viscosité est recherchée pour avoir une épaisseur de colle la plus fine possible.

Le choix de ce cation est aussi important pour l'obtention d'une bonne résistance à l'**efflorescence**. La résistance à l'efflorescence^[46] de films à base de silicates de lithium surpasse celle des silicates de potassium qui dépasse celle des silicates de sodium. Cette efflorescence peut représenter un vrai danger d'instabilité des films.

De même le rôle du cation alcalin joue un rôle dans l'activité de polymérisation et la force de **résistance mécanique** à terme **du gel**. Le potassium semble être le meilleur^[47] cation alcalin pour obtenir un gel à forte résistance mécanique. Cette propriété est importante pour que nos assemblages résistent aux traitements violents de polissage ou de découpe.

Enfin certains cations **forment plus facilement des hydrates** que d'autres. Or ces hydrates forment des cristaux qui peuvent bien évidemment être catastrophiques s'ils devaient se former au niveau de l'interface de colle. Le lithium forme plus de sels que le sodium et lui-même plus que le potassium^[43]. De plus le potassium est moins enclin à former des **carbonates** opaques que le sodium^[48].

TABLE I Alkali silicate hydrates

Formula	Systematic name
$\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Dilithium disilicate dihydrate
$\text{Li}_3[\text{SiO}_3(\text{OH})]$	Trilithium hydrogen orthosilicate
$\text{Li}_4[\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_2]$	Tetralithium dihydrogen disilicate
$\text{Na}_2\text{SiO}_2(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Disodium dihydrogen orthosilicate hydrates $n = 4, 5, 7, 8$
$\text{NaSi}_2\text{O}_3(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Sodium trihydrogen disilicate monohydrate
$\text{KSi}_2\text{O}_4(\text{OH})$	Potassium hydrogen disilicate

Tableau 1.3 : Table des hydrates pouvant se former dans les silicates d'alcalins^[43]

Il existe différentes propriétés physiques de la solution selon le ratio molaire Si : M₂ (donc Si : M) où M représente le cation alcalin (Li, Na ou K). Ce ratio est généralement noté SiO₂ : M₂O même quand la source de potassium ou de sodium est différente comme KOH ou K₂O.

De fait plus le ratio SiO₂ : M₂O diminue plus le pH augmente et donc comme on l'a vu le nombre d'oligomères et plus particulièrement de monomères augmente^[49]. A l'opposé plus ce ratio augmente plus on obtient un réseau dense et fermé qui aura une bien meilleure résistance mécanique, une meilleure résistance à l'eau ainsi qu'au gonflement. En effet, on l'a vu sur l'effet du cation, par exemple le potassium permet d'avoir un réseau plus flexible car il a une sphère d'hydratation plus importante, qu'il est plus gros etc. Il faut donc trouver un compromis entre flexibilité (pour suivre les déformations de CTE) et rigidité (pour avoir une bonne stabilité).

C. Geopolymères

Les Geopolymères tirent leur nom de leur structure proche de celle des polymères. En revanche ils sont composés de molécules inorganiques utilisant la silice et l'alumine pour remplacer les molécules organiques utilisées dans les polymères « classiques », on parle également d'IPC's pour les ciments basés sur la géopolymérisation (Inorganic Polymer Cements). Ces IPC's sont l'un des domaines de recherche principaux des Geopolymères avec pour objectif de produire du béton à faible coût et faible dégagement en CO₂.

Les Geopolymères étant basés sur le principe de polymérisation on utilise également des noms comme polymères minéraux ou inorganiques pour les Geopolymères. Le nom « Geopolymères » vient du professeur Joseph Davidovits, expert mondial du domaine qui inventa le terme en 1978 et créa « l'Institut Geopolymères ». De nombreuses reviews existent sur le sujet^[50,51,52].

On peut citer comme autres applications développées depuis les débuts des Geopolymères : des revêtements anti-feu, résines dans les nano fibres en carbone composites à haute température, adhésifs résistants à la chaleur. On peut aussi citer le recyclage de déchets (cendres) provenant de la combustion du charbon.

Le côté thermorésistant des géopolymères est intéressant pour les températures d'utilisation des lasers allant jusqu'à environ 200°C. Les Geopolymères sont synthétisés par voie sol-gel activés par des hydroxydes d'alcalins (NaOH ou KOH par exemple). Le principe de polycondensation est le même qu'explicité précédemment, on a simplement l'aluminium en plus ici qui joue le rôle de substituant du silicium^[38,41,53] et de réticulant. Il entraîne des problèmes de charge qui sont compensés par les cations alcalins introduits (**figure 1.25**).

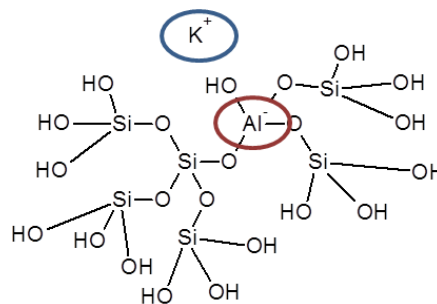


Figure 1.25 : Compensation de la charge négative d'un aluminium substituant un silicium par un cation alcalin

Les Geopolymères sont donc très proches de la chimie du sol-gel (chimie douce) bien que pour certaines applications les Geopolymères soient chauffés à des températures de l'ordre de 1500°C.

Ces matériaux ont donc été développés à l'origine pour obtenir des polymères thermorésistants et ont donné suite à de nombreuses applications, mais toutes dans le même domaine, celui de la résistance ou du fonctionnement à haute température et dans l'adhésion (**figure 1.26**). On peut notamment trouver des joints, enduits, ciments pour l'adhésion avec différentes propriétés structurales selon le ratio Si : Al.

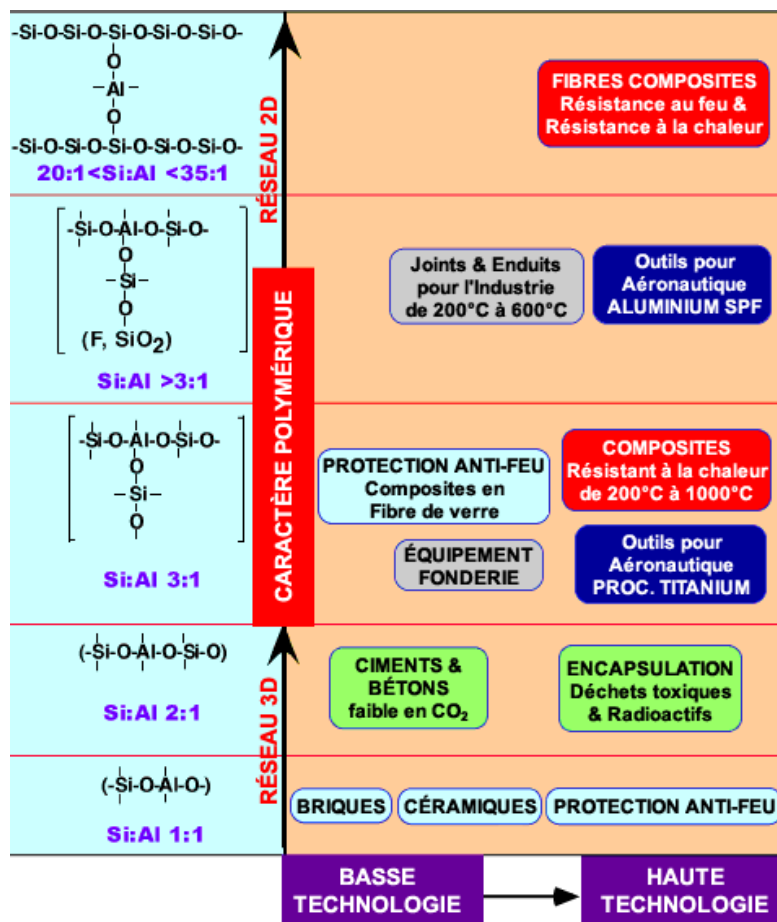


Figure 1.26 : Diversité des applications des Geopolymères.

En cela les aluminosilicates peuvent être intéressants dans le cadre de cette thèse et font l'objet d'une étude particulière dans le dernier chapitre.

D. Systèmes d'assemblage de composants optiques

i. Contactage optique

L'assemblage de composants existe depuis toujours, l'Homme a toujours eu besoin de coupler les propriétés de différents matériaux. On peut prendre comme exemple une lance caractérisée par l'assemblage d'une pointe en fer qui peut perforer ou couper avec une hampe en bois permettant à l'utilisateur de rester hors de portée des attaques ou même de lancer son arme à distance. Les technologies modernes n'échappent pas à cette règle, tout est assemblage, de nos voitures à nos meubles, ordinateurs, téléphones etc...

L'assemblage de deux matériaux sans joint ou corde pour maintenir les deux pièces ensemble a très tôt été nécessaire. Les premiers contactages en tant que tel peuvent être datés entre 300 et 600 ap. J.-C. en Grèce puis en Italie. Il s'agit de feuilles d'or ou d'argent décoratives, par exemple déposées puis travaillées sur un substrat puis collées par fusion (fusion bonding) au substrat. La technologie de collage par fusion servait surtout un but décoratif dans la fabrication d'objets funéraires ou religieux. Il y a également l'émaillage qui est une technique qui consiste à déposer un oxyde ou un métal en solution, puis à chauffer le substrat ou l'objet ce qui évapore le solvant et génère par fusion une couche vitreuse d'oxyde métallique à la surface. Mais ces exemples ne montrent que des cas d'un assemblage d'un matériau solide avec un autre fondu ou liquide puis solidifié. Il reste le cas de deux solides à assembler.

Le besoin d'assemblages dans l'optique a déjà été explicité dans la première partie de ce chapitre parlant des lasers et cristaux à optique non linéaire et évidemment il concerne l'assemblage de solides. Dans ce domaine, Isaac Newton fut le premier à observer un contactage optique lors de sa découverte de l'« Anneau de Newton », figure d'interférence découlant du contact entre une lentille et une surface plane réfléchissante (**figure 1.27**). Cependant à l'époque il s'agissait seulement d'observations et pas encore d'assemblage, seulement de contactage et temporaire.

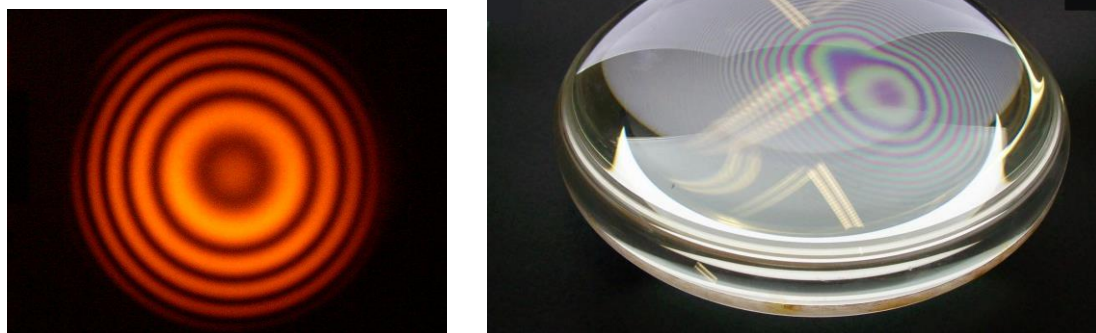


Figure 1.27 : Anneaux de Newton réalisés à l'aide de lentilles

Le contactage optique (ou direct bonding), qui désigne l'assemblage de deux matériaux sans utilisation de colle ou d'une interface quelle qu'elle soit, fut surtout utilisé pour des composants optiques classiques par exemple dans l'interféromètre de Michelson réalisé par Adam Hilger Ltd en 1905 (**tableau 1.4**). En 1930 Obreimoff^[54] réalise des contactages sous vide de cristaux qui seront l'ancêtre du contactage optique UHV décrit plus loin. Ensuite c'est Lord Rayleigh^[55] qui étudia l'influence du nettoyage sur le collage et l'absence de réflexion.

Friction and bonding specialists before World War II (details are given in the text)

Bonding in the course of time

Date	Promoter/researcher	Subject(s)
±1125	Theophilus Rogier von Helmarshausen	Cold welding Enameling/cold welding
±1638	Galileo Galilei (1564–1642)	Friction/lubrication
17th century	Sir Isaac Newton (1642–1727)	Optical contact; black spot; van der Waals forces
1725	J.T. Desaguliers (1683–1744)	Cold welding
19th century	S.-D. Poisson (1781–1840)	Black spot/Newton rings
±1873	J.D. van der Waals (1837–1923)	van der Waals forces
19th century	Adam Hilger Ltd.	Direct bonding; know-how for interferometry
1905	F. Twyman	Direct bonding in interferometry; reflection-free transitions
1917	Parker and Dalladay	Direct bonding in glass cells; bond strengthening
1930	J.W. Obreimoff	Direct bonding in mica; vacuum bonding
1933	W. Ewart Williams	Direct bonding in optics
1936	Lord Rayleigh (the younger) (1875–1947)	Direct bonding; black spot; reflection-free transitions; bond strengthening

Tableau 1.4 : Tableau récapitulatif du développement du direct bonding^[56].

Puis, après la seconde guerre mondiale, la recherche dans le domaine du contactage explose. Avec le développement des lasers qui serviront de tête de lecture pour les discs et qui permettra le développement des DVD et CDs le contactage par fusion fut ainsi utilisé pour

contacter des matériaux semi-conducteurs n-p-n et p-n-p des SOI (silicium sur isolant), l'optoélectronique, la micromécanique par exemple dans le domaine des transistors. De nombreuses reviews^[56,57,58,59] existent également dans ce domaine.

La méthode souvent encore employée aujourd'hui dans l'assemblage de deux solides est le contactage optique. Nous allons définir comme « contactage simple » l'adhésion de deux surfaces par les forces de Van der Waals. L'état mécanique de surface des matériaux dans le cas d'un contactage simple est primordial. En effet, il faut une rugosité (qui est le facteur de mérite) de valeur quadratique moyenne d'environ 2 nm et préférentiellement de 5 Å c'est-à-dire que la rugosité moyenne doit être de l'ordre de quelques atomes. L'état chimique de surface est également important et est déterminé par la présence de polluants. L'adhésion par contactage optique nécessite un très haut niveau de propreté des surfaces pour avoir une force d'adhésion de van der Waals maximale. Si la surface n'est pas assez plane et propre le contactage simple ne peut pas être réalisé, une fois les deux surfaces en contact il n'y a pas adhésion. Dans quelques rares cas lorsqu'on approche les deux surfaces l'une de l'autre lentement on peut parfois sentir ou même observer une force d'attraction entre les deux substrats. Une fois les deux surfaces planes et propres mises en contact la liaison de Van der Waals est effectuée.

Très souvent ce contactage simple n'est pas suffisant puisque les forces de Van der Waals sont suffisantes pour manipuler précautionneusement un assemblage mais pas forcément pour son utilisation ultérieure. On réalise donc souvent une « soudure » par diffusion (diffusion bonding), qui est en fait une amélioration du contactage simple. En effet on réalise un recuit sur l'assemblage, les atomes en surface migrent dans le matériau voisin, diffusent et créent des liaisons chimiques covalentes bien plus solides ce qui renforce le collage. On parle alors de « contactage optique » et c'était la méthode d'assemblage classique de cristaux des entreprises Cristal Laser et Oxxius au démarrage de cette thèse.

Cette méthode a pour plus gros inconvénient le fait qu'il nécessite un polissage de très haute qualité, qu'elle s'applique principalement aux matériaux de même nature et de même orientation cristallographique. Elle nécessite une chauffe à haute température (proche de la température de fusion des cristaux 600-700°C) et durant 48h. Cette méthode avec chauffe importante est inutilisable pour les cristaux comme LBO et BBO qui présentent cependant des problèmes d'hygroscopie importants rendant le polissage très difficile. Elle offre une résistance importante aux chocs mécaniques et thermiques et ne présente pas d'interface pouvant entraîner des problèmes d'absorption/diffusion.

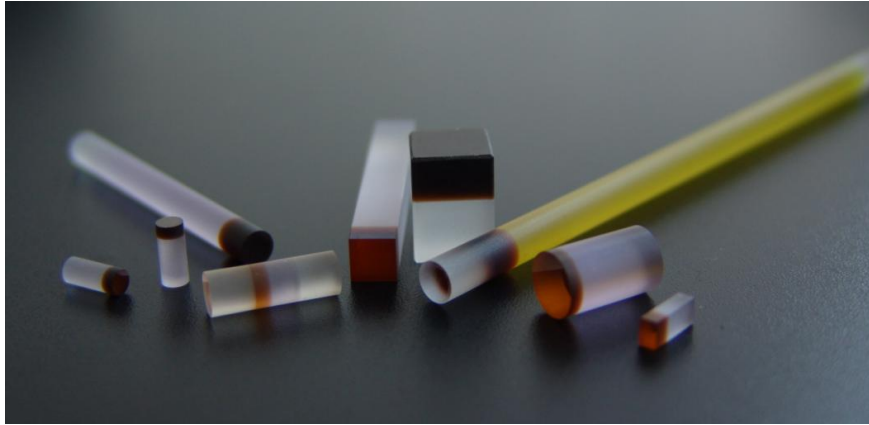


Figure 1.28 : Exemples de matériaux contactés

Cette technique a été améliorée par la suite en devenant l'UHV bonding (UltraHigh-Vacuum). Qui permet la création de liaisons covalentes (sans passer par des liaisons de Van de Waals) à des températures inférieures à celles d'une fusion par recuit.

Par exemple le collage à l'ambiante de cristaux de silicium implique des contraintes de très grande propreté, de planéité de surface et des prétraitements notamment avec de l'acide fluorhydrique (HF). En effet il faut traiter les surfaces avec cet acide afin de retirer l'oxyde natif et d'avoir une surface protégée par des atomes d'hydrogène. Les surfaces ainsi traitées sont mises en contact pour éviter les poussières sur les faces traitées et passent dans la chambre UHV (**figure 1.29**). Une fois dans la chambre, les hydrogènes de protection des surfaces sont retirés par chauffage (450°C) afin de procéder à l'assemblage des pièces qui lui peut s'effectuer dans un second temps dans la chambre UHV à température ambiante.

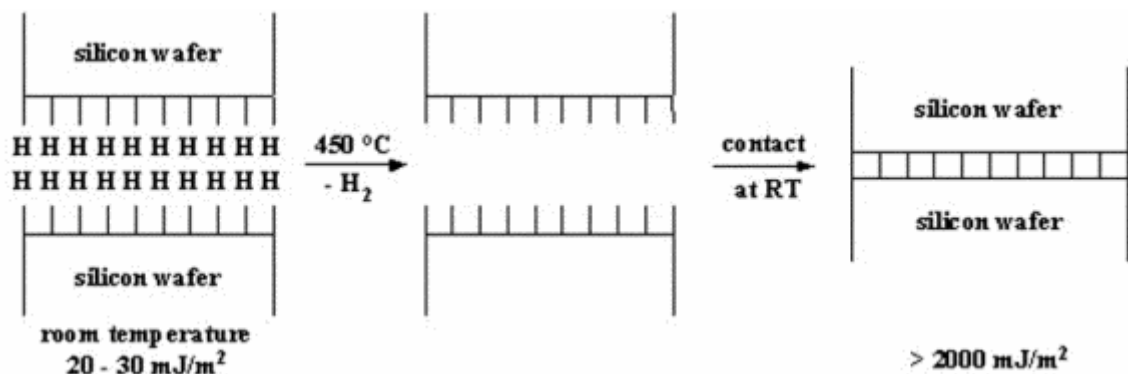


Figure 1.29 : Méthode d'assemblage UHV

L'étape de chauffe à 450°C peut être un véritable problème pour les cristaux de notre étude. De plus, cette technique implique de nombreuses étapes, avec cette chambre UHV et les prétraitements, qui à l'échelle industrielle peuvent être de vrais freins à son utilisation, et sont très coûteux. De plus cette technique d'assemblage ne nous affranchit pas des problèmes de dilatation thermiques pouvant apparaître lors du transport ou de l'utilisation des composants.

ii. Colles sol-gel

Dans la littérature on trouve principalement deux types de colles sol-gel autour de brevets. On trouve notamment un brevet général de Moran et al. sur le sol-gel^[60] en 1996. Ce brevet a donné suite en 2001 à un autre brevet en voie basique de D. Gwo^[61] qui nous a servi de point de départ pour cette thèse. Dans ce brevet les auteurs décrivent deux niveaux de réponses selon les substrats. Dans le premier cas où les substrats sont à base de silicium ou si les substrats peuvent se combiner entre eux ils proposent principalement une activation de surface à l'aide d'une solution d'hydroxydes. Les groupements de surface étant activés par hydratation et déshydratation successives puis combinées pour créer des liaisons covalentes (cf. **figure 1.21**).

Dans le second cas où le substrat n'est pas à base de silicium (comme certains cristaux lasers entre autres) ils proposent d'utiliser une source de silicate en plus de la solution d'hydroxydes pour créer un réseau en trois dimensions ainsi que de la silice sous forme de poudre pour combler les défauts de surface des substrats. Et cela pour avoir une interface composée d'une couche de silice servant de colle. Les auteurs ont notamment étudiés l'effet de différentes sources d'hydroxydes : NaOH, KOH, NH₄OH, éthoxyde de sodium et de potassium. Différents substrats ont aussi été étudiés : silice, silicium avec couche d'oxyde, quartz, verre à faible constante de dilatation, borosilicates, opales, granite, des cristaux lasers, céramiques, alumine et du fer.

Les principales limitations viennent de la difficulté à avoir une bonne homogénéité et de pouvoir suivre les déformations des substrats dues aux coefficients de dilatation. Un troisième brevet^[62], cette fois en voie acide a été déposé par le laboratoire LCMCP en 2005 par J. Petit, Viana, Goldner, Boissiere et Montagne. Ce brevet propose une synthèse de sol-gel à base de précurseurs de silice en solution (TEOS) mais via une catalyse acide avec présence de phosphates. Cette méthode de collage a été étudiée ensuite dans la thèse de P. O. Petit^[63] au sein du LCMCP par la suite pour des assemblages de matériaux lasant et matériaux servant de radiateur pour l'évacuation de chaleur. Comme nous l'avons vu dans la partie dédiée au sol-gel de ce chapitre, la voie acide donne lieu à un réseau de chaînes de polymères contrairement à la voie basique qui donne lieu à un réseau plus réticulé et donc à des particules en équilibres

ou agrégées. Ce nouveau réseau à base de chaîne est normalement plus flexible et permet donc de suivre plus facilement les déformations du substrat l'homogénéité pouvant aussi être mieux contrôlée.

Cependant, cette méthode était très lente avec au minimum deux semaines de condensation ce qui limite fortement son intérêt à l'échelle industrielle. De plus les phosphates jouent un rôle important dans l'affinité de la couche de sol-gel avec certains métaux présents sur les faces des substrats. Or tous les substrats ne présentent pas obligatoirement ces atomes là (pas d'affinités avec Li et B). Enfin, la nature hybride de ce sol-gel avec présence d'organiques (phosphates) implique des problèmes dans l'UV ce qui est important dans le cadre de cette thèse.

Chapitre 2 : Etude de différentes solutions d'assemblage/collage

Chapitre 2 : Etude de différentes solutions d'assemblage/collage.

Premiers Tests

Nous avons abordé dans le chapitre précédent l'existence de plusieurs techniques de contactage, allant des forces de Van der Waals à la formation de liaisons covalentes. Nous en avons testé un certain nombre dans le cadre de cette thèse qui seront présentés au cours de ce chapitre, en allant de l'activation de surface, à des solutions de type sol-gel. Nous comparerons ces différentes solutions sur différents critères comme la force d'adhésion, la qualité optique, la vitesse de prise ou encore la stabilité dans le temps. Certaines voies d'assemblage n'ont été étudiées que superficiellement dans un premier temps. En effet nous avons commencé par réaliser des expériences de test avec différentes voies possibles avant d'en choisir une à étudier de manière plus approfondie.

De par la nature de cette thèse CIFRE, nous avons cherché à répondre aux différentes demandes des sociétés impliqués dans cette étude (Cristal Laser et Oxxius) qui recherchent des méthodes de collage rapides, efficaces et compatibles à l'échelle d'une production industrielle. Il était important d'obtenir des résultats rapides, d'où la nécessité de balayer le spectre des solutions possibles avant d'en développer une plus concrètement. De plus, ce travail a été réalisé en parallèle d'un projet de recherche de la DGA. Ce projet fait suite aux restrictions de certaines longueurs d'onde pour les lasers dues aux accords de Genève dont nous avons abordé la question dans la partie le chapitre 1 relatif à notre étude bibliographique. Ce projet a également apporté une contrainte supplémentaire impliquant que la colle devait être transparente à des longueurs d'ondes inférieures à 280 nm et devait résister à des flux lasers importants. Ce point précis fera l'objet d'un développement plus approfondi dans la suite de cet exposé.

A. Activation de Surface

Le principe de l'activation de surface est de nettoyer la surface des substrats à assembler pour la rendre plus réactive. Il existe plusieurs méthodes d'activation de surface, tout d'abord les activations physiques comme celle par plasma par exemple. Le flux plasma permet de se débarrasser de la couche supérieure du substrat (souvent polluée) qui mène généralement à des interactions faibles entre cristaux. Suite à un tel traitement, on obtient une surface très réactive prête à former des liaisons plus fortes, par exemple avec des espèces radicalaires en surface. Ensuite on peut également procéder à une activation chimique. Cette dernière permet également de retirer toute trace de poussières. De plus cela permet de modifier la chimie d'interface en ayant des groupements de surface plus à même de créer des liaisons covalentes comme des hydroxyles. Cette transformation a lieu via la création de ponts siloxanes (pour des substrats de silicium par exemple) par hydratation et déshydratation successive comme nous l'avons déjà présenté dans le chapitre bibliographique. Cette méthode d'activation/nettoyage de surface par plasma peut être utilisée dans diverses applications. On la retrouve principalement dans le **nettoyage** (plastiques métaux), dans l'**adhésion** (cavité optique, matériaux électroniques, métaux) ou le traitement pour rendre hydrophobe ou hydrophile une surface/fibres.

L'approche chimique consiste par exemple à plonger les substrats dans une solution de nettoyage et/ou d'activation (par exemple basique). Dans ce cas, l'emploi d'une solution de soude permet la dissolution de la couche extérieure peu réactive. En fonction du pH, son objectif est de créer, en surface, des groupements hydroxy pour entraîner une condensation au niveau de l'interface des cristaux. Le principal avantage de cette méthode est qu'elle est peu coûteuse. Ensuite, le procédé d'activation est simple : il suffit de plonger les substrats un certain temps dans une solution. Suite au collage de ces surfaces, ce traitement permet de générer une interface de collage peu épaisse. Mode opératoire intéressant dans notre cas afin d'éviter les interférences et les absorptions. En revanche, on garde certains inconvénients du contactage optique, à savoir principalement les problèmes lors de collages de matériaux à coefficients de dilatation différents. En effet, il faut trouver un bon compromis car une épaisseur trop petite ne permet pas de gérer les différences de dilatation thermique des matériaux. A l'inverse, une trop grande épaisseur entraîne des problèmes d'interférences, d'absorption ou de longueur optique de la cavité.

Dans le cadre de cette thèse, l'activation de surface représentait une alternative possible que nous avons testée. A titre indicatif nous avons seulement exploré l'activation de surface chimique. Ce choix a été fait tout d'abord pour des raisons pratiques puisque le LCMCP ne

possède pas d'équipements permettant un traitement plasma approprié. Ensuite parce que le projet initial proposé à l'ANRT dispose d'une orientation plutôt chimique. Enfin, parce que les matériaux à assembler peuvent être de natures très distinctes et avoir des réactions différentes face à une activation par plasma au niveau des groupements de surface. Nous avons décidé de tenter deux activations de surface par voie basique avec des solutions de **soude** et d'**ammoniaque**.

Cette activation de surface chimique ressemble fortement au brevet basique reporté par Dz-Hung Gwo^[61], si ce n'est qu'on n'ajoute pas de silice pour combler les défauts de surface comme cela est proposé dans le dit brevet. Un protocole de test type consiste à plonger des lames de verre de microscope dans la solution basique pendant un certain temps, afin de réhydrater la couche superficielle et de la rendre susceptible de former des liaisons covalentes après mise en contact des deux interfaces à coller. Après deux heures d'activation dans les solutions basiques, les lames sont retirées et contactées par paires. On laisse ensuite au repos durant deux semaines les structures réalisées afin de leur permettre de sécher et coller.

- Dans le cas de l'ammoniac, nous avons utilisé une solution commerciale à 28% de VWR (pH = 10,5). On ne peut pas parler d'assemblages puisque les structures réalisées à l'aide de cette solution ne présentent pas de force d'adhésion. Les lames utilisées dans ces derniers ne sont pas collées.
- Dans le cas de la soude, nous avons réalisé une solution concentrée (pH >13). Les assemblages réalisés montrent une légère force d'adhésion. Cette force est suffisante pour manipuler les collages effectués. On peut toutefois séparer les deux lames sous cisaillement marqué, dans le plan parallèle au plan des lames de verre. Le vrai problème réside lors de la cristallisation qui détériore fortement la qualité optique de l'assemblage. Il s'agit vraisemblablement de la recristallisation d'un sel (hydroxyde de sodium et/ou silicate de sodium)(cf. **figure 2.1**)



Figure 2.1 : Cristallisation sur la surface des lames utilisées dans le cas de la soude

Bien que cette approche simple ne conduise pas à un résultat satisfaisant, elle nous apprend que l'adhésion est favorisée lorsque le pH de l'activation est fortement basique. Cela suggère (i) que la simple formation de groupes hydroxydes en surface est très insuffisante pour assurer un assemblage solide, même en présence d'interfaces humides, et (ii) qu'une activation de surface efficace peut passer par un traitement capable de dissoudre partiellement l'interface à coller (ce qui formellement revient à reformer une colle réactive de composition chimique proche de celle des éléments à assembler).

B. Films de KTP

L'idée de départ explorée dans cette alternative est la possibilité de coller deux cristaux de KTP à l'aide d'une interface de KTP cristallisée. En effet les films (ou autres mises en forme) de KTP cristallisés ou plus généralement de phosphates de titane sont décrits dans la littérature^[64,65,66,67]. L'objectif de cette synthèse est en fait double dans le cadre de cette thèse.

Dans un premier temps notre objectif est de pouvoir utiliser les précurseurs en solution directement en tant que colle. Pour ce faire, nous déposons une goutte de la solution entre deux substrats. Puis nous traitons thermiquement l'ensemble pour cristalliser une interface de KTP entre les deux cristaux de même nature servant de substrats. En portant le tout à la température de cristallisation nous souhaitons créer une interface solide de même nature et ainsi coller les deux substrats en évitant des différences de propriétés physiques comme la dilatation thermique ou l'indice optique de matériau. Dans un second temps nous voulons également pouvoir mimer des substrats de KTP. En effet, les cristaux de petites dimensions fournis par la société Cristal Laser coûtent, en moyenne, 100 à 150 euros l'unité. Le but étant de coller des surfaces de KTP, il nous semble intéressant de déposer des films cristallisés de KTP sur des lames de silicium (ou de verre) et mimer ainsi des surfaces de KTP à moindre coût. L'enjeu est de pouvoir accéder par la suite à un grand nombre de tests de collages, afin d'explorer un grand nombre de compositions de colle et de conditions de procédés.

Cette synthèse de films de KTP se fait par voie sol-gel. Le protocole de synthèse utilisé a été repris d'un travail de C. Schmutz et P. Barboux^[64]. Il consiste à mélanger une solution de tetraethoxide de titane ($\text{Ti}(\text{OEt})_4$) dans l'éthanol à laquelle on ajoute une seconde solution de dibutylphosphate ($\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{P}$) afin d'obtenir un ratio $\text{P} : \text{Ti} = 1 : 1$. Le mélange est ensuite laissé sous agitation pendant 48h. Le dibutylphosphate est choisi car il permet d'empêcher la précipitation et la création de particules qui donneront ensuite une solution colloïdale^[64] comparativement au mono-ester qui entraîne une précipitation. On ajoute ensuite à cette

solution de l'acétate de potassium jusqu'à avoir un ratio molaire K : T : P de 1 : 1 : 1, puis on laisse sous agitation durant 24h. Ce choix de l'acétate de potassium a deux raisons : la première c'est que le potassium est évidemment important pour arriver au bon ratio de KTP ; la seconde raison est la propriété de l'acétate à modifier la réactivité du titane en la limitant par complexation pour éviter une précipitation trop rapide du système.

Cette solution finale permet par la suite un dépôt de films de KTP de deux façons différentes maîtrisées au LCMCP et basées sur le sol-gel. La première de ces techniques de dépôt se nomme le « **dip-coating** » (**figure 2.2**). Le principe est de plonger le substrat dans la solution (1) puis de remonter le substrat verticalement. Le mouvement du substrat emmène la matière contenue dans la solution(2)^[68,69,70,71] puis le solvant s'évapore et concentre ainsi les espèces sur la surface du substrat(3). Cela permet ensuite de former un film solide et uniforme sur la surface du substrat. Ce film nécessite souvent un traitement thermique pour finir d'évaporer le solvant et condenser le réseau des espèces déposées.

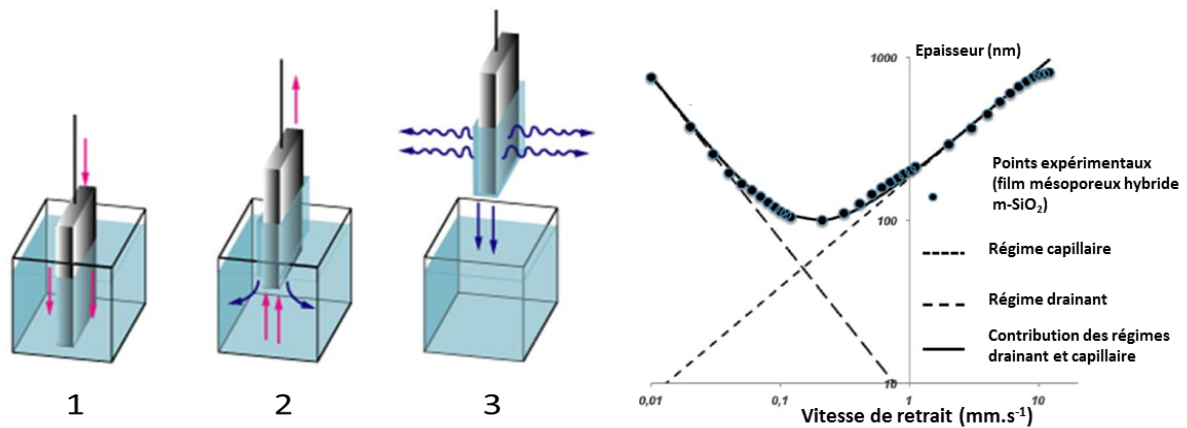


Figure 2.2 : Principe du dip-coating et influence de la vitesse de tirage sur l'épaisseur des films

Les facteurs permettant de contrôler le dépôt sont : la viscosité de la solution (et sa concentration), la vitesse (contrôlée) à laquelle on remonte le substrat, ainsi que la température et l'humidité à l'intérieur de l'enceinte^[72,73,74]. Nos dépôts au dip-coater ont été réalisés sur un appareil fabriqué au laboratoire et commercialisé par la société Sol-Gel Way avec lequel on peut modifier les différents facteurs d'influence du dépôt.

La seconde de ces techniques de mise en forme se nomme « **spin-coating** » (**figure 2.3**) et consiste à déposer une goutte de solution sur le substrat pendant ou avant qu'il soit soumis à une rotation très rapide. Cette technique est également utilisée à l'échelle industrielle pour des matériaux optiques^[75]. La force centrifuge permet ensuite d'étaler la goutte afin qu'elle recouvre totalement le substrat et que le surplus en soit éjecté. On peut ici contrôler

l'épaisseur de dépôt en contrôlant la vitesse de rotation du spin-coater ainsi que la viscosité/concentration de la solution^[76,77,78]. Nos dépôts de spin coater ont été réalisés avec un Spin coater Model P-6700 de Specialty Coating Systems Inc. à différentes vitesses de rotation.

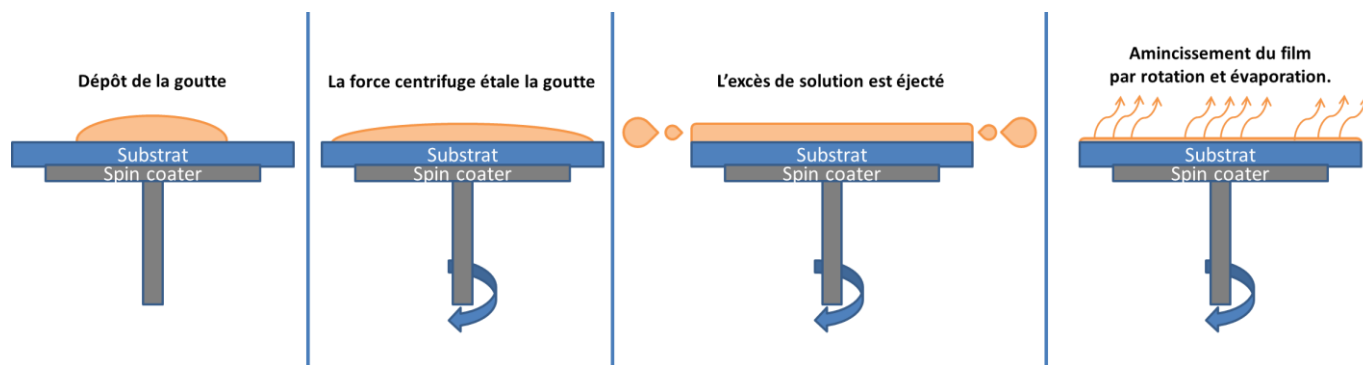


Figure 2.3 : Principe du spin-coating

Dans les deux cas on obtient des couches d'épaisseurs contrôlées et relativement uniformes. On peut ensuite analyser ces couches minces par ellipsométrie spectroscopique (UV-Vis). Cette technique est très employée au LCMCP et plus particulièrement dans notre équipe des matériaux hybrides. Il est généralement utilisé pour étudier les propriétés des films de qualité optique. Le principe de cet appareil est simple. Un faisceau lumineux est envoyé sur la surface de l'échantillon à analyser. Notre échantillon doit avoir une qualité optique pour pouvoir réfléchir ensuite proprement la lumière. Enfin le faisceau réfléchi est analysé. En mesurant les changements d'état de polarisation de la lumière réfléchie par le substrat on peut remonter aux informations importantes du substrat. On obtient notamment l'épaisseur du dépôt ainsi que l'indice de réfraction du matériau déposé^[79,80]. Avec ces données on peut ensuite remonter à de nombreuses informations comme le volume poreux ou l'intumescence face à certains traitements. Toutes nos mesures ont été réalisées à partir d'un ellipsomètre Woolam M-2000U (**figure 2.4**) celui-ci permet de couvrir la gamme de longueur d'onde de 245 nm à 1000 nm. On a donc une très large gamme de l'UV à l'IR. Nous avons modifié cet appareil au laboratoire afin de permettre des mesures dynamiques en intégrant certains paramètres comme l'humidité et la température. Ces mesures dynamiques seront particulièrement utilisées pour l'analyse plus poussée de la méthode d'assemblage choisie.

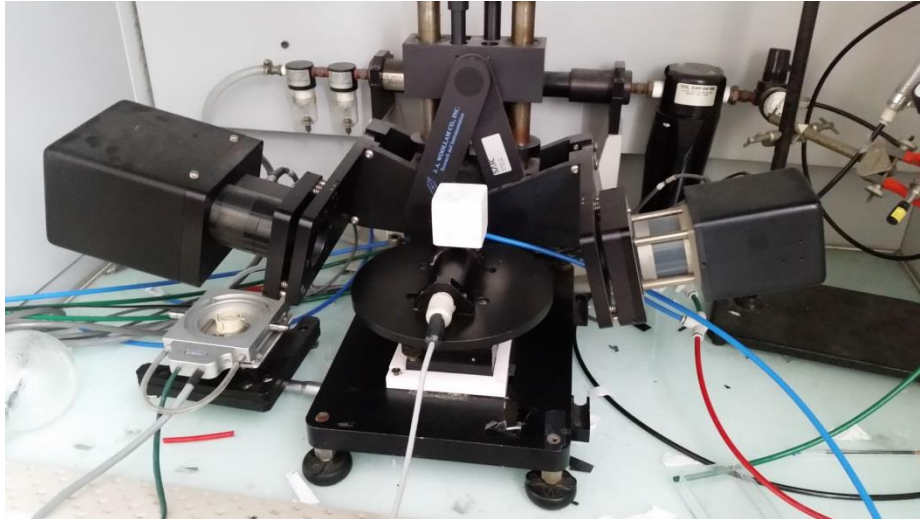


Figure 2.4 : *Photo de l'ellipsomètre avec système de contrôle de température à gauche et système de contrôle de l'humidité au centre*

Les films de KTP ont été réalisés sur des substrats de silicium à l'aide de la solution finale diluée cinq fois et du dip-coater. Les substrats sont des wafers (lames découpées dans des disques) de silicium d'orientation 100. Nous avons réalisé des films d'épaisseur de l'ordre de 450 nm et d'indice 1,47 en moyenne dans les fréquences visibles. Ces films ont été ensuite traités thermiquement dans nos fours à 650°C (température de cristallisation de KTP) durant 40 min. Après ce traitement on obtient des films d'épaisseur de l'ordre de 110 nm avec un indice de 1,7 (1,75 théorique à 700 nm) en moyenne. Cette épaisseur n'était cependant pas suffisante pour les analyses DRX (**figure 2.5**), nous avons donc augmenté l'épaisseur des couches. En appliquant plusieurs fois le même protocole (dépôt + calcination) à chaque substrat. Les épaisseurs de 250 nm ont pu être obtenues pour deux couches et 330 nm pour trois couches et avec un indice de 1,7. Les films ainsi réalisés ont été analysés en Diffraction des Rayons X (DRX réalisée sur un D8-Bruker dédié à l'analyse des films) en incidence rasante (mode « detector scan ») pour voir le résultat de nos traitements à la température de cristallisation. On obtient de biens meilleurs résultats avec ce protocole de dépôts/calcinations successifs que si on réalise un dépôt de multicouches seulement suivi d'une seule étape de calcination, qui correspond à l'autre possibilité de protocole^[81,82,83] que nous avons testé.

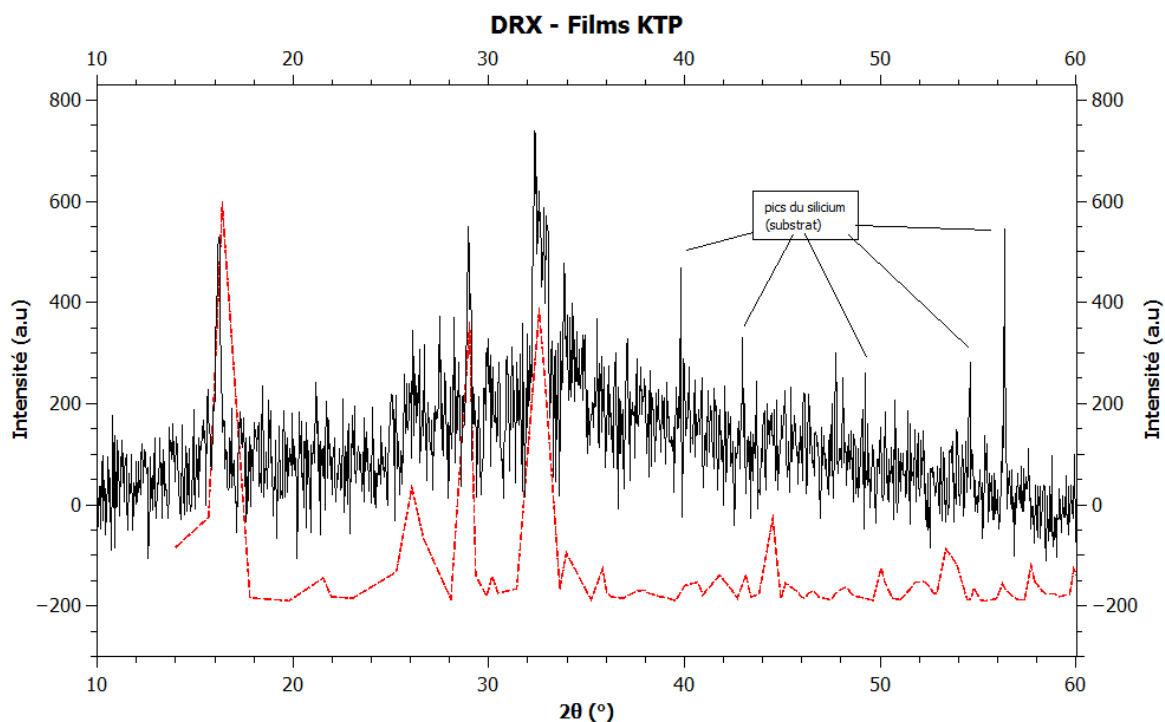


Figure 2.5 : *Diffractogramme DRX en incidence rasante de nos couches successives comparées au diagramme de référence du KTP (fiches JCPDS)*

La couche ainsi formée semble être composée de cristaux de KTP poly-orientés pris dans une matrice amorphe (la proportion d'amorphe n'est pas facilement estimable avec ces données). De tels films présentant une qualité optique et une faible rugosité (< 10 nm) sont de bonnes qualités pour pouvoir utiliser ces couches comme substitut aux surfaces planes de KTP. Leurs caractères à la fois poly-orienté et amorphe sont par contre assez éloignés de la réalité des coefficients de dilatation des monocristaux qui se sont montrés des facteurs clé dans le succès du collage (comme nous le verrons dans le chapitre suivant). Nous n'avons donc pas pu utiliser ces substrats simulés pour mimer les cristaux de KTP.

Nous avons ensuite utilisé cette formulation sol-gel pour assembler différents cristaux de KTP en employant cette solution comme une colle. Pour les tests, deux cristaux de KTP ont été nettoyés avec attention puis orientés de la même façon. Nous avons ensuite déposé une goutte de la solution colloïdale de KTP entre deux faces optiques de cristaux de KTP. Puis nous avons contacté ces cristaux et traité cet assemblage à la température de cristallisation de 650°C durant une heure. A l'issue du traitement thermique, les deux cristaux se décolle l'un de l'autre sans exercer la moindre force.

En conclusion de ces tests, nous n'avons pas réussi à modéliser nos substrats avec une solution permettant de former des cristaux de KTP. En effet, un film poly-cristallin avec des orientations différentes ne peut mimer correctement la surface d'un monocristal de KTP.

In fine, les premiers tests permettant d'utiliser cette solution en tant qu'interface pour des assemblages de cristaux de même nature (KTP) n'ont pas été concluants. Néanmoins il est important de préciser que ces tests ont été réalisés avec un procédé d'assemblage/collage manuel, très différent du procédé mécanique mis au point par la suite avec la société Oxixus. Ce nouveau procédé pourrait mener à de bien meilleurs résultats que ceux obtenus et présentés ici. Au vu des résultats peu convaincants de nos premiers essais et le fait que cette solution est uniquement utilisable pour l'assemblage de deux cristaux de KTP et non de LBO ou BBO, nous n'avons pas poursuivi dans cette voie, même si elle aurait été intéressante à développer, notamment en encollant les cristaux avec une solution sol-gel réactive (et non colloïdale de KTP stable) afin de favoriser la formation de liaisons avec les cristaux au cours de la condensation sol-gel.

C. Colle à base de solution d'acide silicique

Pour continuer de tester différentes solutions d'assemblage, nous avons reproduit les travaux de thèse de P. O. Petit^[63,84]. Ce dernier a étudié différentes solutions d'assemblage, notamment d'un matériau optique à un matériau radiateur inspiré des travaux de F. Druon^[85]. Etait donc nécessaire une colle qui présente une force d'adhésion suffisante, stable en température et qui accepte les différences de coefficients de dilatations des pièces à assembler. Dans cette démarche pour atteindre son objectif, P. O. Petit a utilisé une synthèse de sol-gel de silice en voie acide.

Afin de réaliser les solutions d'assemblage, nous avons d'abord préparé une solution de silice pré-hydrolysée (SPH). Cette solution est préparée en faisant réagir du tétraéthylorthosilicate (TEOS de composition $(\text{Si}(\text{OEt})_4)$), en solution dans l'éthanol avec un équivalent d'eau et 10^{-4} équivalent d'acide chlorhydrique afin de produire des oligomères de silice faiblement condensés, très peu ramifiés, et partiellement hydrolysés.

Ensuite cette SPH est utilisée pour la réalisation des solutions d'assemblage. Ces dernières sont composées d'additifs qui peuvent modifier le réseau de la colle. A la SPH est ajouté de l'éthanol ainsi qu'un additif et de l'acide chlorhydrique pour amener le pH de la solution aux environs de 2, et enfin de l'eau pour compléter l'hydrolyse des oligomères de silice et rendre le système susceptible de polycondenser avec efficacité. On se place donc cette fois dans le domaine des conditions de gélification par voie acide et l'additif ajouté modifiera le réseau. Cette solution finale est ensuite laissée sous agitation à 70°C pendant une heure puis mise au repos durant 12h, à température ambiante.

Dans notre cas nous avons utilisé plusieurs additifs déjà étudiés par P. O. Petit et notamment H_3PO_4 et KH_2PO_4 (ce dernier affiche de meilleurs résultats dans la littérature). En effet les ions phosphates^[86] et potassiums sont présentés comme permettant de rendre le réseau plus flexible, car diminuant le degré de réticulation du réseau inorganique par rupture de liaisons siloxanes et stabilisation d'ions phosphates par liaisons hydrogènes avec peu ou pas de formation de liaisons Si-O-P à basse température. Ils rendent donc normalement la colle plus permissive aux déformations dues aux coefficients de dilatation. La composition finale en ratio molaire est la suivante (**tableau 2.1**) :

HCl : Si	0,15
H₂O : Si	12,67
P : Si	0,03

Tableau 2.1 : Composition de la colle par voie acide

À la vue de sa composition (assez classique en sol-gel), cette colle va adhérer aux surfaces des substrats par des liaisons hydrogène mais ne permettra de former des liaisons covalentes avec les hydroxydes métalliques que si les conditions de pH sont favorables. Ce type de colle offre donc de bonnes perspectives de collage avec les substrats à base de silice ou de zircone. En revanche, les siloxanes n'ont pas une affinité très grande avec de nombreux métaux présents dans de nombreux matériaux optiques et forment simplement des liaisons iono-covalentes. Cette affinité est augmentée grâce notamment à l'ajout de 3% de phosphate qui permet une meilleure adhésion dans bien des cas.

Les tests de collage sont réalisés comme suit. Dans un premier temps, nous utilisons des lames de microscope en verre pour faire notre premier test de collage. Les deux lames sont nettoyées au méthanol (protocole de nettoyage de Cristal Laser). Ensuite on place une goutte de solution à tester sur la surface d'une des deux lames à l'aide d'une pipette ou d'une seringue. On positionne ensuite la seconde lame pour former un angle de 90° et on la dépose sur la goutte (**figure 2.6**). Le surplus de liquide qui serait amené à être expulsé peut être absorbé et nettoyé. Il est important d'être rapide une fois la goutte déposée sinon elle commence à sécher au bout de plusieurs minutes et peut créer des défauts d'uniformité. Enfin on applique une pression sur la lame du dessus pour que la goutte s'étale sur l'ensemble de l'interface entre les deux lames comme le présente le schéma ci-dessous.

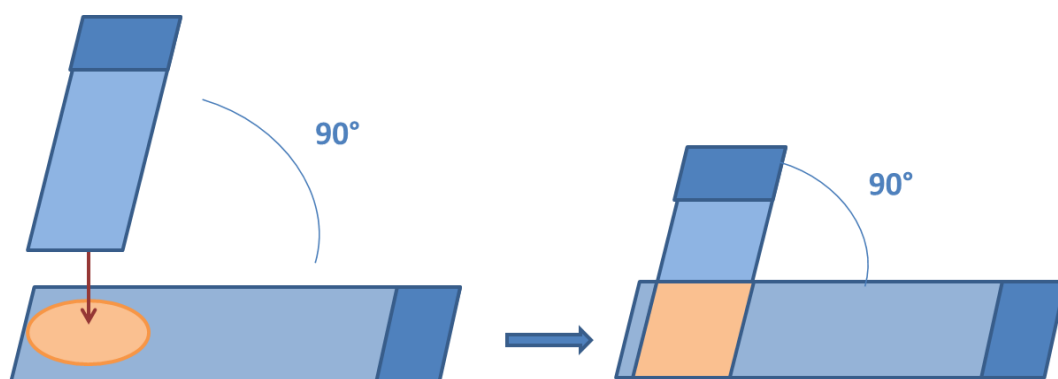


Figure 2.6 : *Procédé de collage pour tests mécaniques*

Nous avons effectué plusieurs tests de collage en employant deux compositions, à savoir celle avec H_3PO_4 et celle avec KH_2PO_4 en tant qu'additifs. Suite à ces premiers tests nous avons obtenu des résultats mitigés mais néanmoins supérieurs aux précédents. Tout d'abord nous présenterons les résultats les plus probants puis nous aborderons les limites que présente cette solution.

Cette colle par voie sol-gel acide nous permet de coller efficacement des lames de verre. La qualité optique de la colle et de l'interface est visuellement bonne. Seule l'adhésion et la tenue thermique ont réellement été étudiés par P. O. Petit. La tenue mécanique de cette interface n'a que peu été étudiée en profondeur. En effet, dans sa thèse et sa publication P. O. Petit se concentre principalement sur le fait d'améliorer les performances d'un matériau optique. Pour cela il le colle à un matériau radiateur pour évacuer plus facilement la chaleur. Enfin l'adhésion est également qualifiée simplement (décollement ou non) en fonction des différents traitements thermiques. L'adhésion n'est pas caractérisée en profondeur puisqu'une simple adhésion est potentiellement suffisante pour le transfert thermique. Une investigation systématique de la robustesse de nos assemblages par cisaillement (cf. **figure 2.7**) de la colle a été réalisée.

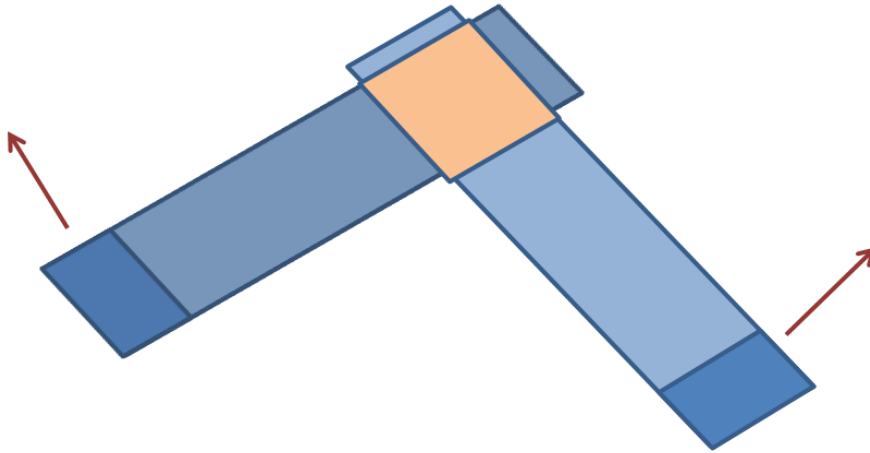


Figure 2.7 : Schéma du test mécanique manuel

Les résultats de ces tests montrent principalement que la force d'adhésion est suffisante pour manipuler l'échantillon. En revanche un cisaillement marqué de la l'assemblage suffit à faire rompre l'interface de colle, les deux lames restant intactes. Un allongement du temps de stabilisation jusqu'à 2 semaines permet d'améliorer notablement la cohésion de l'assemblage (à ce stade, nous ne disposons pas encore d'une méthode de quantification de la force de résistance mécanique), comme spécifié dans les travaux originaux. Cette solution d'assemblage fonctionne donc très bien sur lames de verre. Elle souffre cependant des limitations suivantes :

- Deux semaines de stabilisation s'avère être un temps trop long à l'échelle industrielle,
- La colle cède facilement lorsqu'elle est utilisée pour faire des hétéro-assemblages avec un matériau non silicate.

Enfin, cette solution a une composition à base de phosphore. Cet élément permet une meilleure adhésion sur certaines surfaces via son affinité ainsi qu'une composition se rapprochant de KTiOPO_4 mais il possède une propriété contraignante. En effet, le phosphore présente une absorption dans le proche UV^[87], région sur laquelle nous devons travailler. Comme nous l'avons expliqué par rapport aux applications souhaitées avec le BBO il nous faut une transparence dans l'UV. Ces limitations nous ont donc conduit à chercher une autre piste pour cette solution d'assemblage. C'est pourquoi nous avons également testé une composition en voie basique.

D. Colle Basique

Suite aux différentes compositions que nous avons essayées, seule la solution par voie acide issue du brevet du laboratoire nous donne des résultats satisfaisants. Cependant elle reste problématique sur certains points comme le temps de séchage, la force d'adhésion ou encore la transparence dans l'UV. Dans le brevet acide déposé par notre laboratoire nous faisons référence au brevet américain en voie basique de D. Gwo^[61]. Ce brevet porte sur une utilisation pour l'adhésion (bonding) de matériaux principalement à base de silicium et pour des applications optiques. Il détermine l'intérêt d'utiliser une solution d'hydroxyde (de sodium ou potassium) pour réaliser des assemblages. Il précise ensuite qu'il faut une source pouvant produire un réseau de silice, si cette source n'est pas un des substrats, on peut alors utiliser une solution de silicate. Il précise aussi dans ce brevet que si les surfaces ne sont pas « matchées » il est possible d'ajouter une poudre que l'on suppose être de la silice. Cet ajout est réalisé pour « colmater » les éventuels défauts des surfaces.

Nous nous sommes donc inspirés de cette formulation pour réaliser nos premiers tests de colle. Nous avons balayé les différentes possibilités de sources d'hydroxydes et donc de cations alcalins avec le lithium, le sodium et le potassium. Concernant la méthode de synthèse nous avons procédé comme décrit ci-après :

Dans notre cas nous avons utilisé une silice commerciale (du Ludox HS 40) comme source de silice. Il est important de préciser que le Ludox HS 40 est une suspension colloïdale qui gélifie naturellement au bout de 400 h à température ambiante. On trouve dans le Ludox HS 40 des traces de sodium. Le taux de sodium est tout de même faible puisque le ratio molaire Si : Na est d'environ 95 : 1. La silice forme le réseau de l'interface de colle et a l'avantage d'être transparente sur toute la gamme de longueurs d'ondes visée. D'autant plus qu'une source de silice est importante puisque nos substrats ne peuvent pas, seuls, former ce réseau. On ajoute ensuite rapidement une solution d'hydroxyde d'alcalin (LiOH, NaOH, KOH) à cette solution afin de dissoudre les colloïdes de silice. On laisse cette solution se stabiliser sous agitation pendant environ une heure. Enfin on rajoute si nécessaire un certain volume d'eau pour fluidifier la solution de silicate ainsi obtenue. Une trop grande viscosité entraîne le piégeage de bulles d'air et des épaisseurs de colle trop importantes.

Nous avons réalisé dans un premier temps un silicate de potassium comme solution d'assemblage. Le potassium est le cation alcalin présentant en effet le plus de propriétés intéressantes. A cette solution on ajoute ensuite une solution d'hydroxyde de potassium pour augmenter le pH. On espère ainsi dissoudre les particules de silice en équilibre et obtenir une

solution stable en milieu basique. Cette stabilité est toute relative puisqu'en abaissant légèrement le pH la solution deviendra prête pour la gélification. Nous ajoutons ensuite de l'eau, principalement pour ajuster la viscosité de la colle, afin d'obtenir des couches d'épaisseurs fines sans toutefois modifier trop le pH et risquer la gélification. Les pH finaux testés sont compris entre 11 et 13,5 selon les compositions. Cette gamme de pH reflète des compositions d'oligomères de silicates très variés mais également de petites particules. Nous avons obtenu de très bons résultats avec ce type de silicate en tant que colle, mais nous les présenterons dans le chapitre 3.

i. Autres cations alcalins

Suite à ces premiers essais satisfaisants avec l'hydroxyde de potassium, nous avons testés des compositions semblables en terme de rapports molaires mais en remplaçant le cation par des ions sodiums et lithiums. Par cette démarche nous souhaitons mesurer les différences produites entre les cations alcalins.

Nos premières expériences ont porté sur le sodium qui a présenté rapidement des similitudes avec les résultats du potassium. Il est possible d'obtenir des compositions identiques à celles du potassium mais ces solutions sont moins visqueuses. Cependant le sodium présente le grand défaut d'avoir un temps de séchage et de prise bien trop rapide lorsqu'il est utilisé dans les colles. En effet, certains assemblages adhèrent presque immédiatement. Si la rapidité de collage est une qualité importante, d'un point de vue industriel, cette particularité rend difficile l'assemblage de pièces et particulièrement dans le secteur des cristaux optiques. En effet les cristaux sont découpés dans des axes très précis pour obtenir l'effet escompté, comme les propriétés d'optique non linéaire. Il est également nécessaire d'avoir un parallélisme parfait entre les cristaux pour les applications, notamment les applications laser. On peut comprendre qu'il est nécessaire de laisser un minimum de temps à l'opérateur pour orienter convenablement les pièces contactées avant prise effective (partielle ou totale) de la colle. Sans cette condition préalable, une quantité non négligeable d'assemblages ne sera pas exploitable car collé avec des imperfections d'orientation. Ces mauvais assemblages entraînent des pertes tant sur les moyens que financières, inacceptables pour l'entreprise. Nous avons donc dû abandonner le sodium pour ces raisons.

Ensuite nous avons tenté de réaliser une solution d'assemblage avec de l'hydroxyde de lithium. Le problème rencontré avec le lithium est qu'il se dissout beaucoup moins bien dans l'eau comparativement aux autres hydroxydes alcalins. Il nous est donc impossible de réaliser des solutions de composition molaire proche de celles avec du potassium. Il nous est notamment impossible d'atteindre le même pH et la même composition d'oligomères de

silicium en solution en employant uniquement l'hydroxyde de lithium. Le lithium reste très intéressant pour plusieurs points, à savoir sa faible efflorescence, sa taille réduite et son nombre d'électrons limité. De plus il nous aurait permis d'obtenir une composition de colle proche de LBO (LiB_3O_5) et d'atténuer le gradient d'indice entre les matériaux.

ii. Optimisation

Nous avons retenu une colle à base de silicate de potassium. A cette solution, nous avons rajouté de l'acide borique (B(OH)_3) afin (i) d'abaisser le pH de la solution de silicate par formation d'anions borates ou polyborates et ainsi de favoriser la condensation du réseau de silice, (ii) de rapprocher la formulation de la colle de la composition des cristaux de LBO et BBO, riches en bore, (iii) d'introduire dans le réseau de silice un élément capable de se stabiliser par liaisons hydrogène mais très faiblement susceptible de se condenser avec la silice à basse température afin de former un réseau plus flexible. Dans le but d'améliorer nos colles il nous a fallu trouver des critères d'appréciation des différentes compositions.

La stabilité par rapport à la gélification :

Notre premier critère d'appréciation fut la stabilité dans le temps de la solution et principalement celle du silicate de potassium. En effet l'ajout d'acide borique doit se faire peu avant le collage puisqu'on diminue le pH et on risque la gélification. D'un point de vue industriel il est nécessaire que la colle soit à minima stable. Sans quoi il est nécessaire de refaire souvent une synthèse de colle ce qui implique du temps. De plus l'excès de colle non utilisé s'il a gélifié entraîne des déchets. Ces déchets sont le plus souvent à traiter par l'entreprise ce qui rajoute des frais. Nous avons donc fixé le seuil de stabilité à plus d'une semaine minimum. Tout silicate de potassium gélifiant en moins d'une semaine a été déterminé comme non satisfaisant et retiré de la suite des démarches. Ceux ayant validé ce test ont été utilisés comme tel en tant que colle dans un premier temps. Puis ils ont été mélangés à l'acide borique afin de voir son effet.

Facilité de procédé et viscosité :

Toute solution ayant passé la première étape de stabilité a ensuite été jugée sur la facilité du procédé de collage. Ce procédé est le même que celui décrit précédemment dans la partie « Colle Brevet Acide ». En effet, toutes les colles trop visqueuses entraînent dès le collage des défauts. On constate des bulles piégées dans la colle mais aussi parfois des problèmes d'homogénéité face à la difficulté d'étaler cette colle. Ensuite comme nous l'avons

déjà précisé, il nous faut des épaisseurs faibles de colle afin d'éviter des problèmes d'interférence. Il paraît donc primordial de limiter la viscosité.

L'adhésion :

Une fois le collage réalisé il est capital d'observer une adhésion. Le rôle premier de cette interface est celui d'une colle il faut donc une force d'adhésion minimum. Cette force d'adhésion doit au minimum absolu permettre de manipuler l'assemblage ce qui constitue le premier test mécanique. Ensuite elle doit pouvoir résister à un mouvement de cisaillement manuel qui représente notre second test mécanique et qui est le même que celui décrit dans la partie « Colle Brevet Acide ».

La qualité optique :

Si le rôle premier de cette solution est de devoir permettre l'assemblage, elle doit néanmoins être de qualité optique et transparente à une large gamme de fréquences. A l'œil nu, on peut déjà discriminer les bons collages des mauvais sur ce point. Certains collages présentent des défauts, des bulles, une opalescence, la formation de flocons blancs, *etc.*. Ces critères permettent déjà de déterminer l'acceptabilité de la qualité optique minimum et ce, avant même des tests optiques plus complexes comme l'absorbance ou la tenue au flux. Par la suite il est effectivement nécessaire de caractériser l'interface en transparence dans l'UV, l'IR et de manière plus précise dans le visible.

iii. Diagrammes de composition

En suivant cet ordre de critères de validation nous avons testé différentes compositions de cette solution afin de définir un domaine d'utilisation de notre colle à l'instar de ce que l'on peut trouver dans l'étude de A. Obut^[44]. Nous avons pris comme premier critère la stabilité de la solution dans le temps pour notre premier diagramme. En effet, il nous semblait important d'obtenir une colle qui soit stable en solution durant un temps important et qui gélifie quand elle est utilisée et non d'elle-même. Pour les applications industrielles il est nécessaire de posséder cette propriété qui nous permet de changer d'état au moment du collage. Nous avons donc fait varier la quantité de potasse ajoutée ainsi que la quantité d'eau ajoutée. Ces solutions sont laissées sous agitation durant une semaine puis on analyse grossièrement si elles ont gélifiées ou non et si elles sont plutôt fluides ou visqueuses (capacité à s'écouler lorsqu'on retourne le flacon de 50 ml). La réactivité de ces solutions

étant dépendante de l'âge^[88,94] de la solution il est important d'attendre un certain temps avant d'analyser nos résultats.

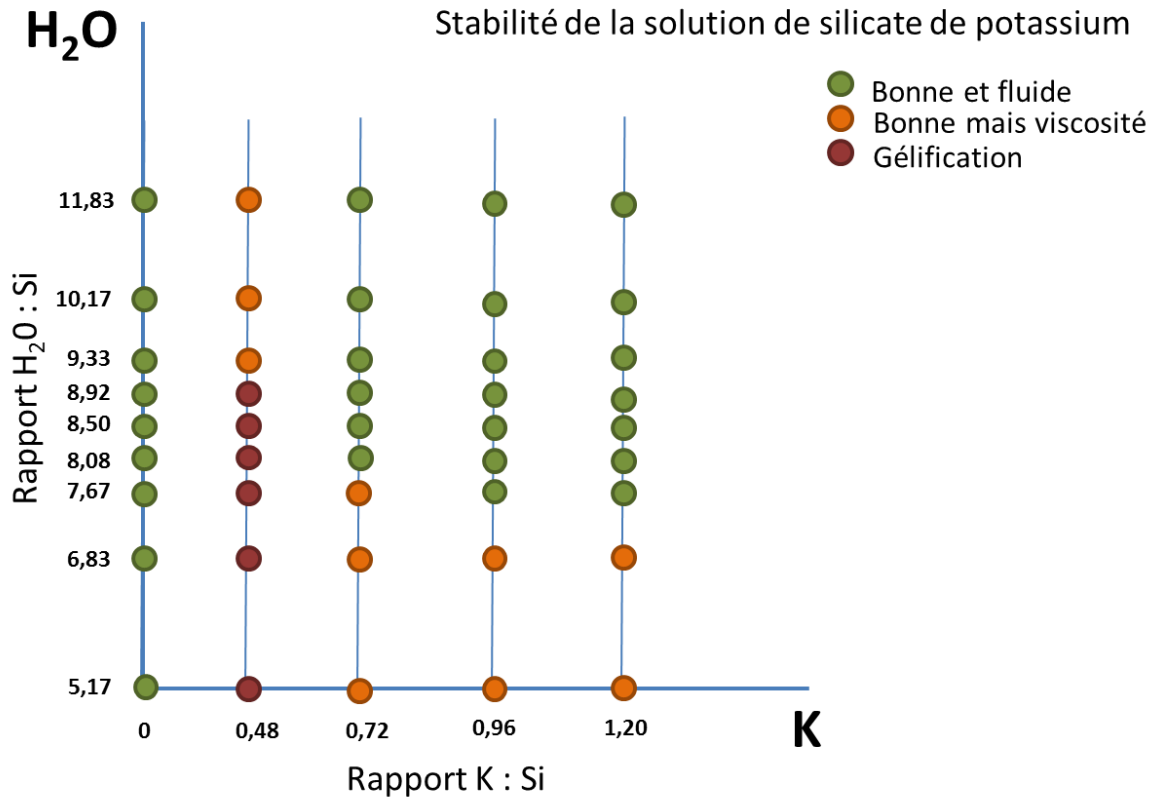


Figure 2.8 : Diagramme de composition de la stabilité du silicate de potassium utilisé

On peut remarquer que les solutions présentant un faible ajout de potasse sont peu stables dans le temps. Une augmentation légère de pH contribue seulement à perturber l'équilibre colloïdal du Ludox sans pour autant dissoudre suffisamment les particules pour former une solution transparente ou fluide. On obtient donc des temps de gélification courts entre 2 et 12h. A noter que l'on peut légèrement augmenter ce temps en ajoutant d'abord l'eau supplémentaire à la solution de potasse avant de l'ajouter à la suspension colloïdale de silice. En diluant la solution on modifie moins brutalement le pH et les cations potassiums sont plus dispersés lors de l'ajout ce qui déstabilisera plus lentement la suspension. Cette gélification est liée à l'agglomération de particules et à un début de dépolymérisation de réseau de silice. Un ajout de potasse au-delà de 0,5 équivalent par silicium permet d'obtenir des solutions blanchâtres qui deviennent rapidement transparentes. Les solutions de silicate de potassium obtenues sont stables dans le temps, leur viscosité étant très dépendante de la quantité d'eau introduite comme reporté dans la littérature^[89] (**figure 2.9**).

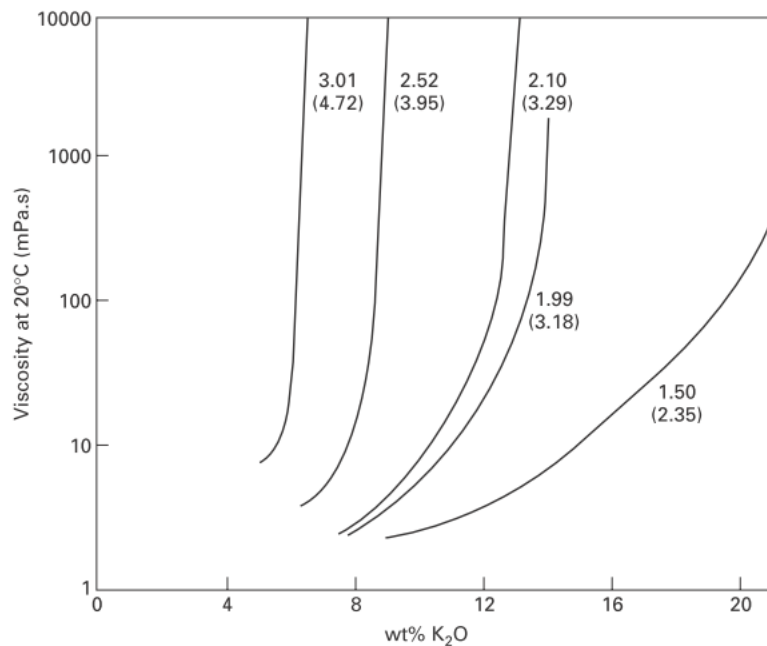


Figure 2.9 : Viscosités de solution de silicates de potassium en fonction du rapport massique (molaire) $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ ^[89]

Suite à ce diagramme de compositions, les solutions stables au moins une semaine ont ensuite été utilisées pour réaliser des assemblages de lames de verre. Ces solutions ont une viscosité élevée ce qui n'est pas idéal dans notre procédé de collage. Une fois réalisés, les assemblages ont ensuite été soumis à un tri selon des critères d'adhésion et de qualité optique. Au niveau de l'adhésion cette colle basique présentait les meilleurs résultats que nous avons pu rencontrer jusqu'ici. La force d'adhésion de ces formulations simples est telle que même avec une force de cisaillement manuelle importante l'assemblage tient et permet même de briser les lames de verres sur leur longueur sans entamer la zone collée. De plus le temps nécessaire à l'obtention de cette résistance est bien plus court que les deux semaines de

moyenne de la colle acide. Seulement une heure de prise suffit pour pouvoir manipuler facilement l'objet et quelques heures supplémentaires pour réaliser les tests de cisaillement décrits précédemment.

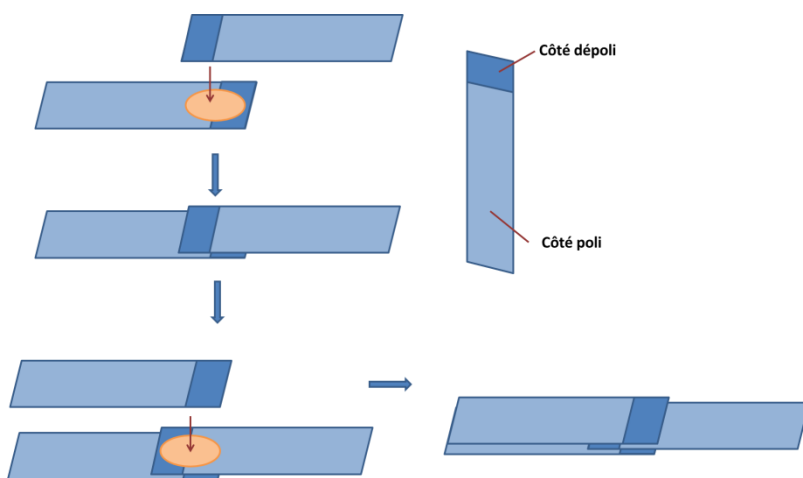


Figure 2.10 : Collage multiple sur côté dépoli

Pour la qualité optique, certains collages montrent une légère opacité ou la présence de bulles piégées lors du collage qui

sont dues à la viscosité et au procédé de dépôt de colle et de pressage d'assemblage qui sont manuels. En séchant, les dépôts d'épaisseur inhomogène engendrent des défauts comme des écailllements. En revanche au niveau du vieillissement cette colle reste apparemment très bonne en termes de transparence et les défauts ne s'aggravent pas au cours du séchage. Enfin, ces solutions de silicates de potassium montrent une très bonne capacité à combler les défauts de surface des substrats. Un test de collage double réalisé sur la face supérieure et inférieure d'une extrémité de lame de verre dépolie montre une amélioration très nette de la transparence de l'assemblage. Sur les images de la **figure 2.10 et 2.11** on peut voir un assemblage réalisé il y a plus de deux ans.

Sur ces photos plusieurs points importants sont à noter, dans un premier temps on peut constater qu'on a cassé une des deux lames de gauche en essayant de séparer l'assemblage. Ceci démontre la **force d'adhésion** de l'assemblage. Ensuite, on peut souligner la présence d'éclats blancs floconneux, généralement dus à la formation de carbonates de potassium. On les retrouve la plupart du temps sur les extérieurs des collages, là où la solution utilisée est en contact avec l'air extérieur. Ils se forment également en lieu et place des bulles d'air coincées formant des impacts blancs. On peut visualiser ces différents défauts sur les photos suivantes :

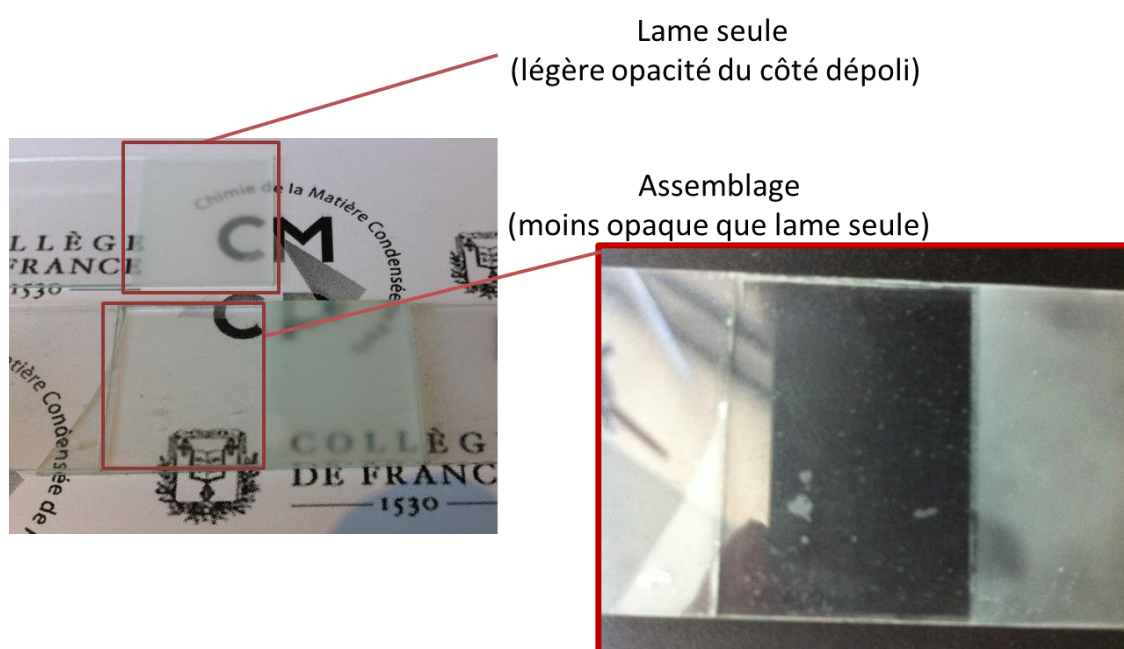


Figure 2.11 : Résultats de l'assemblage. A gauche notre assemblage pour lecture au travers du côté dépoli de la lame. A droite les défauts de collage avec flocons et impacts blancs. On note que la lame du dessus s'est brisée lorsqu'on a cisailé les substrats mais que l'interface de colle est intacte.

La dernière observation, mais non la moindre, se révèle en comparant sur la photo de gauche la partie dépolie d'une lame seule (en haut) et de notre lame collée à deux autres lames de verre (en bas). On peut constater comme l'indique le schéma que la partie dépolie de la lame de verre prise en sandwich (collée) est moins diffusante et donc plus transparente que la partie dépolie seule. On observe en fait que la colle permet de compenser des défauts de surface notamment des défauts importants de polissage. C'est un point non négligeable puisque la société Cristal Laser possède un département entier chargé de la découpe et du polissage des cristaux. Ce polissage est de très haute qualité et peut prendre parfois plusieurs semaines pour arriver à un parallélisme et une planéité de haut niveau. Une bonne propriété de colmatage permettra peut-être de rendre utilisable certains cristaux présentant des défauts de surface et de les revaloriser.

iv. Le rôle du Bore

Nous avons donc retenu une solution à base de silicate de potassium, mais cette dernière présente tout de même certains défauts. Il est donc nécessaire d'améliorer notre composition et principalement pour deux raisons. La première est la viscosité trop élevée qui continue de représenter des problèmes de piégeage de bulles. Et la seconde est l'apparition de flocons blancs que nous supposons être dus à la formation de carbonate de potassium. Notre idée a été de diluer la solution principale et d'ajouter un réticulant. La dilution permet d'abaisser fortement la viscosité. Le réticulant permet, quant à lui de déplacer l'équilibre dissolution/polycondensation vers la condensation. En renforçant le réseau et en le réticulant on espère aussi limiter la mobilité des ions potassium ou des composés carbonés. Si le réticulant est bien choisis, il permet de créer des « pièges » à potassium sous forme d'anions (borates par exemple).

Nous avons donc décidé de nous inspirer des géopolymères^[50,51,52,53,90,91]. En effet, ces derniers sont composés d'aluminosilicates dont les propriétés ont été explicitées dans le premier chapitre. A savoir qu'ils forment des charges partielles négatives. Ces charges sont ensuite compensées par les cations K^+ ce qui limite leur accessibilité pour la formation de carbonates K_2CO_3 . L'aluminium bien qu'utilisé dans les géopolymères et les ciments ne convient pas à notre application dans l'optique. Le principal problème avec l'aluminium est qu'il possède un nombre important d'électrons ce qui peut impliquer des transitions électroniques susceptibles d'absorber les photons UV énergétiques. Nous avons tout de même tenté de l'incorporer à notre solution d'assemblage mais nos tests n'ont pas été très concluants.

De plus les particules d'aluminium que nous avons employées ont peu été dissoutes par la solution basique utilisée. Ces particules restent assez grosses pour être diffusantes et posent

un véritable problème de qualité optique. Enfin, l'aluminium augmente la stabilité du réseau mais aussi la viscosité^[92] de la solution et n'est donc pas idéal pour la mise en forme. Nous avons donc décidé d'employer le bore à la place. Le bore est de la même famille que l'aluminium mais il est plus petit et possède moins d'électrons donc risque moins d'absorber dans nos longueurs d'ondes. Le bore est en revanche moins réactif que l'aluminium^[41] et forme plus difficilement des borosilicates. Nous espérons que le bore aura un rôle identique à l'aluminium dans le réseau et qu'il substituera le silicium^[38,41,44,53,92]. Le bore a également l'avantage d'avoir le même comportement qu'une espèce servant de « cross-link »^[44]. De plus, il nous permettra de nous rapprocher de la composition des cristaux LBO et BBO qui contiennent du bore. Enfin, on se retrouvera avec une interface de colle proche en composition d'un verre borosilicaté qui est connu pour sa transparence et sa résistance thermique et chimique.

Nous avons donc utilisé de l'acide borique $B(OH)_3$ dans les compositions de colle. Cet acide nous permet par ailleurs de réguler le pH pour se rapprocher un peu plus de la valeur de gélification avant de coller nos substrats. Après avoir réalisé une solution d'acide borique de concentration $C = 0,6 \text{ M}$, nous avons étudié son effet sur notre colle. Une composition molaire de silicate de potassium que nous ne présenterons pas ici fut retenue pour nos tests puisqu'elle présentait les meilleurs résultats en collage.

Après ajout de l'acide borique nous observons rapidement une amélioration de la qualité optique. En effet, intrinsèquement nous diluons notre solution en ajoutant la solution d'acide borique. De fait nous diminuons la viscosité et donc les défauts qui y sont liés. Le bore en revanche ne pose aucun problème de diffusion et avec sa petite taille il possède une bonne mobilité au sein du réseau de silicates.

Différents tests ont été réalisés sur différentes formulations en modifiant le ratio Si : B. Dans un premier temps en observant les collages, ceux uniquement avec de l'acide borique (sans source de silicium ni base) ne tiennent évidemment pas et ne constituent pas un assemblage analysable. Les collages réalisés avec le ratio Si : B = 2,25 présentent des interfaces non homogènes. Seule la moitié de la surface a collé et le reste ne peut donc pas être exploité. Nous avons pu néanmoins analyser l'absorbance de l'interface de la colle sur des zones de la surface (**figure 2.12**).

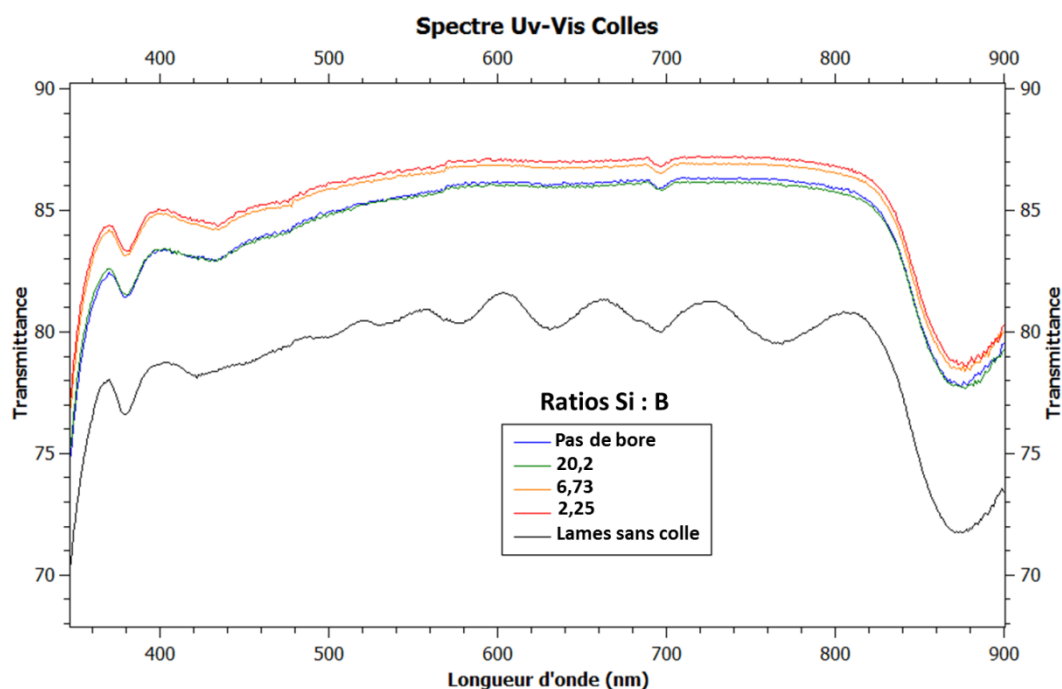


Figure 2.12 : Spectres de transmittance d'assemblages réalisés à partir de 2 lames de verre collées avec des formulations de colle présentant différents rapports molaires Si / B.

Nous avons enregistré la transmittance de chacun de nos collages sur les zones où cela était possible. Nous avons également enregistré la transmittance de deux lames de verre plaquées l'une contre l'autre sans aucune interface. Evidement dans ce cas on observe des pertes. Comme on peut l'observer sur ces spectres d'absorption, les collages à faible ratio Si / B présentent l'absorbance la plus basse parmi nos collages. En revanche la composition de ratio Si : B = 2.25 ne permet pas d'obtenir une interface homogène, nous l'avons donc exclue. Nous avons donc conservé les autres ratios Si : B.

En conservant un ratio Si / B donné (celui qui présentait les meilleurs compromis entre transparence, fluidité et qualité optique) pour une composition donnée nous avons étudié ce que donnaient nos précédentes formulations de silicates de potassium. Nous avons donc conservé le précédent diagramme en synthétisant de nouveau ces formulations puis en ajoutant à ces solutions « fraîches » de l'acide borique. Les nouvelles compositions sont ensuite laissées sous agitation pendant une heure avant d'être utilisées en tant que colle. Les critères de sélection ne sont plus portés sur la stabilité des solutions après mélange, puisque d'une part nous ne prenons que les solutions de silicate de potassium stables et que l'on peut ajouter l'acide borique juste avant le collage. Nous nous sommes donc focalisés sur la force d'adhésion, la qualité optique et la reproductibilité. Nous obtenons donc le diagramme de composition suivant :

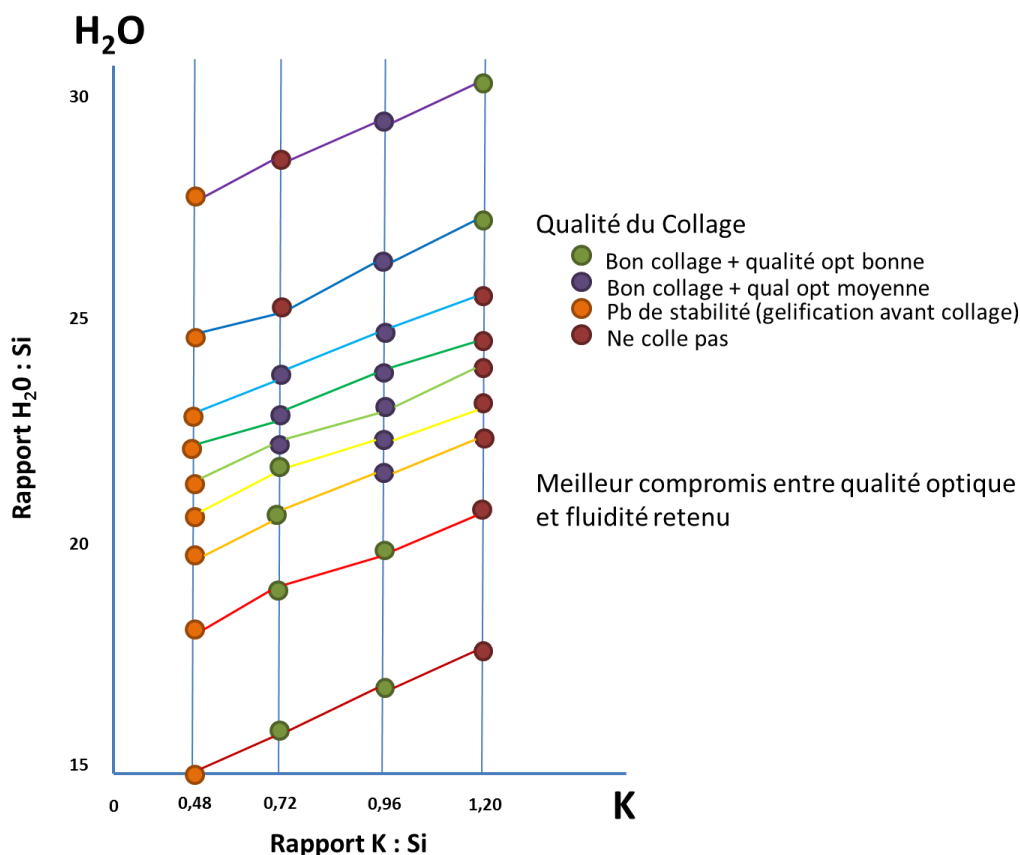
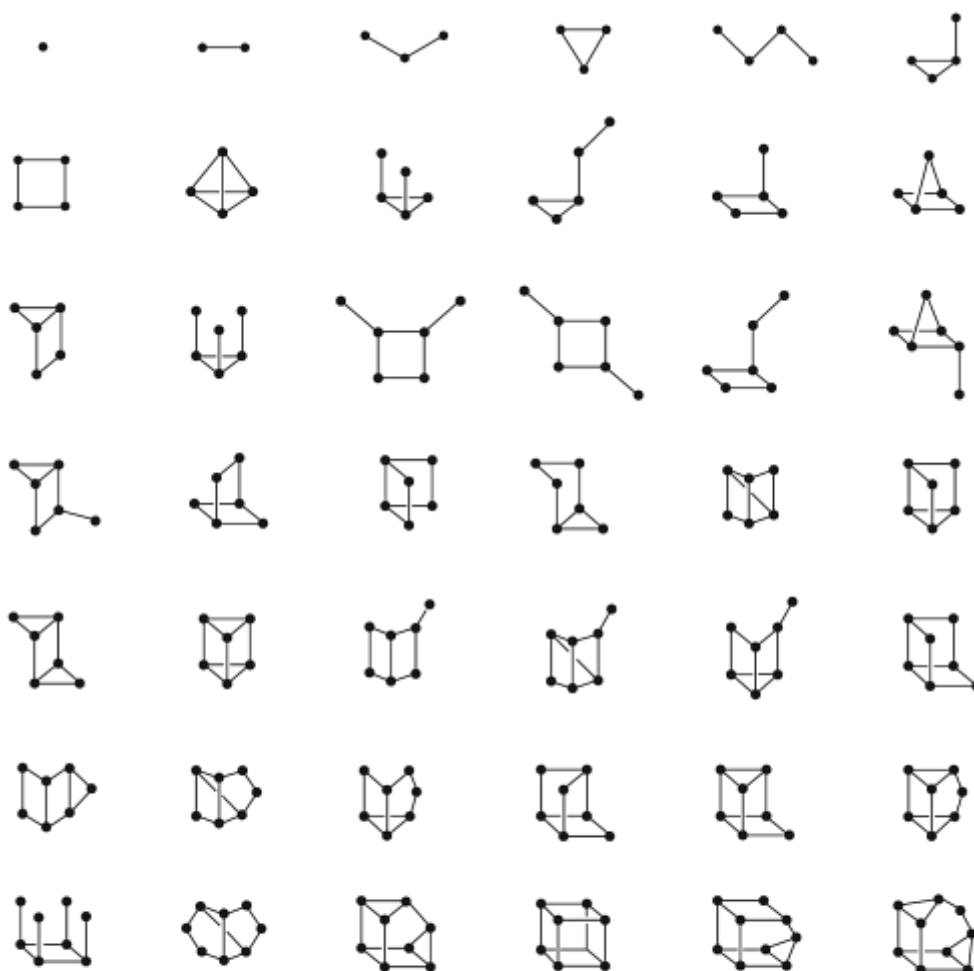


Figure 2.13 : Diagramme de composition de l'efficacité de la colle au niveau adhésion et qualité optique

Sur le diagramme de la **figure 2.13**, on considère comme « Bon collage » un collage résistant au test mécanique de cisaillement. On peut constater que sur toutes les solutions effectivement testées (vertes, violettes et rouges) les compositions avec trop de potasse ne collent pas. Ces solutions sont très probablement trop basiques et donc trop éloignées en termes d'équilibre pH de la gélification du système sol-gel. A de trop hauts pH (bien supérieurs à ceux que nous utilisons on dissout quasi totalement les particules et on obtient uniquement des monomères de SiO_4^{4-} . Ces espèces ne sont pas propices à la polymérisation car elles n'ont pas de bons groupes partants hydroxyles. A l'inverse, les domaines de composition favorables à la formation d'assemblages robustes et de bonne qualité optique comportent moins de potasse présence d'oligomères de taille $n=1$ à 9 voire plus, qui eux possèdent un plus grand nombre de groupement OH, nécessaire à la polycondensation de la silice^[23]. L'ajout de la solution d'acide borique est donc utilisé pour favoriser la présence d'oligomères plus facilement condensables. Par comparaison, la solution de silicate de pH

équivalent gélifie en quelques heures. L'intérêt de l'ajout de borate est donc de permettre de déclencher à retardement une condensation lente des oligomères de silice.

À ces pH, la composition chimique précise de la solution est extrêmement difficile à définir. Comme nous l'avons expliqué dans le chapitre bibliographique il existe de très nombreuses espèces dépendant du pH de la solution. On a coexistence de très nombreuses espèces, par exemple dans cette autre étude de C. T. G. Knight^[93] on a 42 espèces différentes d'oligomères allant de 1 à 9 atomes de silicium.



4.6 Species identified by ^{29}Si NMR of alkaline silicate solutions. Lines represent Si-O-Si bonds and dots are Si atoms, all Si sites are tetrahedral, and hydroxyl groups are not shown. Where multiple stereoisomers of a species are possible, only one is depicted. Species shown are those identified by Knight *et al.* (2007) in ^{29}Si -enriched potassium silicate solutions.

Cet équilibre d'espèces étant en continuel mouvement et suivant les variations de pH il est extrêmement complexe de connaître exactement la composition de notre solution de manière dynamique durant la gélification.

Parmi toutes ces compositions le meilleur compromis entre la qualité optique, l'adhésion et la fluidité est trouvé pour une composition molaire précise que nous ne pouvons décrire en détail dans ce manuscrit pour des raisons de secret industriel. Cette composition est celle retenue pour toute la suite de nos travaux de recherche. Même si nous avons par la suite effectué d'autres tentatives avec des compositions différentes elle reste notre meilleure composition pour les applications visées à ce jour.

Ensuite on utilise cette solution en tant que colle en la déposant sur nos substrats. Nous pensons que la colle basique attaque la surface du substrat et dissout une partie de la silice du substrat. Cette attaque consomme de l'eau et des OH^- ce qui provoque une remontée très rapide de la viscosité et abaisse le pH de la colle. Avec le temps et la consommation d'hydroxyles qui avancent, le degré de condensation moyen de la colle augmente. Cette attaque permet une bien meilleure adhésion qu'une simple interaction de surface comme pour le brevet acide. De plus on dissout une partie de la surface du cristal ce qui permet de créer un gradient de composition. Ce dernier implique un gradient d'indice qui est important pour éviter les pertes dues à des changements trop brutaux. Pour imager ensuite la gélification on a en solution des particules qui peuvent être représentées par des briques et nos oligomères qui sont le mortier de la construction du réseau de silice. On forme ainsi un réseau à l'aide de ces briques qui sont tenues par notre mortier.

On a également pris d'un gel lorsqu'on laisse la goutte sécher seule sans substrat, cela est sûrement dû à l'évaporation du solvant et à l'augmentation de concentration qui entraîne la gélification.

E. Conclusion de Chapitre :

Nous avons exploré différentes pistes afin de trouver des solutions d'assemblage par voie chimique. L'activation de surface ne nous a donné aucun résultat positif c'est pourquoi nous avons essayé une nouvelle approche. Le collage à partir de KTP en solution à cristalliser reste intéressant mais nécessite encore beaucoup de développement et ne solutionnera qu'une seule partie de notre problématique. Le développement d'une colle par voie acide nous a montré que cette solution fonctionne. Il reste cependant des limitations incompressibles comme le temps de séchage/prise de deux semaines inconcevable dans l'industrie pour une entreprise qui veut pouvoir répondre aux besoins de ses clients.

Nos meilleurs résultats ont été obtenus avec une colle basique d'inspiration hybride entre le brevet de D. Gwo et les aluminosilicates géopolymères. Nous avons optimisé la composition de la colle afin de faciliter le procédé d'encollage. Cette colle est stable dans le temps et présente un temps de prise presque idéal au moment de l'abaissement du pH et de son utilisation. De plus, on obtient des résultats d'adhésion qui sont bien supérieurs au brevet acide. Concernant l'assemblage de lames de verre, cette colle est rapide, efficace et facile d'emploi et de procédé, notamment une fois diluée avec l'acide borique. Elle présente à la fois une très bonne force d'adhésion et une qualité optique intéressante. Il nous faut cependant encore tester cette colle sur des assemblages de cristaux de KTP, LBO et BBO. Ces tests font l'objet du chapitre suivant dans lequel nous présenterons nos résultats.

Chapitre 3 : Réalisation d'assemblages

Chapitre 3 : Réalisation d'assemblages.

A. Définition de la problématique du collage optique et mise en place des procédés d'encollage

Lors de nos encollages nous avons été confronté à une succession de problèmes et d'obstacles à surmonter afin de maîtriser le procédé d'assemblage et sa reproductibilité. Dans ce chapitre nous discuterons des difficultés de mise en œuvre d'un tel collage ainsi que les méthodes mises en place pour les résoudre. Nous présenterons ensuite les expériences de collages réalisées au sein des sociétés Oxxius, Cristal Laser et de l'établissement de recherche du Collège de France. Une attention particulière a été portée à la maîtrise des traitements thermiques appliqués pour stabiliser les assemblages et tester la résistance aux stress thermique que peut être amené à rencontrer un assemblage lors de son utilisation. Enfin nous présenterons les résultats de résistance mécanique et de force d'adhésion de nos assemblages ainsi qu'une caractérisation de notre interface.

i. Dépôt de films de colle

Dans le cadre d'un procédé de collage, il est nécessaire de réaliser un dépôt de colle à la surface des pièces à assembler. Les éléments assemblés devant être utilisés dans des systèmes optiques très précis, nous avons besoin d'un procédé permettant la formation d'un film très bien contrôlé en épaisseur et sans surépaisseur de bords. Les méthodes de dépôt par "dip" et "spin-coating" permettant le dépôt de films minces de qualité optiques sont bien maîtrisées au sein du LCMCP. Elles souffrent cependant d'un défaut majeur pour le dépôt de films de très petites surfaces (de l'ordre de 9 à 100 mm²), il s'agit de la formation de gouttes sur les arêtes des cristaux laser à déposer qui ne nous ont pas permis de contrôler précisément la quantité de matière ainsi déposée. La stratégie que nous avons donc adoptée consiste à déposer une goutte de colle à la surface d'une des pièces puis à sa mise en contact sous pression avec l'autre pièce de l'assemblage. L'excès de colle est chassé sur les bords puis nettoyé. Les procédés de "dip" et de "spin-coating" ont été utilisés pour réaliser des films de colles d'épaisseur contrôlée sur des substrats modèles pour analyser le comportement de la colle sous différentes sollicitations (cf. chapitre 4). Le procédé retenu pour cette étude peut sembler au final rudimentaire mais il est simple à mettre en place et peu cher. Il reste en outre viable pour une

production de pièce à haute valeur ajoutée et en nombre limité telles que les pièces utilisées lors d'assemblages de cristaux lasers.

ii. Collage Simple

Nos premières références sont issues de nos tests de collages et d'adhésion précédents. Très simplement, on dépose une goutte sur le premier substrat puis on vient déposer le second substrat sur le premier, et avec une légère pression on plaque les deux substrats l'un contre l'autre. Ceci permet de chasser l'excédent de matière et d'obtenir une interface fine, au plus proche des exigences du cahier des charges. L'assemblage est laissé quelques jours à l'air libre pour prise et séchage de l'interface. Nous avons ainsi réalisé des collages de cristaux de KTP avec succès. Afin de déterminer l'épaisseur de la colle séchée, nous avons réalisé des analyses de microscopie électronique par balayage (MEB) sur un bord de l'assemblage obtenu après polissage.

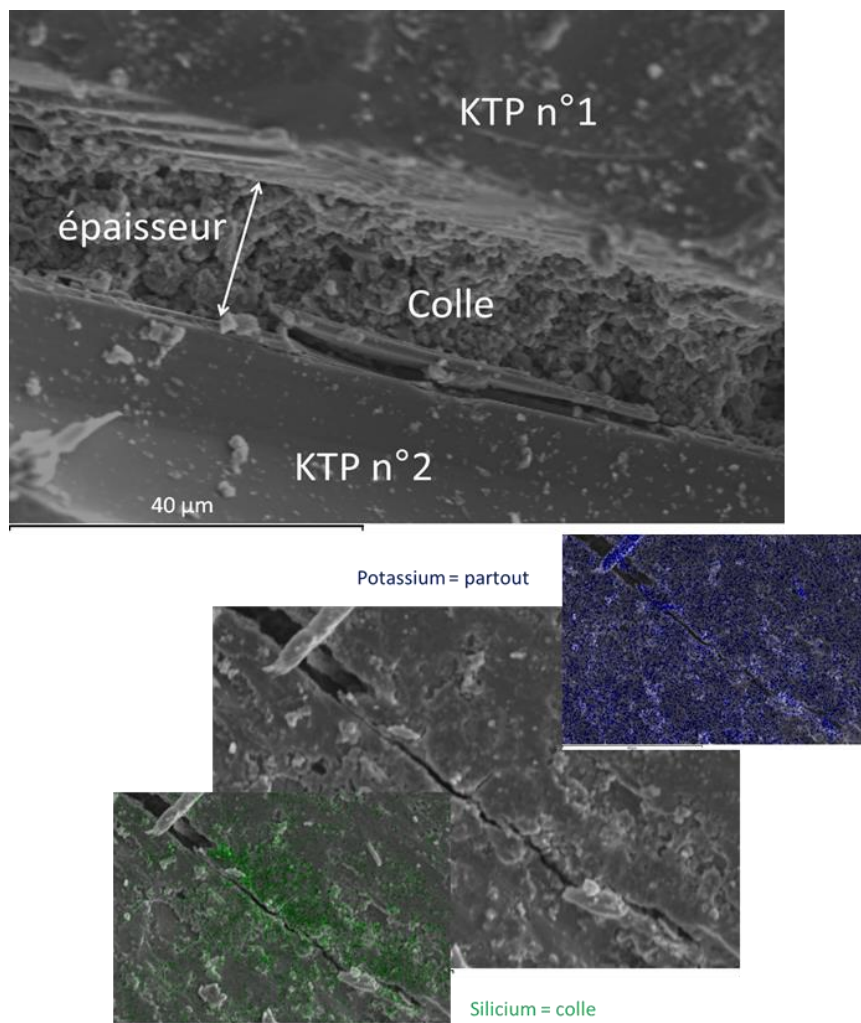


Figure 3.1 : Clichés MEB d'une interface Cristal de KTP/Colle/Cristal de KTP

Comme on peut le constater sur le cliché MEB de la **figure 3.1**, l'épaisseur de colle ainsi obtenue est très importante (plusieurs microns). Une grande variabilité de l'épaisseur de la colle est également observée, avec des valeurs allant de 8 microns minimum jusqu'à une vingtaine de microns par endroits. Ces grandeurs sont largement supérieures à celles souhaitées (200 à 300 nm au maximum pour minimiser les problèmes d'interférences et d'absorption éventuels sur le trajet du faisceau laser). L'analyse élémentaire réalisée par EDX met clairement en évidence l'interface de collage et confirme que l'excès de colle chassé sur les bords par le collage ou le polissage de l'assemblage pollue légèrement les faces latérales de l'assemblage aux abords de l'interface. Pondéré dans son ensemble, l'encollage par simple contact donne des résultats peu reproductibles. Ce procédé semble inadapté à une production industrielle et doit donc être amélioré.

iii. Dépôt et collage horizontaux

Suite à ce constat nous avons pensé que la première solution à notre problème serait d'appliquer une pression plus importante lors de l'assemblage. Notre première idée fut d'utiliser un sillage en V (**figure 3.2**) qui permettrait de rapprocher les deux cristaux l'un de l'autre avec la bonne orientation avant de les coller. L'entreprise Cristal Laser utilisait déjà une pièce avec ce sillage pour réaliser leurs assemblages par "diffusion bonding". Cristal Laser nous a donc fabriqué une pièce semblable avec un canal d'évacuation au milieu du sillage afin de pouvoir chasser l'excédent de solution. Cette méthode nous permet d'exercer une pression importante tout en maintenant les axes des cristaux parfaitement en ligne. En

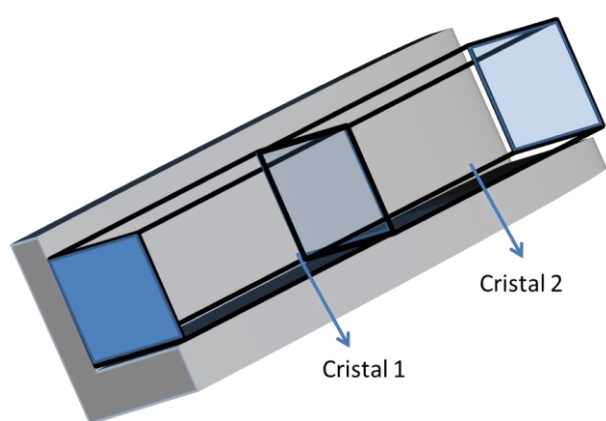


Figure 3.2 : Schéma d'assemblage horizontal

revanche elle entraîne une inhomogénéité du collage par gravité. Malgré la pression mécanique exercée, l'épaisseur en bas de l'assemblage est plus grande que sur la partie haute. Cette différence crée un angle qui empêche le parallélisme des cristaux et par conséquent de l'assemblage. Par ailleurs, cette pièce en verre, avec un sillage en forme de V, s'est détériorée à l'usage (attaque chimique de la solution de colle qui est alcaline). De plus, notre assemblage de

cristaux de KTP se retrouve collé au support en verre, nous empêchant de récupérer l'assemblage de cristaux. Pour décoller ce dernier du support il faut l'immerger dans l'eau ce qui a aussi pour conséquence de désassembler les cristaux et de rendre caduc l'expérience.

Bien que non concluant, ce procédé de mise en contact des cristaux nous donne une information importante puisqu'elle démontre que l'on peut coller des matériaux de compositions chimiques très différentes comme un cristal de KTP et du verre grâce à une colle composée de silicate de potassium et d'acide borique.

iv. Collage vertical

A cause des problèmes d'homogénéité dus à la gravité et à ceux d'un contact avec le support en V, nous avons opté pour un collage vertical sous pression contrôlée, afin de chasser une quantité de colle plus importante de l'interface de collage et ainsi d'obtenir des épaisseurs de colle beaucoup plus fines. Les premiers tests ont été réalisés à l'aide de poids de masses connues, posés au sommet de l'assemblage, comme schématisé sur la **figure 3.3**. Cette méthode est plus efficace sur des cristaux de grandes dimensions (surface de contact de l'ordre supérieur à 1cm^2).

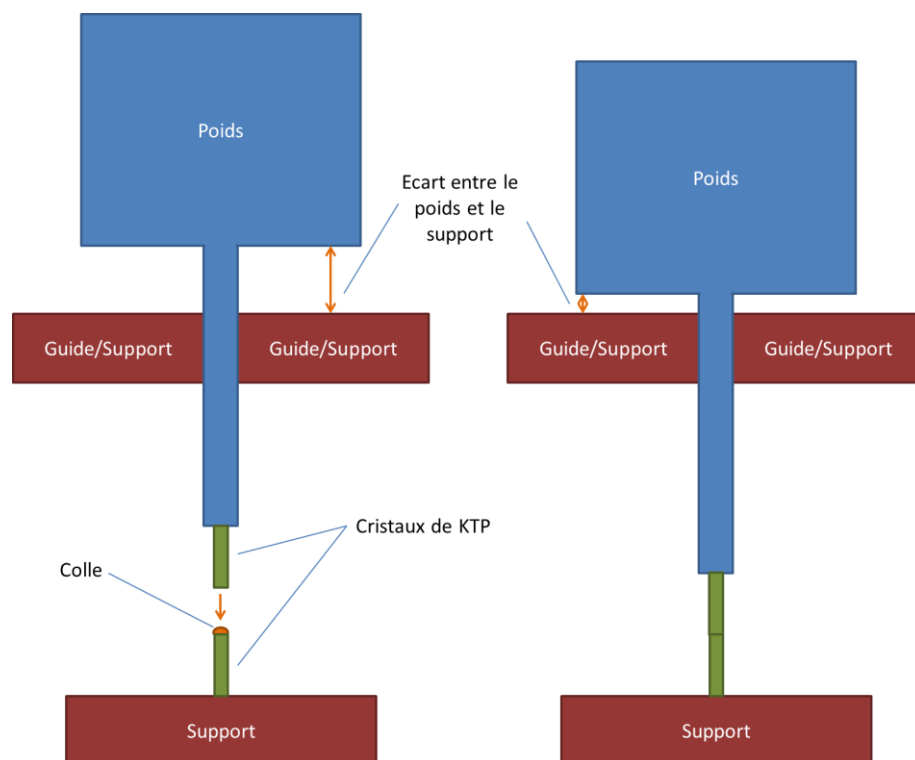


Figure 3.3 : Schéma du principe de collage vertical

Le mode opératoire est assez simple. Il consiste à poser le premier cristal à coller sur le support inférieur, la face à coller vers le haut. Cette face doit être bien nettoyée au préalable

(exempt de poussières et de graisse). Le second cristal est fixé sous le poids (par exemple à l'aide de scotch double face). La face inférieure est nettoyée en prévision du collage. On dépose ensuite une goutte de colle sur la surface du cristal inférieur puis on positionne et oriente le cristal supérieur sur le cristal inférieur. Le temps de prise de la colle étant de l'ordre de quelques minutes, d'éventuelles corrections d'orientation (issues de légères dérives au moment du contactage) sont possibles. Les quelques gouttes de bavures sont absorbées à l'aide d'un papier utilisé pour le nettoyage de pièces optiques. C'est via ce procédé qu'une grande partie des collages de nos tests ont été réalisés.

Nos résultats ont montré un problème de reproductibilité assez important. En effet des défauts apparaissent sur de nombreux collages. D'une part ces défauts sont dus aux corrections qui sont faites avant de laisser les cristaux au contact pour prise de la colle. D'autre part nous avons remarqué que de nombreux défauts sont liés à la phase de nettoyage (présence de poussières résiduelles impossibles à éviter hors d'une salle blanche). Après séchage de la colle, l'examen des interfaces montre l'apparition de défauts diffusants autour de chacune des poussières. Ces défauts n'empêchent d'aucune façon une adhésion forte. Nous avons obtenu par ce biais des collages dont l'interface n'était pas de très bonne qualité optique mais dont la force d'adhésion est suffisamment importante pour qu'il soit impossible de les séparer à la main.

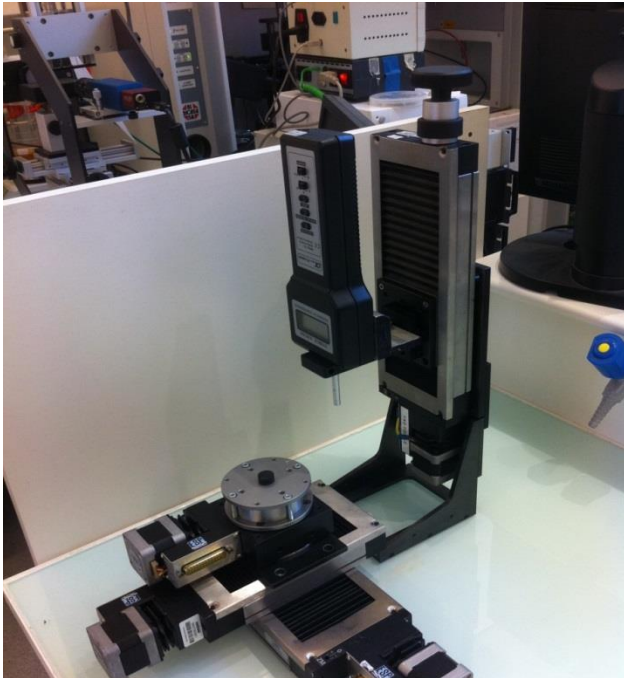


Figure 3.4: Photo du robot de contactage pour l'assemblage de cristaux lasers

Au bilan de ces tests, on se rend compte que la propreté des cristaux reste un facteur crucial et impératif pour effectuer un bon collage de qualité optique. Cette propreté est une des nombreuses qualités des produits de Cristal Laser mais nous avons donc apporté un soin tout particulier à ce nettoyage par la suite. Enfin il était important pour une phase de développement industriel d'obtenir une bonne reproductibilité dans le procédé de collage. Pour la phase finale de développement du procédé d'encollage, nous avons donc cherché à adapter ce système à des cristaux beaucoup plus petits (surface d'encollage de l'ordre de la dizaine de mm^2), avec une parfaite maîtrise de l'orientation des cristaux.

Après étude des premiers résultats avec nos partenaires sur cette étude, nous avons conclu qu'il était nécessaire de concevoir un appareil capable d'immobiliser deux cristaux à

coller avec un positionnement précis. L'intervention de la robotique dans ce procédé apporte également une bien meilleure précision en matière de pression exercée sur les assemblages. C'est pourquoi les sociétés Oxxius et Cristal Laser ont investi dans la construction et l'utilisation de systèmes robotisés permettant de maîtriser les paramètres de positionnement et de collage des cristaux (**figure 3.4**).

Le robot réalisé est de conception assez souple et a répondu en grande majorité à nos attentes. Il possède un système de mise en contact contrôlable par ordinateur ou manuellement, ce qui permet d'apporter plus de reproductibilité lors des collages. Ce système est bien plus précis notamment pour l'orientation des cristaux comparativement à ce qui a été utilisé précédemment. Ce robot est composé d'un support conçu dans un matériau proche du caoutchouc, permettant de compenser d'éventuels défauts de verticalité des deux cristaux mis en contacts. Ce support peut également pivoter avec une précision de 0,1 à 0,2° afin de contrôler l'orientation des cristaux. La partie supérieure est constituée d'un appareil de mesure de force qui fonctionne tel un dynamomètre. Il peut mesurer une force de traction ou de compression. Le cristal supérieur est fixé à ce dynamomètre pour mesurer et contrôler la force réellement exercée sur les cristaux.

Cette nouvelle méthode nous permet non seulement de réaliser des assemblages de qualité, mais également d'une bien meilleure reproductibilité. Ensuite nous pouvons étudier l'influence de la force exercée lors du collage sur l'épaisseur de l'interface. Enfin on peut contrôler par ordinateur l'appareil ce qui, à terme, devrait permettre une mise à l'échelle industrielle plus facile.

Il nous fallait investiguer l'épaisseur de l'interface avec notre nouvelle méthode de collage. Nous avons donc effectué des mesures au microscope à contraste de phase dans un premier temps. Nous pouvons enfin observer le sillon de notre collage $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2$. Puis, dans un second temps, nous avons pu mesurer ce sillon en microscopie SEM-FEG.

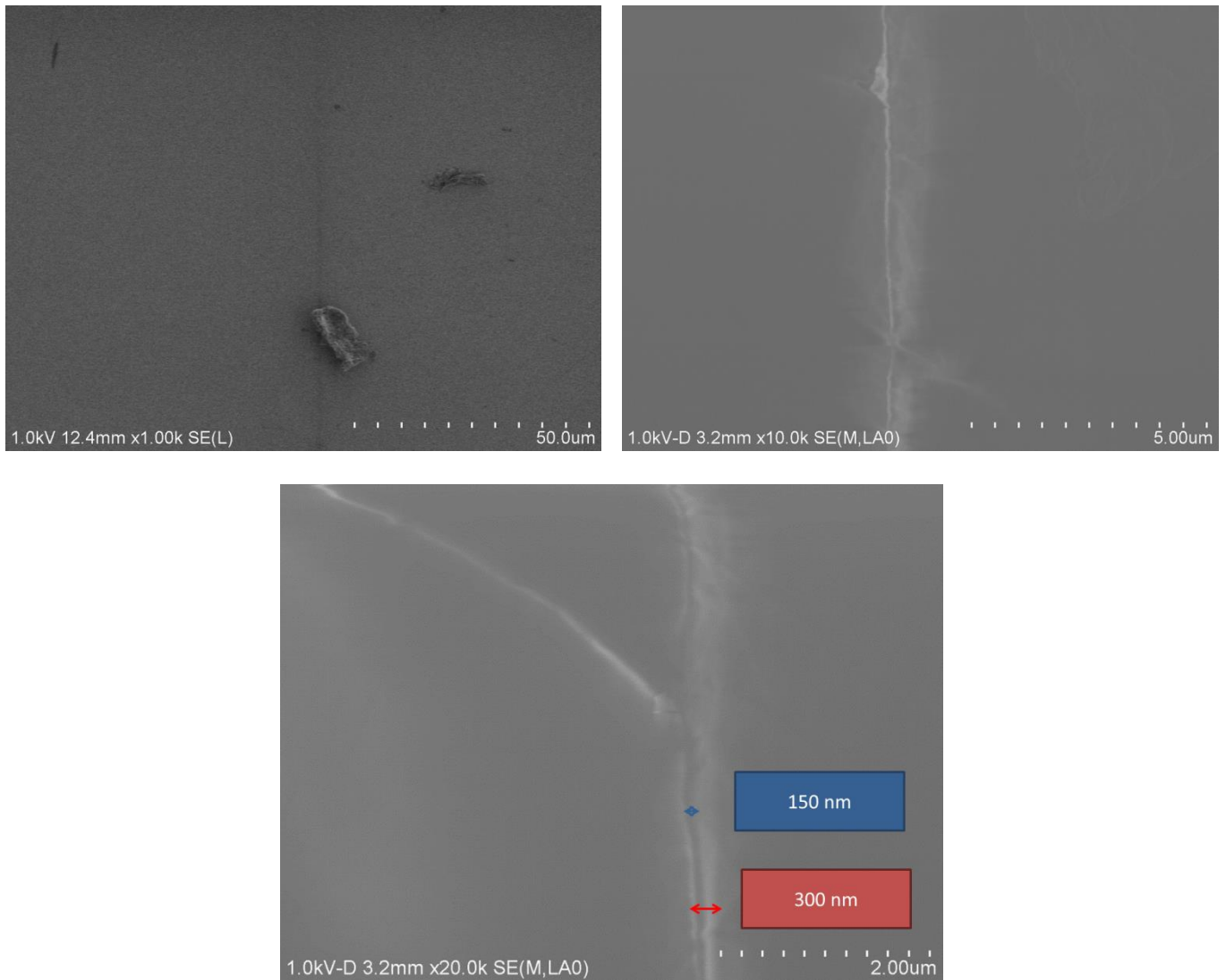


Figure 3.5 : Clichés SEM-FEG de l'interface d'un collage $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2$ poli transversalement

Sur ces clichés SEM-FEG (**figure 3.5**) on peut dire que l'interface a une épaisseur entre 150 et 300 nm. Il est possible que la colle attaque une partie de la surface et crée un gradient de composition (dans notre expérience, ce résultat était attendu et souhaité). Les zones blanches de part et d'autre du sillon sont sans doute dues à cette attaque. Cette épaisseur mesurée de l'ordre de quelques centaines de nanomètres pour un poids de 1 kg pendant 1h30 est bien plus satisfaisante que la précédente épaisseur mesurée à 8 microns. Concernant l'épaisseur souhaitée nous avons réussi à descendre dans la gamme acceptable de notre cahier des charges aussi.

v. Effet de la force de pression du robot sur l'épaisseur

Nous avons réalisé trois collages de KTP/KTP de dimensions d'interface de 10 mm par 10 mm pour les faces optiques. Ces assemblages ont été chauffés durant plus d'une heure à 70°C, cette chauffe est considérée comme le traitement classique que nous appliquerons à chaque assemblage. Nous avons ensuite réalisé un polissage des cristaux pour pouvoir analyser directement l'interface sans prendre en compte les effets de bords et de chanfreins. Comme avec l'assemblage SiO₂/SiO₂ les collages ont tenu mécaniquement durant le polissage. Nous avons ensuite analysé ces échantillons par microscopie SEM-FEG (**figure 3.6**).

Pour le cas de la silice nous avons une surface collée de 9 mm² soit 0,09 cm² et nous avons appliqué une force de 1 kg soit un équivalent de plus de 10 kg par cm². Nos trois assemblages de KTP ont été collés sur une surface de 1cm² et nous avons appliqués différents poids (1, 2 et 4 kg par cm²). Nous avons obtenus des images de la colle pour les KTP où l'on distingue mieux l'interface étant donné qu'elle est plus épaisse et que sa composition diffère des cristaux et que le polissage est moins fin. A travers la **figure 3.6**, sont présentés respectivement des clichés SEM-FEG de l'interface à 4kg, 2kg et 1 kg.

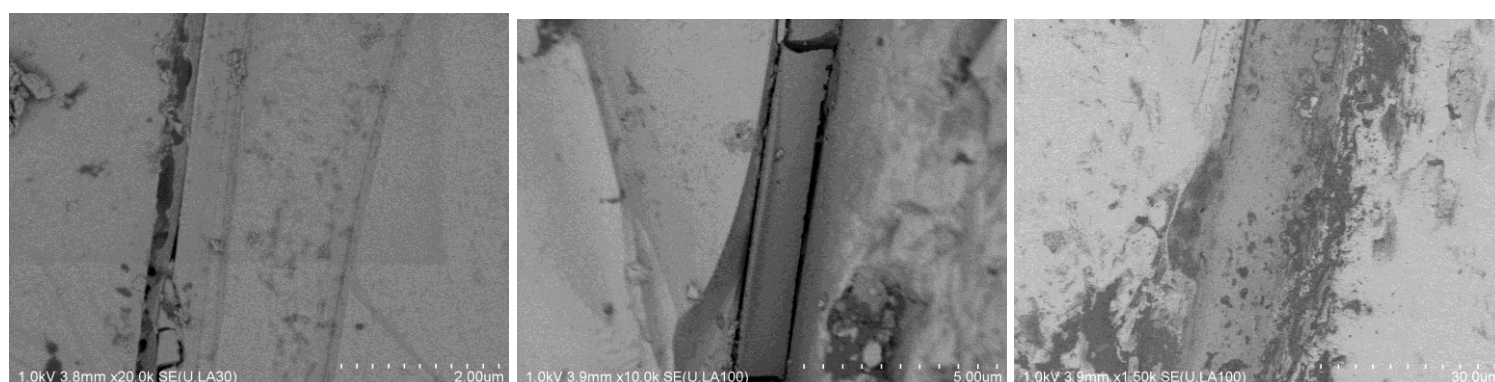


Figure 3.6 : Clichés SEM-FEG de l'interface d'un collage KTP/KTP poli transversalement

Assemblage	Poids (kg/cm ²)	Epaisseur de colle
SiO ₂ /SiO ₂	11,1	150 à 300 nm
KTP/KTP n°1	4	380 nm
KTP/KTP n°2	2	1,2 µm
KTP/KTP n°3	1	10 µm

Tableau 3.1 : Mesures d'épaisseur en fonction du poids imposé

Les épaisseurs mesurées (**tableau 3.1**) sont cohérentes avec les forces de pressions imposées aux échantillons. Plus on met de poids sur une surface donnée et plus l'épaisseur de colle est réduite pour atteindre des valeurs appréciables.

vi. Mesures d'épaisseur attaquée

Dans la mesure d'épaisseur, on peut voir qu'une partie de la surface des cristaux semble avoir été attaquée. Nous avons réalisé une série d'expériences pour évaluer grossièrement l'importance de cette attaque. Pour cela nous avons réalisé des films de silice dense, d'épaisseur contrôlée, sur différents substrats de silicium. Le dépôt de films de silice dense est l'une des spécialités parfaitement maîtrisée au LCMCP. Lors de nos premières tentatives de collages, nous avons remarqué que la colle ne prenait pas sur un substrat de silicium (cristallin orienté 100).

Notre première expérience a été de réaliser des films minces de différentes épaisseurs (30, 50, 80 et 100 nm environ) sur des substrats de silicium, puis de coller ces substrats avec des lames de verre. Nous espérions que la colle attaque suffisamment l'épaisseur pour atteindre la surface du substrat de silicium (sous le film mince) et que l'assemblage n'adhère plus. La problématique rencontrée a été que tous nos échantillons ont effectivement collé, du fait de l'attaque préférentielle sur la lame de verre, plutôt que sur le traitement dense. Il nous est impossible de séparer les deux lames manuellement.

Nous avons donc réalisé de nouveaux assemblages, cette fois nous avons collé deux substrats de silicium avec de chaque côté la même épaisseur de silice dense. La colle devrait attaquer donc de la même façon les deux films de silice sur le silicium. Les films d'épaisseur 80 et 100 nm collent toujours en revanche les assemblages avec des films d'épaisseur 30 et 50 nm se sont détachés (**figure 3.7**) après contrainte manuelle de cisaillement. On peut donc affirmer raisonnablement que la colle attaque moins de 80 nm. Cette information est particulièrement importante pour les assemblages LBO et BBO traités. En effet si on attaque le traitement, la colle contenant de l'eau entre directement en contact avec les cristaux qui blanchissent. On peut donc utiliser la limite haute d'environ 100 nm de traitement qui nous assure que la colle n'attaquera pas la totalité de l'épaisseur du traitement.



Figure 3.7 : Photos des assemblages silicium/verre à gauche qui sont collés puis silicium/silicium à droite dont certains se sont décollés. Des films de silice condensée sont déposés préalablement sur tous les wafers de silicium présentés

vii. Traitements de la solution

Afin d'obtenir de meilleurs collages et de réduire le nombre de défauts optiques à leur minimum, nous avons déterminé un protocole de préparation permettant de s'affranchir de la présence de résidus en solution. Ce protocole consiste à ajouter à notre solution de silicate de potassium de l'acide borique pour obtenir notre colle. Expérimentalement, l'ajout d'acide borique provoque l'apparition d'un précipité. Ce précipité semble dû à une condensation locale due à l'ajout d'acide. Lors de l'ajout, localement le pH baisse rapidement avant que cette chute ne soit compensée par le reste du volume de la solution. Cette diminution brutale entraîne l'agglomération et la polymérisation du réseau de silice. Il est donc important de laisser la solution sous agitation durant au moins une heure pour favoriser la complète remise à l'équilibre du pH de la solution basique et la redissolution des précipités.

Il est possible de réaliser une filtration à l'aide d'un filtre à seringue nanométrique de seuil de coupure $0,2 \mu\text{m}$ afin de s'assurer qu'aucun élément présent en solution ne dépasse la taille de l'épaisseur maximale souhaitée pour l'interface de colle. Ainsi réalisée, la colle produit des interfaces optiquement exemptes de défauts.

B. Résultats des collages

Nous avons donc réalisé de nombreux collages afin de tester notre solution d'assemblage. Une partie de ces collages a été réalisés au sein des laboratoires du Collège de France. Mais ce dernier ne possède pas de salles « blanches » ou « grises » permettant de limiter de manière significative le nombre de particules, de poussières atmosphériques, et ainsi de limiter le risque de dépôt de poussières sur les interfaces de cristaux à encoller. Une très grande majorité des collages sur cristaux de l'étude qui suit ont donc été réalisés au sein des entreprises Cristal Laser et Oxxius qui disposent de salles « grises ».

Suite à la réalisation tardive du robot d'encollage, la plupart des collages décrits ici ont été réalisés via la méthode de collage vertical en appliquant une pression fixe. L'objectif premier était de simplement déterminer l'efficacité de collage de nos formulations sur des matériaux de composition chimiques et cristallographiques variables. Des défauts optiques issus de problèmes d'alignement sont parfois présents. Le robot montre des résultats bien supérieurs en reproductibilité et qualité optique.

i. Collages $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2$:

Environ une vingtaine de collages de pièces de silice fondue ont été réalisés. Ces éléments sont utiles pour la société Oxxius dans la réalisation de cavités laser. Les deux principaux facteurs sur lesquels nous pouvons agir sont, d'une part la pression exercée au moment du collage et d'autre part le temps de collage durant lequel la pression est maintenue avant de sortir l'assemblage. Les critères d'appréciation ont été l'adhésion (colonne "Résultat collage") des pièces; adhésion testée manuellement et parfois via un test plus précis dont nous présenterons les résultats dans la section D.iii de résistance mécanique à la force de fracture. Enfin la qualité optique et la présence de défauts (colonne "Défauts") dès la phase de collage ont été vérifiées par microscope ou loupe binoculaire. Ci-dessous un récapitulatif (**tableau 3.2**) des collages réalisés avec notre solution.

Assemblage	Pression	Dur	Résultat collage	Défauts
$\text{SiO}_2/\text{SiO}_2$ n°1	6,25 kg/cm ²	1h	Collage Bon	Bonne qualité Optique
$\text{SiO}_2/\text{SiO}_2$ n°2	6,25 kg/cm ²	1h	Collage Bon	Bonne qualité Optique
$\text{SiO}_2/\text{SiO}_2$ n°3 à 12	6,25 kg/cm ²	1h	Collage Bon	Bonne qualité Optique
$\text{SiO}_2/\text{SiO}_2$ n°13	6,25 kg/cm ²	1h	Décollage manuel	-
$\text{SiO}_2/\text{SiO}_2$ n°14 à 19	6,25 kg/cm ²	1h30	Collage Bon	Bonne qualité Optique

Tableau 3.2 : Collages $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2$

Ce que nous pouvons voir sur ces homo-assemblages, c'est dans un premier temps que l'on obtient un bon collage dans quasiment tous les cas (~95% de réussite). Dans un second temps, tous les collages présentent une bonne qualité optique. Ces collages sont la première étape puisqu'il s'agit du matériau le plus proche des lames de microscopie en verre (amorphe) utilisées pour les premiers "screening" de propriétés. Nous avons donc testé d'autres homo-assemblages comme KTP/KTP, YAG/YAG, Quartz/Quartz (LBO/LBO et BBO/BBO RTP/RTP dans la partie de Cristal Laser). Les paragraphes suivants ont pour but de vous présenter les résultats obtenus sur ces matériaux.

ii. Collages KTP/KTP :

Assemblage	Pression/poids	Durée	Résultat collage	Défauts
KTP/KTP n°1	11,9 kg/cm ²	1h	Collage Bon	Bonne qualité Optique
KTP/KTP n°2	11,9 kg/cm ²	1h	Collage Bon	Bonne qualité Optique
KTP/KTP n°3 à 6	11,9 kg/cm ²	16h	Collage Bon	Bonne qualité Optique
KTP/KTP n°7 à 12	23,8 kg/cm ²	1h	Collage Bon	Légers piquages
KTP/KTP n°13	23,8 kg/cm ²	15h	Collage Bon	Bonne qualité

Tableau 3.3 : Tableau des collages KTP/KTP

Sur ces assemblages KTP/KTP (**tableau 3.3**), la première chose que l'on peut constater c'est un taux de réussite de 100% au collage et à la présence d'une force d'adhésion qui sera mesurée par la suite. Ensuite on peut remarquer, lorsqu'on exerce plus de 20 kg/cm² de pression, l'apparition de légers piquages. Ces piquages apparaissent plus favorablement en présence de particules puisqu'ils disparaissent après une filtration de la solution. Ensuite une épaisseur réduite par la masse augmentée du poids semble plus favorable à l'expression des défauts, due à ces particules. Ces défauts ponctuels n'empêchent pas le reste de la surface de collage d'être de bonne qualité optique par ailleurs. Les nouveaux essais de collage KTP/KTP effectués à l'aide le robot et avec filtration nous ont permis d'obtenir des résultats encore plus satisfaisants dans la mesure où nous n'observons plus d'apparition de piquages et toujours 100% de réussite. In fine, on constate qu'une heure de mise en contact suffit pour réaliser un assemblage mécaniquement manipulable et de bonne qualité optique.

iii. Collages YAG/YAG :

Les cristaux de YAG (Nd : Y₃Al₅O₁₂) sont particulièrement intéressants dans le domaine des lasers. Ce sont les matériaux lasant, ceux qui sont la source du faisceau laser. En obtenant des pièces de YAG plus grosses on peut imaginer atteindre de plus grandes puissances. De plus, ce type de matériaux est évidemment utilisé lors de la réalisation de cavités laser par la société Oxxius.

Assemblage	Poids	Durée	Résultat collage	Défauts
YAG/YAG n°1	4 kg/cm ²	1h	Collage Bon	Bonne qualité Optique
YAG/YAG n°2	12 kg/cm ²	1h	Collage Bon	Bonne qualité Optique
YAG/YAG n°3	12 kg/cm ²	50 min	Collage Bon	Bonne qualité Optique

Tableau 3.4 : Collages YAG/YAG

Les assemblages de cristaux de YAG/YAG ont également un taux de réussite de 100% (cf. **tableau 3.4**) au collage. Comme nos résultats précédents avec d'autres matériaux, ils présentent une force d'adhésion et une bonne qualité optique de l'interface. On peut constater que malgré une force de pression supérieure à celles utilisées précédemment, il n'y a pas d'apparition de défauts particuliers comme on a pu l'avoir avec KTP. On constate qu'une heure de mise en contact suffit pour réaliser un assemblage mécaniquement manipulable et de bonne qualité optique.

iv. Collages Quartz/Quartz :

Les cristaux de α -quartz sont composés de silice cristallisée. On a donc la même composition que la silice mais dans un arrangement différent que nos lames de verre et que les collages nommés SiO₂/SiO₂. Nous avons réalisé 14 collages Quartz/Quartz (**tableau 3.5**).

Assemblage	Pression	Durée	Résultat collage	Défauts
Quartz/Quartz n°1	4 kg/cm ²	1h	Collage Bon	Bonne qualité Optique
Quartz/Quartz n°2	4 kg/cm ²	1h	Collage Bon	Bonne qualité Optique
Quartz/Quartz n°3	4 kg/cm ²	2h	Collage Bon	Bonne qualité Optique
Quartz/Quartz n°4 à 8	4 kg/cm ²	1h	Collage Bon	Bonne qualité Optique

Quartz/Quartz n°9	4 kg/cm ²	1h	Collage Bon	Défauts de collage
Quartz/Quartz n°10	4 kg/cm ²	1h	Collage Bon	Défauts de collage
Quartz/Quartz n°11	4 kg/cm ²	1h	Collage Bon	Défaut en bordure
Quartz/Quartz n°12	4 kg/cm ²	1h	Collage Bon	Défaut de collage angle
Quartz/Quartz n°13	4 kg/cm ²	15h	Collage Bon	Bonne qualité Optique
Quartz/Quartz n°14	4 kg/cm ²	15h	Collage Bon	Défaut en bordure

Tableau 3.5 : Collages Quartz/Quartz

Pour nos assemblages Quartz/Quartz nous avons obtenus des résultats mitigés. On a pu observer dès la phase de collage la formation de défauts sur de nombreuses paires de cristaux. Il est important de noter que les défauts ont été obtenus sur un même « batch », un lot de cristaux qui pouvait présenter quelques problèmes de surface initiaux (rayures, fêlures). Nous pensons également que les défauts de collage observés sont en parti dus au fait que le quartz a plus de difficulté à réagir avec la colle en raison de sa plus grande résistance aux attaques basiques (environ 100 fois plus stable qu'une silice amorphe)^[49,94,95]. L'attaque de la surface des cristaux semble nécessaire et importante pour obtenir une forte adhésion. Si cette attaque n'a pas lieu il est possible d'avoir des zones où l'adhésion se fait moins bien. Ceci peut provoquer l'apparition de défauts optiques dus au décollement partiel de l'interface sur la surface du quartz. Un temps de contactage beaucoup plus long qu'une heure n'apporte pas d'améliorations. Comme on l'observera ultérieurement au cours de cette étude les défauts optiques observés après la phase de collage n'évoluent pas énormément ensuite aux tests thermiques. Ces résultats mitigés sont donc à relativiser, même s'ils constituent nos résultats les moins probants concernant les homo-assemblages.

v. Collages « Quartz-SiO₂/SiO₂-Quartz » :

Afin d'améliorer l'adhésion des cristaux de quartz, nous avons utilisé des quartz « traités », c'est-à-dire des cristaux de quartz sur lesquels a été déposé une couche de 100 nm à base de silice amorphe déposée par voie physique et sous vide. Nous espérons ainsi nous affranchir du défaut de dissolution supposé du quartz pour nous rapprocher des résultats de collage des silices amorphes SiO₂/SiO₂.

Assemblage	Pression	Durée	Résultat collage	Défauts
Quart-SiO ₂ /SiO ₂ -Quartz n°1 et 2	4 kg/cm ²	1h	Collage Bon	Bonne qualité Optique
Quart-SiO ₂ /SiO ₂ -Quartz n°3	4 kg/cm ²	3h	Collage Bon	Bonne qualité Optique
Quart-SiO ₂ /SiO ₂ -Quartz n°3 à 6	4 kg/cm ²	3h	Collage Bon	Très léger défaut angle
Quart-SiO ₂ /SiO ₂ -Quartz n°7 et 8	4 kg/cm ²	3h	Collage Bon	Léger trou au centre
Quart-SiO ₂ /SiO ₂ -Quartz n°9	4 kg/cm ²	3h	Collage Bon	Nombreux défauts

Figure 3.6 : Tableau des collages Quartz/Quartz

Cette stratégie semble avoir payé avec une phase de collage mieux réussie mais avec encore toutefois la présence de légers défauts reportés **tableau 3.6**. Ces défauts peuvent être dus à l'absence de filtration de la solution utilisée pour cette série de test en particulier. Ces résultats sont très importants car ils mettent en avant que le mécanisme de cohésion à l'interface colle/solide est fortement amélioré lorsqu'une attaque chimique du support a lieu. Dans le cas précis des supports en silice, la dissolution partielle est vraisemblablement à même de provoquer une chute locale du pH de la solution de silicates de potassium/bore qui provoque la prise de l'ensemble par création de liaisons covalentes. Un temps de contactage d'une heure (similaire à celui nécessaire au collage de deux éléments de silice amorphe) semble suffisant. Cet aspect de dissolution locale du support sera discuté ultérieurement dans ce manuscrit.

vi. Collages SiO₂/Autres matériaux :

Les homo-assemblages et particulièrement KTP/KTP, (LBO/LBO et BBO/BBO présentés dans la section des collages de Cristal Laser) sont particulièrement intéressants pour la société Cristal Laser, on obtient des résultats tout à fait satisfaisants pour ces matériaux. Cependant la société Oxixus qui réalise des cavités laser a besoin de réaliser des hétéro-assemblages. Il est important d'obtenir des taux de réussite élevés d'assemblages de matériaux du type YAG/Quartz, Quartz/Silice et Silice/Autres matériaux. C'est pourquoi nous avons étudié des assemblages de cristaux de différentes natures (**tableau 3.7**). Nous avons commencé par réaliser des assemblages Silice/Autres matériaux. Dans le nom de l'assemblage la barre / représente l'interface de colle et /SiO₂-XXX ou XXX-SiO₂/

représentent un matériau XXX traité avec un antireflet de silice. C'est cette silice qui est en contact avec l'interface.

Assemblage	Pression/poids	Durée	Résultat collage	Défauts
SiO ₂ /KTP n°1 et 2	11,90 kg/cm ²	1h	Collage Bon	Bonne qualité Optique
SiO ₂ /KTP n°3	11,90 kg/cm ²	30 min	Collage Bon	Bonne qualité
SiO ₂ /Quartz n°1 à 4	6,25 kg/cm ²	1h	Collage Bon	Bonne qualité
SiO ₂ /Quartz n°5 à 21	6,25 kg/cm ²	1h	Collage Bon	Bonne qualité
SiO ₂ /YAG n°1	6,25 kg/cm ²	30 min	Collage Bon	Bonne qualité
SiO ₂ /YAG n°2 à 6	6,25 kg/cm ²	2h30	Collage Bon	Bonne qualité
SiO ₂ /SiO ₂ -YAG n°1 à 2	6,25 kg/cm ²	1h	Collage Bon	Bonne qualité
SiO ₂ /SiO ₂ -YAG n°3	6,25 kg/cm ²	2h	Collage Bon	Bonne qualité
SiO ₂ /SiO ₂ -YAG n°4	6,25 kg/cm ²	2h	Collage Bon	Bonne qualité
SiO ₂ /SiO ₂ -YAG n°5	12,5 kg/cm ²	2h	Collage Bon	Bonne qualité
SiO ₂ /SiO ₂ -Quartz n°1 à 3	6,25 kg/cm ²	1h	Collage Bon	Micro défaut
SiO ₂ /SiO ₂ -Quartz n°4	6,25 kg/cm ²	1h	Collage Bon	Léger défaut d'angle
SiO ₂ /SiO ₂ -Quartz n°5 à 11	6,25 kg/cm ²	1h	Collage Bon	Bonne qualité Optique
SiO ₂ /SiO ₂ -Quartz n°12 à 17	6,25 kg/cm ²	3h	Collage Bon	Bonne qualité Optique
SiO ₂ /SiO ₂ -Quartz n°18	6,25 kg/cm ²	22h	Collage Bon	Gros défaut de collage
SiO ₂ /SiO ₂ -Quartz n°19 à 21	6,25 kg/cm ²	22h	Collage Bon	Bonne qualité Optique

Tableau 3.7 : Hétéro-assemblages avec silice

La première remarque de ces résultats est que l'on a un très bon taux de réussite sur tous ces collages. On voit que nos seuls défauts sont observés sur des assemblages SiO₂/Quartz traité. Il est possible que la couche de silice déposée présente parfois des imperfections ou des zones trop fines pour supporter l'attaque basique de la colle et puisse être à l'origine de défauts. A noter qu'il s'agit pour la plupart de micro-défauts. Par ailleurs, lorsque l'on regarde les résultats pour les assemblages SiO₂/Quartz il n'y a aucune imperfection majeure à signaler. Cette observation renforce l'hypothèse que la colle peut attaquer chimiquement les supports pour créer ensuite des interfaces à encrage covalents forts.

Les deux assemblages avec la silice les plus importants pour Oxixus à savoir SiO₂/Quartz et SiO₂/KTP fonctionnent avec des taux de réussite de 100%. Il reste principalement l'assemblage YAG/Quartz à étudier.

vii. Collages YAG/Quartz :

Nous avons réalisé plusieurs types de collages YAG/Quartz (**tableau 3.8**). Certains collages ont été réalisés avec du YAG traité HR (High réflexion), autrement dit, un miroir qui réfléchit une très grande partie des rayons incidents. Nous avons également tenté un collage YAG/Quartz avec des traitements de silicium. Ces traitements nous permettent de voir si on peut coller n'importe quelle pièce puisqu'on se retrouve dans un cas $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2$.

Assemblage	Pression/poids	Durée	Résultat collage	Défauts
YAG/Quartz n°1	4 kg/cm ²	30 min	Collage Bon	Bonne qualité
YAG/Quartz n°2 et 3	4 kg/cm ²	1h	Collage Bon	Bonne qualité
YAG/Quartz n°4	4 kg/cm ²	20 min	Collage Bon	Bonne qualité
YAG/Quartz n°5	4 kg/cm ²	50 min	Collage Bon	Bonne qualité
YAG/Quartz n°6	4 kg/cm ²	1h	Collage Bon	Léger défaut colle bord
YAG HR/Quartz n°1	4 kg/cm ²	30 min	Collage Bon	Défaut collage angles
YAG HR/Quartz n°2 à 4	4 kg/cm ²	30 min	Collage Bon	Légers défauts
YAG-SiO ₂ /SiO ₂ -Quartz n°1	4 kg/cm ²	3h	Collage Bon	Défaut de collage
YAG-SiO ₂ /SiO ₂ -Quartz n°2 à 5	4 kg/cm ²	3h	Collage Bon	Bonne qualité
YAG-SiO ₂ /SiO ₂ -Quartz n°6	4 kg/cm ²	3h	Collage Bon	Défaut de collage

Tableau 3.8 : Hétéro-assemblages YAG/Quartz

Suite à nos résultats nous pouvons déduire que le collage simple YAG/Quartz se fait très favorablement (+ de 80% de réussite). Une attaque basique du cristal de YAG (phase d'aluminate d'yttrium de composition $\text{Nd}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) est possible par dissolution partielle d'éléments aluminates. Ces dernières espèces étant capables de former des réseaux covalents avec des espèces silicates (synthèses de zéolites, géopolymères, etc.), une bonne adhésion est attendue de ces assemblages. En revanche lorsqu'on utilise un YAG traité et un Quartz traité, on obtient de moins bons résultats en termes de qualité optique. On peut donc supposer que si les traitements permettent de réaliser plus favorablement certains collages ils ne sont aucunement une solution miracle comme nous l'espérons. Il est possible que l'adhésion des traitements AntiReflet et Haute Réflectivité sur les cristaux de YAG n'offrent pas une force d'adhésion suffisante (ou s'altère en présence de la colle) pour supporter les stress mécaniques induits par le durcissement de la colle.

viii. Collages Supplémentaires Cristal Laser :

Cristal Laser a effectué des tests supplémentaires pour les cristaux LBO et BBO en particulier et également RTP (RbTiOPO₄). Il faut préciser que LBO et BBO sont des cristaux très hygroscopiques qui blanchissent rapidement au contact d'eau. L'usage d'une colle aqueuse présentait donc un risque fort de dégradation pour les assemblages optiques. Les résultats globaux compilés sont présentés ci-dessous dans le **tableau 3.9** :

Assemblage	Pression/poids	Durée	Résultat	Défauts
LBO/LBO	1 kg	1h	Collage Bon	Blanchiment
LBO-SiO ₂ /SiO ₂ -LBO	1 kg	1h	Collage Bon	Bonne qualité Optique
LBO/SiO ₂	1 kg	1h	Collage Bon	Blanchiment
LBO-SiO ₂ /SiO ₂	1 kg	1h	Collage Bon	Bonne qualité Optique
BBO/BBO	1 kg	1h	Collage Bon	Blanchiment
BBO-SiO ₂ /SiO ₂ -BBO	Non testé	-	-	-
BBO/SiO ₂	1 kg	1h	Collage Bon	Blanchiment
BBO-SiO ₂ /SiO ₂	1 kg	1h	Collage Bon	Bonne qualité Optique
BBO-SiO ₂ /SiO ₂ -SiO ₂	1 kg	1h	Collage Bon	Bonne qualité Optique
RTP/RTP	1 kg	1h	Collage Bon	Bonne qualité Optique
RTP-SiO ₂ /SiO ₂ -RTP	1 kg	1h	Collage Bon	Bonne qualité Optique
RTP/SiO ₂	Non testé	-	-	-
RTP-SiO ₂ /SiO ₂	1 kg	1h	Collage Bon	Bonne qualité Optique

Tableau 3.9 : Homo-assemblages des collages de Cristal Laser

Les pressions utilisées sont variables selon la taille des échantillons mais on se situe entre 7 et 11 kg/cm². On constate sans grande surprise que les collages avec LBO et BBO non traités sont des échecs car ils réagissent très fortement au contact de l'eau. La présence d'une couche supplémentaire de silice est très efficace pour éliminer ce problème, tout en permettant d'assurer une bonne qualité optique au collage.

ix. Conclusion sur les Collages/Assemblages

Globalement, concernant nos assemblages, on constate des taux de réussite de collage et de qualité optique assez intéressants et utilisables pour l'industrie. En effet pour une mise à l'échelle industrielle il faut un taux de réussite supérieur ou égal à 60%. Pour l'étape de collage seule on obtient les taux de réussite suivants :

- Collages $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2$: 95% de réussite (lorsque l'échantillonnage croît et que le robot d'assemblage est utilisé on tend vers 100%)
- Collages KTP/KTP : 100% de réussite
- Collages Quartz/Quartz : 65% de réussite
- Collages YAG/YAG : Nous manquons de statistiques pour donner un pourcentage ayant du sens mais jusqu'ici nous n'avons eu que des succès.
- Collages $\text{LBO-SiO}_2/\text{SiO}_2$ et $\text{LBO-SiO}_2/\text{SiO}_2\text{-LBO}$: Idem nous manquons de données mais nous obtenons de bons résultats
- Collages $\text{BBO-SiO}_2/\text{SiO}_2$: Idem nous manquons de données mais nous obtenons de bons résultats.
- Collages Quartz- $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2\text{-Quartz}$: 90% de réussite
- Collages $\text{SiO}_2/\text{Autres matériaux}$: 98% de réussite
- Collages YAG/Quartz : 80%

Ces résultats semblent très satisfaisants, nous obtenons de très bons résultats d'adhésion et de qualité optique sur une très grande variété d'assemblages. Les principaux assemblages fonctionnent bien et ont des taux de réussite exploitables pour l'industrie.

Rappelons que pour la société Cristal Laser, il était important de réussir les homo-assemblages en priorité pour des montages linéaires ou en mosaïque dans certaines applications. On voit que KTP/KTP, LBO traité/LBO traité collent et BBO traité peut coller à de la silice soit pure soit avec un traitement de couches minces. On peut imaginer que BBO traité/BBO traité collera correctement aussi même si cela reste à vérifier.

Pour la société Oxxius, les collages importants sont les suivants : Quartz/YAG, Quartz/Silice et Silice/Autres cristaux (dont principalement KTP, LBO, BBO). Les assemblages comprenant de la silice présentent 98% de réussite dont les collages avec KTP, LBO traité et BBO traité ainsi que le Quartz. Enfin le collage Quartz/YAG présente 80% de réussite ce qui reste prometteur.

A ce stade de l'étude, il nous manque des informations sur la tenue de cette qualité face au vieillissement et aux traitements thermiques. Les cristaux subissent en effet des changements de température parfois importants lors de leurs transports. Ces changements de température (par exemple de -10°C à $+40^{\circ}\text{C}$) peuvent changer en fonction des pays de destination et des précautions mises en place pour leur transport. Ensuite lors de l'utilisation de ces pièces dans les lasers, les assemblages montent parfois jusqu'à 200°C . Il nous faut donc réaliser des tests de tenue en température jusqu'à 200°C ainsi que des tests de résistance à des cyclages en température pour simuler les conditions de transport et d'utilisation.

C. Traitements thermiques

Dans un premier temps nous avons souhaité présenter nos résultats de collage avant d'étudier les traitements en température pour bien différencier les deux aspects lors de notre recherche. En effet comme cela a été évoqué à de nombreuses reprises, une des limitations fortes des assemblages réside dans la différence de dilatation thermique des pièces à assembler et de la colle. Cette observation est fréquente dans les différents travaux étudiés et nous en sommes convaincus également. Nos collages ont subis trois traitements thermiques principaux décrits ci-après.

Les deux entreprises fortement impliquées dans ce travail de recherche ont un besoin de réponse rapide à leurs clients. Ils souhaitent donc accélérer la prise de la colle. Naturellement pour accélérer la cinétique l'idée initiale a été **de chauffer brutalement les collages à 70°C** durant un temps donné. Ce chauffage est réalisé juste après le collage à la sortie des robots/poids. En utilisant cette chauffe on peut effectivement accélérer la réaction et la densification et donc le collage. Ensuite afin de simuler les conditions de transport des cristaux, la société Oxxius a réalisé des cyclages en température correspondant à des conditions classiques. Ces conditions sont les suivantes, **on réalise une montée en température de T_{amb} à $60-70^{\circ}\text{C}$ puis on redescend en température, soit à T_{amb} soit à 5°C et cela 5 fois par cyclages**. A noter que lors d'applications militaires les conditions de températures sont encore plus drastiques. Enfin sur des cristaux nous avons également simulé la température de fonctionnement d'un laser **pouvant atteindre parfois 200°C** dans certaines applications. Les résultats des différents traitements thermiques sont présentés ci-dessous en fonction de la composition des pièces à assembler :

i. Collages $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2$:

Nous avons repris les collages réalisés précédemment et nous leurs avons fait subir les différents traitements en température. Voici ci-dessous les résultats obtenus compilés dans le **tableau 3.10** :

Assemblage	Durée 70°C	Résultat	Cycl. 1	Cycl. 2	Cycl. 3	Cycl. 4	Cycl. 5	200°C Opt/Adhés
SiO ₂ /SiO ₂ n°1	4h	Léger défaut coté	PE	PE	PE	PE	-	PE/Décollage
SiO ₂ /SiO ₂ n°2	4h	Micro-défaut	PE	PE	PE	-	-	Tache/Décollage
SiO ₂ /SiO ₂ n°3	8h	OK	OK	OK	OK	OK	OK-TA	-
SiO ₂ /SiO ₂ n°4	8h	OK	OK	OK	OK	OK	OK-TA	-
SiO ₂ /SiO ₂ n°5	12h	OK / TA				-		
SiO ₂ /SiO ₂ n°6	20h	OK	OK	OK	OK	OK	-	OK/OK TA
SiO ₂ /SiO ₂ n°7	1h	OK	OK	OK	-	-	-	-
SiO ₂ /SiO ₂ n°8	1h	Micro-défaut	PE	PE	PE	PE	PE	-
SiO ₂ /SiO ₂ n°9	1h	OK	OK	OK	OK	OK	-	-
SiO ₂ /SiO ₂ n°10	4h	OK	OK	OK	OK	-	-	-
SiO ₂ /SiO ₂ n°11	20h	OK	OK	OK	OK	OK	-	OK/OK TA
SiO ₂ /SiO ₂ n°12	20h	OK	OK	OK	OK	OK	OK-TA	
SiO ₂ /SiO ₂ n°13		Décollage manuel durant la phase de collage donc pas de traitements.						
SiO ₂ /SiO ₂ n°14	1h	OK	OK	Tests mécaniques découpe				
SiO ₂ /SiO ₂ n°15	1h	OK	OK	Tests mécaniques découpe				
SiO ₂ /SiO ₂ n°16	4h	Micro-défaut	PE	PE	OK-TA			
SiO ₂ /SiO ₂ n°17	Test Adhésion							
SiO ₂ /SiO ₂ n°18	Test Adhésion							
SiO ₂ /SiO ₂ n°19	Test Adhésion							
Légende : OK : Bonne qualité optique et d’adhésion ; PE : Pas d’évolution des défauts ; TA : Test Adhésion								

Tableau 3.10 : Suivi des collages SiO₂/SiO₂ durant les traitements thermiques

La silice amorphe possède un coefficient de dilatation thermique en moyenne de 5.10^{-6} à 10.10^{-6} K⁻¹. Nos résultats montrent que globalement nos homo-assemblages de silice

réagissent bien en température. L'adhésion et la qualité optique semblent bonnes. L'adhésion est d'ailleurs quantifiée pour certains échantillons ayant résistés aux différents traitements. Certains échantillons (par exemple le n°16) voient leurs défauts se résorber/effacer après l'un des traitements thermiques. Sur les échantillons qui ont ensuite été chauffés à 200°C seuls deux ont tenu cette température durant au moins trois heures, les deux autres se sont détachés.

ii. Collages KTP/KTP :

De même que pour la silice, nous avons traité thermiquement certains cristaux de KTP. Moins de cyclages ont été réalisés sur ces derniers, on obtient néanmoins des résultats positifs et satisfaisants présentés dans le **tableau 3.11**.

Assemblage	Durée 70°C	Résultat	Cycl. 1	Cycl. 2
KTP/KTP n°1	12h	Tache/Décollage		
KTP/KTP n°2	4h à 200°C	OK	OK/TA	
KTP/KTP n°3	4h	OK	OK	OK
KTP/KTP n°4	4h	OK	OK	OK
KTP/KTP n°5	4h	OK	OK	OK
KTP/KTP n°6	4h	OK/TA		
KTP/KTP n°7	2h	PE	PE	PE
KTP/KTP n°8	2h	PE	Clivage	
KTP/KTP n°9	2h	PE	PE	Ombres
KTP/KTP n°10	1h	PE	PE	PE
KTP/KTP n°11	1h	PE	Clivage	
KTP/KTP n°12	1h	PE	PE	Défauts bords
KTP/KTP n°13	Test Adhésion			
Rappel légende : PE : Pas d'évolution des défauts ; TA : Test Adhésion				

Tableau 3.11 : Suivi des collages KTP/KTP durant les traitements thermiques

Les coefficients de dilatation de KTP sont les suivants (**tableau 3.12**) selon les trois axes cristallographiques principaux :

Axe	Coefficient de dilatation
$\alpha 1$	$8,7.10^{-6}.K^{-1}$
$\alpha 2$	$10,5.10^{-6}.K^{-1}$
$\alpha 3$	$-0,2.10^{-6}.K^{-1}$

Tableau 3.12 : Coefficients de dilatation des cristaux de KTP

Ces échantillons réagissent très positivement à la première chauffe de 70°C. Lors des cyclages on remarque l'apparition de défauts et de clivages. Les clivages sont des ruptures des cristaux dans leur continuité et non au niveau de l'interface (cf. **figure 3.8**). La colle maintient la face du cristal collée, elle est donc plus résistante mécaniquement que les cristaux eux même. Mais nous reviendrons sur cette partie dans la section dédiée à l'étude de la résistance mécanique de l'assemblage.



Figure 3.8 : Assemblages KTP/KTP qui ont rompu. La zone de fracture se situe au sein d'un des deux cristaux de KTP. L'interface collée a résisté

iii. Collages YAG/YAG :

Nos homo-assemblages de YAG sont également stables par rapport aux différents traitements thermiques comme le présente le **tableau 3.13** ci-dessous.

Assemblage	Durée 70°C	Résultat	Cycl. 1	Cycl. 2	Cycl. 3	Cycl. 4	200°C Opt/Adhés
YAG/YAG n°1	1h	OK	OK	OK	OK	-	TA
YAG/YAG n°2	4h	OK	OK	OK	OK	Défaut Bord	AD TA
YAG/YAG n°3	1h	Léger défaut bord	PE	PE	PE	PE	AD TA
Rappel légende : PE : Pas d'évolution des défauts ; TA : Test Adhésion ; AD : Augmentation des défauts							

Tableau 3.13 : Suivit des collages YAG/YAG durant les traitements thermiques

Le coefficient de dilatation latérale du YAG est de $6,9.10^{-6} \text{ K}^{-1}$ sur les faces collées. On constate la formation de quelques défauts en bordure mais rien qui n'empêche une bonne qualité optique de l'interface et altère sa stabilité face aux différents traitements.

iv. Collages Quartz/Quartz :

Nos collages de Quartz ont été délicats à réaliser. En effet la majorité des défauts apparaissent lors du collage. Les collages ont été effectués avec un lot potentiellement déficient de cristaux et dans des conditions qui ont depuis été fortement améliorées. Nous avons retenu ici nos meilleurs assemblages et on peut observer qu'ils sont presque tous stables en température (**tableau 3.14**). En revanche avec le traitement à 200°C on a une perte drastique de nos assemblages.

Assemblage	Durée 70°C	Résultat	Cycl. 1	Cycl. 2	Cycl. 3	Cycl. 4	Cycl. 5	200°C Opt/Adhés
Quartz/Quartz n°1	1h	OK	OK	OK	OK	OK	OK	Neige/OK
Quartz/Quartz n°2	12h	OK	OK	OK	OK	OK	-	Neige/Décollage
Quartz/Quartz n°3	2h	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK/Décollage
Quartz/Quartz n°4	1h	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK/OK

Quartz/Quartz n°5	12h	OK	OK	OK	OK	OK	-	OK/OK
Quartz/Quartz n°6	4h	OK	OK	OK	OK	OK	OK/TA	
Quartz/Quartz n°7	4h	OK	OK	OK	OK	OK	OK/TA	
Quartz/Quartz n°8	4h	OK	OK	Défauts	PE	PE	PE/TA	
Quartz/Quartz n°9	4h	PE	PE	PE	PE	PE	PE/TA	
Quartz/Quartz n°10	4h	PE	PE	PE	PE	PE	PE/TA	
Quartz/Quartz n°11	4h	PE	PE	PE	PE	PE	PE/TA	
Quartz/Quartz n°12	4h	PE	PE	PE	PE	PE	PE/TA	
Quartz/Quartz n°13	9h	OK	OK	OK/TA				
Quartz/Quartz n°14	9h	PE	PE	PE/TA				
Légende : OK : Bonne qualité optique et d'adhésion ; PE : Pas d'évolution des défauts ; TA : Test Adhésion								

Tableau 3.14 : Suivit des collages Quartz/Quartz durant les traitements thermiques

Le coefficient de dilatation du Quartz est de $0,5.10^{-6}.K^{-1}$ sur les faces encollées. C'est l'un des CTE (Thermal Expansion Coefficient) les plus faibles parmi nos différents matériaux. Les cristaux présentent donc une faible expansion en fonction de la température.

v. Collages « Quartz-SiO₂/SiO₂-Quartz » :

Avec un traitement en couches minces on observe des résultats semblables même si on a en moyenne un peu plus de défauts (**tableau 3.15**). Nous ne pouvons affirmer à ce jour si ces défauts sont dus à une réaction chimique à l'interface du traitement, ou bien à un effet de la température. Au bilan, on constate que les cyclages thermiques n'empirent pas les défauts issus du collage. On considère ces résultats comme satisfaisants pour un usage courant des composants lasers.

Assemblage	Durée 70°C	Résultat	Cycl. 1	Cycl. 2	Cycl. 3	Cycl. 4	Cycl. 5	200°C Opt/Adhés
Quart-SiO ₂ /SiO ₂ -Quartz n°1	1h	Défaut angle	Taches					
Quart-SiO ₂ /SiO ₂ -Quartz n°2	3h	Défauts	PE	PE				
Quart-SiO ₂ /SiO ₂ -Quartz n°3	3h	OK	OK	OK	OK	OK	OK	Explosé
Quart-SiO ₂ /SiO ₂ -Quartz n°4	3h	OK	OK	OK	Angle			
Quart-SiO ₂ /SiO ₂ -Quartz n°5	3h	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK/OK TA
Quart-SiO ₂ /SiO ₂ -Quartz n°6	TA							
Quart-SiO ₂ /SiO ₂ -Quartz n°7	TA							
Quart-SiO ₂ /SiO ₂ -Quartz n°8	TA							
Quart-SiO ₂ /SiO ₂ -Quartz n°9	3h	PE	PE	PE	PE	PE	PE	
Légende : OK : Bonne qualité optique et d'adhésion ; PE : Pas d'évolution des défauts ; TA : Test Adhésion								

Tableau 3.15 : Suivit des collages Quartz/Quartz traités durant les traitements thermiques

vi. Collages SiO₂/Autres matériaux :

Nous avons également souhaité tester nos hétéro-assemblages en fonction des différents traitements. Ces assemblages étant de natures différentes il est donc délicat d'analyser les résultats obtenus dans leur ensemble (**tableau 3.16**).

Assemblage	Durée 70°C	Résultat	Cycl. 1	Cycl. 2	Cycl. 3	Cycl. 4	Cycl. 5	200°C Opt/Adhés
SiO ₂ /KTP n°1	3h	OK	OK	OK	OK			OK/OK TA
SiO ₂ /KTP n°2	3h	OK	OK	OK	OK			
SiO ₂ /KTP n°3	30 min	OK	OK	Dislocation				
SiO ₂ /Quartz n°1	5h	OK	Disloc.	PE	PE	PE	PE	PE/OK TA
SiO ₂ /Quartz n°2	5h	OK	Disloc.	PE	PE	PE	PE	PE/Moyenne
SiO ₂ /Quartz n°3	4h	OK	OK	Tache	PE	PE	PE	PE/OK TA
SiO ₂ /Quartz n°4	4h	OK	Disloc.	PE	PE	PE	PE	PE/OK TA
SiO ₂ /Quartz n°5	5h	OK	Nuage	Nuage	Nuage	Nuage	Nuage	Nuage/Décol
SiO ₂ /Quartz n°6	2h	OK	Neige	AD	AD/TA			
SiO ₂ /Quartz n°7	2h	OK	Neige	AD	AD/TA			
SiO ₂ /Quartz n°8	2h	OK	Neige	PE	Décol.			
SiO ₂ /Quartz n°9	2h	OK	OK	OK	OK	OK TA		
SiO ₂ /Quartz n°10	2h	OK	OK	OK	OK	OK TA		
SiO ₂ /Quartz n°11	2h	Neige	AD	AD TA				
SiO ₂ /Quartz n°12	2h	Tache	Décol.					
SiO ₂ /Quartz n°13	2h	OK	OK	OK TA				
SiO ₂ /Quartz n°14	TA							
SiO ₂ /Quartz n°15	TA							
SiO ₂ /Quartz n°16	48h	Spot rond	PE	PE	PE	PE	PE TA	
SiO ₂ /Quartz n°17	48h	OK	Angle TA					
SiO ₂ /Quartz n°18	48h	Tache	PE TA					
SiO ₂ /Quartz n°19	9h	OK	OK	OK TA				
SiO ₂ /Quartz n°20	9h	OK	Décol.					

SiO ₂ /Quartz n°21	9h	OK	OK	OK TA	
SiO ₂ /YAG n°1	30 min	OK	OK	OK	OK
SiO ₂ /YAG n°2	5h	Angle	TA		
SiO ₂ /YAG n°3	5h	Tache	TA		
SiO ₂ /YAG n°4	5h	OK	Spot	PE	
SiO ₂ /YAG n°5	5h	OK	OK	OK	
SiO ₂ /YAG n°6	5h	OK	OK	OK	
SiO ₂ /SiO ₂ -YAG n°1	6h	Floutage			
SiO ₂ /SiO ₂ -YAG n°2	6h	Tache			
SiO ₂ /SiO ₂ -YAG n°3	30 min à 200°C	OK	TA		
SiO ₂ /SiO ₂ -YAG n°4	TA				
SiO ₂ /SiO ₂ -YAG n°5	30 min à 200°C	OK	TA		
SiO ₂ /SiO ₂ -Quartz n°1	1h	PE	Tache		
SiO ₂ /SiO ₂ -Quartz n°2	1h	PE	Interf.		
SiO ₂ /SiO ₂ -Quartz n°3	1h	Bulle	Interf.		
SiO ₂ /SiO ₂ -Quartz n°4	1h	Neige	Tache		
SiO ₂ /SiO ₂ -Quartz n°5	8h	OK	OK	OK TA	
SiO ₂ /SiO ₂ -Quartz n°6	8h	Taches	Interf.	PE TA	
SiO ₂ /SiO ₂ -Quartz n°7	8h	Tache	PE	PE TA	
SiO ₂ /SiO ₂ -Quartz n°8	8h	Tache	+Interf	PE TA	
SiO ₂ /SiO ₂ -Quartz n°9	8h	OK	OK	OK TA	
SiO ₂ /SiO ₂ -Quartz n°10	1h	OK	OK	OK	Tache

SiO ₂ /SiO ₂ -Quartz n°11	1h	Tache	AD		
SiO ₂ /SiO ₂ -Quartz n°12	TA				
SiO ₂ /SiO ₂ -Quartz n°13	TA				
SiO ₂ /SiO ₂ -Quartz n°14	TA				
SiO ₂ /SiO ₂ -Quartz n°15	48h	OK	Taches		
SiO ₂ /SiO ₂ -Quartz n°16	48h	OK	Décol.		
SiO ₂ /SiO ₂ -Quartz n°17	48h	Taches	AD		
SiO ₂ /SiO ₂ -Quartz n°18	8h	OK	Taches		
SiO ₂ /SiO ₂ -Quartz n°19	8h	OK	OK	OK	Tache
SiO ₂ /SiO ₂ -Quartz n°20	8h	OK	OK	Décol.	
SiO ₂ /SiO ₂ -Quartz n°21	8h	Neige	PE	PE	PE
Légende : OK : Bonne qualité optique et d'adhésion ; PE : Pas d'évolution des défauts ; TA : Test Adhésion					

Tableau 3.16 : Suivit des collages SiO₂/Quartz traité durant les traitements thermiques

Les assemblages SiO₂/KTP se comportent bien en cyclage et semblent pouvoir résister au traitement à 200°C lorsque le temps passé à 70°C est de trois heures.

Les assemblages SiO₂/quartz présentent un taux de défaut après 70°C qui est légèrement supérieur à celui rencontré avec le contactage à température ambiante. Le premier cyclage thermique met clairement en lumière les défauts éventuels de l'assemblage avec l'apparition dans la moitié des tests de voiles diffusants ou de décollements partiels, vraisemblablement dus à des défauts d'adhésion locaux. Les cyclages suivants ont alors peu d'effet et les pièces sans défauts arrivent généralement à résister à l'ensemble du traitement, y compris au traitement à 200°C. Le temps de mise en contact à 70°C d'une durée de chauffe supérieure à 2 heures semble favoriser la stabilité de l'assemblage.

Les assemblages SiO₂/YAG se comportent bien en cyclage dans leur ensemble.

Les assemblages SiO₂/SiO₂-YAG directement traités à 200°C pendant 30 minutes sont de bonne qualité optique, contrairement aux assemblages réalisés à 70°C.

Enfin, les assemblages SiO₂/SiO₂-quartz sont globalement très décevants lorsque la température de séchage est de 70°C.

L'analyse de ces résultats a démontré que l'utilisation d'hétéro-assemblages, laisse apparaître beaucoup plus de défauts en fonction de la température que nos homo-assemblages. En effet dès qu'on passe aux traitements en température nos statistiques de réussite chutent. Notre première hypothèse est que ces défauts apparaissent particulièrement dans les hétéro-assemblages à cause des différences de coefficients de dilatation des matériaux collés. Dans notre tableau (3.16), les collages SiO₂/KTP semblent se comporter correctement, nous pensons que ceci est lié au fait que les deux matériaux présentent des coefficients de dilatation proches, de l'ordre de $7-8.10^{-6}.K^{-1}$. Notre colle semble conserver ses propriétés d'adhésion lorsque des déformations identiques sont présentes de part et d'autre de l'interface de colle. Une image de ce comportement est donnée dans la figure ci-dessous avec l'image d'un ressort qui représente l'élongation de la colle due à l'élongation thermique des cristaux, et le différentiel de tension aux deux interfaces de la colle (représenté par un ressort courbé vers le cristal de moindre dilatation **figure 3.9**). Dans le cas d'un différentiel de CTE important, le gradient de contrainte subi par la colle semble révéler des inhomogénéités d'adhésion de l'assemblage. On note que les assemblages de cristaux comportant des couches anti-réfléctives de SiO₂ se comportent parfois moins bien que les assemblages directs de cristaux (comparaison SiO₂/YAG et SiO₂/SiO₂-YAG, ainsi que SiO₂/Quartz et SiO₂/SiO₂-Quartz). Il est difficile de raisonner sur ce paramètre par manque de données précises sur ces traitements de surface. On peut faire l'hypothèse que la force d'adhésion de ces revêtements est faible devant celle de la colle et qu'ils résistent moins bien à l'arrachement que les interfaces colle/YAG et Colle/quartz.

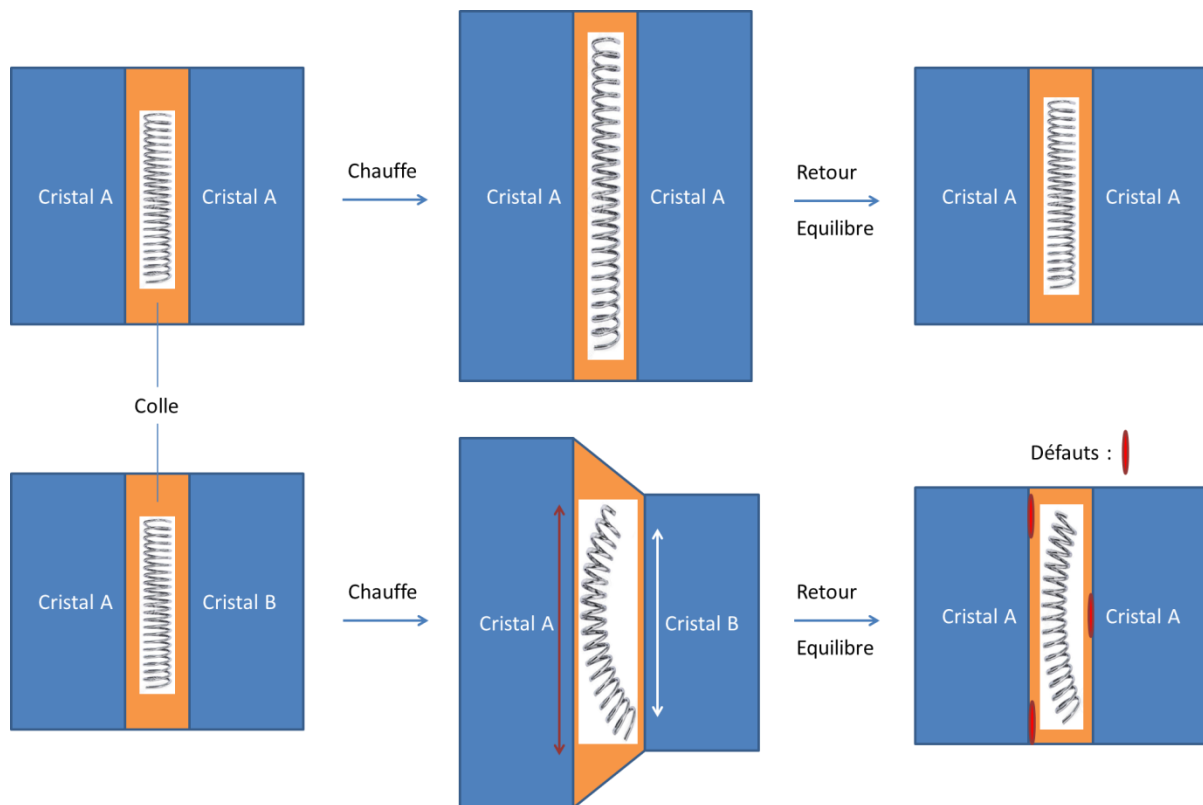


Figure 3.9 : Suivit des collages Quartz/Quartz durant les traitements thermiques

vii. Collages YAG/Quartz :

Le collage YAG/Quartz présente les même particularités et conclusions que $\text{SiO}_2/\text{Quartz}$. Ces composants présentent des CTE différents et exerceront des déformations plus importantes sur la colle. Ces déformations entraîneront plus favorablement l'apparition de défauts sur les assemblages (**tableau 3.17**).

Assemblage	Durée 70°C	Résultat	Cycl. 1	Cycl. 2	Cycl. 3	Cycl. 4	Cycl. 5	200°C Opt/Adhés
YAG/Quartz n°1	3h	OK	OK	OK	OK	Disloc.		
YAG/Quartz n°2	4h	OK	Nuage	PE	PE	PE TA		
YAG/Quartz n°3	5h	OK	Nuage	PE	PE TA			
YAG/Quartz n°4	5h	OK	Disloc.	PE	PE TA			
YAG/Quartz n°5	5h	OK	OK	OK	OK TA			

YAG/Quartz n°6	4h	Décol. coin	PE	PE	PE	PE	TA
YAG HR/Quartz n°1	3h	PE	Neige	PE			
YAG HR/Quartz n°2	3h	PE	PE	PE			
YAG HR/Quartz n°3	3h	PE	PE	PE			
YAG HR/Quartz n°4	3h	PE	Disloc.	PE			
YAG-SiO ₂ /SiO ₂ -Quartz n°1	4h	PE	PE	PE	PE		
YAG-SiO ₂ /SiO ₂ -Quartz n°2	4h	OK	OK	OK	OK	OK	OK/OK coin explosé
YAG-SiO ₂ /SiO ₂ -Quartz n°3	4h	Défauts TA					
YAG-SiO ₂ /SiO ₂ -Quartz n°4	4h	OK	OK	OK	Tache		
YAG-SiO ₂ /SiO ₂ -Quartz n°5	4h	PE	PE	PE	PE		
YAG-SiO ₂ /SiO ₂ -Quartz n°6	4h	OK	OK	OK	OK	OK	OK/OK TA
Légende : OK : Bonne qualité optique et d'adhésion ; PE : Pas d'évolution des défauts ; TA : Test Adhésion							

Tableau 3.17 : Suivit des collages YAG/Quartz durant les traitements thermiques

De nombreux tests indiquent la notation "PE" ce qui signifie la présence à minima d'un défaut qui évolue peu avec les traitements thermiques. Très peu de nos collages ont validés toutes les étapes (OK) de ces traitements. Cependant, le taux de réussite dans ce cas de figure permet d'envisager une utilisation réelle de la colle pour ce type d'assemblage en usage courant.

viii. Collages supplémentaires Cristal Laser

Les assemblages dont les résultats ont été présentés précédemment ont ensuite été traités thermiquement lors d'une chauffe de 20 à 70°C (**tableau 3.18**).

Assemblage	Résultat collage
LBO/LBO	Non réalisé
LBO-SiO ₂ /SiO ₂ -LBO	Collage Bon
LBO/SiO ₂	Non réalisé
LBO-SiO ₂ /SiO ₂	Décollage
BBO/BBO	Non réalisé
BBO-SiO ₂ /SiO ₂ -BBO	Non réalisé
BBO/SiO ₂	Non réalisé
BBO-SiO ₂ /SiO ₂	Collage Bon
BBO-SiO ₂ /SiO ₂ -SiO ₂	Collage Bon
RTP/RTP	Collage Bon
RTP-SiO ₂ /SiO ₂ -RTP	Collage Bon
RTP/SiO ₂	Non réalisé
RTP-SiO ₂ /SiO ₂	Collage Bon

Tableau 3.18 : Traitement des collages de Cristal Laser

Ces résultats regroupent les principaux cristaux à assembler au début de cette thèse. On remarque que des assemblages de LBO/LBO ont pu être menés à bien à l'aide de traitements de surface. De même, des cristaux de BBO traités ont pu être collés à des pièces de silice ce qui laisse présager de bons résultats avec BBO/BBO traités. Il est important de préciser que les coefficients de dilatations (**tableau 3.19**) des cristaux de LBO et BBO sont nettement supérieurs à tous les cristaux que nous avons étudiés précédemment.

Axe	Coefficient de dilatation LBO	Coefficient de dilatation BBO
$\alpha 1$	$98.10^{-6}.K^{-1}$	$4.10^{-6}.K^{-1}$
$\alpha 2$	$-77.10^{-6}.K^{-1}$	-
$\alpha 3$	$+35.10^{-6}.K^{-1}$	$36.10^{-6}.K^{-1}$

Tableau 3.19 : Coefficients de dilatation des cristaux de LBO et BBO

Il semble que ce très grand différentiel de CTE entre LBO et la silice soit responsable du résultat obtenu avec les assemblages LBO-SiO₂/SiO₂.

ix. Résultats supplémentaires Oxxius

La société Oxxius a continué d'investiguer de nombreux collages supplémentaires avec de nouveaux lots afin de conforter les statistiques de succès des collages en fonction des assemblages de matériaux. Les résultats généraux sont présentés dans les tableaux suivants (**tableau 3.20**) avec le nombre de collages (colonne Nb) et le pourcentage présentant une bonne qualité optique ET une bonne force d'adhésion (comptabilisés colonne η visu) :

		Pressoir 25°C	
Mat#1	Mat#2	Nb	η visu
SiO2	SiO2	13	100%
SiO2	Quartz	16	100%
SiO2	YAG	7	100%
SiO2	KTP	7	100%
KTP	KTP	12	100%
YAG	YAG	10	100%
YAG-SiO2	YAG-SiO2	5	100%
SiO2	Quartz-SiO2	22	90%
Quartz-SiO2	Quartz-SiO2	9	90%
SiO2	YAG-SiO2	6	80%
YAG-SiO2	Quartz-SiO2	6	66%
Quartz	Quartz	9	40%

		Four 70°C	
Mat#1	Mat#2	Nb	η visu
SiO2	SiO2	9	100%
SiO2	KTP	7	100%
KTP	KTP	8	100%
YAG-SiO2	YAG-SiO2	4	100%
Quartz	Quartz	4	75%
YAG-SiO2	Quartz-SiO2	4	75%
YAG	YAG	9	75%
SiO2	Quartz	16	70%
Quartz-SiO2	Quartz-SiO2	6	66%
SiO2	Quartz-SiO2	16	50%
SiO2	YAG	7	40%
SiO2	YAG-SiO2	5	40%

		Cyclage 5-65°C	
Mat#1	Mat#2	Nb	η visu
SiO2	SiO2	9	100%
KTP	KTP	8	100%
YAG	YAG	6	100%
YAG-SiO2	YAG-SiO2	4	100%
SiO2	KTP	5	80%
Quartz-SiO2	Quartz-SiO2	4	75%
Quartz	Quartz	3	66%
YAG-SiO2	Quartz-SiO2	3	66%
SiO2	YAG	3	33%
SiO2	Quartz	9	20%
SiO2	Quartz-SiO2	8	0%
SiO2	YAG-SiO2	2	0%

		bilan	
Mat#1	Mat#2	Nb	η visu
SiO2	SiO2	9	100%
KTP	KTP	8	100%
YAG-SiO2	YAG-SiO2	4	100%
SiO2	KTP	5	80%
YAG	YAG	9	75%
Quartz-SiO2	Quartz-SiO2	4	45%
YAG-SiO2	Quartz-SiO2	3	33%
Quartz	Quartz	3	20%
SiO2	Quartz	9	14%
SiO2	YAG	3	13%
SiO2	Quartz-SiO2	8	0%
SiO2	YAG-SiO2	2	0%

Tableau 3.20 : Récapitulatif des collages réalisés par Oxxius

Au bilan, on confirme que les homo-assemblages ont un succès au collage et au cyclage proche de 100% (sauf pour les collages Quartz/Quartz). A contrario les hétéro-collages sont beaucoup plus complexe à réaliser, et l'ajout d'une couche de silice amorphe à la surface des cristaux améliore peu les choses. La principale cause de l'apparition de défaut au cyclage thermique semble donc provenir soit d'un différentiel d'adhésion aux deux interfaces de la colle, soit du gradient de tension engendré par le différentiel de CTE des deux pièces à assembler.

Afin de confirmer notre hypothèse sur le rôle important du CTE, nous avons réalisé des collages KTP/KTP différents. Nous avons choisi KTP/KTP car les tests réalisés sur ces matériaux ont présenté des résultats optimaux à toutes les étapes. Nous savions donc que ces collages étaient sûrs et stables. Nous avons donc réalisé des collages de KTP/KTP mais en orientant les cristaux perpendiculairement selon leurs axes comparativement à tous les précédents assemblages réalisés avec leurs axes parallèles. En réalisant un collage sur la même face (chimie identique) mais ayant subi une rotation de 90° par rapport aux interfaces à coller (rotation autour de l'axe x sur la **figure 3.10**), les axes cristallographiques y et z des cristaux se faisant face présenteront donc un différentiel de CTE lors du chauffage de l'assemblage. L'axe z présente un CTE faible, proche de $-0,2.10^{-6}.K^{-1}$ alors que selon l'axe y on a un CTE autour de $10.10^{-6}.K^{-1}$.

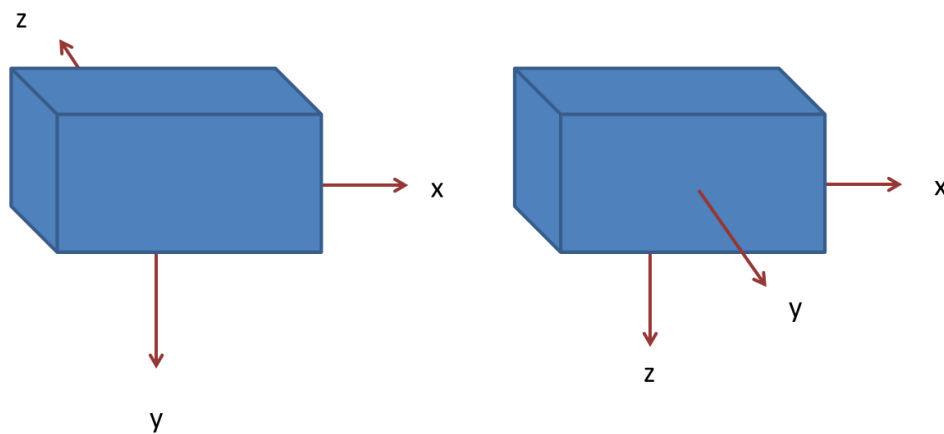


Figure 3.10 : Collage perpendiculaire de cristaux

Nous avons donc réalisé une dizaine de collages perpendiculaires (notés KTP $\perp$ KTP). Comme attendu, la très grande majorité d'entre eux n'ont pas tenu en traitement thermique alors qu'en parallèle nous avons une statistique proche 100% de réussite. Il est donc évident qu'il s'agit d'un problème important d'orientation lié aux CTE qui est à l'œuvre dans la génération de défauts des hétéro-assemblages.

x. Conclusion sur les Traitements thermiques

En conclusion sur les traitements thermiques, notre colle présente des résultats très satisfaisants sur de nombreux tests. Les principaux points forts qui sont ressortis sont les suivants :

- Taux de succès acceptable dans de nombreux assemblages (60% et plus).
- Certains collages résistent à l'intégralité des traitements jusqu'à parfois 200°C durant plusieurs heures.
- On a parfois des clivages naturels qui se produisent lors des chauffages. La rupture est presque toujours au niveau du cristal et non de l'interface ce qui signifie que notre colle est très résistante mécaniquement. Ces clivages peuvent être dû soit à des déformations des cristaux que la colle ne peut plus suivre, le cristal finit donc par casser, car contraint par la colle alors qu'il continue de grossir. On peut aussi avoir le cas inverse avec une colle qui s'étend rapidement et un cristal peu expansif ne suivant pas les déformations de celle-ci et finit par se briser.

Pour résumer nos résultats on constate de très bons taux de réussite et de tenue thermique pour les homo-assemblages ou des assemblages avec CTE proches. A l'inverse nos hétéro-assemblages avec CTE différents et/ou traitements de surfaces sont propices à l'apparition de défauts. Ceci n'empêche pas l'existence de quelques assemblages ayant malgré tout résisté jusqu'à 200°C dans de bonnes conditions et présentant des CTE différents. De nombreux échantillons à différents traitements ont été testés en résistance mécanique ces tests seront développés dans la partie suivante.

D. Etude de la résistance mécanique des assemblages

Obtenir une bonne intensité de la force d'adhésion est évidemment essentiel dans le monde des collages. Il nous faut pouvoir garantir sur le plan commercial une force d'adhésion minimale selon les matériaux. Mais la seule force d'adhésion des cristaux, si elle a été mesurée par ailleurs, n'est pas suffisante pour nos applications. En effet, idéalement nous souhaitons également avoir une bonne résistance mécanique à la découpe et au polissage des cristaux. Si ces critères sont rassemblés alors il est possible d'envisager le collage de gros segments de cristaux et de redécouper ensuite à travers ces segments de plus petites pièces. Au niveau de l'efficacité industrielle, on réalise un collage d'une interface pour découper ensuite de nombreux assemblages ce qui représente un gain de temps non négligeable. Par ailleurs une fois les cristaux collés on peut supposer la nécessité de devoir repolir les faces extérieures de l'assemblage. Ce polissage est très important dans le cas des collages en mosaïques.

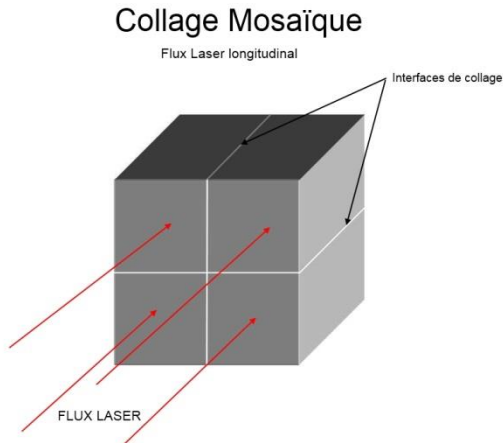


Figure 3.11 : Collage en mosaïque

Les faces optiques d'entrée du flux laser doivent être polies mais également toutes les faces collées (**figure 3.11**). Afin d'éviter les défauts dus aux excédents de colle il faut d'abord polir deux faces puis les coller. Une fois assemblés les cristaux sont ensuite polis sur une autre face avant de réaliser un second collage pour obtenir une mosaïque de 4 cristaux par exemple. Enfin les faces optiques de flux laser doivent être également polies.

i. Résistance à la Découpe

Les tests de découpe ont été réalisés par la société Cristal Laser et en partie par notre laboratoire. On peut prendre l'exemple de la mesure d'épaisseur réalisée sur un assemblage KTP/KTP. Afin de mesurer l'épaisseur réelle de la colle, il nous fallait découper les cristaux. Si on mesure simplement au niveau des bords, la mesure est gênée par la bavure possible du surplus de colle. Nous avons donc découpé cet assemblage à l'aide d'une scie à fil diamanté (**figure 3.12**). Cette découpe génère naturellement de la poussière puisqu'il est délicat d'utiliser de l'eau afin de réaliser une découpe plus propre. L'eau risquerait de dégrader notre colle et de désassembler les pièces.

Le test effectué a mis en avant le fait qu'on pouvait conserver une qualité optique sans décoller les cristaux de KTP lors de la découpe. L'échantillon est ensuite carboné afin d'être étudié en EDX pour tenter de mesurer l'épaisseur de l'interface. L'EDX (Energy Dispersive X-ray spectrometry) est une analyse permettant de caractériser la composition locale d'un échantillon. Les résultats ont été donnés précédemment, on obtient une épaisseur de l'ordre de 8 microns lorsqu'aucun poids n'est appliqué sur l'assemblage.

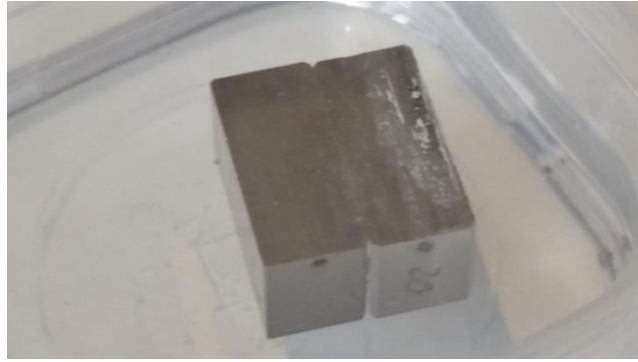


Figure 3.12 : Cristaux de KTP collés après découpe à la scie à fil diamanté

Précisons qu'après la découpe on constate parfois l'apparition de nouveaux défauts ou la séparation rarissime de certains cristaux. Faute de temps il ne nous a pas été possible d'optimiser le protocole de découpe, ces résultats sont donc pour l'instant peu reproductibles. Nous noterons dans cette étude qu'une découpe est possible (de manière brutale qui plus est) sans qu'il perde en qualité optique ou en adhésion.

ii. Résistance au Polissage

Les tests de polissage ont été effectués sur deux assemblages de silice, les collages $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2$ n° 14 et 15. Les deux échantillons ont tenu au polissage au niveau de l'adhésion. En revanche l'interface de l'un d'eux s'est fortement dégradée optiquement avec l'apparition de nombreuses rayures. Les cristaux sont collés sur leurs faces optiques puis protégés par une cire pour le polissage (en orange sur les photos de la **figure 3.13**). Enfin les assemblages sont polis transversalement.

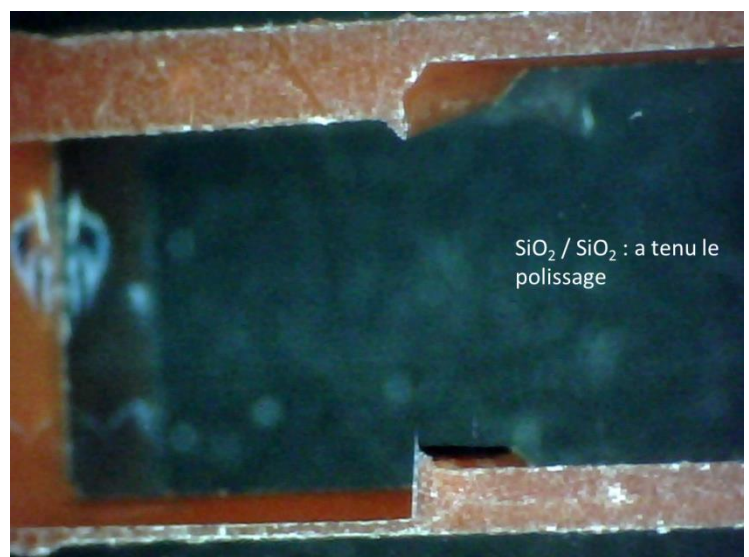
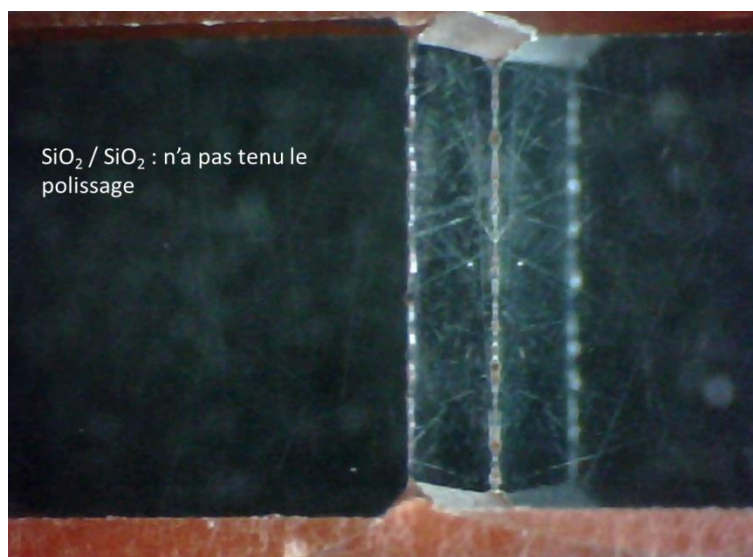


Figure 3.13 : Photos de deux collages $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2$ poli transversalement à l'axe d'adhésion

Si, sur le collage de gauche nous distinguons aisément l'interface, c'est chose impossible sur l'image de droite. Nous avons donc cherché à voir ce sillon sur la surface à l'aide d'un rugosimètre ayant une précision de l'ordre du nanomètre. Sur nos mesures on ne remarque aucun sillon en particulier, on a une planéité de très bonne qualité. La société Cristal Laser a effectué 4 mesures aux 4 jonctions de l'assemblage comme repéré sur le cristal montré sur la **figure 3.14** (mesure de rugosimétrie effectuée une fois la cire retirée) :

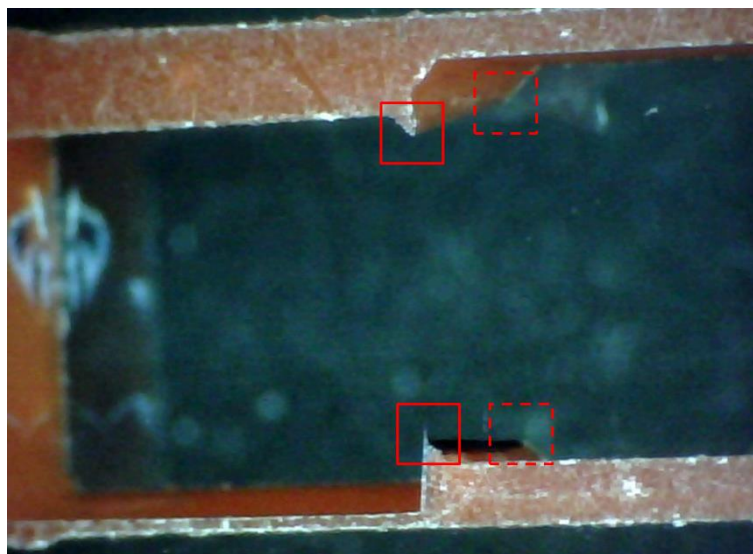


Figure 3.14 : Zones de la mesure de rugosimétrie cf. fig. 3.15

Le résultat de cette étude démontre qu'il a été impossible, par rugosimétrie, de distinguer l'interface ou un quelconque sillon (cf. **figure 3.15**). On peut uniquement tenter de l'imaginer dans le prolongement de l'angle créé par le chanfrein et dû à l'écart des cristaux. Le polissage réalisé est donc de très bonne qualité et laisse présager de bonnes propriétés de transmission de faisceau laser. Idéalement notre colle ne doit pas être détectable, deux cristaux identiques collés doivent se comporter comme un unique cristal de taille plus significative.

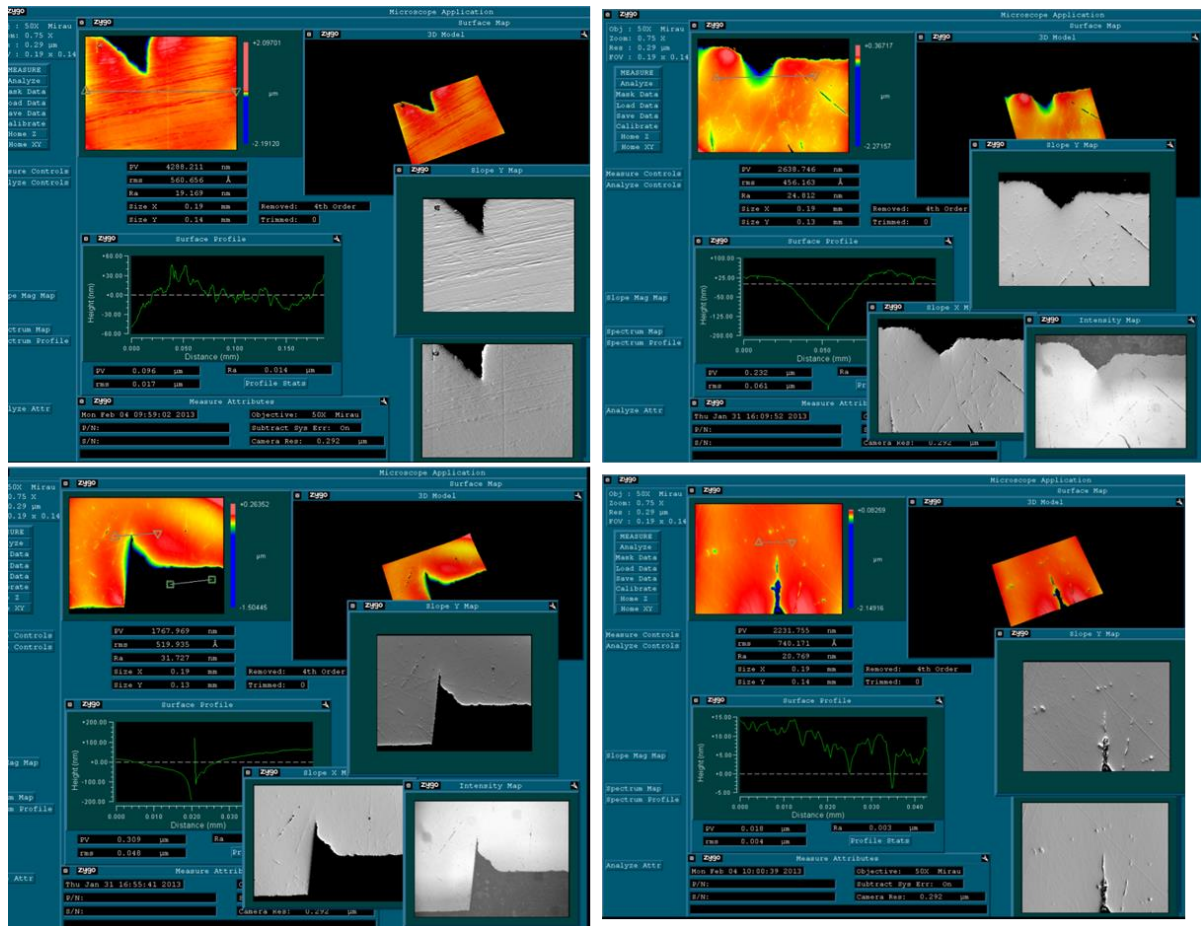


Figure 3.15 : Caractérisation par rugosimétrie de notre interface de collage

iii. Résistance mécanique à la force de fracture

La mesure de l'adhésion mécanique de l'assemblage est un point important pour notre cahier des charges mais également dans le domaine plus général du bonding^[96,97,98,99]. La société Oxixus a réalisé de nombreuses mesures de résistance mécanique certaines simplement manuellement mais le plus souvent à l'aide d'un appareil conçu sur ce modèle dont le schéma est donné en **figure 3.16**.

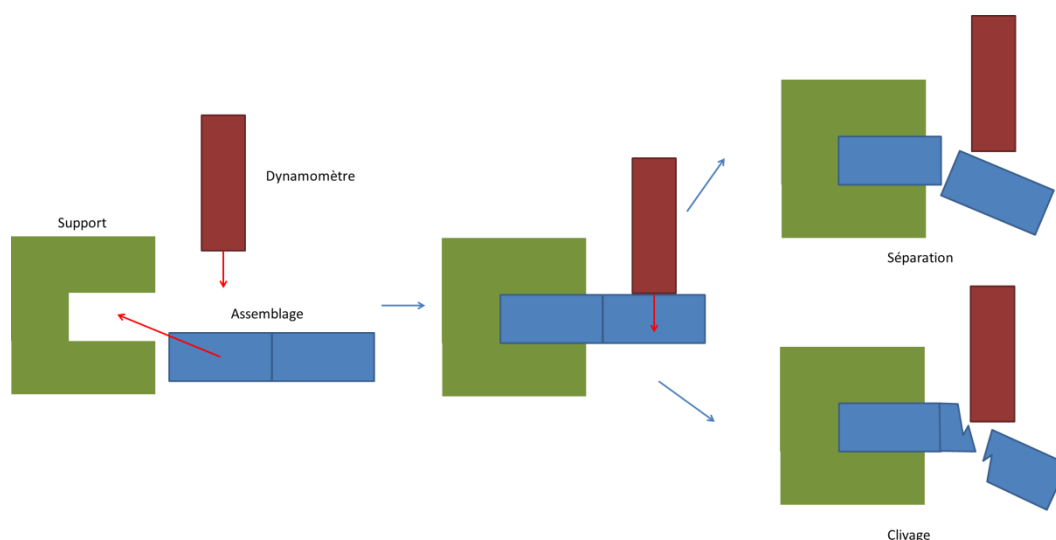


Figure 3.16 : Schéma de l'appareillage utilisé pour mesurer la force de rupture

Dans ce montage expérimental, l'assemblage est bloqué par le support et on vient exercer une force contrôlable le long du plan de collage. La force appliquée est mesurée à l'aide d'un dynamomètre. La mesure est effectuée jusqu'à ce que l'assemblage se sépare, que l'un des deux cristaux soit fracturé par un clivage, ou que l'assemblage tienne jusqu'au maximum de force applicable par l'appareil. Certaines mesures ont été effectuées préalablement à la mise au point de ce système, elles sont donc catégorisées en « Manuelle » pour le cisaillement et d'autres mesures ont été faites avec un dynamomètre limité à 5,2 kg d'où la notation « > ». Cependant certains résultats montent jusqu'à 16 kg par extrapolation de l'appareillage. L'appareillage permet d'exercer une force d'environ 16 kg (au maximum) sur un échantillon mais pas de mesurer exactement sa valeur. Voici les résultats exprimés en kg/cm² de ces mesures (**tableau 3.21**) :

Assemblage	Dernier traitement	Qualité Optique	Force mesurée (en Kg/cm ²)
SiO ₂ /SiO ₂ n°17	Collage	Claire	22,5
SiO ₂ /SiO ₂ n°18	Collage	Claire	17,5
SiO ₂ /SiO ₂ n°19	Collage	Claire	24,5
SiO ₂ /SiO ₂ n°5	12h à 70°C	Claire	69 - Clivage
SiO ₂ /SiO ₂ n°16	3 ^{ème} cyclage	Claire + μ-défaut	81,5 - Clivage
SiO ₂ /SiO ₂ n°3	5 ^{ème} cyclage	Claire	69 - Clivage

SiO₂/SiO₂ n°4	5 ^{ème} cyclage	Claire	~69 - Clivage
SiO₂/SiO₂ n°12	5 ^{ème} cyclage	Claire	~69 - Clivage
SiO₂/SiO₂ n°6	Chauffe 200°C	Claire	85 - Clivage
SiO₂/SiO₂ n°11	Chauffe 200°C	Claire	100 - Clivage
KTP/KTP n°13	Collage	Claire	41,5
KTP/KTP n°6	4h à 70°C	Claire	59,5 - Clivage
KTP/KTP n°2	4h à 200°C + 1 Cyclage	Claire	Séparation Manuelle facile
YAG/YAG n°1	3 ^{ème} Cyclage	Claire	Manuelle forte pas de rupture
YAG/YAG n°2	Chauffe 200°C	Tache en bordure	Manuelle forte pas de rupture
YAG/YAG n°3	Chauffe 200°C	Tache bord + Neige	Manuelle forte pas de rupture
Quartz/Quartz n°13	2 ^{ème} Cyclage	Claire	4
Quartz/Quartz n°14	2 ^{ème} Cyclage	Défaut colle bordure	18
Quartz/Quartz n°6	5 ^{ème} Cyclage	Claire	>20,8 Cristaux clivés
Quartz/Quartz n°7	5 ^{ème} Cyclage	Claire	Manuelle forte rupture
Quartz/Quartz n°8	5 ^{ème} Cyclage	Défaut pourtour	15,2
Quartz/Quartz n°9	5 ^{ème} Cyclage	Défaut de collage	28 Cristaux clivés
Quartz/Quartz n°10	5 ^{ème} Cyclage	Défaut de collage	>20,8 Cristaux clivés
Quartz/Quartz n°11	5 ^{ème} Cyclage	Défaut colle bordure	Manuelle forte rupture
Quartz/Quartz n°12	5 ^{ème} Cyclage	Défaut colle angle	Manuelle forte rupture
Quartz-SiO₂/SiO₂-Quartz n°6	Collage	Claire	8
Quartz-SiO₂/SiO₂-Quartz n°7	Collage	Claire	20
Quartz-SiO₂/SiO₂-Quartz n°8	Collage	Claire	12,8
Quartz-SiO₂/SiO₂-Quartz n°5	Chauffe 200°C	Tache coin	16 – Défaut disparu chauffe
SiO₂/KTP n°1	Chauffe 200°C	Claire	Manuelle forte rupture
SiO₂/Quartz n°14	Collage	Claire	32,5
SiO₂/Quartz n°15	Collage	Claire	20 – SiO ₂ brisé

SiO₂/Quartz n°17	1 ^{er} Cyclage	Défaut angle	69 – Clivage
SiO₂/Quartz n°18	1 ^{er} Cyclage	Défaut Tache	50 – Clivage
SiO₂/Quartz n°11	2 ^{ème} Cyclage	Neige 90% surface	2,5
SiO₂/Quartz n°13	2 ^{ème} Cyclage	Claire	100 –SiO ₂ brisé
SiO₂/Quartz n°19	2 ^{ème} Cyclage	Défaut angle	>32,5 Explosé
SiO₂/Quartz n°21	2 ^{ème} Cyclage	Défaut Tache	28
SiO₂/Quartz n°6	3 ^{ème} Cyclage	Gros défaut de Neige	25 - Clivage
SiO₂/Quartz n°7	3 ^{ème} Cyclage	Gros défaut de Neige	10,5
SiO₂/Quartz n°9	4 ^{ème} Cyclage	Claire	69 - SiO ₂ brisé
SiO₂/Quartz n°10	4 ^{ème} Cyclage	Claire	44 - SiO ₂ brisé
SiO₂/Quartz n°16	5 ^{ème} Cyclage	Spot Rond	30 – micro Clivage
SiO₂/Quartz n°1	Chauffe 200°C	Dislocation	Manuelle forte rupture
SiO₂/Quartz n°3	Chauffe 200°C	Tache	Manuelle forte rupture
SiO₂/Quartz n°4	Chauffe 200°C	Disloc	Manuelle forte rupture
SiO₂/YAG n°2	5h à 70°C	Défaut colle angle	94 – Pas de rupture
SiO₂/YAG n°3	5h à 70°C	Défaut Tache	94 – Pas de rupture
SiO₂/SiO₂-YAG n°4	Collage	Claire	>32,5 kg – Clivage YAG
SiO₂/SiO₂-YAG n°3	30 min à 200°C	Disloc. puis Résorb.	Décollement facile
SiO₂/SiO₂-YAG n°5	30 min à 200°C	Disloc. puis Résorb.	Décollement facile
SiO₂/SiO₂-Quartz n°12	Collage	Claire	>32,5
SiO₂/SiO₂-Quartz n°13	Collage	Claire	31
SiO₂/SiO₂-Quartz n°14	Collage	Claire	27,5
SiO₂/SiO₂-Quartz n°5	2 ^{ème} Cyclage	Claire	7,5
SiO₂/SiO₂-Quartz n°6	2 ^{ème} Cyclage	Taches+Interférences	3
SiO₂/SiO₂-Quartz n°7	2 ^{ème} Cyclage	Tache	62,5 – Clivage SiO ₂
SiO₂/SiO₂-Quartz n°8	2 ^{ème} Cyclage	Tache	11

SiO₂/SiO₂-Quartz n°9	2 ^{ème} Cyclage	Claire	81 Clivage
YAG/Quartz n°3	3 ^{ème} Cyclage	Nuage 80% surface	Manuelle forte rupture
YAG/Quartz n°4	3 ^{ème} Cyclage	Dislocation	Manuelle forte rupture
YAG/Quartz n°5	3 ^{ème} Cyclage	Claire	Manuelle forte rupture
YAG/Quartz n°2	4 ^{ème} Cyclage	Nuage 70%	Manuelle forte rupture
YAG/Quartz n°6	4 ^{ème} Cyclage	Coin décollé	Manuelle forte rupture
YAG-SiO₂/SiO₂-Quartz n°3	4h 70°C	Défauts	6,4 –Défaut évolue sortie four
YAG-SiO₂/SiO₂-Quartz n°6	Chauffe 200°C	Claire	48

Tableau 3.21 : Résultats de résistance mécanique

Les constats multiples sont les suivants : dans un premier temps, juste après le collage, et parfois même avec des temps de contactage importants, on a une faible force d'adhésion. Les assemblages se séparent pour des valeurs < 5 kg. En revanche une fois les traitements thermiques commencés et notamment le premier traitement à 70°C durant un temps donné on obtient de bien meilleurs résultats. On obtient après traitement des forces doublées voir triplées pour la plupart et de nombreux clivages qui attestent d'une résistance mécanique importante. Cet effet est clairement mis en évidence sur la **figure 3.17** dans laquelle on voit effectivement l'influence du temps de chauffe à 70°C sur la résistance mécanique des assemblages. Au final, dans de nombreux collages on obtient des assemblages de bonne qualité optique et une résistance à des forces élevées, jusqu'à 100 kg/cm² (16 kg).

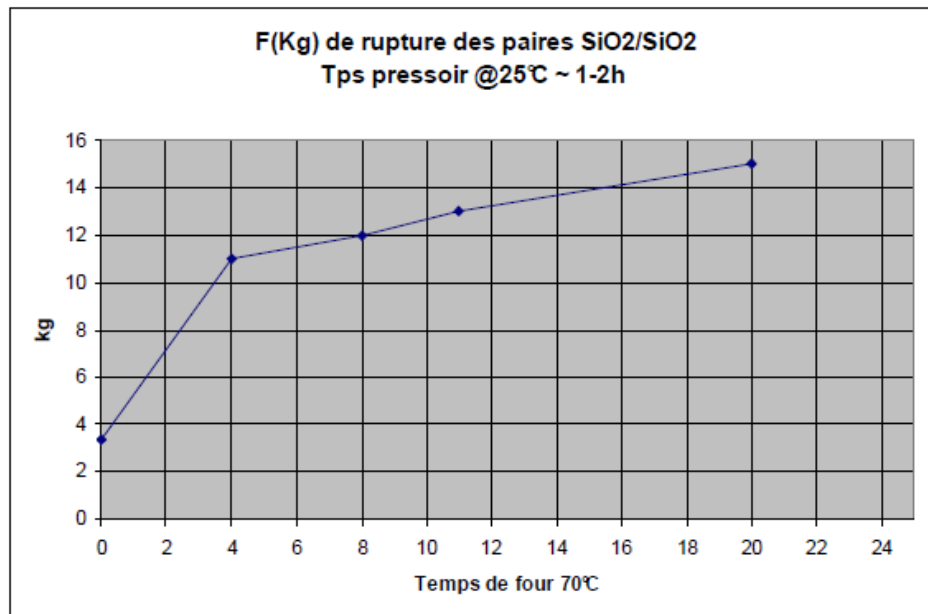


Figure 3.17 : Force de rupture des échantillons en fonction du temps de chauffe

		F/S
Mat#1	Mat#2	<>
SiO2	KTP	0,92
SiO2	YAG	0,88
SiO2	SiO2	0,75
KTP	KTP	0,70
YAG	YAG	0,62
YAG-SiO2	YAG-SiO2	0,51
SiO2	Quartz	0,31
SiO2	Quartz-SiO2	0,28
Quartz	Quartz	0,20
Quartz-SiO2	Quartz-SiO2	0,17
YAG-SiO2	Quartz-SiO2	0,16
SiO2	YAG-SiO2	0,12

Tableau 3.22 : Récapitulatif des forces de résistance mécanique d'Oxxius

Le **tableau 3.20** résume les mesures de force de rupture en prenant en compte l'intégralité des tests ainsi que des corrections dues à des problèmes de mesure. On retrouve les valeurs moyennes en pression F/S qui correspondent au poids nécessaire (noté F ici) pour séparer un assemblage dont la surface de collage est notée ici S. On peut ainsi obtenir une résistance en kg/mm^2 . Ces valeurs moyennes de résistances sont suffisantes pour la manipulation et l'usage des assemblages sans risque majeur de rupture. Si pour certains assemblages de très fortes adhésions sont atteintes, nous rencontrons un problème au

niveau de la reproductibilité de ces résultats pour l'échelle industrielle, souvent lié à la présence de défauts sur les interfaces collées.

E. Caractérisation supplémentaires

i. Mesure de transmittance de la colle

Une fois les assemblages réalisés il est important de caractériser précisément les propriétés optiques de ces derniers. Des premières mesures d'absorbance réalisées par ellipsométrie spectroscopique sur des films de colles déposés sur des substrats de silicium montrent que ces matériaux présentent une très bonne transparence dans la gamme allant de l'UV (240 nm) au proche infrarouge (1000 nm) avec une excellente homogénéité optique (les films sont parfaitement modélisés par une seule couche d'un matériau diélectrique en utilisant un modèle de Cauchy simple tel que $n=A+B/\lambda^2$ (cf. **figure 3.18**).

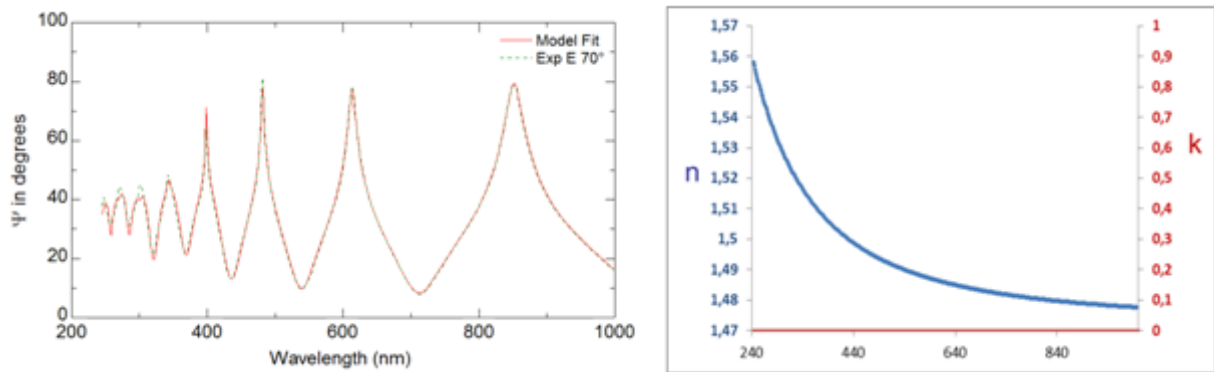


Figure 3.18 : Fit ellipsométrique (à gauche) d'une couche de colle de 930 nm d'épaisseur déposée sur silicium et modélisé par une simple couche diélectrique (modèle de Cauchy). Propriétés optiques (à droite) de la couche déposée en fonction de la longueur d'onde avec n , la partie réelle de l'indice de réfraction, et k , le coefficient d'extinction.

Afin de confirmer ces données et d'aller plus loin dans la caractérisation optique, nous avons utilisé les instruments de mesures disponibles chez Cristal Laser. Dans un laser la moindre absorbance se manifeste immédiatement par une chute de la puissance transmise. Nous avons donc réalisé des tests d'absorbance sur les bancs d'essais de la société habituellement utilisés pour leurs produits. Il est important de préciser que ces bancs ne sont pas calibrés pour la silice, or les tests ont été réalisés sur les assemblages $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2$ n°14 et 15 avant les étapes de polissage. Les données sont donc à analyser d'un point de vue relatif, c'est-à-dire, en comparant les interfaces d'entrée et de sortie de l'assemblage à celle de la colle. Une mesure a été effectuée à 1064 nm et une autre dans l'UV à 355 nm, voir **figure 3.20**. On remarque sur le premier graphique à 1064 nm que l'interface de colle présente une absorbance très faible et du même ordre de grandeur que celle d'une face d'entrée ou de sortie

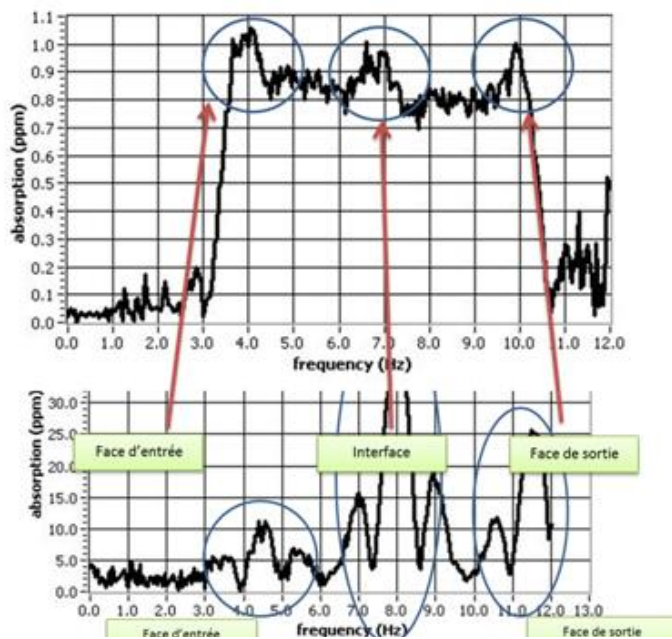


Figure 3.19 : Mesures de transmittance d'un assemblage SiO₂/SiO₂ mesuré à 1064 nm(haut) et 355 nm(bas)

de l'assemblage. Cela signifie que l'on n'a aucune absorbance supplémentaire de l'interface, l'absorbance visible est seulement due au fait d'avoir deux cristaux, donc une face d'entrée/sortie en plus. De même pour l'UV à 355 nm, l'absorbance de l'interface reste faible et correspond quasiment à celle de (une face d'entrée + une face de sortie). On n'a donc aucune absorbance significative supplémentaire à l'interface qui serait due à notre colle. La colle se comporte comme un contactage optique direct des cristaux.

Pour comparatif, les valeurs classiques d'absorption obtenues sur KTP contacté de manière classique varient entre 100 et 500 ppm. Ici, même si le banc n'est pas calibré pour la silice, on est bien plus faible (entre 1 et 40 ppm).

Ces résultats sont très satisfaisants et correspondent à ce que l'on peut observer en ellipsométrie. Notre colle remplie donc parfaitement le cahier des charges en termes de transparence.

ii. Tests d'amplification paramétrique ONERA

Dans le cadre d'un projet interne à l'ONERA (Office National d'Etudes et de Recherches Aéronautiques) pour la conception d'un LIDAR, Cristal laser a fourni 3 lots de cristaux de KTP. Un cristal est monolithique (30 mm de long) et les deux autres lots sont composés d'assemblages de deux KTP de 15 mm chacun collés via notre colle. Ces tests nous ont donc permis de comparer directement un monolithe de 30 mm et un assemblage de deux cristaux de 15 mm collés avec présence d'une interface de colle. Les trois lots sont numérotés arbitrairement KTP1, KTP2 et KTP3. Ces tests sont effectués à 1,5 microns de longueur d'onde soit 1500 nm.

Le principe de l'expérience consiste à mesurer l'énergie du faisceau en sortie (de basse fréquence) par rapport à l'énergie du faisceau laser qui a servi à pomper (qui lui est de plus

haute fréquence) le cristal de KTP. Sur le bilan de l'expérience, on constate que les assemblages collés (KTP 1 et 2) présentent des propriétés très proches ou équivalentes à celle du monolithe de taille équivalente (KTP3). Une mise en série de deux de ces éléments (KTP 2+3) permet même d'accroître de façon très importante le rendement du signal de sortie, ce qui est en parfait accord avec ce que l'on peut espérer d'un tel montage construit à base de monocristaux.

12.02.2014	pompe in	OPO in	signal out	commentaire
KTP1	21 mJ	2 μ J	1,5 mJ	délai pompe plus court
KTP2		2 μ J	2 mJ	rendement signal : 7%
KTP3		3 μ J	2 mJ	rendement signal : 9.5 %
KTP 2 + 3	15 mJ	2 μ J	de 4,5 mJ à 5 mJ	Rendement signal 30%

Tableau 3.23 : Résultats des tests d'amplifications OPO pour applications LIDAR

Par conséquent, les mesures réalisées par l'ONERA ne permettent pas de différencier les trois lots ce qui prouve que les homo-assemblages de KTP collés fonctionnent en conditions réelles aussi bien que des monocristaux de taille équivalentes.

iii. Tests DGA sur prototypes de cavités laser

Notre thèse CIFRE s'est retrouvée inscrite dans un projet DGA en parallèle pour la création à terme de deux prototypes de lasers basés sur des cavités miniaturisées. La colle produite a été utilisée dans la fabrication de deux prototypes impliquant plusieurs interfaces de collages avec le collage de différentes pièces successives. Il s'agit ici de montages collés complexes comprenant plusieurs hétéro-surfaces à contacter. Nous ne présenterons pas ces cavités puisqu'il s'agit d'un projet DGA mais ces prototypes ont été testés à la fin du projet. Ces cavités sont utilisées pour obtenir un faisceau dans l'UV ce qui était un des objectifs de notre cahier des charges. Les prototypes ont été réalisés et ont fonctionné durant la démonstration. On manque encore de données sur le long terme mais il semblait que les assemblages ne tenaient pas sur plus long terme ou par rapport aux températures de transport.

F. Conclusion du chapitre

Comparativement au cahier des charges, la colle utilisée lors de nos expérimentations répond en grande majorité à l'ensemble des exigences formulées. Notre colle présente une bonne force d'adhésion (entre 10 et 100 kg/cm²) sur une grande variété de chimie de surfaces (différents cristaux). La couche d'interface est transparente dans la gamme de fréquences souhaitée à savoir de l'UV à l'IR (avec une fenêtre à 1500 nm). Son épaisseur est maîtrisable, on obtient des valeurs acceptables, entre 100 et 300 nm, ce qui était l'objectif visé. En revanche le nombre de succès à l'assemblage de matériaux présentant des CTE différents reste à améliorer pour pouvoir généraliser cette approche et la rendre robuste industriellement. Il semble que la colle supporte mal certains traitements thermiques lorsqu'elle est prise entre des matériaux qui ont pu être identifiés dans cette étude. Il nous faut donc contrôler le comportement de notre colle en température. Cette étude du comportement thermique fait l'objet du prochain chapitre.

Chapitre 4 : Etude de Stabilisation

Chapitre 4 : Etude de Stabilisation.

Nous avons donc décidé d'étudier plus en profondeur les réactions de notre colle aux différents traitements thermiques utilisés pour la stabilisation des assemblages. Pour ce faire, nous avons d'abord cherché à évaluer l'évolution de la quantité d'eau présente dans nos colles en fonction de la température afin de déterminer le traitement thermique optimal. Nous avons commencé par réaliser des études de pertes d'eau de cette colle sur échantillons massifs et sur couches minces par ellipsométrie spectroscopique *in situ*.

A. Mesure de la perte d'eau sur échantillons massifs

Pour mesurer cette perte d'eau il a fallu mettre en forme des échantillons de taille suffisante pour permettre des mesures de pertes de masses. Afin de réaliser nos échantillons, nous avons confectionné un moule en PDMS (poly(diméthylsiloxane)) afin d'obtenir des monolithes démoulables (**figure 4.1**).

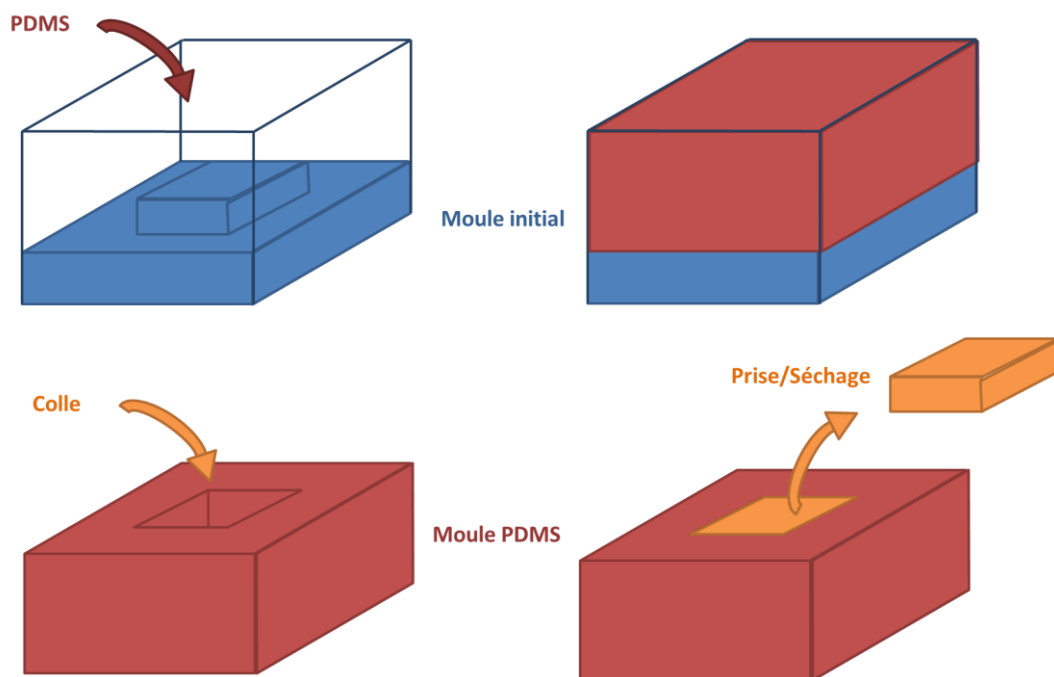


Figure 4.1 : Procédé de réalisation des monolithes étudiés

On peut ainsi réaliser des monolithes de 1cm² de surface et 3 à 5 mm de hauteur. Ces échantillons bénéficient de toute leur surface supérieure pour sécher, soit 1 cm². Une telle géométrie entraîne une vitesse de séchage proche de celle de nos interfaces de colles qui sont piégées entre deux cristaux (l'eau doit diffuser jusqu'à l'interface colle/air sur une distance d quelques millimètres). Bien entendu, la couche supérieure du monolithe sèche rapidement, créant une fine pellicule solide. Au bout d'une semaine à température ambiante, le monolithe entier est d'apparence sèche. Ce laps de temps a été retenu afin de s'assurer que la composition chimique du monolithe est homogène malgré la migration lente des molécules d'eau vers cette surface. Une fois ce temps écoulé, on peut démouler les échantillons qui ont un aspect solide et sont parfaitement transparents. A ce stade, il est difficile de connaître *a priori* la quantité d'eau résiduelle. Afin de quantifier les pertes d'eau sous séchage plus poussé, nous avons pesé et placé nos échantillons dans des étuves, d'abord une heure à 70°C. Puis les échantillons ont été chauffé 2h30 à 135°C, traitement qui s'est poursuivi durant 3 jours à cette même température. A la sortie des fours, on constate que les monolithes ont blanchi en surface et on procède alors à un nouveau pesage. La différence de masse (**tableau 4.1**) est due à la perte d'eau moléculaire piégée, résiduelle après la prise de la colle et à la polycondensation de la silice.

Echantillon	Masse initiale (mg)	Masse finale (mg)	%masse perdue
1	179	161	10
2	133	120	9,8
3	131	119	9,2
4	150	137	8,6
5	204	184	9,8
6	249	227	8,8
		Moyenne :	9,4%

Tableau 4.1 : *Mesures de perte d'eau de la colle après chauffes successives à 70 puis 135°C*

Ce test pouvant être qualifié de simple, démontre que le séchage à température ambiante ne permet pas d'éliminer toute l'eau du système. Cette quantité d'eau équivaut en moyenne à 9,4% de la masse du monolithe. Rappelons qu'il existe différents types de molécules d'eau dans notre matériau selon leur environnement (l'eau libre qui est piégée durant la gélification mais qui n'est pas en interaction avec d'autres espèces). On a également une eau plus liée car en interaction avec des cations en sphère d'hydratation ou avec le réseau de silice. Afin de stabiliser à proprement parler notre colle, il est important de retirer au mieux cette eau résiduelle qui pourrait interagir avec les cristaux hygroscopiques (LBO et BBO) ou directement avec la structure du réseau de silice qui reste très basique et est donc susceptible de retravailler par redissolution/reprécipitation. Cette propriété a été abordée dans le chapitre bibliographique, mais la condensation du réseau étant réversible sous certaines conditions, il est important de le figer. Nous avons donc poursuivi notre effort de compréhension du système vis-à-vis des traitements thermiques.

Lorsque l'on effectue une seconde chauffe de trois jours à 135°C, qui intervient après une chauffe de 2h30 dans cette même étuve, on n'observe quasiment plus de variations de masse ce qui tend à dire que le premier traitement est suffisant et qu'une certaine stabilité est atteinte. Néanmoins ce test grossier n'est pas suffisant pour affirmer nos propos puisqu'on peut avoir une stabilisation de la masse suite à l'évaporation de l'eau mais le réseau peut lui continuer à se modifier.

B. Réalisation de films de colle

Nous avons voulu étudier notre interface de colle sous la forme d'un film après avoir obtenu des informations sous une forme plus monolithique. Nous avons déjà présenté la technique du « dip-coating » pour la réalisation de films à épaisseur contrôlée dans le deuxième chapitre pour la synthèse de films de KTP. Nous avons utilisé cette même technique pour la production de films de colle sur substrat de silicium. Nous avons rencontré divers problèmes lors de l'élaboration de ces derniers.

En effet, comme nous l'avons expliqué (Chap3. A. vi), notre colle présente une très mauvaise adhésion sur les substrats de silicium, principaux substrats utilisés au sein de notre laboratoire. La raison de ce choix est que le silicium permet une visualisation rapide et simple de la qualité des couches déposées ainsi que des caractérisations facilitées en ellipsométrie

pour les films. Un dépôt similaire sur lame de verre est rendu très difficile par le fait que la colle séchée présente des propriétés optiques très similaires à celles du substrat et donc une faible résolution par analyse ellipsométrique. Pour la réalisation des films de colle, nous avons d'abord rencontré un problème important concernant la viscosité de la solution. La solution, telle qu'elle était utilisée initialement nous donnait des épaisseurs bien trop importantes par simple dépôt au « dip-coating ». Nous avons donc dilué notre solution par quatre afin d'obtenir une concentration et une viscosité adaptée au dépôt de film mince.

Le protocole de dépôt par « dip-coating » est le suivant : une fois la solution à déposer réalisée, on la dilue par quatre en rajoutant du solvant (ici de l'eau dé-ionisée). Une fois la dilution faite, on filtre la solution via des filtres à seringues (filtration à 200 nm). Le produit filtré est ensuite placé dans une cuve en téflon utilisée pour le dépôt. L'humidité de l'environnement est contrôlée en envoyant de l'air sec dans l'enceinte de l'appareil. On peut également mesurer le taux d'humidité à l'aide d'un contrôleur. A l'aide du « dip-coater » on plonge ensuite la lame de silicium dans la cuve de téflon afin qu'elle soit immergée dans la solution de colle diluée. Puis on choisit une vitesse de « tirage » de la lame selon les besoins d'épaisseur. Le flux d'air sec est interrompu juste avant le retrait du substrat du bain de colle afin d'obtenir une atmosphère d'humidité homogène et d'éviter les convections de l'atmosphère. Une fois la lame remontée hors de la cuve, on laisse la couche déposée sécher quelques minutes avant de retirer la lame de l'enceinte et d'aller l'analyser à l'ellipsomètre.

Tous les traitements thermiques des films séchés à température ambiante ont été réalisés directement dans un four placé sur l'ellipsomètre et suivis *in situ*. Cela nous permet de nous placer dans les conditions identiques à celles de l'assemblage collé qui se fait dans un premier temps sans variations de température puis subir des traitements thermiques de stabilisation. Les films que nous obtenons avec cette méthode sont de qualité optique mais ont un véritable problème d'homogénéité qui se caractérise par des disparités d'épaisseurs principalement. Ces défauts sont principalement dus à la difficulté de faire adhérer la colle au substrat ainsi que la nature de la colle. Nous avons cependant réussi à réaliser des films caractérisables proprement après de nombreux essais et améliorations.

C. Etude dynamique et cinétique par TEA (Thermal Ellipsometric Analysis)

Le principe de cette mesure consiste à réaliser une rampe en température assez rapide (cf. **figure 4.2**) et d'effectuer une mesure dynamique de l'épaisseur et de l'indice du film. Notre équipe a modifié un ellipsomètre existant pour ajouter un four en tant que module. Ce

module permet de caractériser le film tout en contrôlant la température du four ainsi que l'humidité au sein de ce dernier. Par cette méthode, on peut mettre en évidence les pertes de matières, les transitions de phases et les densifications de réseau assez aisément. Dans notre cas, on s'intéressera principalement à la longueur optique (Optical path length) qui est le produit de l'indice du matériau traversé par la lumière, multiplié par la distance parcourue dans le matériau. La distance parcourue étant ici proportionnelle à l'épaisseur de la couche nous avons simplifié la longueur optique que nous donnons dans la suite comme étant le produit $h.i$ où h est l'épaisseur du film et i son indice à la longueur d'onde de 700 nm. L'analyse de la longueur optique nous donne une bonne estimation de la perte de matière du film au cours des traitements thermiques testés car elle compense la contraction du film, ainsi que la densification du réseau notamment.

Dans un premier temps, nous avons réalisé une rampe de chauffe rapide de la température ambiante jusqu'à 500°C en 50 minutes (température trop élevée pour les cristaux) suivie d'un plateau à cette température (**figure 4.2**). Sur le graphique de cette analyse thermique, on peut repérer deux zones de températures critiques présentant de fortes variations de la longueur optique, principalement de 50°C à 100°C, et aux environs de 200°C. Ces pertes de masse sont vraisemblablement liées à des pertes de molécules d'eau libres et liées du réseau de colle. On peut également remarquer que, malgré une chauffe jusqu'à 500°C, la longueur optique évolue doucement avec une pente toujours négative, signe que le réseau évolue doucement et continue à perdre de la masse, probablement par condensation progressive. On peut conclure de cette première analyse que la stabilisation de la colle est un phénomène lent qui nécessite du temps et que la température de 200°C (qui est la plus haute testée sur les cristaux collés) ne suffit pas pour stabiliser le réseau inorganique de la colle. Notons que, malgré une épaisseur de film plus importante (600 nm au lieu de 150-300nm mesurée en collage), la surface d'échange permettant l'évaporation de l'eau est ici bien plus importante que dans le cas réel. On peut estimer à ce stade que la quantité d'eau éliminée de la colle après 200°C est de l'ordre de 15 à 16% en masse, ce qui montre que la structure formée après séchage à température ambiante est très hygroscopique puisque 75% de l'eau initiale a été évaporée seulement. Cependant, les plus grosses pertes d'eau résiduelle ayant lieu à basse température, un traitement à 200°C peut sembler être une température suffisante pour une stabilisation thermique.

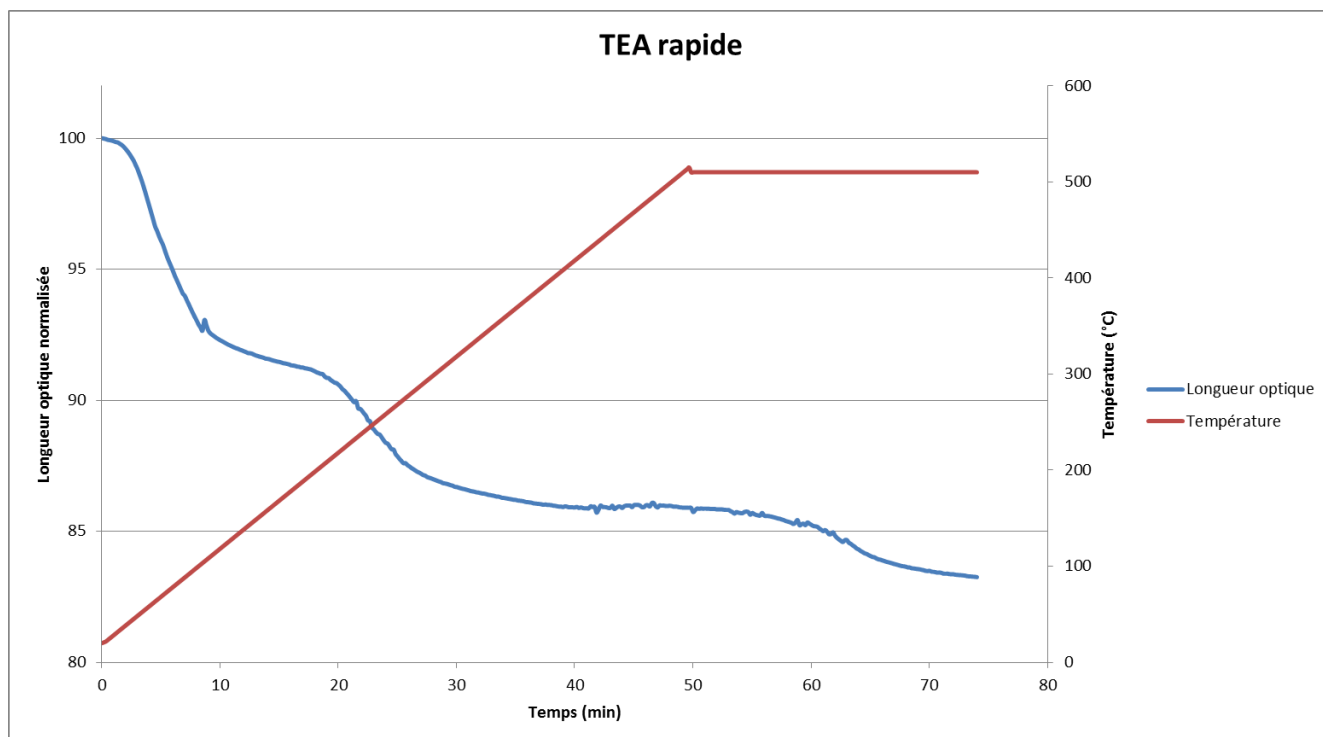


Figure 4.2 : Analyse de la longueur optique avec chauffe rapide

Par ailleurs, même après un traitement thermique en atmosphère sèche, on obtient un film de meilleure qualité optique qu'avant traitement. Toutefois cette nouvelle qualité n'est pas stable et le film blanchit rapidement une fois retiré du four. Nous attribuons ce blanchiment à la formation de carbonates de potassium qui est un problème courant et bien connu dans les matériaux faits à base de silicates de potassium et de sodium^[48].

Cette observation à propos des températures clefs a été confirmée plus finement lors d'une seconde expérience (**figure 4.3**) dans laquelle nous avons réalisé une montée en température bien plus lente (+25°C en 1h par rampe) et progressive avec des paliers d'une heure entre chaque rampe. Ce programme simule assez bien le type de traitements de stabilisation en usage actuellement au sein de l'entreprise Cristal Laser. L'intérêt de cette mesure réside dans le fait qu'elle apporte des informations plus précises, notamment sur le temps de mise à l'équilibre de la colle à chaque température.

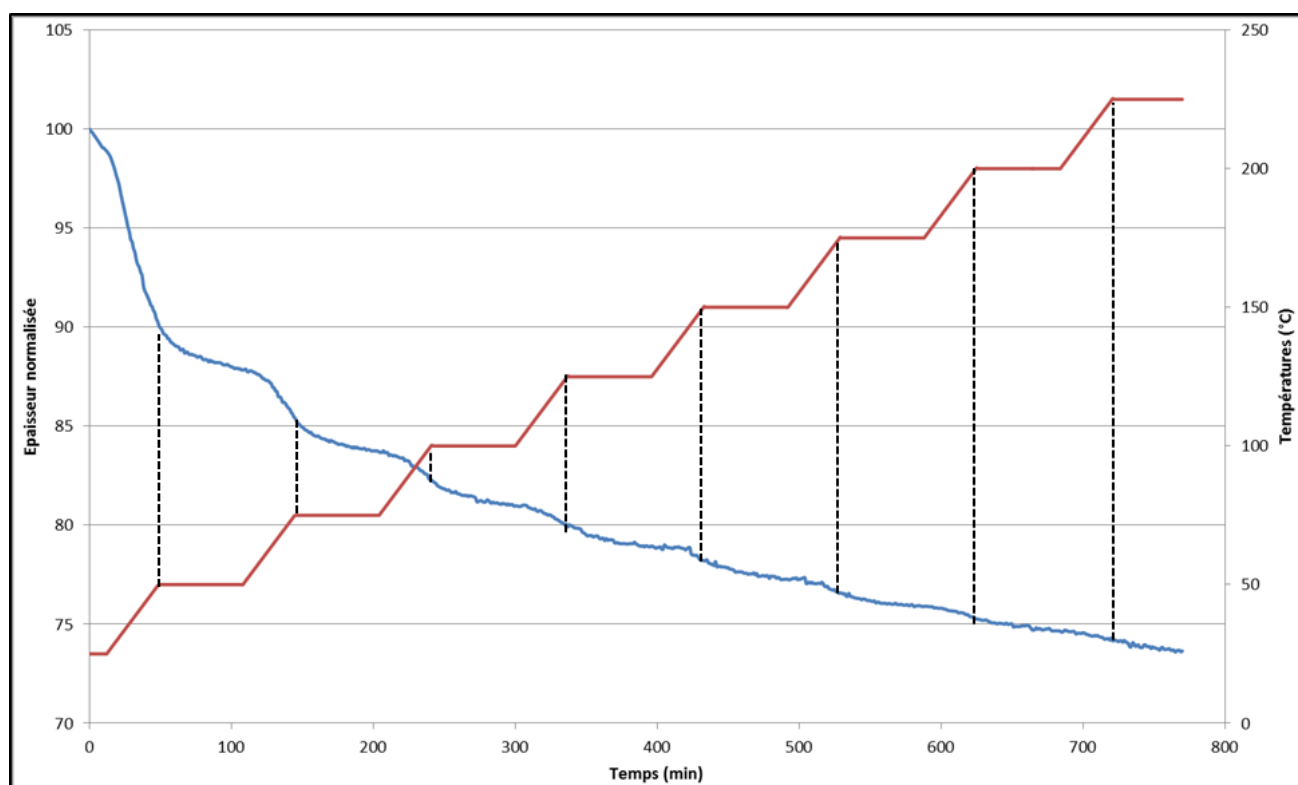


Figure 4.3 : *Mesure de l'épaisseur du film de colle avec chauffe par paliers*

On peut mettre en avant, malgré un temps long d'équilibration, l'absence de stabilisation définitive de la colle (après plus de 12h). Certes ces valeurs n'ont rien à voir avec le temps de deux semaines de séchage de la colle issue du brevet acide mais elles restent importantes et donc gênantes pour nos partenaires. On observe en effet que la pente de la courbe de longueur optique est toujours négative et non nulle.

On peut identifier sur la **figure 4.3** les températures essentielles de la stabilisation (perte d'eau et condensation). Cela nous confirme que c'est principalement aux premières températures (de 25 à 50°C puis de 50 à 75°C voir 75 à 100°C) que l'on a la plus grande perte de matière (condensation et perte de solvant). À ces niveaux de températures on peut constater des comportements violents tels que de fortes contractions du système pouvant entraîner l'apparition de défauts ou de fractures sur l'interface de colle ou sur les cristaux. Pour éviter ces problématiques nous conseillons d'effectuer des montées lentes et progressives en température surtout à basse température, par exemple 3 à 4 paliers entre 25 et 75 °C et sur des temps beaucoup plus longs (de l'ordre de la journée) puisque pour une interface de colle piégée entre 2 cristaux, le parcours de diffusion de l'eau jusqu'au bord des cristaux est plus long.

En parallèle, nous avons également réalisé une comparaison entre notre colle avec bore (AB) telle qu'elle est classiquement utilisée et notre solution sans ajout de bore (SB). On peut ainsi discuter de l'effet du bore dans notre composition. Tout d'abord observons son effet sur l'épaisseur de notre film (**figure 4.4**).

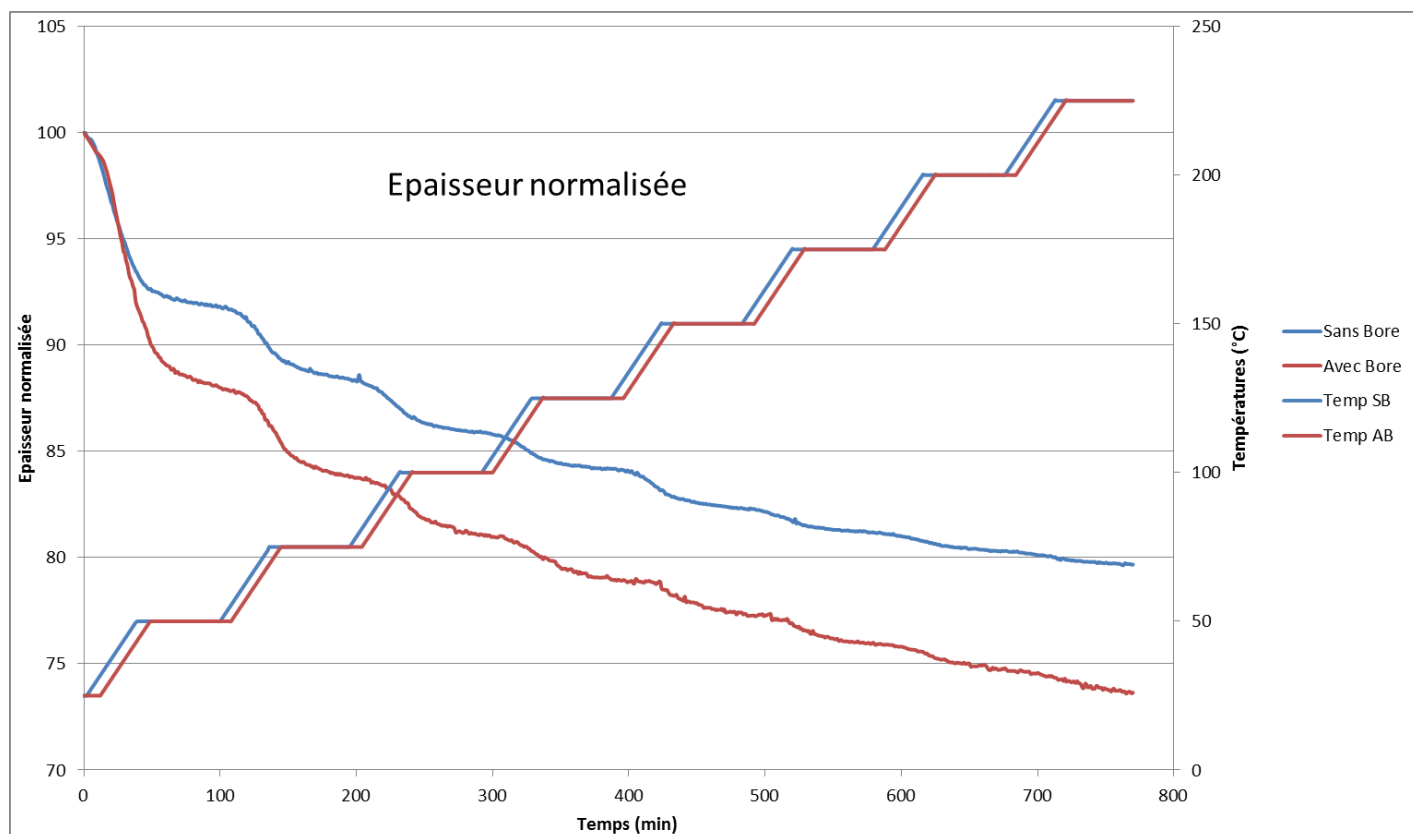


Figure 4.4 : Comparaison de la variation d'épaisseur entre colle avec et sans bore

Les épaisseurs mesurées ont été normalisées afin de comparer l'effet du bore au niveau qualitatif. On peut souligner que, malgré une perte d'eau plus importante à 50°C, pour la matrice borée provenant d'une matrice plus hygroscopique, l'épaisseur diminue par la suite plus rapidement. Cette observation est tout à fait logique puisque l'acide borique abaisse le pH de la colle, ce qui facilite la réticulation du réseau de silice au cours du séchage. On observe également que la colle contenant du bore semble plus longue à se stabiliser. Elle évolue plus rapidement en épaisseur mais compte tenu des pentes des courbes au niveau des paliers, il semble qu'il lui faille plus de temps pour se stabiliser. Notre hypothèse est qu'un réseau mieux réticulé et plus dense ne facilite pas la migration des molécules d'eau jusqu'à l'interface colle/air. Nous avons ensuite comparé l'évolution des indices de réfraction à 700nm des deux films (**figure 4.5**).

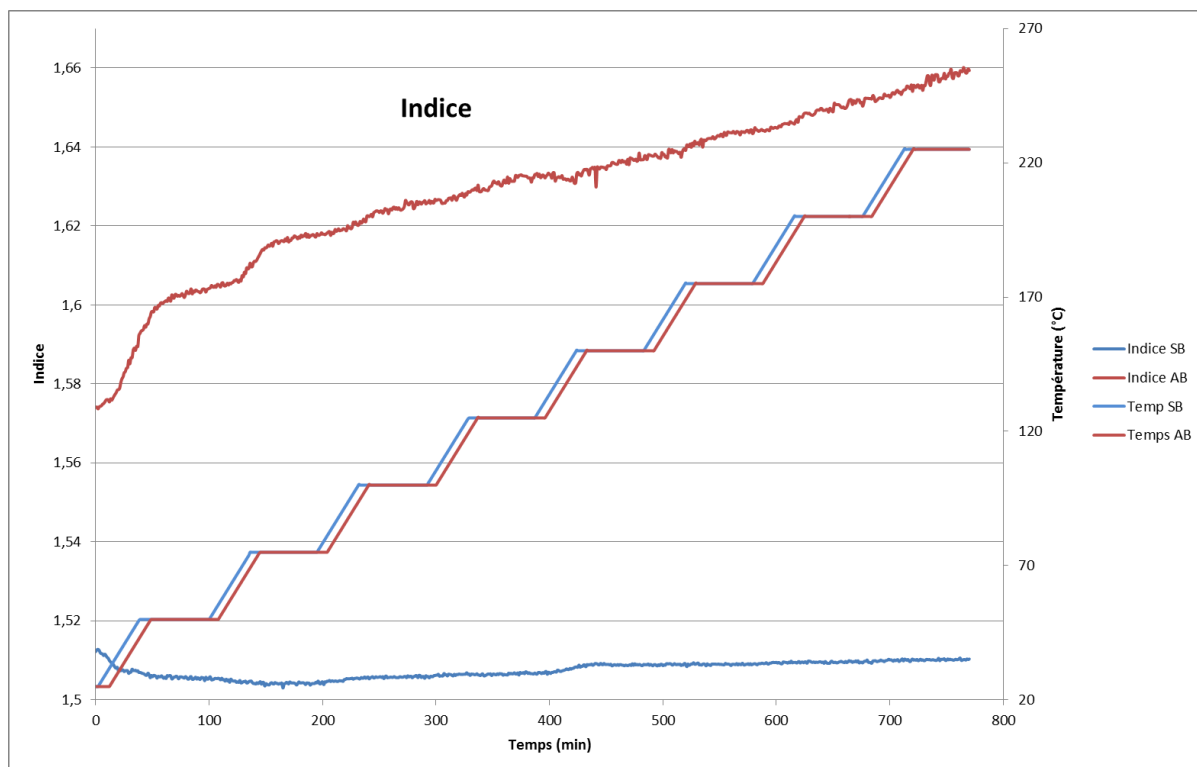


Figure 4.5 : Comparaison de la variation de l'indice de la colle avec ou sans bore

Le comportement attendu pour l'évolution d'indice est à priori fortement lié à la quantité d'eau, à la présence de pores et à la densité de la colle au cours du chauffage. L'indice de réfraction mesuré est donc conditionné par la moyenne volumique pondérée de l'indice de l'eau (1,33), de l'air, et de l'indice de la partie inorganique (qui varie entre 1,5 et 1,7 selon la composition). Lorsque l'eau intégrée dans le réseau est remplacée par l'air (indice de réfraction de 1) durant son évaporation, on s'attend à voir une diminution de l'indice moyen. Puis à plus haute température on condense le réseau, ce qui le densifie. En densifiant on obtient un film plus fin mais aussi contenant moins d'air/eau. On s'attend donc à ce que l'indice augmente pour retrouver un indice d'un verre classique. C'est ce comportement qui est observé pour la couche qui ne comporte pas de bore. Durant les trois premières heures, l'indice diminue légèrement puis remonte lentement. Cet indice est classique dans les compositions de verre « crown » (**figure 4.6**) à base de silicates de potassium (K)^[100]. Ces verres présentent un indice proche de 1,52 dans la littérature.

Lorsque l'on ajoute le bore dans la composition de cette colle, on observe deux réactions. La première est que l'indice de la colle déposée est bien plus haut que précédemment ; La seconde est qu'il augmente très rapidement avec les traitements en température, sans passer par une chute d'indice de réfraction, signal que la première perte

d'eau à basse température est immédiatement compensée par une densification du réseau, sans formation de pores. On constate sur ce schéma que les verres plus denses ont un indice plus élevé. Tout se déroule comme si le verre se rapprochait d'une composition menant à un verre plus dense (SK ou SSK) alors que l'on s'attendait au comportement d'un verre borosilicaté classique^[101] (BK). A ce stade, nous supposons que le taux de bore est trop faible pour nous permettre de nous retrouver dans le cas d'un verre borosilicaté. A priori, on se retrouve dans le domaine d'un verre flint puisque celui-ci nécessite la présence d'oxydes de métaux comme le titane ou le plomb. De plus, être dans ce domaine ne serait pas idéal puisqu'il est très dispersif. Or, si on a un milieu dispersif^[102] cela signifie qu'on dévia plus fortement la lumière selon la longueur d'onde tel un prisme. Cette propriété n'est pas souhaitée dans certains montages où l'on souhaite « récupérer » au même endroit la partie non convertie du faisceau avec la partie doublée ou triplée en fréquence. Si la colle est trop dispersive elle dévia différemment le faisceau laser d'origine à 1064 nm et le faisceau issu de la conversion du cristal à optique non linéaire, par exemple 532 nm.

On observe donc un comportement proche d'un verre dense (>1,6) ce rapprochement est logique puisque notre bore est un réticulant permettant de densifier le réseau. L'indice augmente ensuite d'autant plus que la densification est accélérée par la température. On peut observer que ces augmentations suivent plutôt fidèlement les augmentations de température.

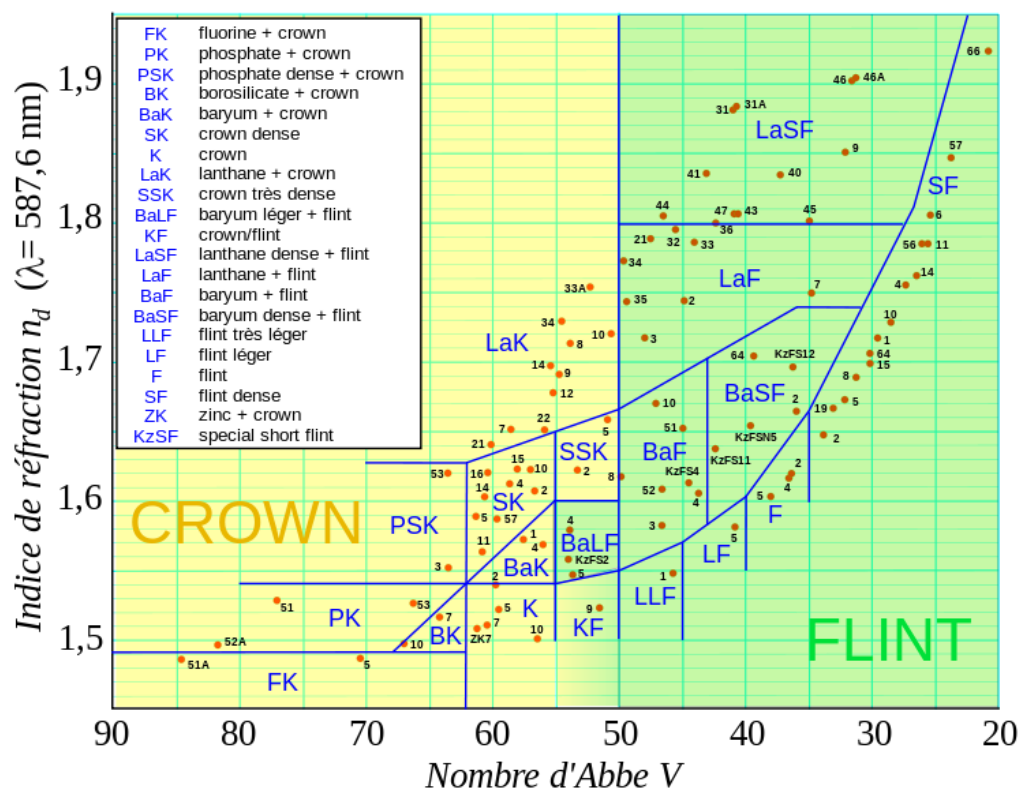


Figure 4.6 : Indice de réfraction en fonction du Nombre d'Abbe

Nous avons ensuite réalisé le produit de l'indice et de l'épaisseur pour déterminer l'évolution de la longueur optique (**figure 4.7**). Le comportement global est très proche de ce que l'on avait déjà observé pour l'épaisseur seule. On remarque cependant que l'indice ne suffit pas pour compenser la différence de vitesse de réduction d'épaisseur.

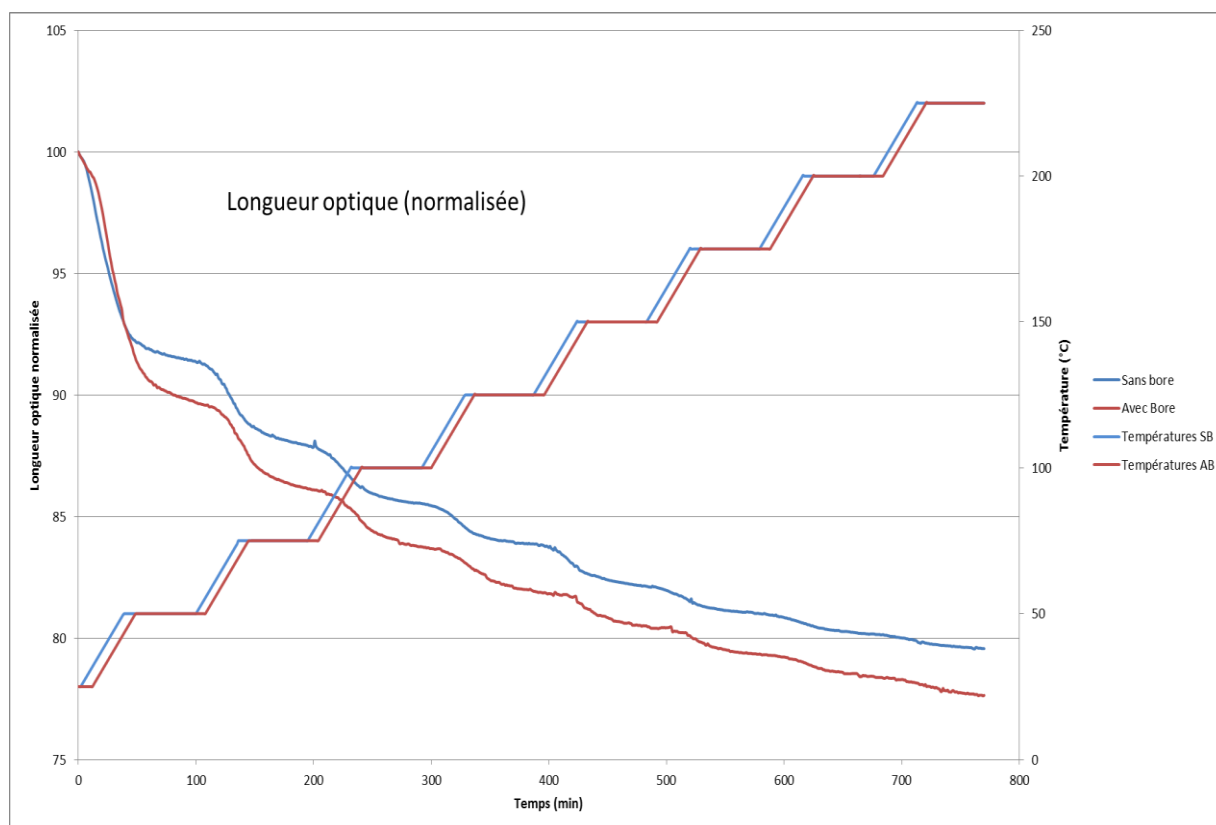


Figure 4.7 : Comparaison de la variation de la longueur optique entre colle avec et sans bore

La reprise en eau du film traité à différentes température a été mesurée par une succession de chauffe à des températures croissantes, entre chacune desquelles on a abaissé la température de la chambre de 25°C (**figure 4.8**). On constate que le refroidissement du film de 75°C à 50°C et, dans une moindre mesure, le refroidissement du film de 100°C à 75°C provoque une remontée de l'épaisseur optique, signe que le film réadsorbe de l'eau de l'atmosphère à ces températures. Ce comportement n'est logiquement pas observé au-delà de 100°C qui est un pallier au-delà duquel il est difficile de conserver de l'eau adsorbée sur un oxyde métallique. Pour autant la stabilisation du réseau n'est pas assurée à 100°C.

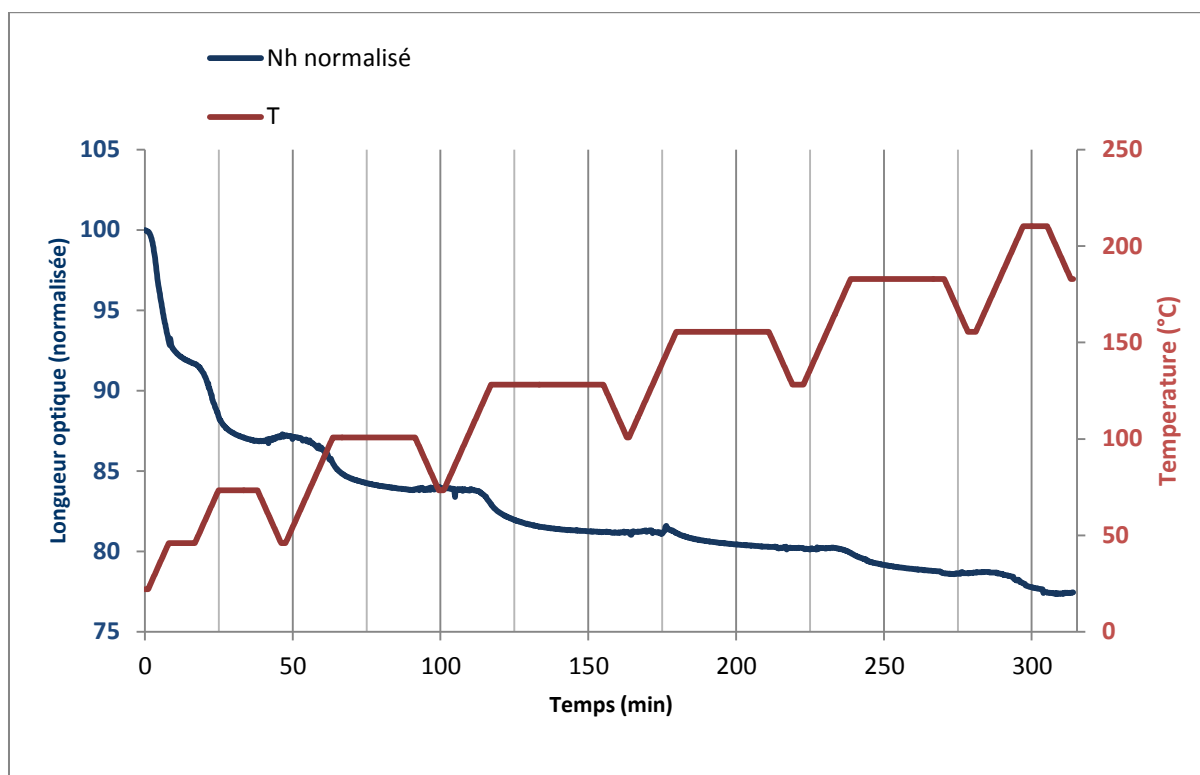


Figure 4.8 : *Mesure de longueur optique de la colle avec paliers longs pour stabilisation*

Par la suite, pour des mesures plus fines, des expériences de stabilisation sur le long terme à une seule température donnée ont été effectuées sur les couches contenant du bore. Nous avons appliqué une rampe rapide à différentes températures et des paliers très longs. Nous présenterons les résultats pour les températures 75°C et 225°C au travers des **figures 4.9 et 4.10** respectivement. On peut souligner que la plus grande partie de la perte de matière s'effectue sur la première heure. L'évolution à long terme (par exemple la remontée de la **figure 4.9**) peut être due à une dérive d'analyse ellipsométrique, à une réticulation covalente du réseau inorganique (une liaison Si-O-Si produisant une dispersion optique supérieure à celle de deux liaisons Si-OH), et/ou bien à la reprise en eau de la couche. Une recalibration au matin en fin d'expérience permet de faire disparaître une partie de cette dérive seulement. L'appareillage demande en effet une correction manuelle régulière qui est effectuée le lendemain. Globalement, avec une marge d'erreur de 1% environ, on constate peu ou pas d'évolution de la longueur optique après une heure à 75°C. La remontée d'épaisseur optique à 225°C ne pouvant pas être due à la réadsorption d'eau, il est probable qu'elle soit due à une condensation covalente lente du réseau. Cette observation nous permet de confirmer le fait qu'une heure de traitement de stabilisation semble suffisante pour atteindre la contraction

maximale à une température donnée mais que 10 heures au moins sont préférables pour atteindre l'équilibre de réticulation à 225°C.

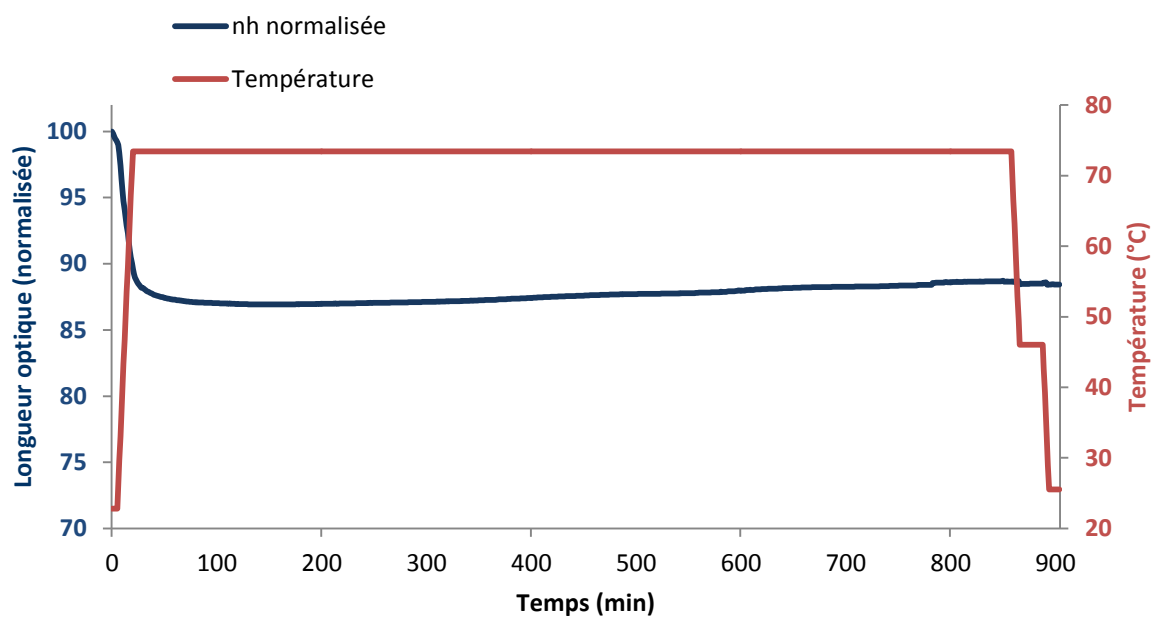


Figure 4.9 : Mesure de cinétique avec palier très long puis mesure du coefficient de dilatation (73 à 25°C)

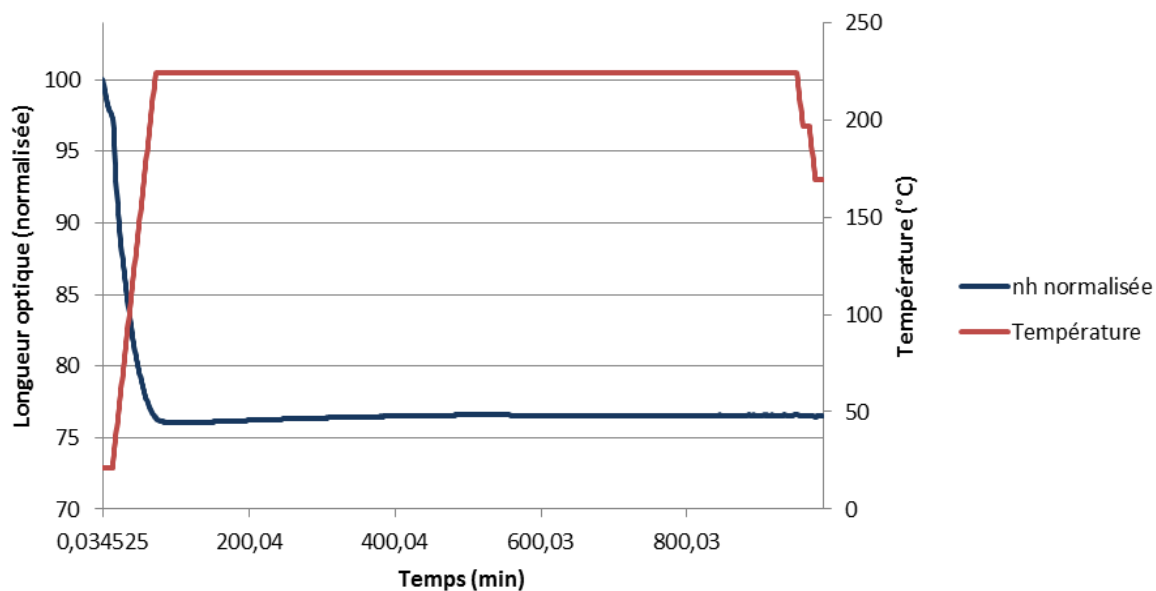


Figure 4.10 : Mesure de cinétique avec palier très long puis mesure du coefficient de dilatation (225 à 170°C)

Enfin nous avons réalisé le même type d'expériences que sur les **figures 4.9 et 4.10** mais avec différentes températures et pour des compositions avec et sans bore. A ces températures nous avons étudié la stabilisation (longueur optique) à la fin de la montée en température puis vers la fin du plateau (à 800 min) afin de mesurer l'amplitude de la stabilisation lente liée au réseau inorganique. Les valeurs sont remportées dans la **figure 4.11**, cela nous permet de mettre en exergue la différence entre temps courts et temps longs. Pour la composition avec bore (en bleu), on peut observer que pour l'ensemble des températures (sauf 101°C et 156°C) la différence entre les points est quasi nulle, confirmant qu'une attente de 10h supplémentaire à ces températures n'est pas nécessaire. En revanche pour les températures de 101°C et 156°C, la plus grande partie de la stabilisation s'effectue lentement et nécessite au moins 10 heures. Cela s'explique probablement par le fait que l'on peut avoir différents types d'eau au sein de notre matériau (eau libre, eau d'hydratation des cations, des borates et des silicates), ainsi que par une réticulation covalente (densification progressive). Les longues stabilisations observées à 101°C et 156°C résultent vraisemblablement de deux effets, (i) une réticulation lente du réseau, (ii) une température juste suffisante pour décrocher un type de molécule d'eau fortement lié. Dans les deux cas, il faut plus de temps au système pour éliminer l'eau issue de la condensation et l'eau adsorbée. Ces deux gammes de températures sont donc des points critiques auxquels il faudra faire attention lors des traitements industriels. Dans le cas des compositions sans bore (courbe rouge) on peut remarquer au niveau des points étudiés une différence de longueur optique de l'ordre de 3 à 4% pour toutes les températures. Cela tend à démontrer le fait que la présence de bore accélère le mécanisme de condensation. Quand il est absent, on continue d'avoir une diminution de la longueur optique dans le temps, on a donc une différence notable entre temps courts et longs. En revanche, lorsqu'il est présent, à part pour deux températures critiques (pour rappel 101 et 156°C), il permet d'atteindre plus rapidement l'équilibre, c'est pourquoi on a moins de différences entre temps courts et temps longs.

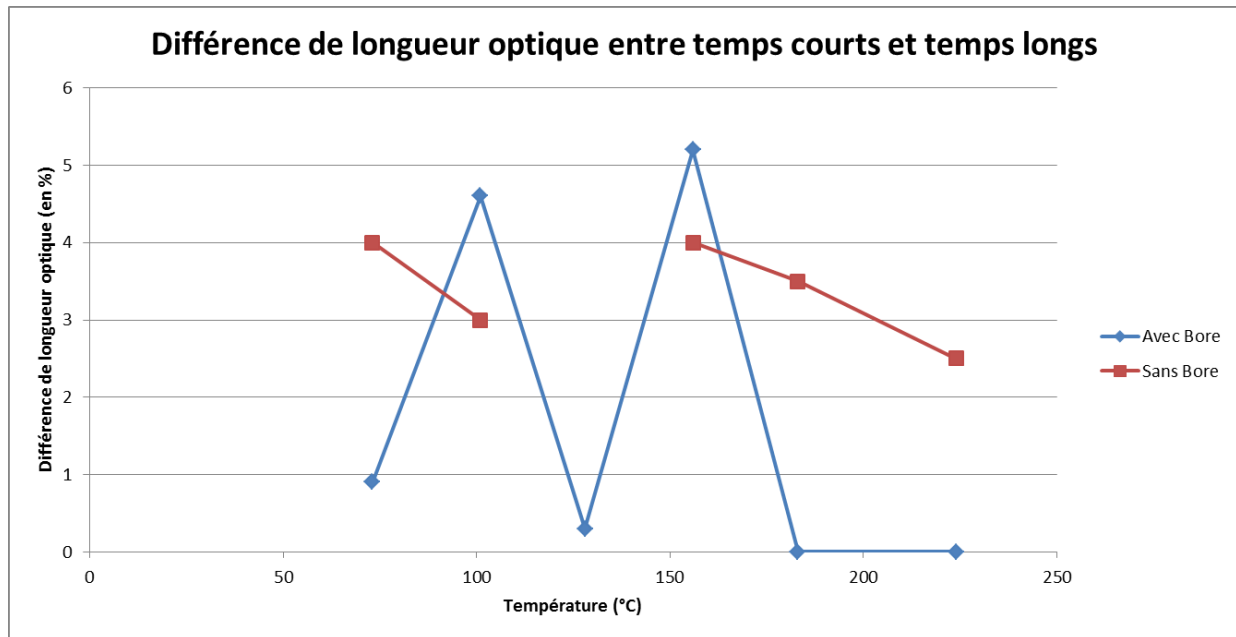


Figure 4.11 : Différence de stabilisation entre les temps courts et les temps longs

Les conclusions générales de ces expériences sont les suivantes :

- La colle minérale utilisée est lente à stabiliser. Même à haute température, il faut un temps minimum pour arriver à une stabilité raisonnable.
- Un palier de 60 à 90 minutes est suffisant, peu importe la température à atteindre pour réaliser la plus grande partie de la stabilisation.
- Pour des températures clefs de départ d'eau^[103] (autour de 110 et de 155°C), il nous faut une durée de chauffe plus longue pour une stabilisation plus poussée. Mais une heure et demie suffit pour atteindre la majeure partie de la stabilisation.
- Enfin on constate que les premières températures (de 25 à 100°C) sont critiques et que la très grande majorité de la contraction du réseau s'effectue pour ces températures-là. Cela nous indique que des traitements à ces températures devraient être suffisants mais qu'il faut les faire en douceur car ils impliquent de grosses contraintes mécaniques sur les cristaux et sur la colle. Ces contraintes semblent engendrer l'apparition de défauts au sein de notre interface.

Avec ces observations expérimentales nous pouvons établir un traitement théorique de stabilisation optimal. Ce traitement s'effectuera en plusieurs paliers aux basses températures pour lesquelles la majorité de la stabilisation peut être brutale. Ce traitement montera jusqu'à 110°C pour retirer le premier type d'eau. Cette proposition de traitement reste à vérifier en

conditions réelles (colle piégée entre deux lames de verre) sur un certain nombre d'échantillons pour avoir un bon recul. On peut imaginer aussi monter à 200°C pour certains échantillons, ou augmenter la durée des paliers pour une colle piégée entre deux lames afin de laisser du temps à la diffusion des molécules d'eau hors de l'assemblage. Le traitement proposé est le suivant (**figure 4.12**) :

- Rampe à 10°C/h jusqu'au premier palier de 2 heures à 35 °C
- Rampe à 10°C/h jusqu'au deuxième palier de 2 heures à 55 °C
- Rampe à 10°C/h jusqu'au troisième palier de 2 heures à 70 °C
- Rampe à 10°C/h jusqu'au quatrième palier de 2 à 10 heures à 110 °C

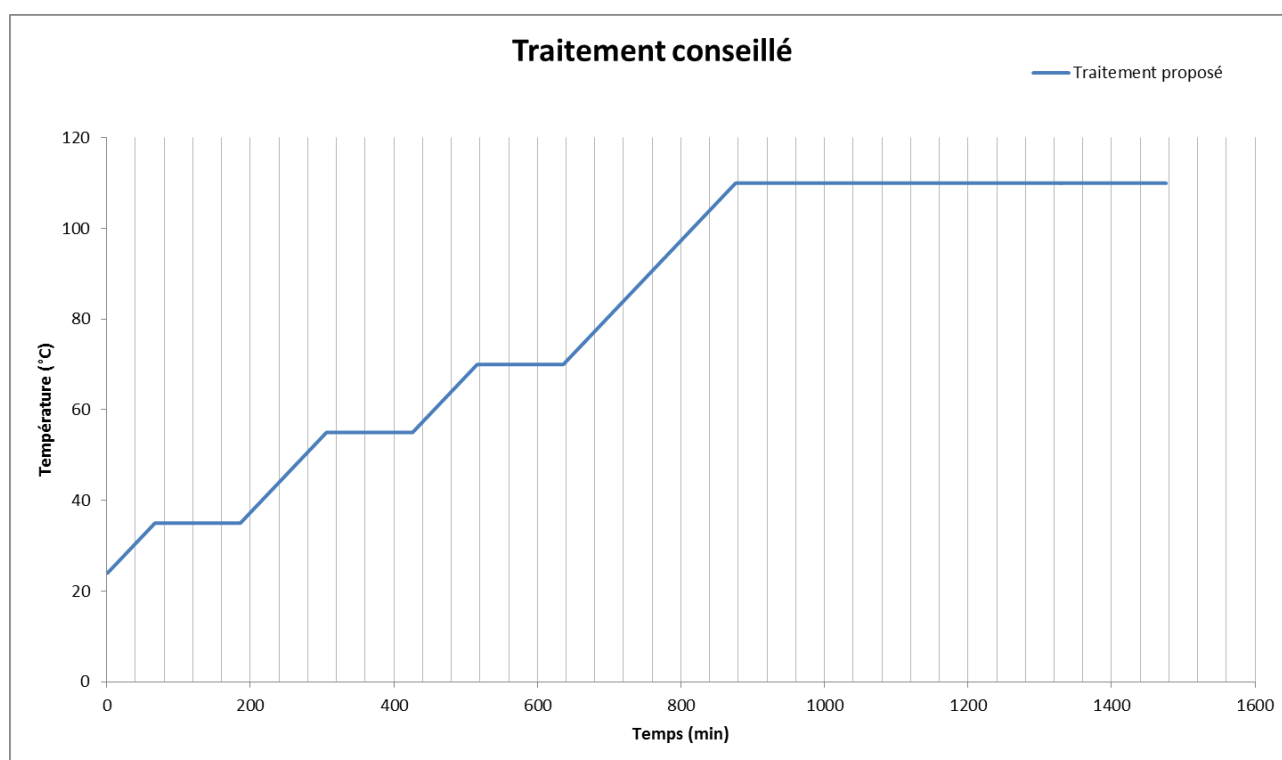


Figure 4.12 : *Traitement thermique idéal proposé selon notre étude*

Précisons que le coefficient de dilatation de la colle a été pris en compte dans cette étude, même si nous présenterons les mesures de ce coefficient ci-après (section E). Toutes les courbes présentées dans ce chapitre ont été corrigées en considérant la participation due au coefficient de dilatation afin d'obtenir uniquement les résultats liés à la stabilisation des films.

D. Mécanisme de la formation et de la prise de la colle

Le mécanisme à l'origine de la prise rapide de la colle au moment de la mise en contact des substrats est multifactoriel. Nous supposons que la suspension colloïdale de silice est déstabilisée pour obtenir, à très haut pH, une solution d'oligomères de silicates de potassium (**figure 4.13.1**). A ce pH (>13), la silice se dissout pour former de petites unités moléculaires. À un tel la gélification du réseau de silice est impossible car on trop peu de fonctions OH sont présentes à la surface des oligomères. Ces derniers se repoussent à cause de leur chimie de surface chargée négativement (bordure rouge sur le schéma) en grande majorité. Les particules sont reliées via des ponts électrostatiques grâce au potassium (en violet sur le schéma).

Lorsqu'on ajoute ensuite notre solution d'acide borique (**figure 4.13.2**) à notre silicate de potassium, on abaisse suffisamment le pH pour se rapprocher d'un pH de gélification sans pour autant l'atteindre. Les oligomères se réarrangent pour former des oligomères plus volumineux. La chimie de surface des oligomères change (bordure verte). Elles sont moins chargée négativement se repoussant donc moins fortement et présentant de nouveau des fonctions hydroxyles. Cette nouvelle solution est relativement stable, on n'observe pas de prise de gel immédiate après l'ajout de la solution d'acide borique. Lors de cet ajout, on dilue notre solution initiale ce qui retarde la formation du réseau, les agrégats étant plus éloignées.

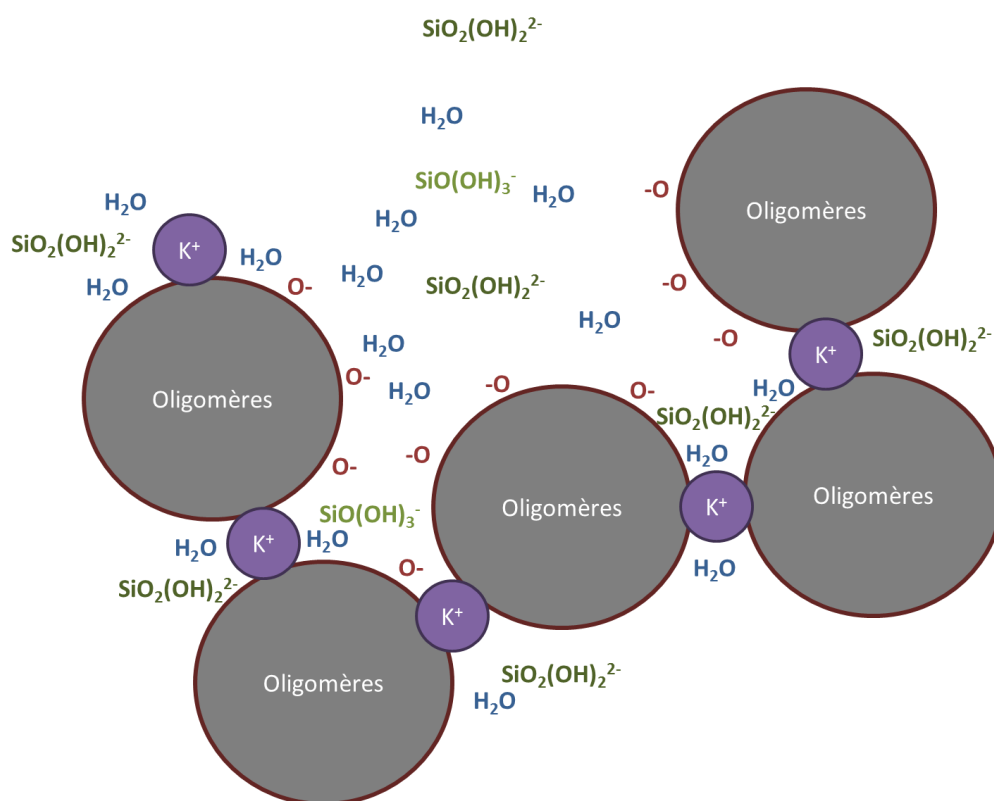


Figure 4.13.1 : Solution de silicate de potassium

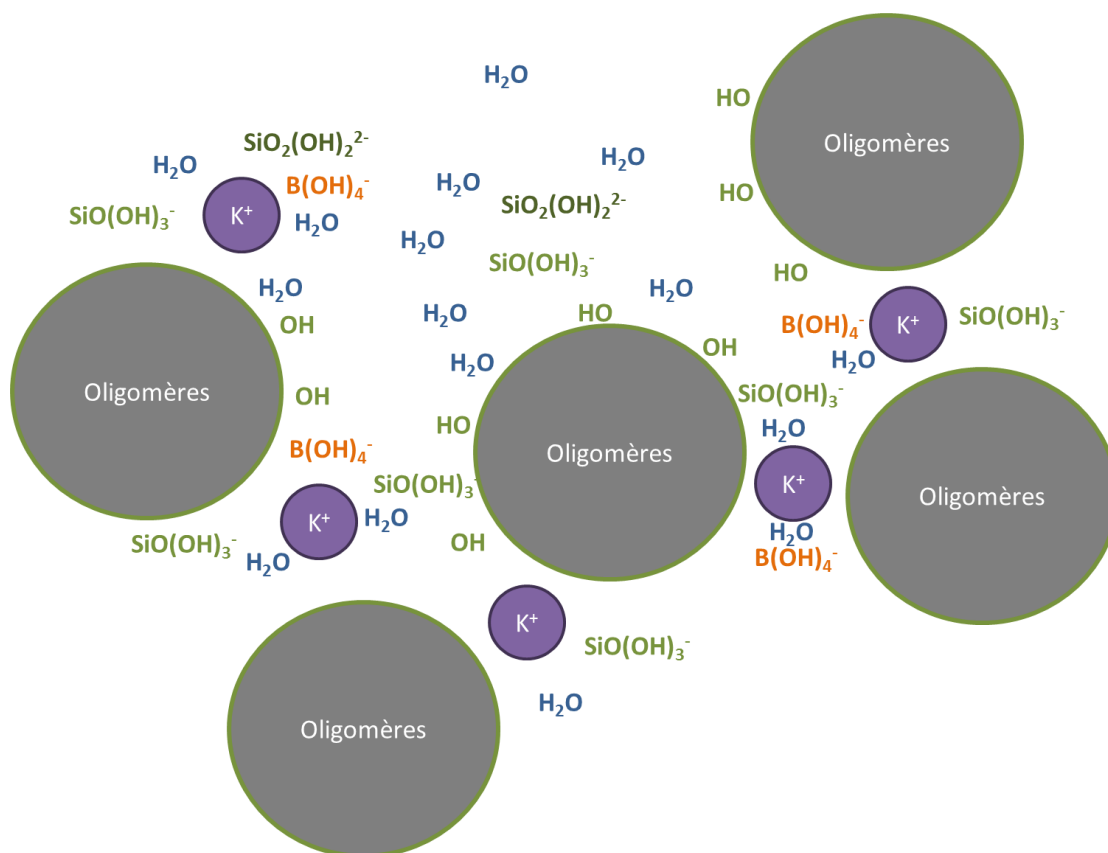


Figure 4.13.2 : Solution de colle (après ajout de l'acide borique)

Légende

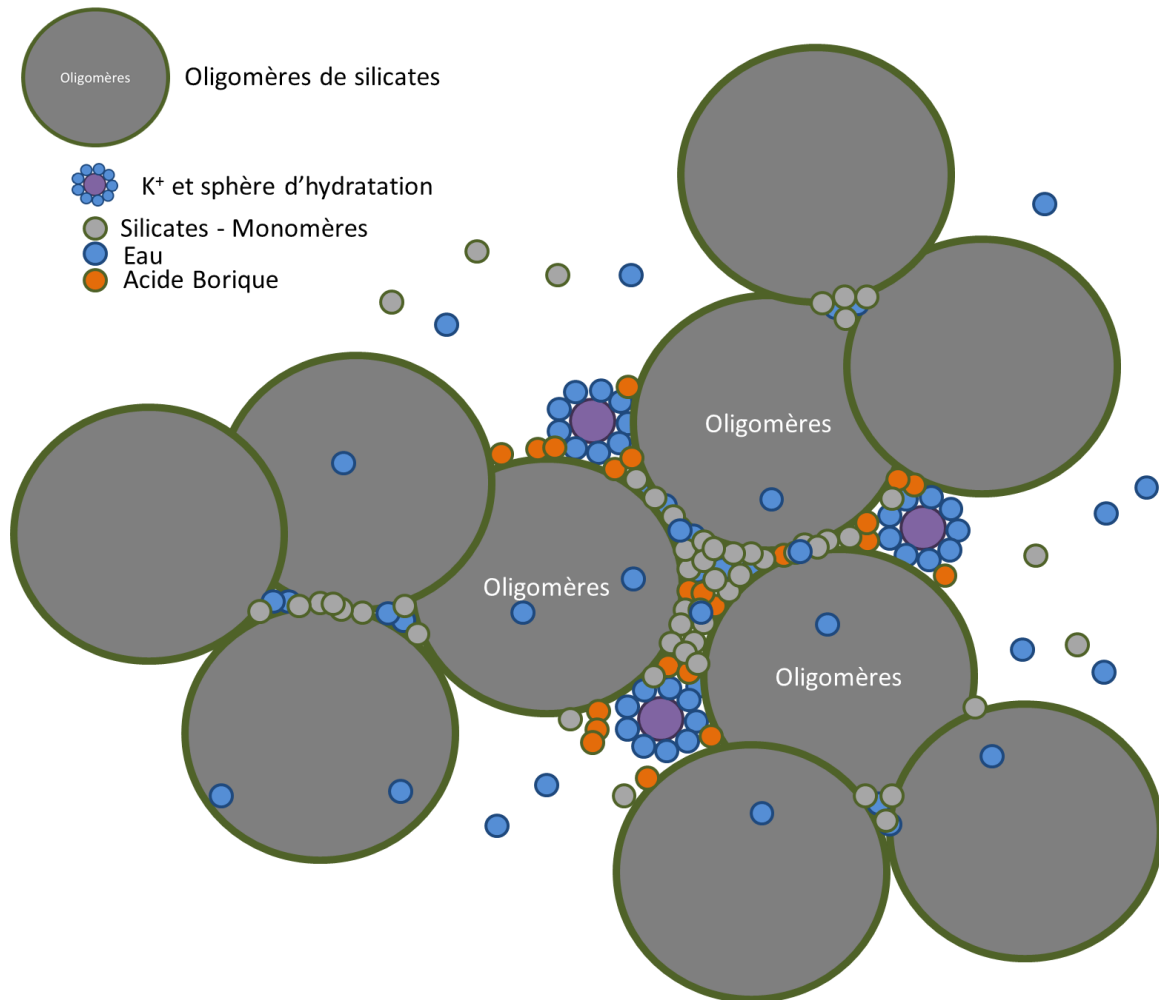


Figure 4.13.3 : Formation du gel

Lors de la mise en contact de la colle et des cristaux à assembler, la solution encore basique attaque la surface des cristaux et la dissout partiellement. A la vue des résultats de collages moins solides avec le Quartz, nous pensons que cette dissolution joue un rôle crucial dans la force d'adhésion de la colle sur les surfaces. Cette attaque consomme encore des OH^- et fait donc de nouveau tomber le pH on déplace alors l'équilibre silicate/silice vers la formation du gel (**figure 4.13.3**) et la prise de ce dernier. Le bore sert alors à accélérer la prise du gel par sa nature de réticulant qui donne de nombreuses liaisons H. Il doit in fine se combiner avec un potassium pour assurer l'électro-neutralité du système et il peut former des liaisons covalentes avec le réseau. Le bore permet donc une prise de gel bien plus rapide, son influence est visible sur la cinétique des analyses à l'ellipsomètre. Après séchage à l'air, de l'eau reste piégée dans le réseau sous forme d'eau libre et d'eau d'hydratation des ions et des oligomères.

E. Etude du coefficient de dilatation

Suite aux résultats négatifs obtenus sur les différents hétéro-assemblages dus aux CTE nous avons voulu connaître le comportement de notre colle face à la température. On parlera ici de l'étude du CTE de notre colle et non pas de sa stabilisation. Les coefficients de dilatation ont un rôle important^[104,105,106,107] dans le comportement mécanique des films et des verres et donc de notre interface de colle. L'étude du CTE se fait après traitement thermique de stabilisation afin de bien étudier séparément les deux comportements. Pour ce faire, on regarde toujours la différence d'épaisseur induite par la redescente en température (normalement une contraction). Ces mesures sont effectuées sous air sec afin d'éviter que le film ne puisse reprendre de l'eau. Les solutions utilisées pour la réalisation des films de cette étude ont été diluées quatre fois pour obtenir des films de qualité optique acceptable.

La formule classique du coefficient de dilatation est $\alpha = \frac{\Delta L}{L_0 \cdot \Delta T}$. Où α est le coefficient de dilatation, ΔL la variation selon la dimension, ΔT la variation de température et L_0 la dimension totale de l'échantillon. Nous avons donc mesuré les variations d'épaisseur en fonction des variations de température pour remonter au coefficient^[108] (ex. **figure 4.14**).

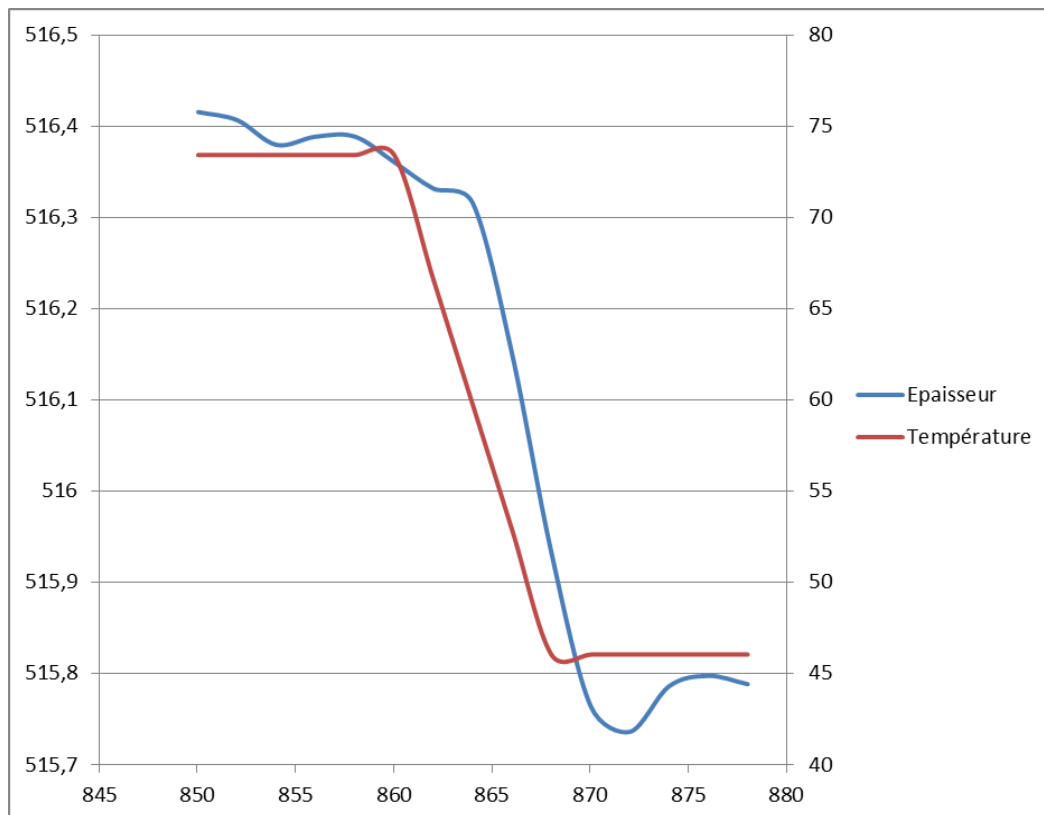


Figure 4.14 : Exemple de mesure fine de la dilatation thermique du film

Sur cet exemple de mesure on observe une contraction du film due à la chute de température. Cette réaction est décalée, avec une inertie du système qui suit cependant les variations de température.

Nous avons également réalisé des mesures à différentes températures entre 45 et 210°C. La valeur de la variation d'épaisseur peut dépendre du degré de stabilisation du film et donc de la température à laquelle on le mesure. Comme indiqué précédemment, la densité du film, sa structure, ou sa composition dépendent de la température. En changeant ces caractéristiques on modifie la réaction du film en dilatation.

Les mesures aux différentes températures sont effectuées, puis on harmonise ces valeurs pour obtenir un coefficient de dilatation moyen. Ce coefficient correspondra ainsi globalement à notre plage de température de traitement (45 à 210 °C). Cependant cette valeur mesurée ne représente pas la réalité du système. En effet, un monolithe de colle solidifié permettrait de connaître le coefficient du système ; mais dans ce cas on étudie un film sur wafer de silicium. Par nature le film qui adhère sur le wafer est forcément contraint dans les dimensions du support. Suivant l'épaisseur, le système évolue donc de manière plus significative comparativement à un système totalement libre. Dans le cas réel, la colle est coincée entre deux cristaux. Or, ces cristaux appliquent des contraintes présentant plus de similitudes à celles que peut exercer un wafer de notre simulation. De fait, cette dernière est en cela une meilleure simulation qu'un monolithe libre dans toutes les directions. Cependant si la colle est contrainte par les cristaux dans ses dilatations, elle impose elle aussi des contraintes aux cristaux. La colle peut retenir les cristaux dans leurs dilatations et peut même les fissurer ou entraîner des clivages comme on l'observe dans certains clichés MEB (**figure 4.15**).

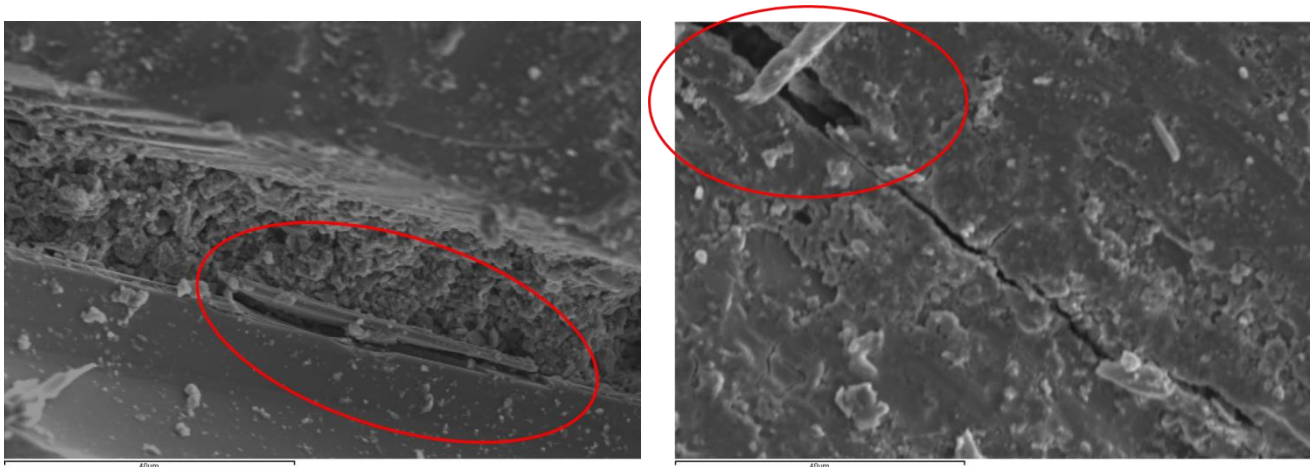


Figure 4.15 : *Fractures des cristaux en clichés SEM-FEG (échelle de 40 microns)*

Il nous a fallu réaliser un modèle afin d'avoir une idée du coefficient de notre matériau pour déterminer si la colle est plus élastique que les déformations des cristaux ou l'inverse. Nous avons donc émis les hypothèses suivantes :

- Le CTE de notre colle est isotrope (identique dans toutes les directions)
- Le volume de gonflement est conservé et donc reporté sur l'épaisseur uniquement si les autres dimensions sont contraintes (**figure 4.16**).
- Le substrat de silicium est considéré immobile à CTE nul (des corrections ont été effectuées sur les données en prenant en compte la faible dilatation du silicium).

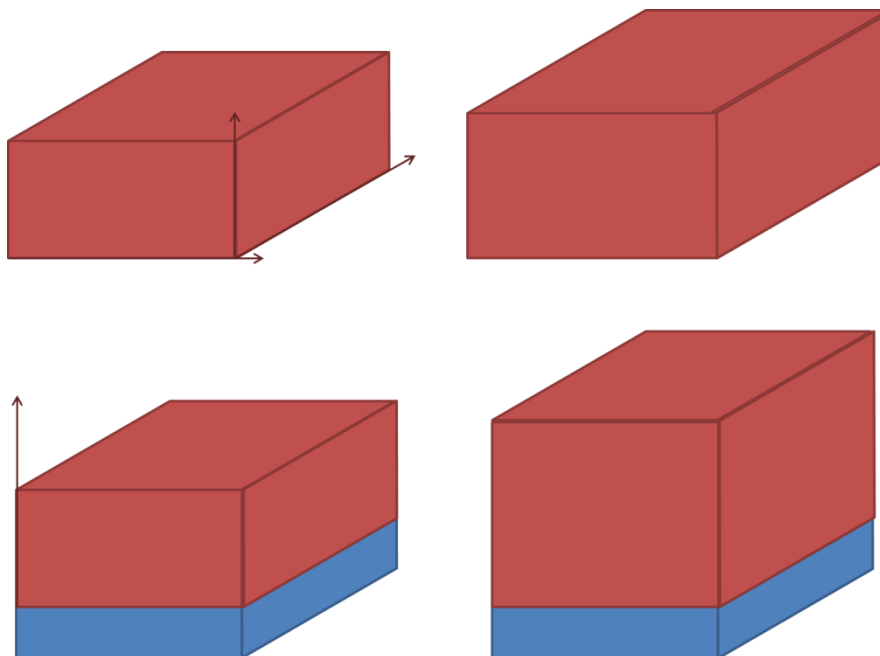


Figure 4.16 : Différence entre un échantillon pouvant se dilater dans les trois directions (en haut) et un échantillon contraint ne pouvant se dilater que dans une dimension (en bas)

On considère un échantillon d' 1cm^3 et on obtient ainsi l'équation suivante :

$$y = x^3 + 3x^2 + 3x$$

Où « y » est le coefficient de dilatation linéique mesuré (donc uniquement contraint sur l'épaisseur) et « x » le coefficient de dilatation volumique (dans toutes les directions). Les coefficients étant exprimés en 10^{-5} K^{-1} ou 10^{-6} K^{-1} on peut simplifier cette expression.

En effet $3x (10^{-6}) \gg 3x^2 (10^{-12}) \gg x^3 (10^{-18})$ donc $x^3 + 3x^2 + 3x \approx 3x$.

$$\text{Soit } x = y/3. [108]$$

Nous avons mesuré le coefficient de dilatation des solutions sans bore ainsi que de notre solution référence avec bore. Avec ces approximations on obtient les résultats suivants (**tableau 4.2**) concernant les différentes compositions de solutions testées :

Formulation		CTE (si isotrope)
K : Si	B : Si	-
0,267	0	$30,0 \cdot 10^{-6}$
0,535	0	$37,4 \cdot 10^{-6}$
0,802	0	$42,6 \cdot 10^{-6}$
1,337	0	$50,2 \cdot 10^{-6}$
0,802	0,149	$26,8 \cdot 10^{-6}$

Tableau 4.2 : Valeurs des CTE de la colle selon sa composition

On remarque que le coefficient de dilatation augmente avec le rapport molaire K : Si (**figure 4.17**). Plus on rajoute de potassium (via la potasse) et plus on donne de l'élasticité à la colle. Il faut dire que la potasse ajoutée permet de dissoudre mieux le réseau et d'obtenir des oligomères plus petits reliés entre eux par des ponts électrostatiques K^+ qui permettent sans doute plus de mobilité que des liaisons plus covalentes. De plus le potassium implique plus de molécules d'eau en sphère d'hydratation qui permettent aussi une plus grande mobilité.

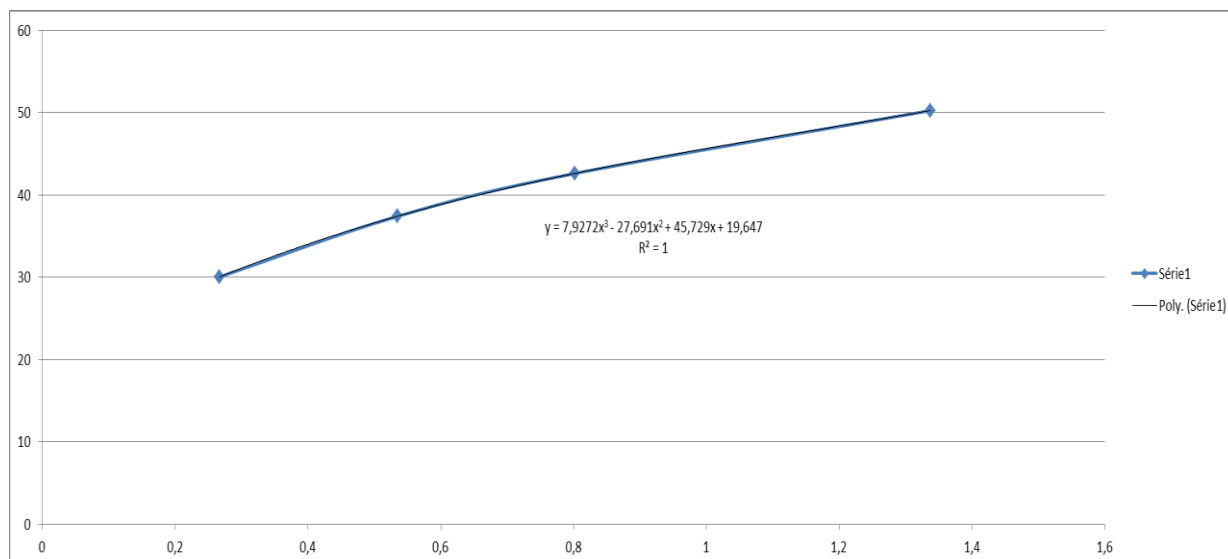


Figure 4.17 : Evolution du CTE en fonction du rapport K/Si d'une colle ne contenant pas de bore.

On remarque aussi une différence lorsque l'on ajoute du bore entre les lignes 3 et 5 du **tableau 4.2**. Il s'agit de la même composition mais avec ou sans bore. On remarque alors que le bore rigidifie le réseau en diminuant le coefficient de dilatation. Le bore agit donc bien comme un agent favorisant la réticulation du réseau inorganique, ce qui rend plus difficile la mobilité des espèces au sein de ce dernier.

Nous avons proposé à la société Oxixus de tester deux solutions supplémentaires sur des collages dans le but de diminuer les défauts créés par les traitements thermiques. Une solution plus « rigide » à CTE faible a été proposée en espérant se rapprocher des coefficients de dilatation des cristaux. De même, une solution plus élastique a été proposée qui, si elle présente plus de mobilité, devrait permettre de s'adapter aux déformations des cristaux sans leur imposer les siennes. Nous n'avons pas eu suffisamment de résultats pour tirer des conclusions sur ces solutions. Il semble cependant que ces formulations fonctionnent moins bien que notre composition de référence.

Nous avons eu un retour de l'entreprise Cristal Laser concernant les basses températures proches de 0°C sur des homo-assemblages. A ces températures, des comportements problématiques semblaient avoir lieu sur leurs échantillons. Nous n'avons pas encore réussi à trouver de quoi il s'agissait exactement. De notre côté nous n'avons pas eu de décollement de nos échantillons à ces températures, seulement des défauts d'irisation classiques que l'on peut rencontrer sur d'autres échantillons. Une première cause possible est l'apparition de cristaux de glace qui resteraient piégés dans le film de colle. Etant donné la force ionique de l'ensemble qui est très élevée, cette cause est très peu probable. Une autre cause envisageable

viendrait du fait que la basse température contracte les cristaux et la colle. En théorie si l'on ne prend que les CTE en compte il ne devrait pas y avoir de différence entre monter de 25°C à 50°C et descendre de 25°C à 0°C mais peut-être que les CTE ont un comportement différent à ces faibles températures^[109]. La colle a sans doute un comportement particulier à basse température que nous n'avons pas eu le temps d'investiguer pleinement.

F. Conclusion du Chapitre :

Nous avons étudié les comportements de notre colle par rapport aux différents traitements thermiques appliqués. Après avoir mieux compris les mécanismes de stabilisation/séchage, nous avons pu proposer un traitement thermique type. Ce traitement prend en compte les températures critiques de forte variation, ainsi que la durée minimale d'équilibre à ces températures. Néanmoins nous avons vu que, malgré des temps parfois très longs, la stabilisation n'est pas totalement aboutie et nécessite un temps incompressible.

Malgré nos tentatives pour dépasser les limitations de CTE nous n'avons pas réussi à nous en affranchir. Les hétéro-assemblages restent difficiles à réaliser car peu reproductibles avec la même qualité. Nous avons proposé des pistes de solutions dont les retours manquent pour conclure à ce jour sur la meilleure composition à utiliser. Une étude beaucoup plus systématique de collages sur cristaux réels, doublée d'un crible en composition de colle est nécessaire pour trouver le meilleur compromis d'attaque chimique du cristal, de temps et de température de réticulation optimal du réseau de la colle, et du CTE.

Conclusion Générale et Perspectives

Ce travail de thèse avait pour objectif de trouver et de mettre en œuvre une solution d'assemblage pour cristaux à optique non linéaire. Nous avons un cahier des charges très complet et complexe à satisfaire (collage possible de différents types de matériaux inorganiques, transparence dans les fréquences de lumière NIR, visible ainsi que UV a b et c, grande stabilité dans le temps des solutions de colle, enfin, stabilité sous flux laser de forte puissance). Après avoir testé différentes chimies de colle, nous avons opté pour une voie sol-gel purement inorganique à base de silicate de potassium et de bore, seule à même de satisfaire le domaine de transparence visé, la stabilité chimique sous flux laser et d'assurer une grande stabilité des formulations de colles dans le temps.

La voie sol-gel basique de la solution de colle, en plus de permettre une plus grande transparence, présentait clairement de bien meilleurs résultats que tout ce que nous avons pu tester auparavant. Nous avons ensuite amélioré la composition chimique de notre colle afin d'obtenir les meilleurs comportements en terme de transparence et de facilité d'utilisation. Un procédé de collage fut également mis en place et amélioré en collaboration avec les sociétés Oxixus et Cristal Laser. Plusieurs robots de collage permettant de contrôler de façon reproductible le positionnement, le parallélisme, l'orientation axiale des cristaux, ainsi que la pression exercée lors de la mise en contact des pièces à assembler ont ainsi été construits et ont permis d'augmenter de façon très significative la qualité et la reproductibilité des collages.

Les collages obtenus donnent maintenant de très bons résultats pour ce qui concerne les homo-assemblages, soit pour la grande majorité des besoins de Cristal Laser. En revanche, lorsque notre solution est utilisée pour des hétéro-assemblages les résultats obtenus sont moins reproductibles avec des statistiques de succès encore insuffisantes pour être exploitables à l'échelle industrielle. En effet, un trop grand nombre d'échantillons présentent des défauts optiques lorsqu'ils sont soumis aux traitements thermiques de stabilisation ou de cyclage thermique. Nous avons pu déterminer que ces défauts étaient principalement dus aux différences de coefficients de dilatation des matériaux à coller. D'autres facettes peuvent être en cause ici comme l'attaque chimique sur certains films/traitements ou encore la différence d'attaque chimique sur les deux substrats.

Afin de mieux comprendre les phénomènes à l'œuvre dans la création de défauts nous avons également étudié de manière plus poussée les effets des traitements thermiques sur notre colle. Nous avons investigué la stabilisation de la colle par séchage et chauffage ainsi

que la dilatation de la colle en température. Nous avons tiré de ces études un traitement thermique idéal théorique ainsi qu'une meilleure compréhension du système. A cette étape des recherches, il est apparu que le principal problème à gérer pour stabiliser la colle était d'arriver à gérer l'évaporation de l'eau contenue dans la colle, la condensation du réseau silicate/borate, ainsi que la stabilisation des ions potassiums qui tendent à réagir avec le CO_2 de l'air pour former des efflorescences de carbonate de potassium.

Au niveau de la transparence et de l'adhésion ainsi que sur l'épaisseur de l'interphase de colle, nous avons obtenu des résultats particulièrement bons avec notre composition. Il nous reste en revanche à obtenir plus de retours sur les effets des coefficients de dilatations ainsi que sur le traitement thermique optimal que nous avons proposé afin d'éviter l'apparition de défauts. Ces phases restent cruciales pour améliorer les applications de notre colle. Une seule composition de colle a été testée à l'échelle industrielle en raison du grand nombre de substrats nécessaire à ces tests. Idéalement, des tests supplémentaires sont à effectuer avec des colles de composition chimique plus optimisées (pour tenir compte des différences de cinétique d'attaque chimique des substrats et rapprocher les indices de réfraction des colles de ceux des cristaux), et des épaisseurs de colle adaptées à chaque type de collage (afin de gérer au mieux les variations de coefficients de dilatation très importants parfois rencontrés). De telles études n'ont pas été possibles dans le cadre de ce travail de thèse en raison du nombre de collages important requis pour obtenir une statistique de collage représentative d'un seul jeu de paramètres (plus de 100 à chaque fois), ce qui prend énormément de temps et est très coûteux puisqu'il faut compter entre 100 et 300 euros par assemblages selon les cristaux utilisés.

Les travaux actuels ont été utilisés pour la réalisation de plusieurs prototypes. Deux prototypes de cavités lasers dans l'UV (à fréquence inférieure à 300 nm) ont été réalisés et ont été testés en fonctionnement pour la DGA et validation d'un projet de recherche. Des cristaux de KTP ont été également collés par Cristal Laser puis testés par l'ONERA. On ne voit pas de différence notable entre de petits cristaux collés et un gros cristal de KTP. Cristal Laser a également tenté d'utiliser notre colle pour réaliser des assemblages électro-optiques de cristaux de RTP. Mais lors des tests, cette colle s'est révélée être conductrice, ce qui nécessite encore du travail pour être corrigé. Notre colle a également été utilisée sur des architectures pour compensation de walk-off. L'assemblage s'est bien déroulé mais lors des traitements de dépôts de films de protection l'assemblage a lâché. Cette colle a également été testée sur des cavités laser classiques d'Oxxius. Ces cavités ont été testées mais elles n'ont pas abouti pour cause d'apparition de voile blanc ou de défauts. Ces cavités ont été réalisées avant notre étude thermique et c'est en apprenant ces évolutions que nous avons lancé cette étude.

Cette thèse a été l'occasion d'explorer plusieurs voies de recherche, d'optimiser une solution et un procédé pour des applications industrielles. De ce côté Cristal Laser et Oxxius ont été de très grands moteurs. Au sein du LCMCP nous nous sommes aussi intéressés à l'étude plus théorique des comportements thermiques afin de mieux comprendre notre matériau. Les résultats satisfaisants obtenus pour les homo-collages sont suffisant pour envisager leur commercialisation. Des progrès sont encore à faire pour améliorer la stabilité des hétéro-collages et la fabrication de cavités miniatures « tout collé ».

Bibliographie :

- [1] A. Einstein, *Physikalische Zeitschrift der Sowjetunion* **1917**, 18, 121–128.
- [2] A. Kastler, *Journal de physique et le Radium* **1950**, 11, 255–265.
- [3] J. Brossel, A. Kastler, J. Winter, *Journal de physique et le Radium* **1952**, 13, 668–668.
- [4] J. Gordon, H. Zeiger, C. Townes, *Physical Review* **1955**, 99, 1264–1274.
- [5] T. Maiman, *Journal of the Optical Society of America* **1960**, 50, 1134–1134.
- [6] Protocole relatif aux armes à laser aveuglantes (Protocole IV à la *Convention sur Certaines Armes Classiques* de 1980 signée à Genève), signé le 13 octobre **1995**.
- [7] P. A. M. Dirac, *Proc. R. Soc. Lond. A* **1926**, 112, 661.
- [8] P. A. M. Dirac, *Proc. R. Soc. Lond. A* **1927**, 114, 243.
- [9] J. Ebelmen, *Ann.* **1846**, 57, 319.
- [10] W. Geffcken, E. Berger, *Dtsch. Reichspatent 736 411* **1939**, Jenaer Glaswerk Schott & Gen, Jena.
- [11] H. Schroeder, *Optica Acta* **1962**, 3, 249.
- [12] H. Schroeder, *Phys. Thin Films* **1969**, 87.
- [13] H. Dislich, P. Hinz, R. Kaufmann, *FRG Patent 19 41 191* **1969**, Jenaer Glaswerk Schott & Gen, Mainz, FRG.
- [14] H. Dislich, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1971**, 10, 363.
- [15] H. Dislich, *J. Non-Cryst. Solids*, **1985**, 73, 599.
- [16] S. Sakka, *Am. Ceram. Bull.* **1985**, 64, 1463.
- [17] S. Sakka, *Trans. of the Indian Ceram. Soc.* **1987**, 46, 1.
- [18] D. R. Uhlmann, G. Teowee, *J. Sol-Gel Sci. and Tech.* **1998**, 13, 153.
- [19] J. D. Mackenzie, E. Bescher, *J. Sol-Gel Sci. and Tech.* **2000**, 19, 23.
- [20] J. D. Mackenzie, *J. Sol-Gel Sci. and Tech.* **2003**, 26, 23.
- [21] C. J. Brinker, *J. Am. Ceram. Soc.* **1982**, 65, 4.
- [22] C. J. Brinker, D. M. Healand, *J. Am. Ceram. Soc.* **1983**, 66, 758.

- [23] C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-Gel Science*, Academic Press, San Diego. **1990**.
- [24] J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, *Prog. Solid St. Chem.* **1988**, 18, 259.
- [25] J. Livage, M. Henry, *Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics*, edité par J. D. Mackenzie et D. R. Ulrich (John Wiley&Sons, New York) **1988**, 183.
- [26] C. Sanchez, G. J. de Soler-Illia, R. Ribot, D. Grosso, *Comptes Rendus Chimie*, **2003**, 6, 1131.
- [27] H. Dislich, *J. Non-Cryst. Solids*, **1983**, 57, 371.
- [28] L. Nicole, C. Laberty-Robert, L. Rozes, C. Sanchez, *Nanoscale*, **2014**, 6, 6267-6292.
- [29] C. Sanchez, C. Boissière; S. Cassaignon, C. Chaneac, O. Durupthy, M. Faustini, D. Grosso, C. Laberty-Robert, L. Nicole, D. Portehault, *Chemistry of Materials*, **2014**, 26, 221-238.
- [30] C. Sanchez, P. Belleville, M. Popall, L. Nicole, *Chem. Soc. Reviews*, **2011**, 40, 696-753.
- [31] P. H. Mutin, A. Vioux, *Chem. Mater.*, **2009**, 21, 582-596.
- [32] A. R. Felmy, H. Cho, J. R. Rustad, M. J. Mason, *Journal of Solution Chemistry* **2001**, 30, 509–525.
- [33] R. K. Harris, C. T. G. Knight, *J. Chem. Soc.* **1983**, 79, 1525–1538.
- [34] K. B. Langille, D. Nguyen, J. O. Bernt, D. E. Veinot, M. K. Murthy, *Journal of materials Sciences* **1991**, 26, 695–703.
- [35] J. F. Hazel, *Journal of Colloid Science* **1962**, 17, 162–168.
- [36] R. K. Iler, *Journal of Physical Chemistry* **1953**, 57, 604–607.
- [37] A. P. Brady, A. G. Brown, H. Huff, *Journal of Colloid Science* **1953**, 8, 252–276.
- [38] Z. Jiang, Q. Zhang. *Progress in Mat. Sci.* **2014**, 61, 144–215.
- [39] C. T. G. Knight, *J. Chem. Soc.* **1988**, 1457–1460.
- [40] C. T. G. Knight, R. J. Kirkpatrick, E. Oldfield, *J. Chem. Soc.* **1989**, 919–921.
- [41] R. F. Mortlock, A. T. Bell, C. J. Radke, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 372–378.
- [42] R. F. Mortlock, A. T. Bell, C. J. Radke, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 7847–7851.
- [43] K. B. Langille, D. Nguyen, J. O. Bernt, D. E. Veinot, M. K. Murthy, *Journal of materials Sciences* **1991**, 26, 704–710.
- [44] A. Obut, I. Girgin, *J. Sol-Gel Sci. Techn.* **2006**, 39, 79–83.
- [45] R. K. Iler, R. L. Dalton, *Journal of Physical Chemistry* **1956**, 60, 955–957.

- [46] D. E. Veinot, K. B. Langille, D. T. Nguyen, J. O. Bernt, *J. of Non-Crystalline Solids*, **1991**, 127, 221–226.
- [47] H. Xu, J. S. J. van Deventer, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **2003**, 216, 27–44.
- [48] PQ Europe *Sodium and Potassium silicates, versatile compounds for your applications* **2004**.
- [49] G. B. Alexander, W. M. Heston, R. K. Iler, *Journal of Physical Chemistry* **1954**, 58, 453–455.
- [50] B. Majidi, *Materials Technology*. **2009**, 24, 79–87.
- [51] K. Komnitsas, D. Zaharaki, *Minerals Engineering*, **2007**, 20, 1261–1277.
- [52] P. Duxson, A. Fernandez-Jimenez, J. L. Provis, G. C. Lukey, A. Palomo, J. S. J. van Deventer, *J. Mater. Sci.* **2007**, 42, 2917–2933.
- [53] P. S. Singh, T. Bastow, M. Trigg, *J. Mater. Sci.* **2005**, 40, 3951–3961.
- [54] J. W. Obreimoff, *Proc. Roy. Soc.* **1930**, A127, 290–297.
- [55] Lord Rayleigh (the younger), *Proc. Roy. Soc.* **1936**, A156, 326–349.
- [56] J. Haisma, G.A.C.M. Spierings, *Materials Science and Engineering* **2002**, R 37, 1–60.
- [57] J. Haisma, G.A.C.M. Spierings, T. Michielsen, *Philips J. Res.* **1995**, 49, 11–21.
- [58] U. K. P. Biermann, A. A. van Gorkum, J. A. Pals, *Philips J. Res.* **1995**, 49, 1–10.
- [59] G.A.C.M. Spierings, J. Haisma, T. M. Michielsen, *Philips J. Res.* **1995**, 49, 47–63.
- [60] Brevet Sol-Gel : M. B. Moran, L. F. Johnson, *Sol-gel bonding*, US Patent, **1994**.
- [61] Brevet Basique : D. Gwo, *Ultra precision and reliable bonding method*, US Patent, **2001**.
- [62] Brevet Acide : J. Petit, B. Viana, P. Goldner, C. Boissière, J. E. Montagne, *Sol-gel de qualité optique*, Brevet Français, **2005**.
- [63] Thèse P. O. Petit. *Optimisation de matériaux dopés par les ions ytterbium pour applications laser de fortes puissances*, Université Pierre et Marie Curie, **2010**.
- [64] C. Schmutz, E. Basset, P. Barboux, J. Maquet, *J. Mater. Chem.* **1993**, 3, 393–397.
- [65] K. Noda, W. Sakamoto, K. Kikuta, T. Yogo, S. Hirano, *Chem. Mater.* **1997**, 9, 2174–2178.
- [66] K. Noda, W. Sakamoto, K. Kikuta, T. Yogo, S. Hirano, *J. Am. Ceram. Soc.* **1997**, 80, 2437–2440.

- [67] C. G. Lugmair, T. D. Tilley, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 1821-1826.
- [68] L. E. Scriven, in C. J. Brinker, D. E. Clark, D. R. Ulrich, *Better Ceramics Through Chemistry III*, Materials Research Society, Pittsburg. **1988**, 717-729.
- [69] C.J. Brinker, G. C. Frye, A. J. Hurd, C. S. Ashley, *Thin Solid Films.* **1991**, 201, 97-108.
- [70] C. J. Brinker, A. J. Hurd, P. R. Schunk, G. C. Frye, C. S. Ashley, *Journal of Non-Crystalline Solids.* **1992**, 147, 424-436.
- [71] P. R. Schunk, A. J. Hurd, C. J. Brinker, *Liquid Film Coating*, Chapman & Hall, London **1997**, 673-708.
- [72] L. Landau, B. Levich, *Acta physicochimica URSS.* **1942**, 17, 42.
- [73] G. W. Scherer, *Journal of the American Ceramic Society*, **1990**, 73, 3-14.
- [74] Thèse Benjamin Louis. *Développement d'une nouvelle génération de nanofilms sol-gel hybrides de protection d'aspect*, Université Pierre et Marie Curie, **2011**.
- [75] K. Norman, A. Ghanbari-Siahkali, N. B. Larsen, *Ann. Rep. Prog. Chem. Sect. C : Phys. Chem.* **2005**, 101, 174.
- [76] E. Kontturi, L. Johansson, K. S. Kontturi, P. Ahonen, *Langmuir*, **2007**, 23, 9674-9680.
- [77] B. Washo, *IBM Journal of Research and Development*, **1977**, 21, 190-198.
- [78] B. T. Chen, *Polymer engineering and science*, **1983**, 23, 399-403.
- [79] L. Xu, X. Li, Y. Chen, F. Xu, *Applied surface science*, **2011**, 257, 4031-4037.
- [80] C. Sanchez, C. Boissière, D. Grosso, C. Laberty ; L. Nicole, *Chem. Mater.* **2008**, 20, 682-737.
- [81] G. Decher, *Science.* **1997**, 277, 1232-1237.
- [82] G. Decher, *Photonic and Optoelectronic Polymers.* **1997**, 672, 445-459.
- [83] L. Zhang, Y. Li, J. Sun, J. Shen, *Langmuir.* **2008**, 24, 10851-10857.
- [84] P. O. Petit, P. Goldner, C. Boissière, C. Sanchez, B. Viana, *Optical. Materials.* **2010**, 32, 1368–1371.
- [85] F. Druon, S. Chénais, F. Balembois, P. Georges, R. Gaumé, B. Viana, *Opt. Lett.* **2005**, 30, 857–859.

- [86] C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-Gel Science. The Physics and the Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press Inc., New York, **1990**.
- [87] M. Baudler, J. Dobbers, Ch. P. Schöner, M. Borgardt, D. Rackwitz, U. M. Krause, *Z. anorg. allg. Chem.* **1995**, 621, 1459-1465.
- [88] J. F. Hazel, *Journal of Colloid Science*, **1962**, 17, 162-168.
- [89] J.G. Vail, *Soluble silicates: their properties and uses*, New York, Reinhold, **1952**.
- [90] J. L. Provis, J. S. J. van Deventer, *Geopolymers imprimé par Woodhead Publishing Materials*. **2009**.
- [91] D. Khale, R. Chaudhary, *J. Mater. Sci.* **2007**, 42, 729–746.
- [92] C. L. Losq, D. R. Neuville, P. Florian, G. S. Henderson, D. Massiot, *Geochimica et Cosmochimica Acta*. **2014**, 126, 495–517.
- [93] C. T. G. Knight, R. J. Balec, S. D. Kinrade, *Angewandte Chemie*. **2007**, 46, 8148–8152.
- [94] R. Dron, F. Brivot, *Cement and Concrete Research*. **1993**, 23, 93-103.
- [95] W. A. House, D. R. Orr, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1992**, 88, 233-241.
- [96] C. Sabbione, L. Di Cioccio, L. Vandroux ; J. Nieto, F. Rieutord, *J. of Applied Physics*. **2012**, 112, 1-7.
- [97] C. Gui, M. Elwenspoek, N. Tas, J. G. E. Gardeniers, *J. of Applied Physics*. **1999**, 85, 7448-7454.
- [98] G. A. C. M. Spierings, J. Haisma, T. M. Michielsen, *Philips. J. Res.* **1995**, 49, 47-63.
- [99] L. Piveteau, B. Gasser, L. Schlapbach, *Biomaterials*. **2000**, 21, 2193-2201.
- [100] K. Gerth, T. Kloss, H. Pohl, *J. of Non-Crystalline Solids*. **1991**, 129, 12-18.
- [101] P. Hartmann, R. Jedamzik, S. Reichel, B. Schreder, *Applied Optics*. **2010**, 49, 157-176.
- [102] D. Ehrt, W. Seeber, *J. of Non-Crystalline Solids*. **1991**, 129, 19-30.
- [103] A. Osaka, M. Yuasa, Y. Miura, K. Takahashi, *J. of Non-Crystalline Solids*. **1988**, 100, 409-412.
- [104] T. C. Hodge, S. A. Bidstrup-Allen, P. A. Kohl, *IEEE Trans. on Components, Packaging, and Manufacturing Tech. Part A*. **1997**, 20, 241-250.
- [105] W. Fang, C. Lo, *Sensors and Actuators*. **2000**, 84, 310-314.

- [106] W. Fang, H. Tsai, C. Lo, *Sensors and Actuators*. **1999**, 77, 21-27.
- [107] M. Kawashima, Y. Matsuda, Y. Fukawa, S. Mamiya, M. Kodama, S. Kojima, *Jap. Jour. of Applied Physics*. **2009**, 48, 1-4.
- [108] R. Bourgeois, H. Chauvel et J. Kessler, *Mémotech Génie des matériaux*, p. 79, 76, éd. Casteilla, Paris, 2001, ISBN 2-7135-2246-3
- [109] W . M. MacDonald, A. C. Anderson, J. Schroeder, *Physical Review B*. **1985**, 31, 1090-1101.
- [110] W . M. MacDonald, A. C. Anderson, J. Schroeder, *Physical Review B*. **1985**, 32, 1208-1211.