

Verres et vitro-céramiques infrarouges.

LVC/SAGEM/TAGX: la fécondation in vitro issue d'un mariage in vivo.

• **M. Duchêne** ⁽¹⁾, **J.Rollin** ⁽¹⁾, **P.Gallais** ⁽¹⁾, **JM.Bacchus** ⁽¹⁾, **M.Jegouzo** ⁽²⁾, **X.Zhang** ⁽³⁾, **L.Calvez** ⁽³⁾, **M.Mathieu** ⁽³⁾

⁽¹⁾ THALES ANGENIEUX, Boulevard Ravel de Malval-42570 Saint Héand FRANCE.

⁽²⁾ SAGEM DEFENSE SECURITE, 72-74 rue de la Tour Billy B72 95101 Argenteuil Cedex FRANCE

⁽³⁾ CNRS-Université de Rennes I, Equipe Verres et Céramiques, UMR-CNRS N°226

Travaux financés par la DGA MRIS.

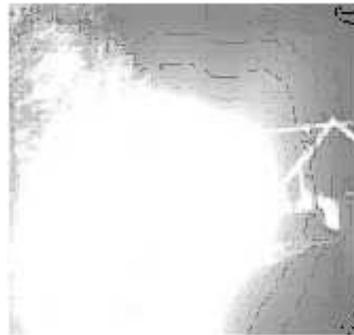
DT11-797 J.Rollin 8/12/2011 GDR Verres Rennes.



L'exposé: un plan, c'est tout.

- TAGX: qui sommes nous et pourquoi je suis là.
- Les tendances du marché de l'infrarouge non refroidi.
- Comment réduire les coûts.
- Le Germanium et les autres matériaux infrarouges en bande 8-12 μm
- Les vitro-céramiques et les contrats en cours.
- St Etienne, la Cité du Design Optique, même en infrarouge.

3-5 μm



MWIR



LWIR

8-12 μm

La carte vitale de Thales Angénieux

Jumelles à Intensification de Lumière

Caméra Infra Rouge



Zoom Cinéma



CA 2011 : 58.5 M€



Sous-ensembles Défense



Zoom Télévision



Zoom Surveillance



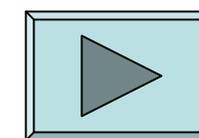
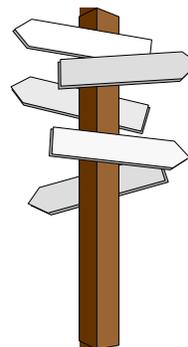
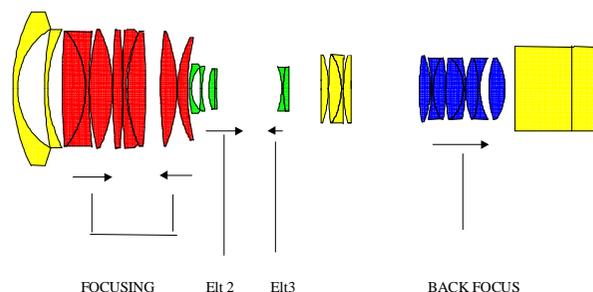
Une Notoriété: mais qu'il nous en coûte.



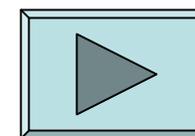
Les matières: vers un unique objectif, du verre pour nos objectifs.

•Bande Visible.

- ✓ Nos zooms cinéma imposent la parfaite maîtrise de nos approvisionnements en verres.
- ✓ Les précisions (valeurs des indices, respect des contraintes, spécifications des homogénéités) peuvent être parfois démoniaques.
- ✓ Nos fournisseurs: OHARA (Japon) et, dans une moindre mesure, Schott (Allemagne).
- ✓ Mais des verrous: OHARA travaille pour nos concurrents (CANON) et JAPAN first.
- ✓ *Appel au Volontariat: nous recherchons un partenaire en hexagone pour formuler des fontes spéciales, customisées.*
- ✓ *Car c'est, pour nous, le chemin d'une différenciation.*



Le Film: Variateur



Le Film: MAP

•Bande Infrarouge.

- ✓ TAGX leader dans Thales pour pousser le développement de nouvelles matières.
- ✓ Un long historique avec SAGEM et le LVC de Rennes I.
- ✓ La Fance n'a pas à rougir dans sa recherche de nouveaux substrats infrarouges.
- ✓ Cette expertise est reconnue.

L'infrarouge non refroidi: un marché qui s'échauffe.

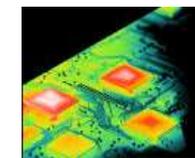
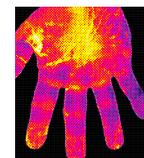
•Prévisions de la Demande mondiale en détecteurs infrarouges non refroidis:

- ✓ 2007: 150 000 détecteurs vendus.
- ✓ 2008: 200 000 détecteurs vendus.
- ✓ 2013: 1 000 000 en prévision.



•Les besoins (émergents ou non): inspection industrielle, domotique, surveillance, automobile, militaire, médical (détection du Strass) avec des attentes:

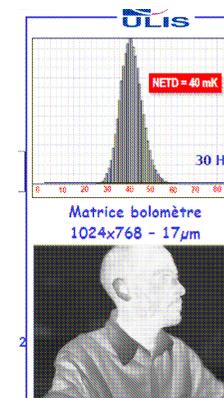
- ✓ Baisse des coûts pour des applications de masse.
- ✓ Réduction des poids, volumes, de la consommation pour des systèmes autonomes.



▪Les clefs technologiques:

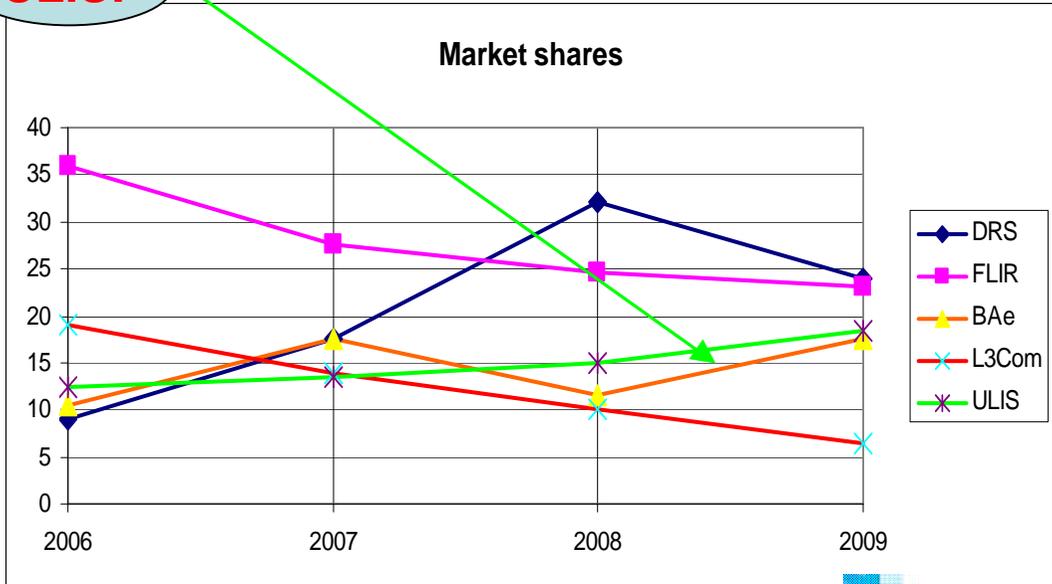
- ✓ Réduction de la taille des pixels à iso-sensibilité (NETD ~ 50 MK à F/1).
- ✓ Fonctionnement TEC-Less
- ✓ Packaging intégré (réduction des coûts → 1000 € → 50 €, incantatoire ?).
- ✓ Image processing intégré.
- ✓ Optiques proches ou intégrées au plan focal

▪ULIS bien positionnée avec un partenariat LETI.



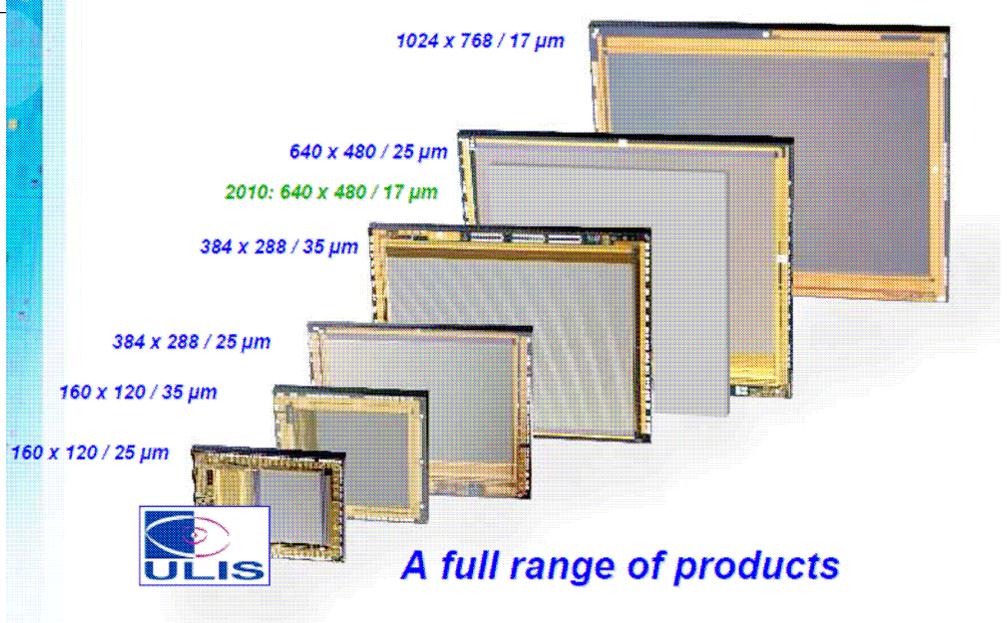
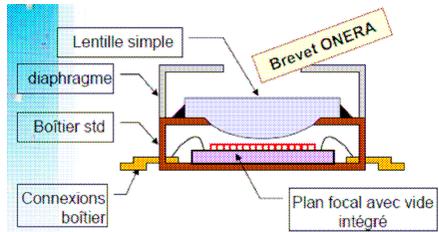
L'infrarouge non refroidi: des sésames et des séismes en technologie.

•ULIS:



- 1st GEN (1993-2005): 50 → 45 μm
- 2nd GEN (2000-2013): 35 → 25 → 17 μm
- Future rupture (LETI/ 2013) → 12 μm

- Packaging pixelique (LETI).
- Micro-optique proche plan focal (Micro-PHI: ONERA 50x50 éléments 100° de champ).



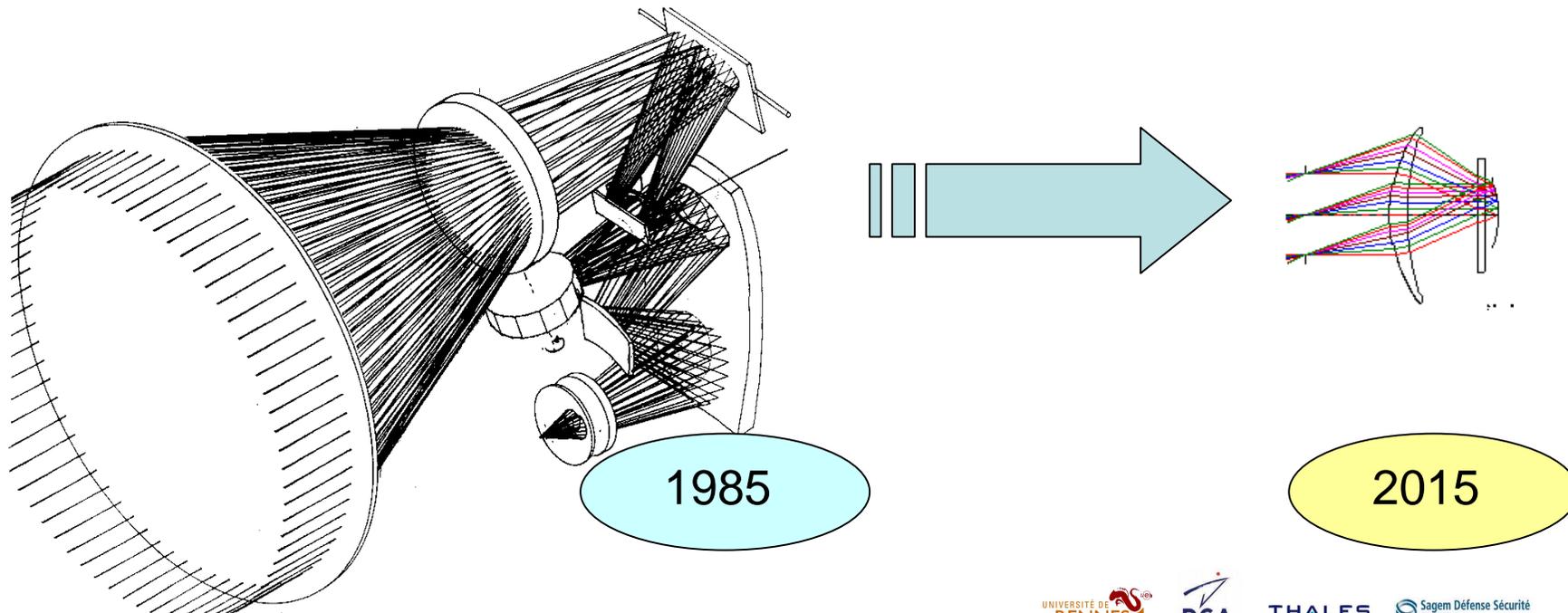
L'obsession du coût.

- La dégressivité des prix des détecteurs engène sur une volonté de réduction de tous les postes composant la chaîne de l'image, pour pouvoir déboucher sur une offre système attractive:

- ✓ Simplification des optiques (design).
- ✓ Recherche de matériaux et process bas coût.

- A faire au niveau système: exemple, codage de pupille.

- A faire au niveau composants: exemple, vitro-céramiques infrarouges.

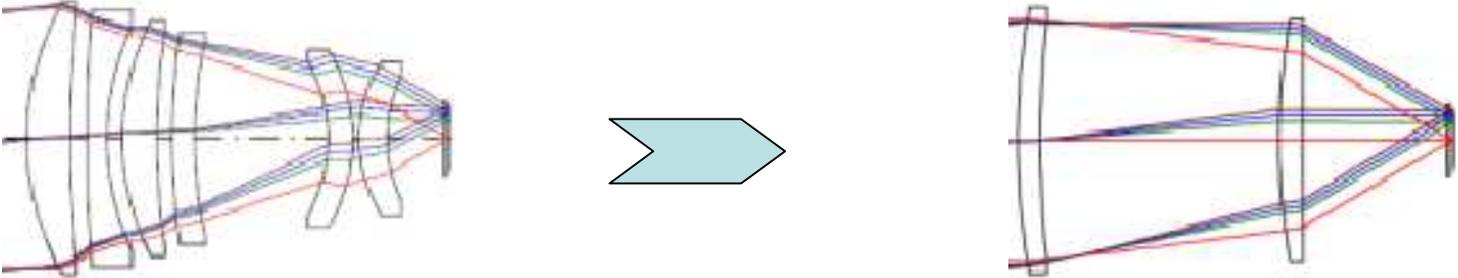


Les optiques se traitent en image.

•Exemple de système hybride: *une simplification en abrégé.*

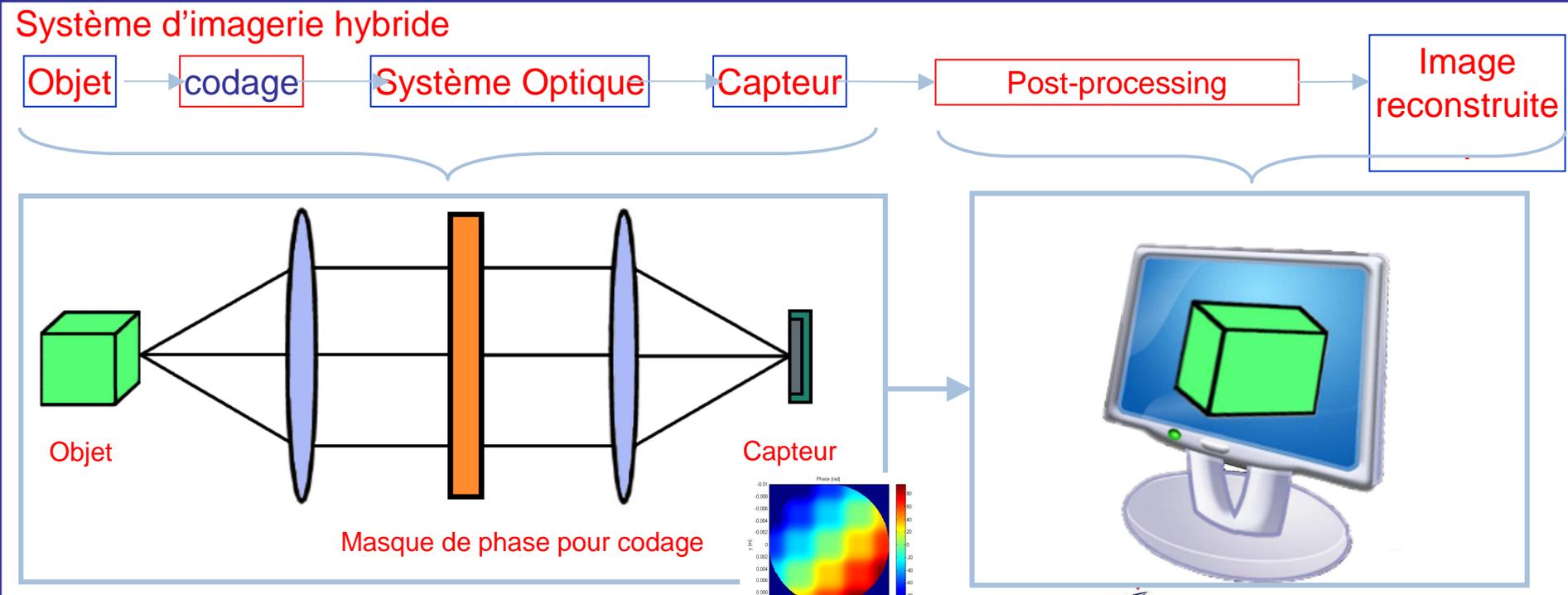


Le Film



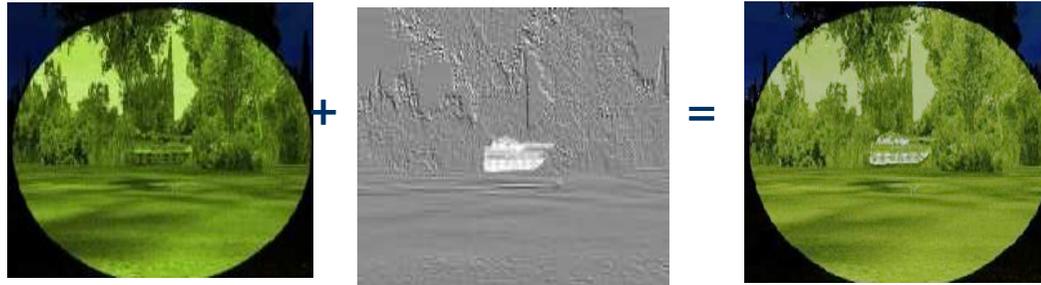
•Optique seule.

•Optique simplifiée + filtre de phase + post-traitement.



Gamme des Applications THALES: Conduite, Tir, Mobilité, voire plus.

- La fusion de senseurs délivre des informations complémentaires.



IL

+

IR

=

• MOBILITE

• DECAMOUFLAGE



- THALES a des applications multiples: Minie-Dir, DVE, conduite de tir.....



Caméra de conduite tout temps

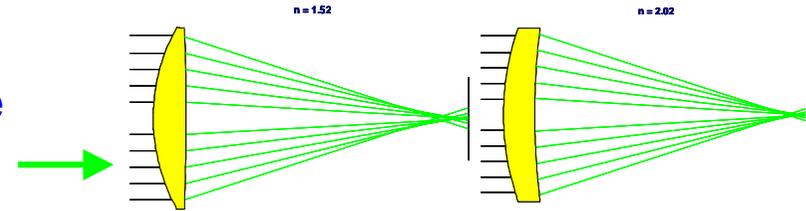
DVE
Driver's Vision Enhancer

- Reduced LCC: uncooled technology
- Spectral band: 8-12 μm
- Field of View: 42° x 31°
- Large Field of Regard: 100° x 40°
- Flat panel display resolution: 640 x 480
- Weight: 5.9 kg
- Design for various vehicle types

Le Germanium donne sa matière à réflexion

• Les plus du Germanium:

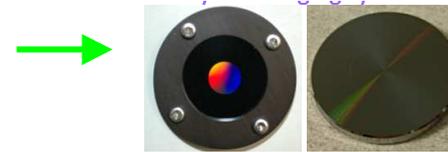
➤ Haut indice de réfraction ($n \sim 4$): facilité de correction des aberrations géométriques.



➤ Faible dispersion chromatique dans la bande 8-12 μm : souvent des combinaisons tout Germanium, pas besoin d'appairer des verres.



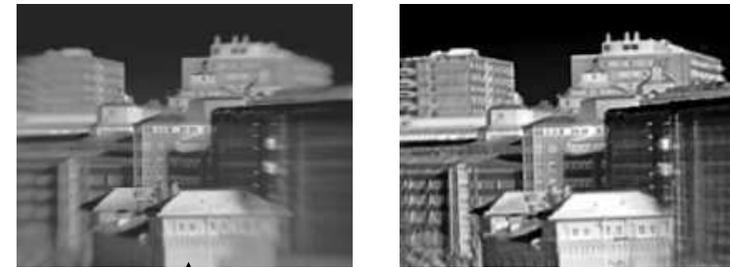
➤ Mise en forme aisée, non toxique (polissage, usinage diamant, couches minces),



• Les moins du Germanium:

➤ Absorption aux hautes températures.

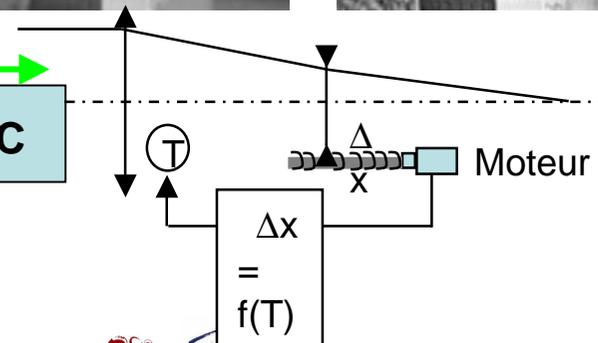
➤ Très fortes variations de l'indice avec la température: \rightarrow il faut refocaliser pour garder l'image nette.



$$Dn/dT = 396E-06 / ^\circ\text{C}$$

➤ Son coût et ses fluctuations

➤ Il n'est pas moulable.



Les alternatives en matériaux IR: pas un pour rattraper l'autre.

•Exemple de fluctuation du prix du GeO₂.

- ✓1996: 2000 \$/ kg (fort appel en fibres Silice dopées GeO₂).
- ✓01/2010: 900 \$/ kg
- ✓12/2010: 1300 \$/ kg.

•Autres matériaux candidats dans l'IR3.

✓ Mono-cristaux (Ge/ AsGa):

chers, durs.



✓ Poly-cristaux (ZnS, ZnSe):
itarisé au delà de certaines tailles.

chers, difficiles usiner,



✓ Verres aux Chalcogénures (AMTIR1, GASIR):
propriétés mécaniques.

toxiques, médiocres



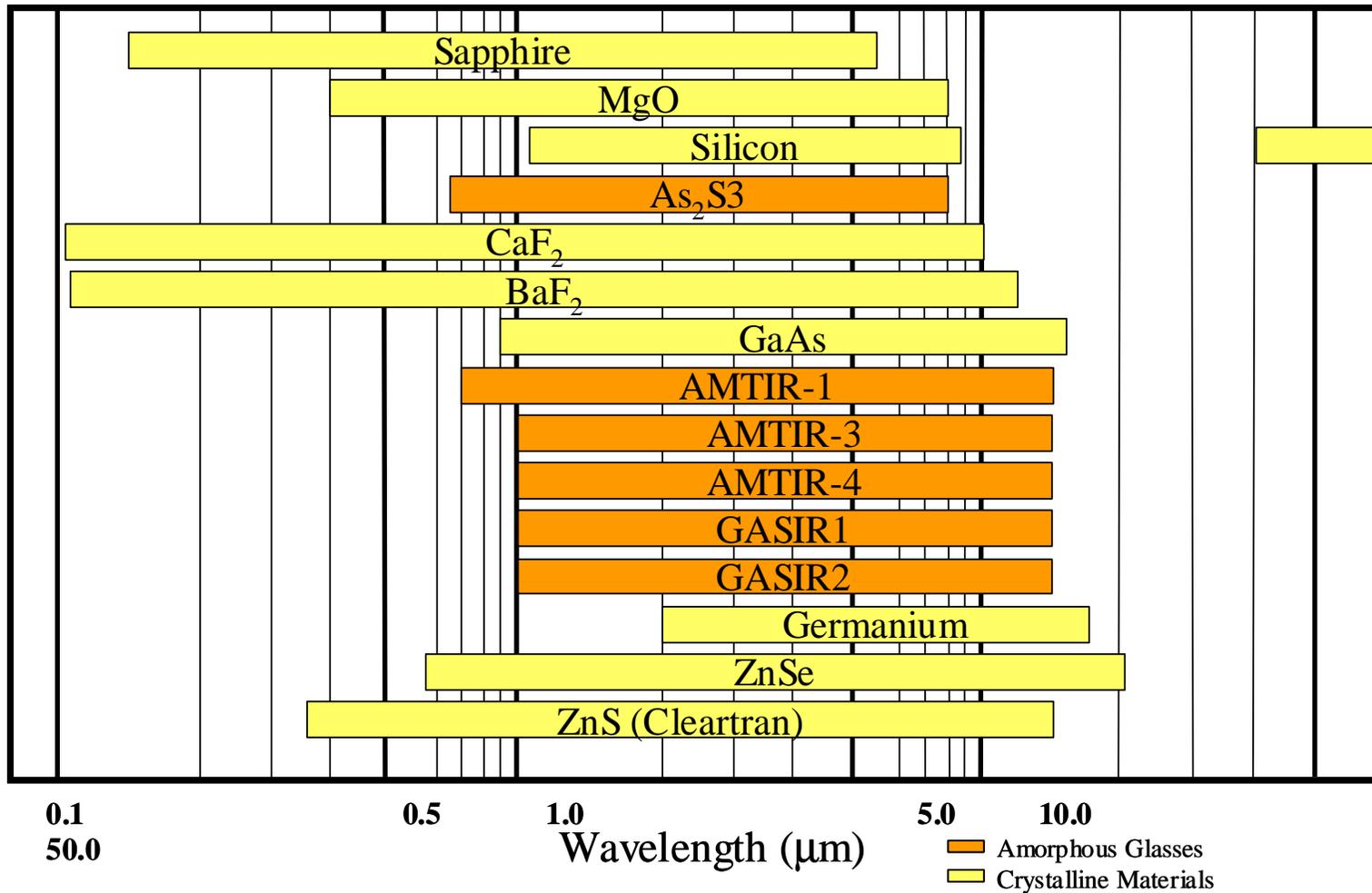
✓ Halogénures d'Alcalins (NaCl, CsI):
pour des applications militaires.

solubles. Science fiction



•Nécessité de développer une filière française.

Pas mieux, même moins bien finalement: restons transparents.



Export-Control: Visible, IR2, IR3, le spectre des USA, une bande à part

- La classification américaine ne classe pas le brut matière en deçà de certaines dimensions :

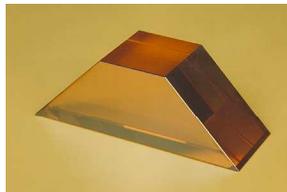
- o Condition 1 : $< 100 \text{ cm}^3$ en volume

ou

- o Condition 2 : $< 80 \text{ mm}$ en diamètre et 20 mm en épaisseur.

- La classification des préformes (smty : « sufficient material to yield ») est beaucoup plus incertaine. L'approvisionnement de préformes peut être mis en quarantaine et alors il faut commander des blocs.

- La réglementation est la même pour tous les 'Zn Products'.



Remarque 2 : la double condition 1 ou 2 peut paraître paradoxale. En fait, la condition 1 doit couvrir des applications spéciales comme des cubes matière, pour réaliser, par exemple des prismes. Ainsi, un cylindre de $40 \times 75 \text{ mm}^2$, ne respecte pas la condition 2 mais la condition 1 (94 cm^3)

L' Histoire: Quand l'infrarouge se met au vert.

•Historique du GASIR:

- Financement par la DGA d'une alternative au Germanium, plus bas coût à la fin des années 1990. Des profils asphériques ou diffractifs sont accessibles par moulage à température modérée ($T = 450^{\circ}\text{C}$)

AMTIR1: $\text{Ge}_{33}\text{As}_{12}\text{Se}_{56}$

GASIR1: $\text{Ge}_{22}\text{As}_{20}\text{Se}_{58}$

GASIR2: $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{15}\text{Se}_{65}$



•BMW Série 7

•Mais:

- Présence de composés toxiques.(As).
- Matériaux fragiles, médiocre tenue aux chocs thermiques.

•Trois spécifications doivent être atteintes:

- Transparence dans les bandes LWIR et MWIR.
- Meilleurs comportements mécaniques.
- Coûts matière réduits, facilité de mise en oeuvre (yc diffractifs et asphériques)

•La DGA finance ces développements (partenaires: SAGEM, TAGX et le LVC):

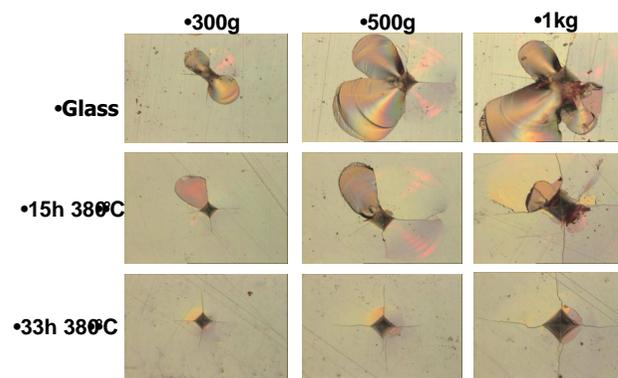
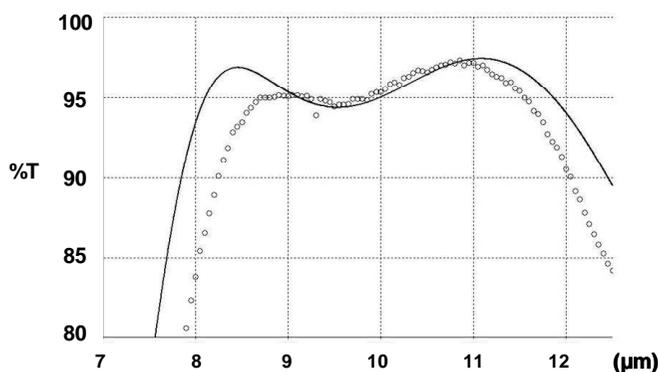
- Les matériaux doivent être 'Reach-compatibles'.(Pas d'As, Pas de Sb).
- Des nano-particules au sein de la matrice vitreuse renforceront les tenues mécaniques.

Les résultats des contrats DGA: Décidemment, Gardons l'Avantage

• Contrat 1: Etude de l'optique infrarouge en vitro-céramiques:



- Etablissement des spécifications du verre par les Industriels (Sagem et Thales).
- Formulation des compositions $72\text{GeSe}_2-18\text{Ga}_2\text{Se}_3-10\text{CsI}$ et $80\text{GeSe}_2-20\text{Ga}_2\text{Se}_3$: cette dernière formule présente moins de pertes par diffusion. (LVC)
- Amélioration des qualités mécaniques par rapport au GASIR I (diminution des coefficients de dilatation et augmentation de la dureté pour le second composé, meilleure résistance à la fracture). (LVC)
- Essais de moulage concluants. (LVC)
- Traitements anti-reflets externes et internes qualifiés. (Sagem et Thales).



• Better withstand to peeling off
• Rise of the elastic modulus.

Slight fallings of the hardness.

Carte d'identité des céramiques bretonnes, bientôt tout un monde.

•Contrat 1: Etude de l'optique infrarouge en vitro-céramiques:

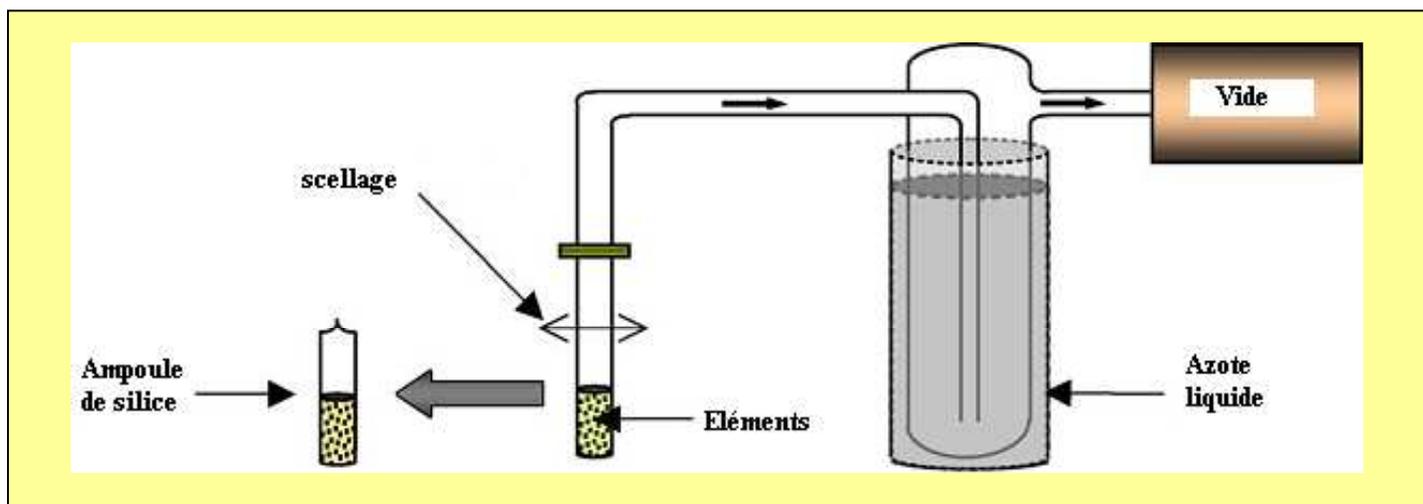
Compositions	GASIR1	Vitrocéramique 1	Nouvelle vitrocéramique
	$(\text{Ge}_{22}\text{As}_{20}\text{Se}_{58})$	$(\text{GeSe}_2)_{72}-(\text{Ga}_2\text{Se}_3)_{18}-\text{CsI}_{10}$	$(\text{GeSe}_2)_{80}-(\text{Ga}_2\text{Se}_3)_{20}$
Tg (°C)	292	352	370
d (Kg/m3)	4,4	4,3	4,36
Bandgap (nm)	705	649	690
Dureté: Hv	169	170	196
Ténacité: Kc (MPa.m ^{1/2})	0,225	0,223	0,252
Module d'Young: E (Gpa)	17,89	19,22	22,65
Module de cisaillement: G (GPa)	6,98	7,6	8,14
Coefficient de poisson :	0,28	0,26	0,255
Coefficient de dilatation: (10 ⁻⁶ .K ⁻¹)	17	17,7	11,8

Ouverts en fabrication: une bouffée d'oxygène.

•Contrat 1: Etude de l'optique infrarouge en vitro-céramiques:

- La fabrication des chalcogénures évite habituellement la présence d'oxygène.
- Les pertes de masse dans un système ouvert des vitrocéramiques sont très inférieures à celles du GASIR1.
- Une fabrication en système ouvert est donc envisageable.

Conditions Experimentales	Pertes de masses (%)		Gain de matière ($\delta m_{\text{GASIR}} / \delta m_{\text{CSL}}$)
	GASIR	(GeSe ₂) ₇₂ -(Ga ₂ Se ₃) ₁₈ -CsI ₁₀	
800°C à 0,9 Atm	4,05%	1,16%	3.5
700°C à 0,9 Atm	1%	0,05%	20
700°C à 0,5 Atm	2,35%	0,01%	200



Un pas vers l'économie: pied bien chaussé, ampoules évitées

• **Contrat 1: Gains économiques par rapport au GASIRI.**

• **Elimination des ampoules scellées:**

25 %

• **Elimination de carottage:**

50 % x 40 % = 20 %

• **Amortissements des investissements des équipements:**

- 10 %

• **Total**

35 %



• Rendement matière
carottage

• Perte de valeur
matières recyclées

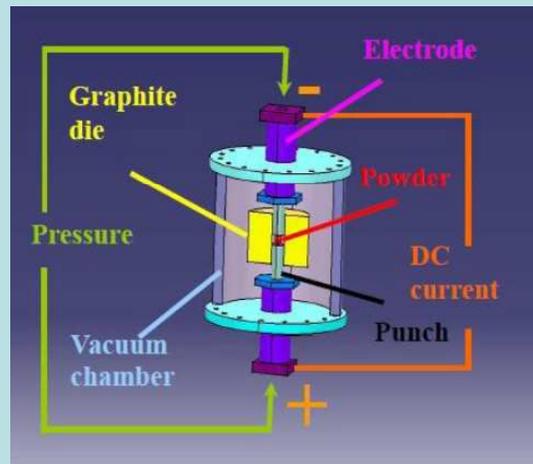
• **OBJECTIF: GAIN DE 50% PAR RAPPORT AU Ge MONOCRISTALLIN**

Autres voies de réalisation: pas d'Arrée en pays bigouden.

•Contrat 2: Fabrication en système ouvert de nouvelles vitrocéramiques pour l'optique infrarouge

- Technologies SPS (pour faire parler la poudre).
- Mécano-Synthèse (brevet LVC en dépôt).

Spark Plasma Sintering (SPS)



Température: 50 à 2000°C

Vitesse de chauffe: jusqu'à 600°C/min

Pression: 0 à 250 MPa

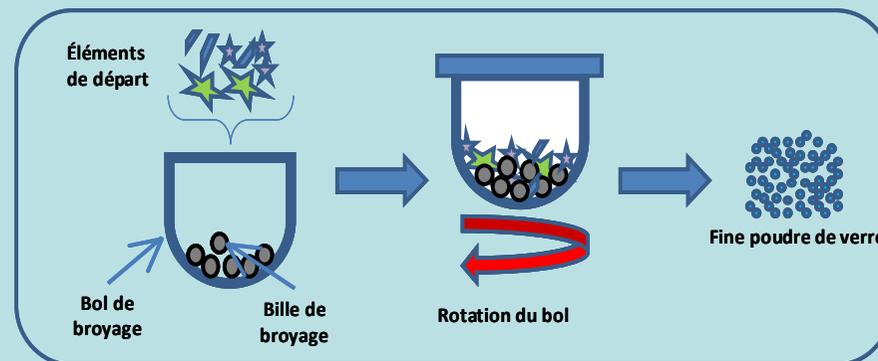
Atmosphère de travail: air, vide, argon,

N₂....

1

Mécanosynthèse: synthèse provoquée par des **énergies mécaniques** au lieu des **énergies thermiques**

➔ Synthèse de verres sans atteindre la fusion



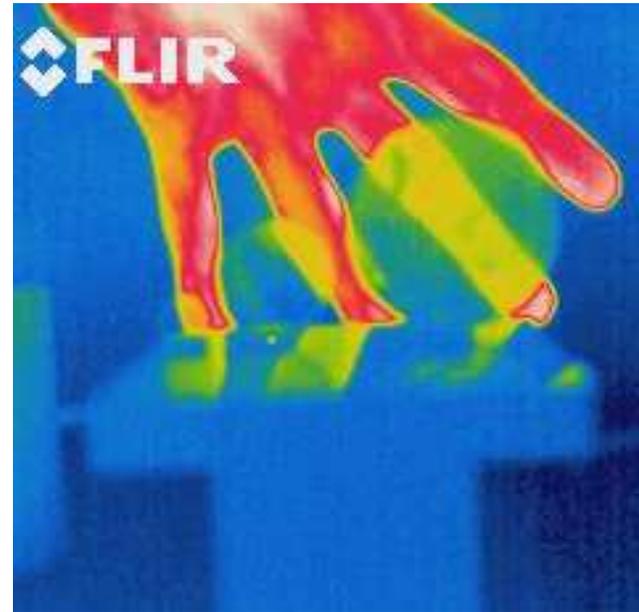
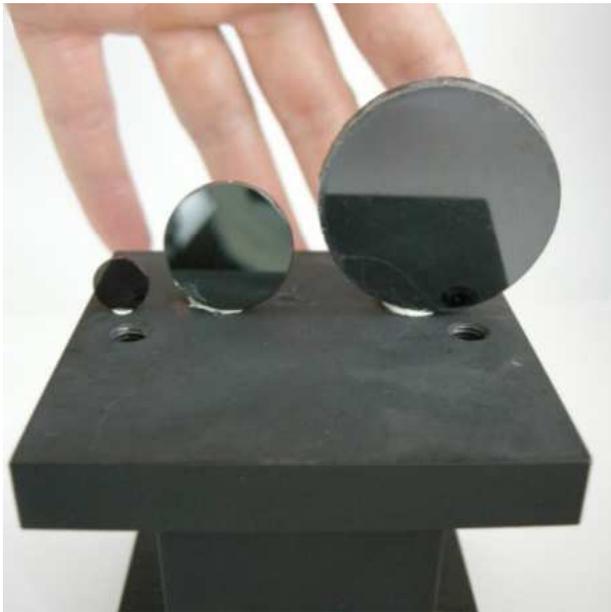
Suivi d'une mise en forme par **pressage** ou **refonte** de la poudre

Autres voies de réalisation: les derniers nés d'hier.

• **Contrat 2: Fabrication en système ouvert de nouvelles vitrocéramiques pour l'optique infrarouge**

➤ **Réalisations par SPS.**

Image visible



*Image
caméra
thermique
8-12µm*

Obtention de pastilles de verre de 9, 20 et 36mm de diamètre.

Un changement à concevoir en design: deux exemples.

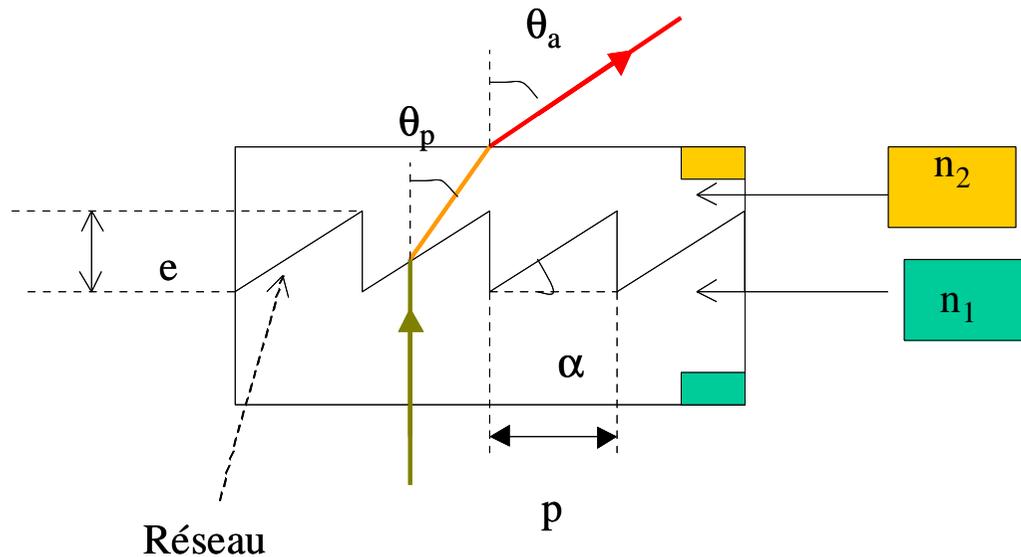
- Des matériaux plus dispersifs en longueurs d'onde.
- Mais ils dérivent moins en thermique.
- Avec cette particularité: leur aptitude à se mouler, profils diffractifs et asphériques compris.
- Pour nos applications, c'est un virage indispensable, *sinon.....*



*L'optique Celte n'a plus
besoin de Germanium*

Optiques diffractives: la fracture spectrale.

Courts rappels techniques: optiques diffractives



Un réseau permet de dévier la lumière

Il est constitué "d'échellettes": il n'est donc pas continu sur la surface porteuse.

L'amplitude de déviation est inversement proportionnelle au pas p . $\therefore \sin(\theta_A) = \lambda/p$

Les variations de déviation avec la longueur d'onde sont très rapides et proportionnelles à l'écart de longueur d'onde.

$$\frac{d\theta}{d\lambda} = \frac{1}{\sqrt{p^2 - \lambda^2}}$$

C'est le pas p qui imprimera le pouvoir dispersif.

Pour obtenir l'accord de phase, il faut que la profondeur e des gravures permettent la conservation des chemins optiques. $e = \lambda / (n_1[\lambda] - n_2[\lambda])$

Optiques diffractives: compte de résultat.

Les Bilans Photométriques

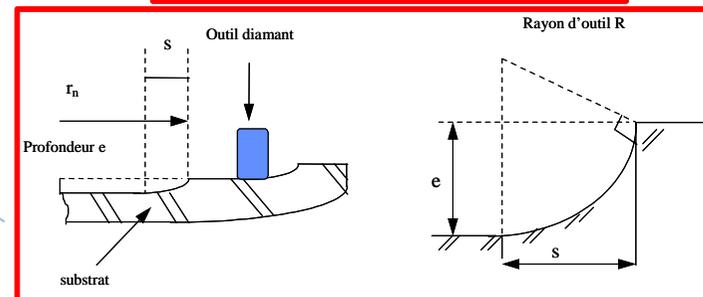
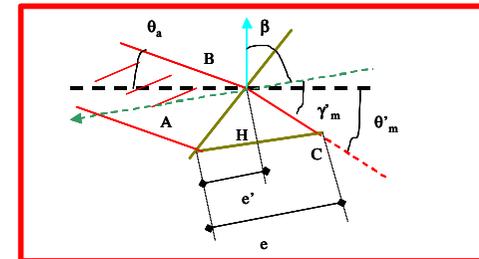
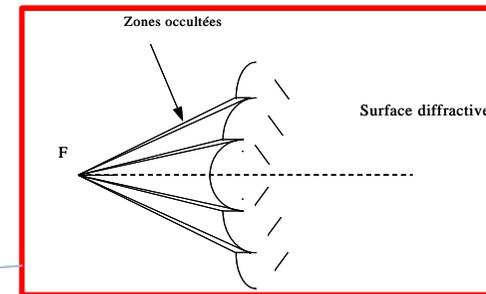
- Les rendements théoriques:
 - Rôle de l'incidence
 - Rôle du pas (théorie scalaire étendue)

- Rôle des phénomènes d'ombrages.
 - Ombrages directs
 - Ombrages indirects

- Les pertes à la réalisation
 - Erreurs sur la profondeur des anneaux
 - Influence du rayon de l'outil diamant.
 - Rugosité.
 - Pertes au traitement (cuvettes)

$$\Delta_m = \left(\sqrt{n^2 - (N\lambda / p + \sin \theta_a)^2} - \cos \theta_a \right) e$$

$$R_\lambda = \sin^2 c^2 \pi \left(N - \frac{\Delta_m}{\lambda} \right)$$



•Solution Ge:
autarcie des sol.
Ge.

Code génétique.

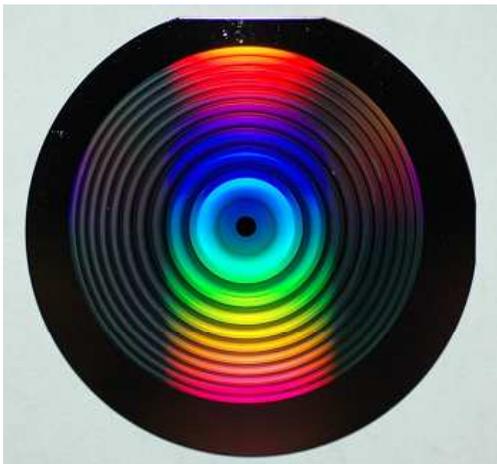
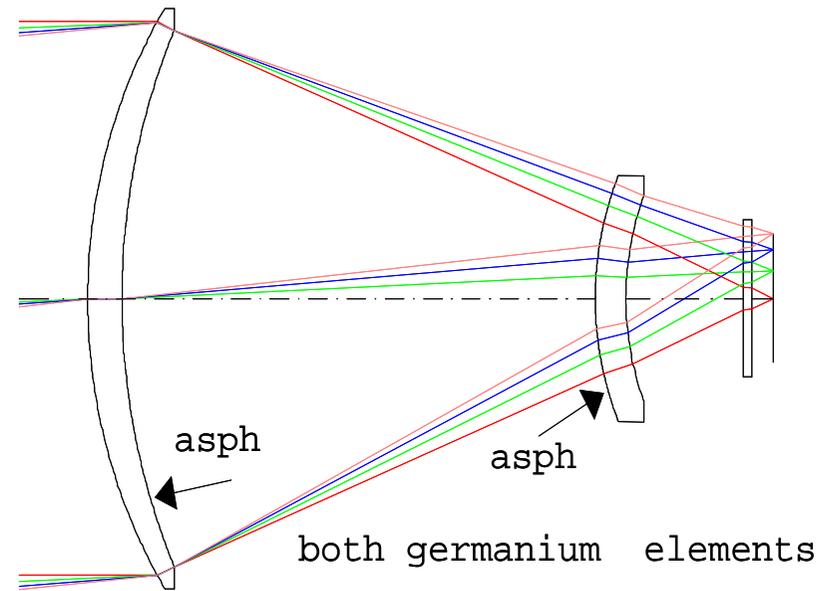
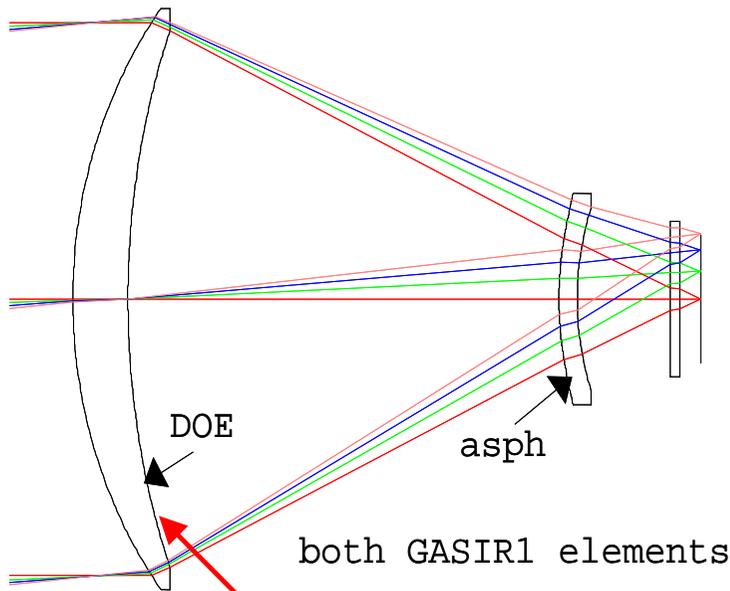
•Solution Vitro:
besoin en
achromatisation

	Ge	ZnSe	ZnS	KRS5 TlBr-TlI	AMTIR1 Ge ₃₃ As ₁₂ Se ₅₅	GASIR1 Ge ₂₂ As ₂₀ Se ₅₈	GASIR2 Ge ₂₀ Sb ₁₅ Se ₆₅
Refractive index @10 μm	4.003	2.40652	2.20016	2.37196	2.4975	2.49437	2.58415
Abbe number 8-12 μm	942	57.8	22.8	165	127	120	84.6
Transmission range (μm)	1.8-17	0.5-16	1-12	1-14	0.9-16	1-15	1-15
Homogeneity (10 ⁻⁵)	mono : 2-10 poly : 5-20	0.3	CVD : <10 Clear : ~1	10	~10	~10	~15
Absorption coeff. @10μm (cm ⁻¹)	mono : 0.02 poly : 0.035	0.0005	CVD : 0.2 Clear : 0.24		0.01	0.007-0.009	0.008
dn/dt @10μm 20°C (10 ⁻⁶)	396	61	41	-216	72	55	58
Expansion coeff. α (10 ⁻⁶)	5.9	7.5	6.7	58	12	17	17
Specific heat (J/kg/K)	310	340	CVD : 470 Clear : 520		300	360	340
Thermal conductivity (W/m/K)	60	18	CVD : 17 Clear : 27		25	28	23
T max use / melt (°C)	-80 / 937	? / 1500	?	200 / 414	310 / 405	250 / 292	200 / 264
Densité		5.27	4.09	7.37	4.40		
Knoop hardness		120	CVD : 250 Clear : 160	40	170		
Young modulus		67	74	16	22		

•Dérives en
Temp
importantes.

•Dérives en
Temp
modérées.

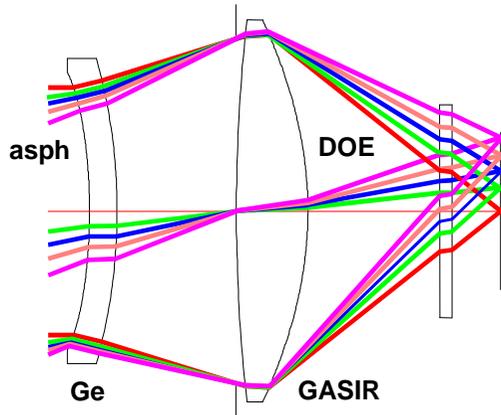
Design optique. Exemple I. Lunette de tir IR: 8° de ch amp



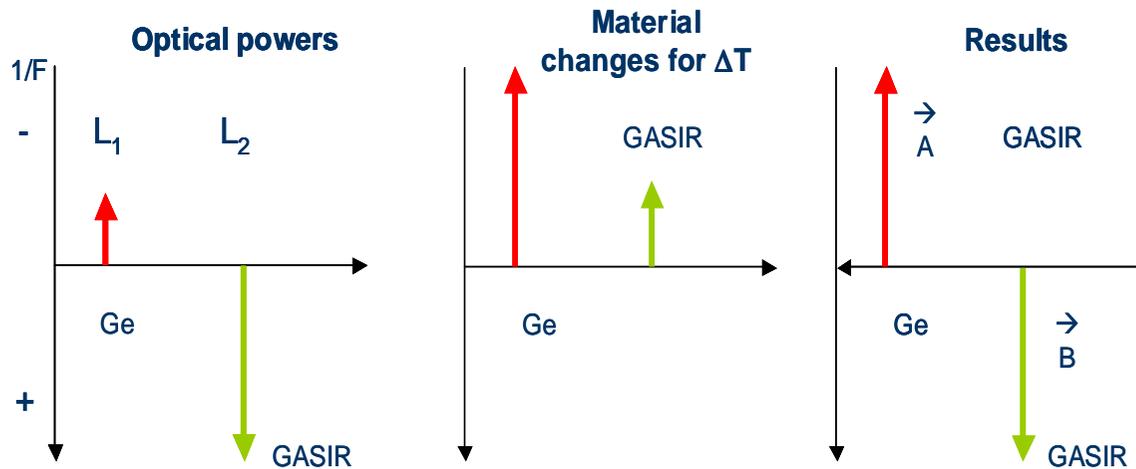
100 F/1.25		GASIR 1	Germanium
Length (to detector)		99 mm	109 mm
Lenses weight		141 g	128 g
Axial chromatism (8-12 μ m)		0.07 mm (secondary)	0.10 mm (primary)
Theoretical MTF 10 cy/mm	Center	78%	78%
	Edge	72%	70%
Practical MTF 10 cy/mm	Center	74%	75%
	Edge	65%	65%
Thermal defocusing		3.8 μ m/°C	13.6 μ m/°C

Design optique. Exemple II

•Optique Auto-athermalisée F25 mm F/0.8



	•Ge	•GASIR1 •Ge ₂₂ As ₂₀ Se ₅₈	•GASIR2 •Ge ₂₀ Sb ₁₅ Se ₆₅
•Refractive index @10µm	•4.003	•2.49437	•2.58415
•Chromatism•constringence	•942	•120	•84.6
•Thermal•constringence	•7940	•50493	•50987
•dn/dT @10µm 20°C (10 ⁶)	•396	•55	•58
•Expansion•coeff. (10 ⁶)	•5.9	•17	•17



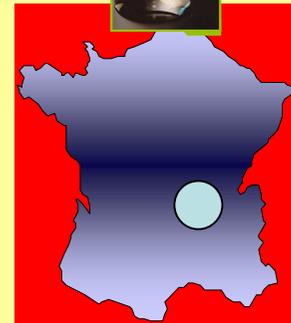
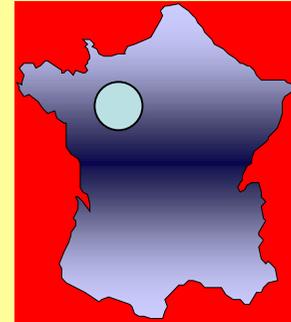
Besoin d'un profil diffractif moulé pour compenser le chromatisme induit par le GASIR

$$\Delta F = -F \cdot \frac{\Delta T}{\eta} \quad \eta = \frac{1}{\frac{dn}{dT} \cdot \frac{1}{(n-1)} - \alpha}$$

→ →
A + B = 0

→ athermalisation

- ***Des trésors cachés au pays de Brocéliande.***
- ***Et reviennent des doigts de fée pour les formuler.***
- ***Une filière se dessine, nous sommes appuyés.***
- ***La Bretagne d'un vrai Laboratoire d'Excellence.***
- ***Une Cote de granit pour les financeurs.***
- ***Et Côte d'Armor pour chacun de ses partenaires.***



**MERCI DE VOTRE ATTENTION.
QUESTIONS ?**



Formons une équipe de Verres avec Rennes, St Etienne et Paris SaGem.